

1/79

CMCRCZ 8 (1), 1-96 (1979)

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΝΕΑ ΣΕΙΡΑ

CHIMIKA CHRONIKA

NEW SERIES

**AN INTERNATIONAL EDITION
OF THE GREEK CHEMISTS ASSOCIATION**

EDITORS - IN - CHIEF

V.M. KAPOULAS
Biochemistry, University of Athens
M.I. KARAYANNIS
Analytical Chemistry, Univ. Athens

ASSISTANT EDITORS

C.A. DEMOPOULOS
Biochemistry, University of Athens
C.E. EFSTATHIOU
Analytical Chemistry, Univ. Athens

CONTRIBUTING EDITORS

TH. HADJIOANNOU
Analytical Chemistry, University of Athens
D. KATAKIS
Inorganic Chemistry, University of Athens
C.N. POLYDOROPOULOS
Physical / Quantum Chemistry, Univ. Ioannina
K. SANDRIS
Organic Chemistry, Tech. Univ. Athens
G.A. VARVOGLIS
Organic Chemistry, Athens

EDITORIAL ADVISORY BOARD

N. ALEXANDROU
Organic Chemistry, University of Salonica
P. CATSOULACOS
Organic/Medicinal Chem. C.N.R. "Democritos"
G.D. COUMOULOS
Physical Chemistry, Athens
I. DILARIS - PAPADIMITRIOU
Organic Chemistry, University of Athens
N.A. ECONOMOU
Physics, University of Salonica
A.E. EVANGELOPOULOS
Biochemistry, The National Hellenic Research Foundation, Athens
T. FOTAKIS
Organic Chemistry, CHROPI, Piraeus
S. FILIANOS
Pharmacognosy, University of Athens
D.S. GALANOS
Food Chemistry, University of Athens
A.G. GALINOS
Inorganic Chemistry, University of Patras
P. GEORGACOPOULOS
Pharmaceutical Technology, Univ. of Salonica
M.P. GEORGIADIS
Organic Medicinal and Agricultural Chemistry, Agricultural Univ. Athens
N. HADJICHRISTIDIS
Polymer Chemistry, University of Athens
E. HADJOUDIS
Photochemistry, C.N.R. "Democritos"

N.K. KALFOGLOU
Polymer Science/Applied Phys. Chem., Univ. Patras
E. KAMPOURIS
Polymer Chemistry, Tech. Univ. Athens
D. KIOUSSIS
Petroleum/Petrochem. Technology, Univ. Athens
P. KOUROUNAKIS
Pharmaceutical Chemistry, Univ. Salonica
TH. G. KOUYOYMZELIS
Nuclear Physics, Tech. Univ. Athens
G.P. KYRIAKAKOU
Physical Organic Chemistry, Tech. Univ. Athens
G. MANOUSSAKIS
Inorganic Chemistry, University of Salonica
I. MARANGOSIS
Chemical Mechanics, Tech. Univ. Athens
I. NIKOKAVOURAS
Photochemistry, C.N.R. "Democritos"
D.N. NICOLAIDES
Organic Chemistry, University of Salonica
G. PAPACOSTIDIS
Nuclear Chem., Radiochem., C.N.R. "Democritos"
G. PAPAGEORGIU
Biophysics, C.N.R. "Democritos"
V.P. PAPAGEORGIU
Natural products, Tech. Univ. Salonica
S. PARASKEVAS
Organic Chemistry, Univ. of Athens
G. PHOKAS
Pharmacognosy, Univ. of Salonica
G.A. PNEUMATIKAKIS
Inorganic Chemistry, University of Athens
M.J. SCULLOS
Environmental and Marine Chem. Univ. Athens
G. SKALOS
Microanalysis, Tech. Univ. Athens
G.A. STALIDIS
Physical Chemistry, Univ. of Salonica
A. STAVROPOULOS
Industrial Technology, G.S.I.S., Piraeus
I. M. TSANGARIS
Bioinorganic-Biophysical Chem. Univ. Ioannina
G. TSATSARONIS
Food Chemistry / Technology, Univ. Salonica
G. VALCANAS
Organic Chemistry, Tech. Univ. Athens.
G.S. VASILIKIOTIS
Analytical Chemistry, Univ. Salonica
E.K. VOUDOURIS
Food Technology, University of Athens
I. VOURVIDOU-FOTAKI
Organic Chemistry, University of Athens
I.V. YANNAS
Mechanical Engineering, M. I. T., USA

Correspondence, submission of papers, subscriptions, renewals and changes of address should be sent to *Chimika Chronika, New Series, 27 Kaningos street, Athens 147, Greece*. Subscriptions are taken by volume at 300 drachmas for members and 500 drachmas for Corporations in Greece and 15 U.S. dollars to all other countries except Cyprus, where subscriptions are made on request.

Printed in Greece by Boukouris' Grafics.

Υπεύθυνος συμφώνως τῷ νόμῳ: Βασίλ. Καπούλας, Παπαδιαμάντη 25, Παλ. Ψυχικό, Ἀθήναι. Υπεύθυνος Τυπογραφείου: Α. Μπούκουρης, Ποταμοῦ καὶ Ἀδῆς (17^ο χλμ. Ἐθν. Ὁδοῦ Ἀθηνῶν - Λαμίας), Νέα Κηφισιά.

CONTENTS

Synthesis of new derivatives of phenylthio-isobutyric acid (<i>in French</i>) by Th. Siatra-Papastaicoudi, Z. Papadopoulou-Daiphoti, G. Demetrakopoulos	3
Determination of Vinyl Chloride in Foods and Packaging of Polyvinyl Chloride (<i>in Greek</i>) by A.N. Sagredos, S.N. Zlatanos, A.S. Mellidis, M. Bacola - Christianopoulou, N.D. Ikonomou	9
Determination of the Stability and Dissociation Constants of the Ion Pair between 1 - Nitro - 2 naphthol - Piperidine in Water - Dioxane - Mixtures by spectrophotometric and conductometric Measurements (<i>in German</i>) by D. Jannakoudakis, E. Theodoridou, I. Moutzisz	21
Contribution to the determination of the Unsaturation of Polymere by the Iodometric Methode (<i>in Greek</i>) by A. S. Mellidis, A.N. Sagredos	33
Infrared studies of Ionomer clustering (<i>in English</i>) by G. B. Rouse, A. T. Tsatsas, W. M. Risen jr	45
Magnetically anomalous quinoxaline 1,4 -dioxide transition metal complexes (<i>in English</i>) by D. E. Chasan, L. L. Pytlewski, C. Owens, N. Karayannis	53
Preparation of Aluminum oxides by freeze drying and coventional drying techniques, and their differences in relation to the values of certain physical characteristics (<i>in Greek</i>) by K. M. Sipitanos, D. N. Bakoyannakis, A. Th. Kaliakos	67
SHORT PAPERS	
The synthesis and comparative mass spectrometry of some 3 -Deoxy - 3 - Halogeno derivatives of D -Glucose and D - Glucitol (<i>in English</i>) by J. Kiburis, A. B. Foster, M. Jarman J. H. Westwood	77
Synthesis and pharmacological activity of isoxazole derivatives (<i>in French</i>) by M. D. Kazanis, G. A. Tsatsas, A. Champagnac, M. Pommier	83
N - Dialkyl Carbamoylmethyl benzamides (<i>in French</i>) by D. Lambrou	89

ω -ALCOYLAMINOETHYLESTERS DE L'ACIDE PHÉNYLTHIO-ISOBUTYRIQUE. CHIMIE ET ACTIVITÉ PHARMACODYNAMIQUE

TH. SIATRA-PAPASTAÏCOUDI, Z. PAPADOPOULOU-DAIPHOTI, G. DEMETRAKOPOULOS.

Laboratoires de Pharmacie Chimique et de Pharmacologie Expérimentale de l'Université d'Athènes-Grèce.

(Reçu le 19 Mai, 1977)

Resumé

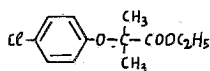
Les auteurs préparent une série de produits nouveaux, dérivés des acides mono, di et trichloro thioisobutyriques de constitution voisine à celle du clofibrate et étudient leur activité hépatoprotectrice vis-à-vis des lipides.

Terminologie: Dérivés du phénylthioisobutyrique acide.

Introduction

Au cours de recherches expérimentales sur certains dérivés de l'acide aryloxy-isobutyrique sur la souris, Thorp et Waring⁷ ont remarqué que ces substances diminuaient les concentrations au niveau sanguin des lipides totaux et du cholestérol.

Le plus actif de ces composés était le clofibrate, c'est-à-dire le p-chorephénoxy-isobutyrate d'éthyle, qui s'unit avec les côtés anioniques de l'albumine du sérum, comme les acides gras et la thyroxine.

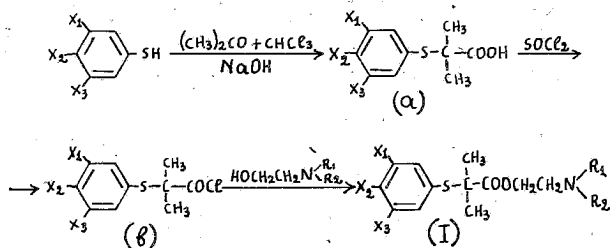


clofibrate

Le mécanisme d'action n'est pas tout à fait élucidé, mais il paraît que ce produit empêche la synthèse du cholestérol au niveau du foie et augmente l'élimination des stérols neutres.⁷

Ces recherches nous ont donné l'idée de préparer certains esters de l'acide phénylthio-isobutyrique (substitué ou non) avec des aminoalcools, répondant à la formule générale I.

La synthèse de ces composés peut être schématisée comme suit:



où $\text{X}_1, \text{X}_2, \text{X}_3 = \text{H}$ ou Cl et $-\text{NR}_1\text{R}_2 =$ diverses amines aliphatiques ou hétérocycliques.

Les acides thio-isobutyriques substitués (a) ont été obtenus par la méthode de Glynn *et al*⁵ qui consiste à condenser les thiophénols substitués avec l'acétone et le chloroforme dans un milieu alcalin; ces derniers sont transformés en chlorures (b)⁵ qui ont été condensés avec des aminoalcools en amino-esters correspondants (I)⁶.

Partie Experimentale

Les points de fusion des substances préparées dans le présent travail ont été pris dans l'appareil de Büchi et ne sont pas corrigés. Les solvants de cristallisation étaient purs et anhydres. Les échantillons analytiques, recristallisés plusieurs fois, ont été séchés dans l'appareil d'Abderhalden sous vide phosphorique.

Acide *p*-chlorophényl-thioisobutyrique⁵ (a) $X_1 = X_3 = H$ $X_2 = Cl$

On chauffe dans un ballon 1 partie de *p*-chlorothiophénol, 5 parties d'acétone et 1,8 parties d'hydroxyde de sodium. On ajoute ensuite petit à petit, 1,2 partie de chloroforme et on poursuit l'ébullition pendant 5 heures, après quoi on élimine par distillation l'excès d'acétone. Le résidu est dissous dans l'eau acidifié à l'aide d'acide chlorhydrique et entrainé au chloroforme. On sèche les solutions chloroformiques, on distille le solvant et on recristallise le résidu dans l'acétone. $F = 101^\circ$ Rendement 56%.

De la même manière ont été préparés les acides suivants:

(a) $X_1 = X_2 = Cl$, $X_3 = H$. $F = 123^\circ$ (éther de pétrole). Rendement 65%.

(a) $X_1 = X_2 = X_3 = Cl$, $F = 123^\circ$ (éther de pétrole) Rendement 72%.

Chlorure de l'acide *p*-chloro-thioisobutyrique⁶ (b) $X_1 = X_3 = H$, $X_2 = Cl$

23g (0,1 mole) d'acide *p*-chloro-thioisobutyrique sont dissous dans 50 ml de benzène anhydre et additionnés de 60 g (0,5 mole) de chlorure de thionyle. Le mélange est chauffé pendant 3 heures et le solvant et l'excès de réactif sont éliminés. Le résidu est un liquide jaunâtre huileux.

Rendement en produit brut 61%.

D'un procédé analogue ont été obtenus les deux autres chlorures, soit:

(b) $X_1 = X_2 = Cl$, $X_3 = H$ Rendement 60%.

(b) $X_1 = X_2 = X_3 = Cl$ Rendement 65%.

Les chlorures en question se décomposent par distillation, même sous vide poussé, ont été employés bruts pour l'étape suivante.

Ester de l'acide *p*-chlorophényl - thioisobutyrique avec le morpholinoéthanol. (I),

$X_1 = X_3 = H$, $X_2 = Cl$, $-NR_1$ $R_2 = -NCH_2CH_2OCH_2CH_2$

4g (0,016 mole) de chlorure correspondant [(b), $X_1 = X_3 = H$, $X_2 = Cl$] sont dissous dans 25 ml de benzène anhydre, en refroidissant extérieurement et la solution obtenue est additionnée, de 4,3 g (0,048 mole) de morpholinoéthanol. Le mélange est chauffé à l'ébullition pendant 2 heures puis, après refroidissement, lavé à l'eau jusqu'à neutralité, séché sur la sulfate de sodium anhydre et évaporé à sec sous pression réduite. La masse visqueuse qui résiste est purifiée par chromatographie sur colonne d'alumine.

La base, ainsi obtenue est transformée en fumarate et en iodométhylate, suivant la technique bien connue de préparation de sels d'addition des amines avec les acides ainsi que de sels d'ammonium quaternaires.

Les bases et leurs sels ainsi préparés, figurent au tableau I avec leurs analyses et constantes.

TABLEAU I: Sels α , alcoylaminoethyllesters de l'acide phenylthio-isobutyrique.

X ₁	X ₂	X ₃	-N R ₁ R ₂	Rend % base	No de refer.	Sels	F ^o C	Analyse						
								Cal. %			Tr. %			
							C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
H	Cl	H	$\overline{\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2}$	75	XIV	Picrate	128(a)	46,1	4,4		45,9	4,4		
						Fumarate	130(a)	52,2	5,7	3,0	52,3	5,6	3,3	7,3
						Iodomethylate	163(a)	42,0	5,2	2,9	42,5	5,6	2,4	7,6
			$\overline{\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$	62	X	Fumarate	179(a)	55,1	6,1	3,0	55,0	6,4	2,9	7,5
						Iodomethylate	148(b)	44,7	5,6	2,9	45,1	5,9	2,3	
			$\overline{\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2}$	62	XV	Fumarate	104-5(b)	52,3	5,9		52,2	5,5		7,2
			NMe ₂	55	XVI	Fumarate	130(b)	51,97	5,8	3,3	52,2	5,8	3,8	8,0
						Picrate	138(a)	45,26	4,4		44,9	4,0		7,7
			NEt ₂	58	XIII	Fumarate	270(b)	53,9	6,3	3,1	53,4	6,6	3,6	25,8
			$\overline{\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2}$	58	VIII	Chlorhydrate	145(b)	46,3	5,3	2,4	25,7	5,3	3,0	
Cl	Cl	H			III	Iodomethylate	185(c)	39,2	4,7		39,7	5,0		
			$\overline{\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$	50	IX	Chlorhydrate	150(b)	49,4	5,9	5,9	25,8	49,4	5,9	26,0
						Iodomethylate	112(d)	41,8	5,0	2,8	42,0	5,0	3,2	
			NMe ₂	52		Picrate	136(c)	42,5	4,0		42,0	4,3		
					VII	Fumarate	137(b)	47,8	5,0	3,1	15,7	47,9	5,4	15,7
			$\overline{\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2}$	80	II	Chlorhydrate	192(b)	42,8	4,7	3,1	31,6	43,3	4,8	3,3
Cl	Cl	Cl			V	Iodomethylate	173(b)	36,8	4,1	2,7	37,3	4,1	2,5	31,9
			$\overline{\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$	65	XI	Chlorhydrate	160(b)	45,7	5,2	3,1	31,7	45,5	5,1	3,5
					I	Iodomethylate	190(b)	39,1	4,5	2,5	39,0	4,5	2,0	32,0
			NMe ₂	75	VI	Fumarate	157(b)	44,4	4,5	2,9	21,8	43,9	4,2	3,0

a = EtOH, c = EtOH + Me₂CO, b = Me₂CO, d = EtOH + Me₂CO + Et₂O

Partie Pharmacologique (*)

Les produits de structure analogue à celle du crofibrate, préparés au cours du présent travail furent testés pour leur effet éventuel sur l'infiltration lipidique du foie par des méthodes pharmacologiques chez de rats femelles.⁹ Pour cette recherche expérimentale nous avons utilisé 100 rats dont les 40 ont servi comme témoins. Tous vivaient dans les mêmes conditions expérimentales durant quinze jours de suite.

Les animaux ont été repartis en trois groupes.

Les deux groupes étaient des témoins dont l'un (Ta) se nourrissait avec la nourriture habituelle du laboratoire et l'autre (Tb) avec une nourriture de composition suivante:

Caseine crue	25,00g
Farine (fleurs de maïs)	45,50g
Huile d'arachides hydrogénée	22,00g
Cholestérol	3,00g
Chlorure de choline	1,00g
Acide cholique	0,50g
Acide nicotinique	0,02g
Acide ascorbique	0,40g
Carbonate de calcium	0,60g
Phosphate de-potassium dibasique	0,65g
Chlorure de sodium	0,35g
Sucre	1,00g

La troisième groupe se nourrissait avec la nourriture de composition décrite ci-dessus dans laquelle chaque substance examinée était mélangée en pourcentage de 1%.¹⁰ L'augmentation du poids des animaux ne dépendant exclusivement de la nourriture, mais aussi de l'âge et du poids initial des animaux, c'est le poids du foie exprimé en pourcentage du poids de l'animal, qui donne une image représentative des résultats de cette étude. En effet, dans la plupart des cas, ce pourcentage était plus élevé chez les animaux traités que chez les témoins (Ta) à cause de la déposition des lipides dans le foie, due à une nourriture très riche en graisses. En général, les valeurs voisines de 5g ($\pm 0,5$) de foie (100 g de poids d'animal) peuvent être considérées comme évaluables, étant donné que l'on constate cela dans les deux groupes d'animaux (tableau II).

Le degré de l'infiltration lipidique dans les altérations du parenchyme hépatique, a été exprimé d'une manière arbitraire dans le seul but de rendre comparables les résultats des expériences. C'est ainsi que le degré 1 désigne simplement que le cinquième du lobe hépatique est envahi par de lipides sudanophiles et ainsi de suite. Le caractère périphérique ou diffus de l'infiltration lipidique constitue un indice, pouvant servir à déceler si la déposition des lipides est de nature dégénératrice ou dépositive simple, étant donné qu'une infiltration périphérique prononcée, conduit finalement à une infiltration diffuse. C'est la raison pour laquelle les dimensions des gouttelettes de graisse ont aussi été déterminées, (figure I).

* La biopsie du foie des animaux sacrifiés a été confiée au Laboratoire d'Anatomie Pathologique de l'Hôpital "Evangelismos". Le Professeur Vlachos, directeur de ce Laboratoire, qu'il veuille trouver ici nos vifs remerciements.

TABLEAU II

Ref.	Poids initial de l'animal Moyenne	Poids final de l'animal Moyenne	Augmentation du poids % Moyenne	Poids du foie pour 100 gr de poids d'animal	P
Ta	135 g	150 g	11,1	4,33 g ± 0,18 (20)	
Tb	142 g	165 g	15,8	5,6 g ± 0,13 (20)	
I	115 g	135 g	17,4	5,1 g ± 0,18 (5)	
II	140 g	170 g	21,4	4,5 g ± 0,09 (5)	-0,001
III	120 g	150 g	25,0	5,2 g ± 0,22 (6)	
IV	135 g	145 g	7,4	6,9 g ± 0,15 (5)	
V	125 g	155 g	21,4	5,9 g ± 0,18 (4)	
VI	115 g	135 g	17,4	5,7 g ± 0,09 (5)	
VII	150 g	170 g	13,8	5,0 g ± 0,15 (4)	
VIII	160 g	175 g	9,4	4,6 g ± 0,10 (5)	- <0,001
IX	150 g	160 g	6,6	5,3 g ± 0,12 (4)	
X	125 g	155 g	21,4	4,3 g ± 0,18 (4)	-<0,001
XI	150 g	160 g	6,6	5,4 g ± 0,15 (5)	
XII	130 g	150 g	15,3	4,8 g ± 0,09 (5)	- <0,001
XIII	122 g	145 g	18,8	4,9 g ± 0,20 (4)	- <0,001
XIV	130 g	160 g	23,0	5,6 g ± 0,14 (5)	
XV	135 g	160 g	18,5	4,8 g ± 0,15 (5)	- <0,001
XVI	130 g	160 g	23,0	5,3 g ± 0,18 (5)	

* Mean ± SEM nombre d'animaux

Le poids des animaux était contrôlé quotidiennement¹¹ tout le long de l'expérience (15 jours). Le 16^e jour les animaux étaient sacrifiés et leurs foie était pesé et examiné attentivement pour y décèler les altérations parenchymatiques éventuelles.

Résultats. Sur le tableau II sont rapportés le poids des animaux avant et après l'expérience ainsi que le poids du foie exprimé en pourcentage du poids de l'animal.

Des préparations histologiques de foie ont été colorées à l'hématoxyline-éosine ainsi qu'au Sudan IV et examinées histologiquement pour y décèler les lipides sudanophiles. La quantité de ces derniers a été caractérisée par un No de 0 à 5. Les dimensions des gouttelettes de grasse et leur distribution à la partie centrale ou périphérique du lobe hépatique ont, aussi été déterminées. Le degré de sudanophilie (0, pour le foie normal, 5 pour l'infiltration complète) ainsi que la diffusion périphérique ou centrale de la sudanophilie sont représentés schématiquement à la figure 1.

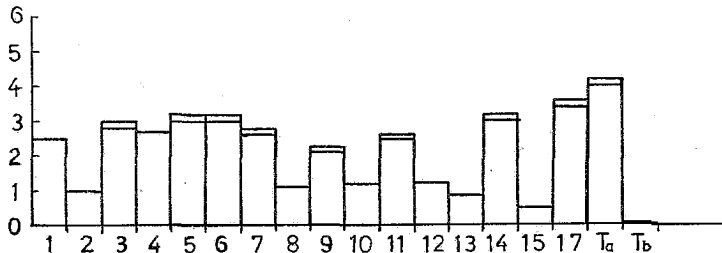


FIG.1: Variation de la déposition lipidique selon la structure des substances examinées. Les lignes simples au sommet des colonnes désignent la distribution des lipides à la périphérie et les lignes doubles la diffusion.

En nous basant aux résultats du tableau II mais surtout sur le degré de la déposition lipidique, comme ce dernier se présente dans la figure 1, nous pouvons conclure, que les substances 2,8,10,12, 13 et 15 exercent un certain effet inhibiteur de l'infiltration lipidique du foie.

D'après les résultats de l'étude pharmacologique il semble que les produits décrits ci-dessus, dérivés de l'acide thioisobutyrique présentent une action inhibitrice de l'infiltration lipidique. La présence de soufre dans la molécule ne change fortement la nature hypocholestérolémiant de la molécule. L'isolement du produit actif ainsi que son action quantitative exigent une étude plus approfondie qui est en route.

Abstract

Synthesis of new derivatives of phenylthio -isobutyric acid.

This paper deals with the synthesis of ω -alcoylamino ethylesters of the substituted on the nucleus phenylthio-isobutyric acid.

These derivatives were prepared from thiophenols, substituted on the nucleus by one, two or three atoms of chlorine, which by reaction with acetone and chloroform, in alkaline medium, were converted to the corresponding acids. From the chlorides of these acids, by reaction with different aminoalcohols the final products of general formula (I) were obtained.

The pharmacological study of the compounds prepared showed an inhibitory activity on the lipid filtration in liver.

Περίληψις

Σύνθεσις νέων παραγώγων του φαινυλοθειο-ισοβουτυρικού οξέος

Είς την παρούσαν εργασία παρασκευάζονται ω -άλκοϋλαμινο αϊθυλεστέρες του υποκατεστημένου επί του πυρήνος φαινυλοθειο-ισοβουτυρικού οξέος. Τα έν λόγω παράγωγα λαμβάνονται εκ των υποκατεστημένων επί του πυρήνος δι' ενός, δύο ή τριών ατόμων χλωρίου, θειοφαινολών. Αύται, τῇ ἐπιδράσει ἀκετόνης καὶ χλωροφορμίου εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον μετατρέπονται εἰς τὰ ἀντίστοιχα ὀξέα καὶ ἐκ τῶν χλωριδίων τούτων, τῇ ἐπιδράσει διαφόρων ἀμινοαλκοολῶν λαμβάνονται τὰ τελικὰ προϊόντα τοῦ γενικοῦ τύπου (I)..

Τὰ προϊόντα τῆς παρούσης ἐργασίας ὑπεβλήθησαν εἰς φαρμακολογικὴν μελέτην ἣ ὅποια ἔδειξεν ὅτι ταῦτα παρουσιάζουν μίαν ἀνασταλτικὴν δρᾶσιν ἐπὶ τῆς λιπώδους διηθήσεως τοῦ ἥπατος.

Bibliographie

- 1 Vogel, A.I.: *Text book of practical Chemistry*, (3d edition), p. 531, Logmans, London (1948).
- 2 English, J.P. et Shepherd, R.C.: *J. Org. chem*, 12, 449 (1947).
- 3 Backer, H.J. et Krammer, J.: *Rec. trav. chim.*, 53, 102 (1934).
- 4 Gilman, H et Broadment, H.S.: *J. Am. chem. Soc.*, 69, 2053 (1947).
- 5 William, G. et Col.: *Imperial chemical Industries*, Brit, 860, 353 (1961).
- 6 Thuillier, G. et Rumpf, P.: *Bull. Soc Chim. de France*, 1786 (1960).
- 7 Thorp, J.M. et Waring W.S.: *Nature*, p. 948. London (1962).
- 8 Avon, D.R.: *Lipid Res.* 6, 396-76 (1965).
- 9 Best, M.M. et Duncan, C.H.: *J. Lab. Clin. Med.*, 64, 634 (1964).
- 10 Plat, D.S. et Thorp. J.M.: *Biochem. Pharmacology* 15, 915-925 (1966).
- 11 Robertson, A.L.: *Amer Heart ASS., Consil and arterioscl*; Abst. in *Circulation* 38,4 Suppl. U.I. 20, (Oct. 1968).

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΝΥΛΟΧΛΩΡΙΔΙΟΥ ΣΕ ΤΡΟΦΙΜΑ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΟΧΛΩΡΙΔΙΟ

Α.Ν. ΣΑΓΡΕΔΟΣ, Σ.Ν. ΖΛΑΤΑΝΟΣ, Α.Σ. ΜΕΛΛΙΔΗΣ,
Μ. ΜΠΑΚΟΛΑ-ΧΡΙΣΤΙΑΝΟΠΟΥΛΟΥ και Ν.Α. ΟΙΚΟΝΟΜΟΥ

Έδρα Όργανικής Χημείας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών τής Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

(Έλήφθη στις 28 Νοεμβρίου 1977)

Περίληψη

Άπο τόν Ίανουάριο μέχρι και τόν Ίούνιο τοῦ 1977 δείγματα τροφίμων, προερχόμενα από διάφορα super markets και άλλα καταστήματα τής Θεσσαλονίκης και συσκευασμένα σε δοχεία από σκληρό PVC, καθώς και ή αντίστοιχη συσκευασία τους, αναλύθηκαν με τή μέθοδο τής «Head-space» αερίου χρωματογραφίας για τήν περιεκτικότητά τους σε βινυλοχλωρίδιο (VCM).

Τά αποτελέσματα τής ανάλυσεως έδειξαν ότι 98,2% τών δειγμάτων τροφίμων περιείχαν λιγότερο από 0,05 ppm VCM και έπομένως βρισκόταν μέσα στα όρια περιεκτικότητας VCM τών τροφίμων, που έχουν προταθῆ από τήν επιτροπή ειδικών τής Ε.Ο.Κ.

Άπο τήν ανάλυση τών αντίστοιχων δειγμάτων συσκευασίας προέκυψε ότι 76,6% τών δειγμάτων περιείχαν λιγότερο από 1,0 ppm VCM και 95,3% τών δειγμάτων λιγότερο από 3,0 ppm VCM.

Άξιωσημείωτο είναι τὸ γεγονός ότι σε κανένα δείγμα τροφίμων δέν ανιχνεύθηκε VCM, όταν τὸ αντίστοιχο δείγμα συσκευασίας περιείχε $\leq 1,0$ ppm VCM.

Συντμήσεις: DMA: Ν,Ν-Διμεθυλο-ακεταμίδιο, EtOEt: Διαιθυλαιθέρας, PVC: Πολυβινυλοχλωρίδιο, VCM: Βινυλοχλωρίδιο μονομερές, Ε.Ο.Κ.: Εὐρωπαϊκή Οικονομική Κοινότητα.

Είσαγωγή

Τὸ πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), που παράγεται με τή μορφή ρητινώδους κόλλης από πολυμερισμὸ τοῦ μονομεροῦς αερίου βινυλοχλωριδίου (VCM), για να μετατραπῆ σε τελικό προϊόν κατάλληλο για συσκευασία τροφίμων ὑποβάλλεται σε ορισμένες διεργασίες, όπως ξήρανση, κοσκίνισμα, προσθήκη διάφορων προσθέτων (compounding), έλαση (extruction), πίεση ανάμεσα σε κυλίνδρους (calendering) και μορφοποίηση^{1, 2, 3}. Στις εικόνες 1 και 2 δίνονται αντίστοιχα τὰ διαγράμματα ροῆς πολυμερισμοῦ τοῦ VCM και παρασκευῆς φύλλων PVC για συσκευασία τροφίμων.

Μολονότι οί παραπάνω διεργασίες γίνονται σε σχετικά ὑψηλές θερμοκρασίες, τὸ PVC (ρητίνη, compound, έτοιμο προϊόν) κατακρατεῖ ἕχνη τοῦ αερίου VCM.^{4, 5, 6, 7, 8, 9}

Τὸ σκληρὸ PVC, που χρησιμοποιεῖται σε παγκόσμια κλίμακα για συσκευασία τροφίμων, κυρίως με τή μορφή φύλλων, φιαλῶν και δοχείων, έπεξεργάζεται προς τελικό προϊόν χωρίς τήν προσθήκη πλαστικοποιητῶν και έχει σχετικά μικρὴ έλαστικότητα και σκληρῆ ὑφή. Οί λόγοι που επέβαλαν τή χρήση του είναι προπαντός οί φυσικές και μηχανικές ιδιότητές του, όπως ή ἄριστη στεγανότητα, ή εύκολη μορφοποίηση, ή έλλειψη ὀσμῆς, ή καθοριζόμενη διαφάνεια, ή

έξαιρετική μηχανική άντοχή, τὸ σχετικά χαμηλὸ κόστος παραγωγῆς του^{1,3,10, 11} καὶ ἡ μέχρι πρὶν λίγα χρόνια πιστευόμενη μικρὴ τοξικότητά του.

Ἡ εἰκόνα τῆς μὴ τοξικότητας τοῦ VCM ἄλλαξε ριζικὰ μετὰ τὴν γνωστὴ διαπίστωση τῶν Viola,¹³ Maltoni^{14, 15} καὶ ἄλλων¹⁶ ὅτι τὸ VCM εἶναι καρκινογόνο. Τὸ γεγονός αὐτὸ δημιούργησε προβλήματα στὴ χρησιμοποίηση τοῦ PVC σὰν ὑλικοῦ συσκευασίας τροφίμων, διότι ὑπῆρχε ὁ κίνδυνος τῆς μεταναστεύσεως τοῦ καρκινογόνου VCM στὸ συσκευασμένο τρόφιμο. Πραγματικά, βρέθηκε ὅτι τὸ VCM μόλις ἔλθῃ σὲ ἐπαφὴ μὲ τὸ τρόφιμο ἀρχίζει νὰ μεταναστεύῃ πρὸς αὐτό. Ἐπειδὴ τὰ τοιχώματα τῆς συσκευασίας ἔχουν περιορισμένο πάχος, ἡ μετανάστευση τοῦ VCM πρὸς τὸ τρόφιμο φθάνει σ' ἓνα μέγιστο ὄριο καὶ ὕστερα ἐλαττώνεται ἐξαιτίας τῆς σύγχρονης διαχύσεώς του στὴν ἀτμόσφαιρα.¹⁷

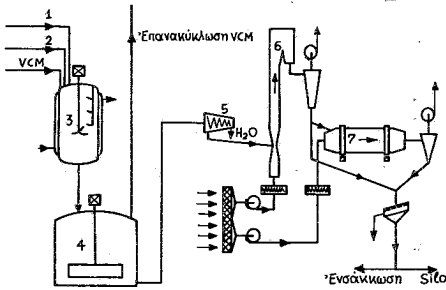
Τὸ ποσοστὸ μεταναστεύσεως (migration) τοῦ VCM ἀπὸ τὸ ὑλικὸ συσκευασίας στὸ τρόφιμο κυμαίνεται μετὰξὺ 0,5-20%, τὸ ποσοστὸ δὲ αὐτὸ εἶναι συνάρτηση τοῦ εἶδους τοῦ τροφίμου καὶ τοῦ χρόνου ἐπαφῆς τροφίμου καὶ PVC. Ἡ ταχύτητα μεταναστεύσεως τοῦ VCM εἶναι συνάρτησις τῆς συγκεντρώσεώς του στὸ PVC καὶ τῆς θερμοκρασίας.¹⁷

Γιὰ τὴν ἀντιμετώπιση τοῦ προβλήματος, ποὺ δημιουργεῖ γιὰ τὴν δημόσια ὑγεία ἡ μετανάστευση τοῦ καρκινογόνου VCM ἀπὸ τὸ ὑλικὸ συσκευασίας στὸ συσκευασμένο τρόφιμο καὶ γιὰ τὴν προστασία τοῦ καταναλωτικοῦ κοινού, θεσπίστηκαν ἀπὸ τὶς περισσότερες χῶρες περιοριστικὰ ὄρια περιεκτικότητας VCM τόσο στὴ συσκευασία ὅσο καὶ στὸ τρόφιμο^{18, 19, 20, 21, 22, 23} (πίνακας I). Τὰ ὄρια αὐτὰ θεωροῦνται ἀσφαλῆ,²⁰ διότι τὰ μέχρι τώρα τοξικολογικὰ πειράματα ἔδειξαν ὅτι ἡ καρκινογόνος δράσις τοῦ VCM ἐξαρτᾶται ἄμεσα ἀπὸ τὴ συγκέντρωσή του.^{16, 20} Στὴν Ἑλλάδα σὲ ἀντίθεση μὲ τὰ προηγούμενα ὑπάρχει ἀπαγορευτικὴ διάταξις χρησιμοποίησεως τοῦ PVC σὰν περιέκτη τροφίμων.²⁴

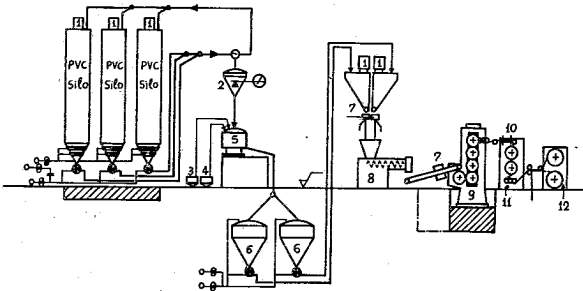
Ἐπειδὴ δὲν ἦταν γνωστὸ ἂν τὰ συσκευασμένα μὲ ὑλικὸ ἀπὸ PVC τρόφιμα ποὺ κυκλοφοροῦν στὴν ἑλληνικὴ ἀγορὰ περιείχαν ἢ ὄχι VCM, θεωρήσαμε σκόπιμο νὰ ἐρευνήσουμε τὴν περιεκτικότητα σὲ VCM τόσο τῶν τροφίμων ὅσο καὶ τοῦ ὑλικοῦ συσκευασίας τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ I: Περιοριστικὰ ὄρια διάφορων χωρῶν γιὰ τὴν περιεκτικότητα σὲ VCM συσκευασίας καὶ τροφίμου.

Χώρα	Συσκευασία	Τρόφιμο
Αὐστραλία	χωρὶς περιορισμὸ	0,1 ppm
Βέλγιο	1,0 ppm ὑπὸ συζήτηση	0,05 ppm ὑπὸ συζήτηση
Γαλλία	3,0 ppm ὑπὸ συζήτηση	0,05 ppm
Δανία	1,0 ppm	0,05 ppm
Ἑλβετία	χωρὶς περιορισμὸ	χωρὶς περιορισμὸ
Ἑλλάδα	ἀπαγόρευσις	ἀπαγόρευσις
Η.Π.Α.	χωρὶς περιορισμὸ	χωρὶς περιορισμὸ (τὸ θέμα βρισκεται ὑπὸ συζήτηση)
Ἰταλία	1,0 ppm ὑπὸ συζήτηση	0,05 ppm
Μεγάλη Βρετανία	χωρὶς περιορισμὸ	χωρὶς περιορισμὸ
Ὁλλανδία	1,0 ppm ὑπὸ συζήτηση	0,05 ppm
Σουηδία	χωρὶς περιορισμὸ	0,01 ppm ἀπὸ 1.7.78
Ε.Ο.Κ.	1,0 ppm (προτάθηκε)	0,05 ppm (προτάθηκε)



ΕΙΚ. 1: Διάγραμμα ροής πολυμερισμού του βινυλοχλωριδίου, σε μέσο διασποράς, μη συνεχούς λειτουργίας. 1. Ένεργοποιητής 2. Μέσο διασποράς και νερό. 3. Αντιδραστήρας πολυμερισμού μη συνεχούς λειτουργίας. 4. Δοχείο συλλογής. 5. Αποχυτήρας 6. Ξηραντήρας με εμφύσηση θερμού αέρα. 7. Περιστροφικός κύλινδρος ξηράνσεως.



ΕΙΚ. 2: Διάγραμμα ροής παρασκευής φύλλων PVC για συσκευασία τροφίμων. 1. Φίλτρο. 2. Δοχείο ζυγίσεως και προσθήκης PVC. 3. Δοχείο προσθήκης υγρού βοηθητικού μέσου για την απομάκρυνση υπό κενό του VCM. 4. Δοχείο προσθήκης ολισθητικού μέσου. 5. Αναμικτήρας με σύγχρονη απομάκρυνση υπόλοιπων VCM υπό ελαττωμένη πίεση. 6. Δοχείο χαμηλής πίεσεως για συλλογή του compound. 7. Μαγνήτες απομακρύνσεως μεταλλικών αντικειμένων. 8. Συσκευή ελάσεως (Extruder-«μπουτινέζα»). 9. Συσκευή περιστρεφόμενων κυλίνδρων για την παραγωγή φύλλων (Kalender, «καλάνδρα»). 10. Ρυθμιστής πάχους φύλλου. 11. Τραβηκτικοί ψυκτικοί κύλινδροι. 12. Τυλικτικό φύλλων σε ρόλλους.

Αποτελέσματα

Δείγματα τροφίμων πάρθηκαν από διάφορα super markets και άλλα καταστήματα της Θεσσαλονίκης. Η δειγματοληψία έγινε μία φορά κάθε μήνα επί ξξι μήνες, από τον Ιανουάριο μέχρι τον Ιούνιο του 1977. Συνολικά εξετάστηκαν 107 δείγματα συσκευασίας και αντίστοιχων τροφίμων. Ο προσδιορισμός του VCM στο τρόφιμο και στο υλικό συσκευασίας έγινε με τη μέθοδο της «Head-space» αερίου χρωματογραφίας. ^{9, 16, 18, 25}

Από την εξέταση του υλικού συσκευασίας των δειγμάτων προέκυψε ότι 82 δείγματα (ποσοστό 76,6%) περιείχαν λιγότερο από 1,0 ppm VCM (πίνακας II) και έλομένως βρισκόταν μέσα στις προδιαγραφές που προτείνονται από την Ε.Ο.Κ. Από αυτά, 42 δείγματα (ποσοστό 39,2%) περιείχαν λιγότερο από 0,1 ppm VCM. Μόνον 25 δείγματα (ποσοστό 23,4%) έδειξαν περιεκτικότητα σε VCM μεγαλύτερη από 1,0 ppm. Άξισημείωτο είναι το γεγονός ότι μόνο 5 δείγματα (ποσοστό 4,7%) περιείχαν περισσότερο από 3,0 ppm VCM και έτσι βρισκόταν έξω από τις προδιαγραφές που προτείνονται στη Γαλλία.

ΠΙΝΑΚΑΣ Π: 'Ανάλυσις Βινυλοχλωριδίου (VCM) σε τρόφιμα και σε PVC- συσκευασία.
TABLE II: Determination of Vinylchloride (VCM) in foods and packaging of PVC.

No	Είδος τροφίμων Kind of foods	Ίανουάριος 1977 January 1977		Φεβρουάριος 1977 February 1977		Μάρτιος 1977 March 1977	
		Συσκευασία Packaging	Τρόφιμο Food	Συσκευασία Packaging	Τρόφιμο Food	Συσκευασία Packaging	Τρόφιμο Food
1	Έλαιόλαδο (Olive Oil)	0,8	μ.α.*	0,50	μ.α.	<0,1	μ.α.
2	Έλαιόλαδο (Olive Oil)	0,3	μ.α.	—	—	0,31	μ.α.
3	Έλαιόλαδο (Olive Oil)	—	—	—	—	0,75	μ.α.
4	Έλαιόλαδο (Olive Oil)	0,7	μ.α.	9,37	0,05	1,36**	μ.α.**
5	Βαμβακέλαιο απομαργαρωμένο (Cotton seed Oil)	0,6	μ.α.	0,48	μ.α.	26***	0,02***
6	Βαμβακέλαιο (περιέχει Σησαμέλαιο) (Cotton seed Oil)	<0,1	μ.α.	0,42	μ.α.	17,6	0,03
7	Μαγειρικό λίπος υδρογονωμένο (Cooking fat hydrogenized)	<0,1	μ.α.	<0,1	μ.α.	0,16	μ.α.
8	Μαγειρικό λίπος (Cooking fat)	0,5	μ.α.	<0,1	μ.α.	7,40	0,04
9	Μαγειρικό λίπος από σπορέλαια και άραχιδέλαιο (Cooking fat of plant Oils)	0,9	μ.α.	<0,1	μ.α.	<0,1	μ.α.
10	Μαγειρικό λίπος από ελαιόλαδο (Cooking fat of olive oil)	0,4	μ.α.	<0,1	μ.α.	<0,1	μ.α.
11	Βούτυρο γάλακτος λυωμένο (melt butter)	—	—	—	—	<0,1	μ.α.
12	Βούτυρο Γαλλίας (Butter French type)	—	—	—	—	13,3	0,13
13	Χυμός πορτοκαλιού (Orange juice)	—	—	—	—	<0,1	μ.α.
14	Χυμός βύσινου (Cherry juice)	0,1	μ.α.	0,41	μ.α.	—	—
15	Χυμός λεμονιού (Lemon juice)	—	—	0,56	μ.α.	—	—
16	Χαλβάς Μακεδονικός (Greek speciality)	—	—	—	—	2,88	μ.α.
17	Μουστάρδα τύπου Γαλλίας (Mustard)	0,7	μ.α.	0,17	μ.α.	—	—
18	Χυμός λεμονιού (Lemon juice)	<0,1	μ.α.	0,4	μ.α.	—	—
19	Μέλι (Honey)	10	0,2	<0,1	μ.α.	<0,1	μ.α.
20	Κανέλλα (Cinnamon)	<0,1	μ.α.	<0,1	μ.α.	0,22	μ.α.
21	Μαχλέπι (Machlepi)	—	—	—	—	2,05	μ.α.
22	Κουκουνάρια (Pine seeds)	—	—	—	—	0,14	μ.α.
23	Μέντα (Peppermint)	—	—	—	—	<0,1	μ.α.
24	Φλαμοσίρι (Lime-tree flower)	0,4	μ.α.	<0,1	μ.α.	<0,1	μ.α.
25	Ρίγανη (Origan)	—	—	—	—	—	—
Προτεινόμενες προδιαγραφές Ε.Ο.Κ./20-12-1976 Guide lines of E.E.C./20-12-1976		1,0	0,05	1,0	0,05	1,0	0,05

No	Είδος τροφίμων Kind of foods	'Απρίλιος 1977 April 1977		Μάιος 1977 May 1977		'Ιούνιος 1977 June 1977	
		Συσκευασία Packaging	Τρόφιμο Food	Συσκευασία Packaging	Τρόφιμο Food	Συσκευασία Packaging	Τρόφιμο Food
1	Έλαιόλαδο (Olive Oil)	<0,1	μ.α.	0,6	μ.α.	0,82	μ.α.
2	Έλαιόλαδο (Olive Oil)	0,3	μ.α.	0,4	μ.α.	<0,1	μ.α.
3	Έλαιόλαδο (Olive Oil)	0,3	μ.α.	<0,1	μ.α.	0,2	μ.α.
4	Έλαιόλαδο (Olive Oil)	1,7	μ.α.	1,2	0,01	<0,1	μ.α.
5	Βαμβακέλαιο άπομαγαρινωμένο (Cotton seed Oil)	2,4	μ.α.	<0,1	μ.α.	5,1	0,02
6	Έλαιόλαδο (περιέχει Σησαμέλαιο) (Cotton seed Oil)	3,7	μ.α.	4,2	0,03	<0,1	μ.α.
7	Μαγειρικό λίπος ύδρογονωμένο (Cooking fat hydrogenized)	<0,1	μ.α.	<0,1	μ.α.	0,31	μ.α.
8	Μαγειρικό λίπος (Cooking fat)	3,4	0,07	3,7	0,03	1,8	0,01
9	Μαγειρικό λίπος άπό σπορέλαια και άραμδέλαιο (Cooking fat of plant Oils)	1,2	0,04	0,7	μ.α.	<0,1	μ.α.
10	Μαγειρικό λίπος άπό έλαιόλαδο (Cooking fat of olive Oil)	<0,1	μ.α.	<0,1	μ.α.	0,6	μ.α.
11	Βούτυρο γάλακτος λωμένο (melt butter)	<0,1	μ.α.	<0,1	μ.α.	0,3	μ.α.
12	Βούτυρο Γαλλίας (Butter French type)	0,4	μ.α.	2,2	0,02	0,6	μ.α.
13	Χυμός πορτοκαλιού (Orange juice)	<0,1	μ.α.	<0,1	μ.α.	—	—
14	Χυμός βύσινου (Cherry juice)	—	—	—	—	—	—
15	Χυμός λεμονιού (Lemon juice)	—	—	<0,1	μ.α.	—	—
16	Χαλβάς Μακεδονικός (Greek speciality)	<0,1	μ.α.	7,1	0,03	0,6	μ.α.
17	Μουστάρδα τύπου Γαλλίας (Mustard)	1,0	μ.α.	<0,1	μ.α.	1,4	μ.α.
18	Χυμός λεμονιού (Lemon juice)	—	—	—	—	—	—
19	Μέλι (Honey)	<0,1	μ.α.	0,2	μ.α.	<0,1	μ.α.
20	Κανέλα (Cinnamon)	0,2	μ.α.	<0,1	μ.α.	—	—
21	Μαχλέπι (Machlepi)	3,5	μ.α.	—	—	—	—
22	Κουκουνάκια (Pine seeds)	2,6	μ.α.	—	—	—	—
23	Μέντα (Peppermint)	<0,1	μ.α.	<0,1	μ.α.	0,23	μ.α.
24	Φλαμούρι (Lime-tree flower)	—	—	—	—	—	—
25	Ρίγανη (Origan)	—	—	0,7	μ.α.	1,2	μ.α.
Προτεινόμενες προδιαγραφές Ε.Ο.Κ./20-12-1976 Guide lines of E.E.C./20-12-1976		1,0	0,05	1,0	0,05	1,0	0,05

* μ.α. = Μη άνιχνεύσιμο (no detectable), *Όριο άνιχνεύσεως (detection limit) = 0,01 ppm

** Βλέπε εικόνα 3α και 3β

*** Βλέπε εικόνα 4α και 4β

Από την εξέταση των αντίστοιχων δειγμάτων τροφίμων, 92 δείγματα (ποσοστό 86%) δεν περιείχαν ανιχνεύσιμες ποσότητες VCM (όριο ανιχνεύσεως VCM: 0,01 ppm), 13 δείγματα (ποσοστό 12,2%) περιείχαν 0,01-0,05 ppm VCM και μόνο 2 δείγματα (ποσοστό 1,8%) περιείχαν περισσότερο από 0,05 ppm VCM. Έτσι, συνολικά το 98,2% των δειγμάτων τροφίμων βρισκόταν μέσα στα όρια περιεκτικότητας VCM των τροφίμων, που έχουν προταθῆ ἀπὸ τὴν ἐπιτροπὴ εἰδικῶν τῆς Ε.Ο.Κ.

Ἀξιοσημείωτο εἶναι τὸ γεγονός ὅτι ἂν καὶ ὀρισμένα δείγματα συσκευασίας (No 4 Φεβρουαρίου, No 5, 6 καὶ 8 Μαρτίου) παρουσίασαν σχετικὰ μεγάλη περιεκτικότητα σὲ VCM (9-26 ppm), ἡ περιεκτικότητά σὲ VCM τῶν ἀντίστοιχων τροφίμων δὲν ὑπερέβη τὰ 0,05 ppm. Αὐτὸ ἀσφαλῶς ὀφείλεται στὸ ὅτι ἡ μετανάστευση ἐξαρτᾶται κυρίως ἀπὸ τὸν χρόνο ἐπαφῆς τροφίμου καὶ ὕλικου συσκευασίας.¹⁷

Συμπεράσματα

Τὸ ποσοστὸ 76,6% τῶν δειγμάτων συσκευασίας νὰ περιέχῃ λιγότερο ἀπὸ 1,0 ppm VCM, ὄριο πὺν προτάθηκε ἀπὸ τὴν Ε.Ο.Κ., εἶναι πολὺ ἀξιόλογο ἀποτέλεσμα καὶ δείχνει ὅτι τὸ PVC, ἐγχώριο ἢ ἐξωτερικοῦ, πὺν χρησιμοποιήθηκε ἀπὸ τὴν ἑλληνικὴ βιομηχανία πρέπει νὰ εἶχε παρασκευασθῆ κατὰ τὸ μέγιστο ποσοστὸ του μὲ τεχνολογία (εἰκ. 1 καὶ 2), ἡ ὁποία εἶναι σὲ θέση νὰ τὸ ἀπαλλάξῃ ἀπὸ τὸ καρκινογόνο VCM.^{1, 3, 5, 26, 27} Ἀξιοσημείωτο εἶναι τὸ γεγονός ὅτι μόνο τὸ 4,5% τῶν δειγμάτων ξεπέρασε τὸ ὄριο τῶν Γαλλικῶν προδιαγραφῶν, τῶν 3,0 ppm, γιὰ τὸ ὕλικὸ συσκευασίας.

Ἀπὸ τὰ ἀναλυτικὰ δεδομένα τῆς περιεκτικότητας τῶν τροφίμων σὲ VCM, προέκυψε ὅτι 98,2% τῶν δειγμάτων ἦταν μέσα στὸ ὄριο τῶν 0,05 ppm VCM πὺν προτάθηκε ἀπὸ τὴν Ε.Ο.Κ. Ἄν καὶ ποσοστὸ 23% τῶν δειγμάτων συσκευασίας περιείχε περισσότερο ἀπὸ 1,0 ppm VCM, μόνο σὲ 1,8% τῶν δειγμάτων τροφίμων παρατηρήθηκε περιεκτικότητά VCM μεγαλύτερη ἀπὸ 0,05 ppm.

Αὐτὸ ἀσφαλῶς ὀφείλεται στὸ ὅτι ἡ περιεκτικότητά τῶν τροφίμων σὲ VCM εἶναι συνάρτηση τῆς συγκεντρώσεως τοῦ VCM τοῦ ὕλικου συσκευασίας καὶ τοῦ χρόνου ἐπαφῆς.

Τέλος σημαντικό εἶναι τὸ γεγονός ὅτι σὲ κανένα δεῖγμα τροφίμων δὲν ἀνιχνεύθηκε VCM ὅταν τὸ ἀντίστοιχο δεῖγμα συσκευασίας περιείχε $\leq 1,0$ ppm VCM.

Τὸ τελευταῖο εὗρημα μᾶς ἐνθαρρύνει νὰ κάνουμε τὴν πρόταση ὅτι, ἂν καθιερωθῆ διεθνῶς τὸ ὄριο τοῦ 1,0 ppm VCM στὸ ὕλικὸ συσκευασίας, θὰ ὑπάρξῃ ἡ ἐγγύηση ὅτι τὸ τροφίμο θὰ εἶναι ἀπαλλαγμένο ἀπὸ ἀνιχνεύσιμα ποσὰ ($< 0,01$ ppm) VCM καὶ ἴσως νὰ μὴ εἶναι ἀναγκαῖος ὁ καθορισμὸς ὀρίων καὶ ἡ ἀνίχνευσή του στὰ τρόφιμα.

Μέθοδος ἀναλύσεως VCM

Ἡ μέθοδος προσδιορισμοῦ βασίστηκε στὴν «Head-space» ἀέριο χρωματογραφία.⁹

Ἄρχὴ τῆς μεθόδου

Τὸ πρὸς ἀνάλυση δεῖγμα, ἀφοῦ ζυγισθῆ σὲ φιαλίδιο ἐνέσεως, διαλύεται σὲ N,N-διμεθυλο-ακεταμίδιο, πὺν περιέχει διαιθυλαιθέρα ὡς ἐσωτερικὸ standard καὶ πωματίζεται ἀεροστεγῶς. Τὸ διάλυμα θερμοστατεῖται γιὰ τὴν ἐπίτευξη

ισορροπίας αέριας και ύγρης φάσεως και στη συνέχεια με σύριγγα αερίων παίρνεται από την αέρια φάση όρισμένος όγκος και προσδιορίζεται το VCM αεριοχρωματογραφικώς.

Αντιδραστήρια

N, N - Διμεθυλο-ακεταμίδιο (DMA) «zur Synthese», Merck.

Διαιθυλαιθέρας (EtOEt) «pro Analyse», Merck.

Και οι δύο διαλύτες δεν επιτρέπεται με τις συνθήκες της μεθόδου να παρουσιάζουν στο αεριοχρωματογράφημα κορυφές (peaks) στον χρόνο κατακρατήσεως (R_i) του VCM.

Βινυλοχλωρίδιο (VCM), καθαρότητας τουλάχιστον 99,9%, Esso-Pappas, Θεσσαλονίκη.

Συσκευές και όργανα

Αέριος χρωματογράφος Hewlett Packard μοντέλο 5830 A με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Ζυγός ακριβείας $\pm 0,2$ mg. Θερμοστάτης με πλέγμα για την στερέωση των φιαλιδίων ενέσεως.

Μαγνητικός άναδευτήρας με θερμαινόμενη πλάκα. Μαγνητάκια άναδευσεως καλυμμένα με γυαλί ή πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE). Φιαλίδια ενέσεως των 50 ml ειδικά για άέριο χρωματογραφία.

Πώματα για τα φιαλίδια ενέσεως από σιλικονκαουτσούκ ή βουτυλοκαουτσούκ, επικαλυμμένα με Teflon και συγκρατούμενα από στεφάνη άλουμινίου (Bödelkappen). Τανάλιες ειδικές για πωμάτισμα και άφαιρεση πωμάτων από τα φιαλίδια. Σύριγγες αερίων Hamilton των 1,2 και 5 ml.

Πρότυπα διαλύματα

Διάλυμα I (EtOEt/DMA)

Τό φιαλίδιο ενέσεως γεμίζεται με DMA περίπου 1 cm κάτω από τό χείλος του, ζυγίζεται και με βάση την πυκνότητά του βρίσκεται ό όγκος του DMA. Τό φιαλίδιο κλείνεται άεροστεγώς και προστίθεται με σύριγγα τόση ποσότητα διαιθυλαιθέρα, ώστε να προκύψη διάλυμα συγκεντρώσεως της τάξεως 1,0 mg EtOEt/ml DMA. Από αυτό παίρνεται με σύριγγα ακριβείας 1 ml και άραιώνεται σε όγκομετρική φιάλη των 100 ml μέχρι της χαραγής με DMA. Από τό τελευταίο διάλυμα παίρνονται με σιφώνιο 10 ml και άραιώνονται πάλι σε όγκομετρική φιάλη των 100 ml, μέχρι της χαραγής, με DMA. Έτσι προκύπτει τό πρότυπο διάλυμα I συγκεντρώσεως της τάξεως $1,0 \cdot 10^{-3}$ mg EtOEt/ml DMA.

Διάλυμα II (VCM/EtOEt/DMA)

Τό φιαλίδιο ενέσεως γεμίζεται με DMA περίπου 1 cm κάτω από τό χείλος του, ζυγίζεται και με βάση την πυκνότητά του ύπολογίζεται όγκος του DMA. Τό φιαλίδιο κλείνεται άεροστεγώς και προστίθεται με σύριγγα τόση ποσότητα διαιθυλαιθέρα, ώστε να προκύψη διάλυμα συγκεντρώσεως της τάξεως 1,0 mg EtOEt/ml DMA. Στη συνέχεια προστίθεται με σύριγγα τόση ποσότητα VCM, ώστε να προκύψη διάλυμα συγκεντρώσεως της τάξεως 1,0 mg VCM/ml DMA (ή βελόνη της σύριγγας να μή βυθίζεται στην ύγρη φάση). Από τό διάλυμα αυτό παίρνεται με σύριγγα ακριβείας 1 ml και άραιώνεται σε όγκομετρική φιάλη των 100 ml, μέχρι της χαραγής, με DMA.

Από τό τελευταίο διάλυμα παίρνονται με σιφώνιο 10 ml και άραιώνονται σε όγκομετρική φιάλη των 100 ml, μέχρι της χαραγής, με DMA. Έτσι προκύπτει

τό πρότυπο διάλυμα Π με συγκεντρώσεις τής τάξεως $1,0 \cdot 10^{-3}$ mg VCM/ml DMA και $1,0 \cdot 10^{-3}$ mg EtOEt/ml DMA.

Σημείωση: Ή παρασκευή τών πρότυπων διαλυμάτων πρέπει νά γίνεται σέ απαγωγό. Κάθε 15 ήμέρες πρέπει νά παρασκευάζονται νέα πρότυπα διαλύματα.

Συνθήκες αερίου χρωματογραφίας

Στήλη χρωματογραφίας: χαλύβδινος σωλήνας μήκους 4m και έσωτερικής διαμέτρου 2mm, με γέμισμα 15% UCON LB 550X και 85% Chromosorb W-HP (100-120 mesh). Ή ενεργοποίηση τής στήλης γίνεται στους 160°C τό λιγότερο επί 12 ώρες. Θερμοκρασία στήλης: 60°C. Μετά 3,5 ώρες λειτουργίας, ή στήλη πρέπει νά θερμοανθί στους 175°C τό λιγότερο επί 15 min. για τήν έκλυση τού DMA. Θερμοκρασία συστήματος εισόδου: 150°C. Άνιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID). Θερμοκρασία άνιχνευτή: 150°C. Φέρον άέριο: Άζωτο ~ 20 ml / min. Άέρια άνιχνευτή: Ύδρογόνο / Άέρας = 20/28 ml/min. Λόγος χρόνου κατακρατήσεως τού VCM με άναφορά τόν EtOEt: 0,7.

Συντελεστής διορθώσεως F

Γιά τόν ποσοτικό προσδιορισμό τού VCM σέ διάφορα τρόφιμα και ύλικά συσκευασίας είναι άπαραίτητο νά χρησιμοποιηθή ένας συντελεστής διορθώσεως F, που έξαρτάται από τίς ιδιότητες τού έξεταζόμενου ύλικου.

Γιά τόν προσδιορισμό τού συντελεστή F ενός τροφίμου χρησιμοποιείται σάν πρότυπη ούσία τρόφιμο συσκευασμένο σέ δοχείο διαφορετικού ύλικου από PVC. Γιά τόν προσδιορισμό τού συντελεστή F ενός ύλικού συσκευασίας χρησιμοποιείται σάν πρότυπη ούσία ύλικό συσκευασίας από PVC άπαλλαγμένο τελείως από VCM.

Γιά τόν έλεγχο τής καταλληλότητας ενός τροφίμου σάν πρότυπης ούσίας, ζυγίζονται 5g στο φιαλίδιο ένέσεως, προστίθεται 1 ml DMA και πωματίζονται έεροστεγώς. Μετά από μαγνητική άνάδευση έν θερμῶ γίνεται θερμοστάτηση επί 30 min. στους 70°C. Στή συνέχεια, από τήν άέρια φάση τού φιαλιδίου παίρνονται με σύριγγα άερίων 2 ml και άεριοχρωματογραφούνται. Άν δέν έμφανισθούν κορυφές (peaks) στίς περιοχές τών VCM και EtOEt, τό τρόφιμο αυτό μπορεί νά χρησιμοποιηθή για τόν προσδιορισμό τού συντελεστή F.

Γιά τόν έλεγχο τής καταλληλότητας ύλικού συσκευασίας σάν πρότυπης ούσίας, ζυγίζονται 0,5 g, προστίθενται 5 ml DMA και έπαναλαμβάνεται ή προηγούμενη διεργασία.

Γιά τόν προσδιορισμό τού συντελεστή F ενός τροφίμου ζυγίζονται στο φιαλίδιο 5g πρότυπης ούσίας, προστίθεται 1 ml πρότυπου διαλύματος Π, πωματίζονται, άναδεύονται μαγνητικῶς έν θερμῶ και θερμοστατούνται επί 30 min. στους 70°C.

Άπό τήν άέρια φάση παίρνονται με σύριγγα άερίων 2 ml και άεριοχρωματογραφούνται. Ο συντελεστής διορθώσεως F ύπολογίζεται από τήν έξίσωση (1):

$$F = \frac{m_1 \cdot E_2}{m_2 \cdot E_1} \quad (1)$$

όπου m_1 = mg VCM τού πρότυπου διαλύματος Π

m_2 = mg EtOEt τού πρότυπου διαλύματος Π

E_1 = Έπιφάνεια τού VCM στο άεριοχρωματογράφημα

E_2 = Έπιφάνεια τού EtOEt στο άεριοχρωματογράφημα

Γιά τόν προσδιορισμό του συντελεστή F υλικού συσκευασίας ζυγίζονται 0,5 g, προστίθενται 5 ml πρότυπου διαλύματος II και ακολουθείται η προηγούμενη διεργασία.

Γιά τόν προσδιορισμό του συντελεστή F είναι απαραίτητες τουλάχιστον 3 μετρήσεις γιά τήν έγγύηση τής επαναληψιμότητας.

Προσδιορισμός του VCM σέ τρόφιμα

Ζυγίζονται 5g τροφίμου στό φιαλίδιο, προστίθεται 1 ml πρότυπου διαλύματος I, πωματίζονται, αναδεύονται μαγνητικώς έν θερμῶ καί θερμοστατούνται επί 30 min. στους 70°C.

Στή συνέχεια από τήν αέρια φάση του φιαλιδίου παίρνονται μέ σύριγγα αερίων 2 ml καί αεριοχρωματογραφούνται.

Ο προσδιορισμός γίνεται 2-3 φορές στό ίδιο δείγμα καί η ποσότητα του VCM υπολογίζεται από τήν εξίσωση (2):

$$B_{VCM} = F \cdot \frac{m_2 \cdot E_1}{m_1 \cdot E_2} \quad (2)$$

όπου B_{VCM} = Βάρος VCM σέ ppm (mg/kg)

m_1 = g δείγματος

m_2 = mg EtOEt

E_1 = Έπιφάνεια του VCM στό αεριοχρωματογράφημα

E_2 = Έπιφάνεια του EtOEt στό αεριοχρωματογράφημα

Οι σύριγγες Hamilton θερμοστατούνται στό πυριαντήριο τουλάχιστον επί 15 min. στους 70°C.

Ο θερμοστάτης καί τό πυριαντήριο πρέπει νά βρίσκονται κοντά στόν αεριοχρωματογράφο.

Προσδιορισμός του VCM σέ υλικό συσκευασίας από PVC

Άρχικά τό τρόφιμο αφαιρείται από τό δοχείο συσκευασίας, τό δοχείο καθαρίζεται καλά καί ένα τμήμα του κόβεται σέ μικρά κομμάτια.

Ζυγίζονται 0,5g δείγματος στό φιαλίδιο, προστίθενται 5 ml πρότυπου διαλύματος I, πωματίζονται, αναδεύονται μαγνητικώς έν θερμῶ καί θερμοστατούνται επί 30 min. στους 70°C.

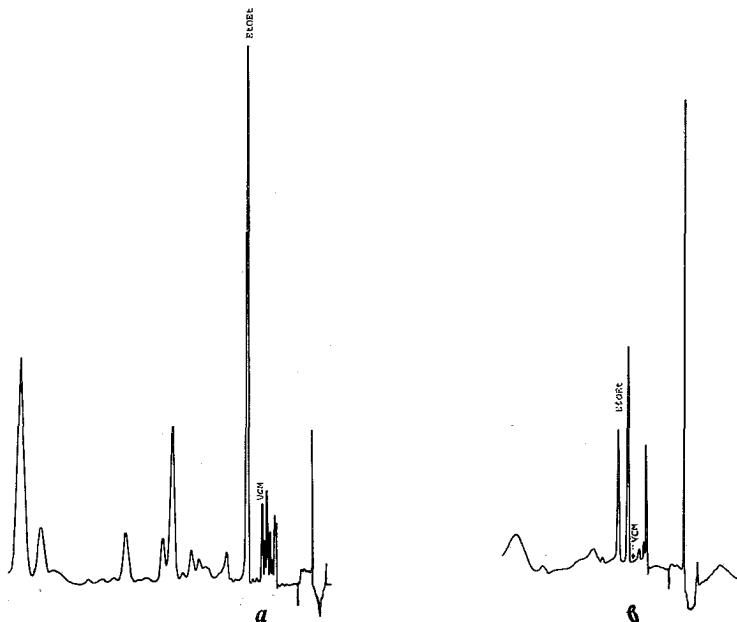
Στή συνέχεια από τήν αέρια φάση του φιαλιδίου παίρνονται μέ σύριγγα αερίων 2 ml καί αεριοχρωματογραφούνται.

Ο προσδιορισμός γίνεται 2-3 φορές στό ίδιο δείγμα καί η ποσότητα του VCM (mg/kg=ppm) υπολογίζεται από τήν εξίσωση (2).

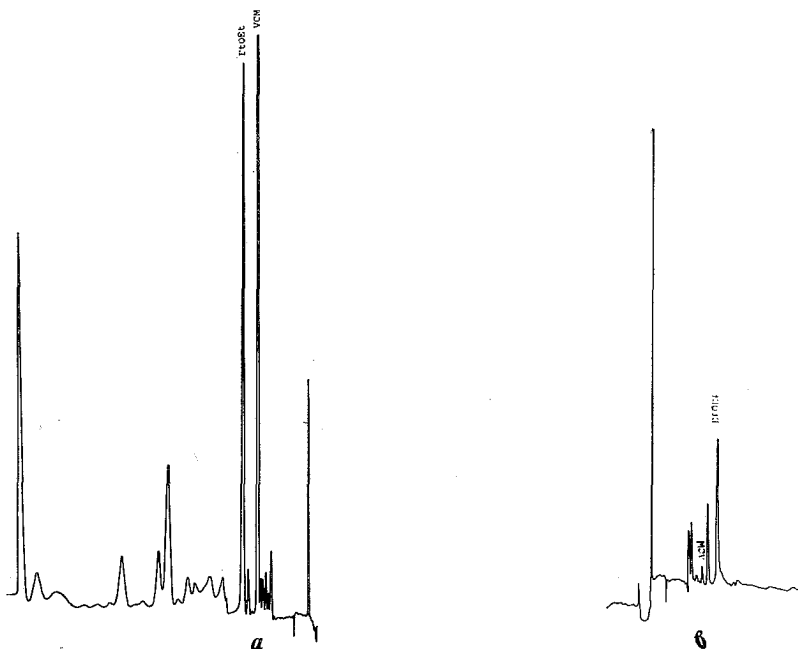
Όριο ανιχνεύσεως VCM: 0,01 ppm.

«Head-space» αεριοχρωματογραφήματα

Στίς εικόνες 3 καί 4 δίνονται σάν παραδείγματα τά «Head-space» αεριοχρωματογραφήματα αναλύσεων ελαιολάδου (πιν. II, No 4) καί απομαργαρινωμένου βαμβακελαίου (πιν. II, No 5) καθώς καί τῶν αντίστοιχων φιαλῶν συσκευασίας.



ΕΙΚ. 3: «Head-space» αεριοχρωματογραφήματα: (α) Φιάλης ελαιολάδου από PVC (πίνακας ΙΙ, Νο 4, Μάρτιος 1977). (β) Έλαιολάδου συσκευασμένου σε φιάλη από PVC (πίνακας ΙΙ, Νο 4, Μάρτιος 1977). Συνθήκες αερίου χρωματογραφίας: βλ. σελ. 8.



ΕΙΚ. 4: «Head-space» αεριοχρωματογραφήματα: (α) Φιάλης απομαραγινωμένου βαμβακελαίου από PVC (πίνακας ΙΙ, Νο 5, Μάρτιος 1977). (β) Απομαραγινωμένου βαμβακελαίου συσκευασμένου σε φιάλη από PVC (πίνακας ΙΙ, Νο 5, Μάρτιος 1977). Συνθήκες αερίου χρωματογραφίας: βλ. σελ. 8.

Abstract

Determination of Vinyl Chloride in Foods and Packaging of Polyvinyl Chloride

In the period of January till June 1977 samples of foodstuffs and the corresponding packaging made of PVC, bought from various super markets and other shops in Thessaloniki Greece, have been analyzed in order to determine its contents in Vinyl Chloride.

A 98.2% of the foodstuffs samples contained less than 0.05 ppm VCM and filled the E.E.C. guide lines for VCM.

This is due, that the VCM content of foodstuffs is depended on the VCM concentration of the packaging material and the time of contact between foodstuffs and packaging.

The analysis of the packaging showed that a 76.6% of the samples contained less than 1.0 ppm VCM, limit proposed from E.E.C., and only a 4.7% of the samples exceed the French guide line of 3.0 ppm for VCM.

It is worth mentioned, that VCM was not detected in any foodstuff, when the corresponding packaging contained \leq 1.0 ppm VCM.

The above results encourage us to propose, that in the case the limit of 1.0 ppm VCM would be adapted internationally, then could be a guarantee of a foodstuff free of detectable amounts (<0.01 ppm) of VCM, thus, it is not necessary of specify concentration limits for VCM in foodstuffs.

Key words: Head-space chromatography, VCM guide lines, VCM detection limit, olive oil, cotton seed oil, cooking fat, butter, honey, orange juice, lemon juice, peppermint.

Abbreviations: DMA: N,N-Dimethyl acetamide EtOEt: Diethyl ether PVC: Polyvinyl chloride VCM: Vinyl chloride monomer E.E.C.: European Economic Community.

Βιβλιογραφία

- 1 VC/PVC: An example of a problem resolved, Verband Kunststoffherzeugende Industrie e.V. Frankfurt am Main, Deutschland.
- 2 Vernon, J., Special Report: Getting into the goods of the VCM/PVC issue, *Canadian Packaging*, Dec. 1974.
- 3 Liesen, M., Schröter, G. und Tietjen, D.: *Der Lichtbogen*, 25 (2), 12 (1976).
- 4 *Chem. and Eng. News*, June 9, p. 18 (1975).
- 5 Miles, D.C. and Briston, J.H.: *Polymer Technology*, Temple Press. Books, 1965.
- 6 Dubois, J.H. and John, F.W.: *Plastics*, Van Nostrand Reinhold Publ. Co., 5th Ed. (1974).
- 7 Binder, G.: *Kunststoffe*, 66 (10), 574 (1976).
- 8 Huber, H.: *Chemie Ing. Techn.*, 47, 803 (1975).
- 9 Eckert, W.R.: *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, 77, 319 (1975).
- 10 Sacharow, S. and Griffin, R.C.: *Food Packaging*, The AVI Publ. Co. (1970).
- 11 Δημούλα, Κ.: *Χημικά Χρονικά, Γενική Έκδοση* 40 (5), 24 (1975).
- 12 Patty, F.A.: *Industrial Hygiene and Toxicology*, Vol. II, Interscience Publ. (1962).
- 13 Viola, P.L. et al.: *Cancer Res.*, 31, 561 (1971).
- 14 Maltoni, C. and Lefemine, G.: *Environmental Research*, 7, 387 (1974).
- 15 Maltoni, C.: *Experta Medica*, 2, 19 (1974).
- 16 «*Vinyl Chloride Toxicity and the Use of PVC for Packaging foodstuffs*», a presentation by the CEFIC, European Council of Chemical Manufacturers' Federations, Brussels, Feb. 1976.
- 17 Bruck von, C.G., Eckert, W.R. und Rudolf, F.B.: *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, 78 334 (1976).
- 18 «*Proposal for a Council Directive on the approximation of the Laws of the Member States relating to materials and articles containing vinyl chloride monomer and intended to come into contact with foodstuffs*», Commission of the European Communities, COM (76), 680 Final, Brussels, 20. DEC. 1976.
- 19 «*Recipients en Polychlorure de Vinyle*» Republique Française Ministère du l'Agriculture, V/Ref: 83 981, 10.8.75.

- 20 «*Vinylchlorid*», Mitteilungen aus dem Bundesgesundheitsamt, Bundesgesundheitsblatt Nr. 25/26, 18. Jahrgang, 19. Dez. 1975.
- 21 «*Plastics for food contact applications a code of practice for safety in use vinyl chloride monomer in PVC*», the British Plastics Federation, London, 1975.
- 22 *Federal Register*, Vol. 42, No 106, p. 25154, June 2, 1977.
- 23 VC-Schutzbestimmungen, Verband Kunststoffherzeugende Industrie e.V., Frankfurt am Main, Deutschland, 12 Oktober 1976.
- 24 «Περί μί χρησιμοποίησεως τών ἐκ χλωριούχου βινυλίου καί χλωριούχου πολυβινυλίου πλαστικών ὡς περιεκτῶν τροφίμων (σκληρά πλαστικά)», ΦΕΚ 1022/12.8.76, ΦΕΚ 101/17.2.77 καί ΦΕΚ 455/18.5.77.
- 25 Deutsche Normen, Entwurf 1977, DIN/054/e1 /mm/303.21,9. März 1977.
- 26 Χατζηχρησιτίδης, Ν., Κωμαίτης, Μ. καί Βουδούρης, Ε.: *Χημικά Χρονικά, Γενική Έκδοση*, 42, 26 (1977).
- 27 *Chem. and Eng. News*, March 14, 21 (1977).

BESTIMMUNG DER KOMPLEXBILDUNGS - UND DER DIS-SOZIATIONSKONSTANTEN DES IONENPAARES 1-NITRO-2-NAPHTHOL - PIPERIDIN IN WASSER - DIOXAN-LÖSUNGEN DURCH SPEKTROPHOTOMETRISCHE UND KONDUKTOMETRISCHE MESSUNGEN

D. JANNAKOUDAKIS, E. THEODORIDOU und I. MOUMTZIS

Institut für Physikalische Chemie der Universität Thessaloniki, Thessaloniki, Griechenland

(Erhalten am 13 Dezember 1977)

Zusammenfassung

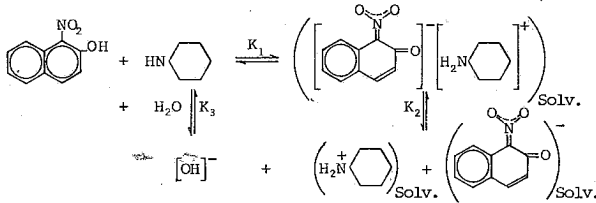
Es wird die Wechselwirkung zwischen dem 1-Nitro-2-naphthol und dem Piperidin in Wasser-30%- und 50% v/v-Dioxan Lösungen untersucht. Das sich zwischen dem Nitronaphthol und dem Piperidin durch Protonenübergang bildende 1:1 Ionenpaar wird in diesen Lösungsmitteln wegen hoher Dielektrizitätskonstante zum Teil in freie Ionen dissoziiert. Mit einer Kombination von spektrophotometrischen und konduktometrischen Daten werden zwei Gleichungen gestaltet, von denen die erste der FUOSSschen Leitfähigkeitsgleichung ähnelt und durch ein Näherungsverfahren die graphische Ermittlung der Dissoziationskonstante des Ionenpaares in freie Ionen ermöglicht, während die zweite die graphische Bestimmung sowie der Bildungskonstante des Komplexes als auch seiner Dissoziationskonstante erlaubt. So werden die Bildungs- bzw. Dissoziationskonstanten des Systems 1-Nitro-2-naphthol-Piperidin in den erwähnten Wasser-Dioxan-Lösungen mit einer befriedigenden statistischen Genauigkeit ermittelt.

Abkürzungen: 1N2N = 1-Nitro-2-naphthol, DK = Dielektrizitätskonstante (Symbol ϵ_{DK}), ϵ = molarer Extinktionskoeffizient, PDA-Komplexe = Protonen-Donator-Acceptor-Komplexe.

Einführung

Im Rahmen einer früheren Publikation¹ wurde die Wechselwirkung zwischen den isomeren Nitronaphtholen und dem Piperidin in Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante spektrophotometrisch untersucht und wurden die Gleichgewichtskonstanten der sich bildenden Ionenpaare der Form 1:1 berechnet, welche praktisch keine Dissoziation in freie Ionen in diesen Lösungsmitteln aufweisen. Dasselbe Verhalten wird auch in Wasser-Dioxan-Gemischen mit einem Wassergehalt bis 10% v/v beobachtet.¹ Die Erhöhung jedoch des Wassergehaltes dieser Systeme hat die Erscheinung von höheren Leitfähigkeitswerten zur Folge, welche der Anwesenheit von freien Ionen infolge einer Dissoziation der Ionenpaare zuzuschreiben sind. In diesem Fall wäre die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante der sich durch Protonenübergang bildenden Komplexe (PDA-Komplexe) nur durch eine Kombination von spektrophotometrischen und konduktometrischen Messungen möglich, weil das Ionenpaar und das freie Nitronaphtholion imselben Spektralbereich ein Absorptionsmaximum aufweisen.^{2,3}

Die Wechselwirkung beispielsweise zwischen dem 1-Nitro-2-naphthol und dem Piperidin kann in Wasser-Dioxan-Gemischen mit hohem Wassergehalt zu folgenden Gleichgewichten Anlass geben:



Ist C₁ die Gleichgewichtskonzentration des Protonendonators, C₂ diejenige des Protonenacceptors, C₃ die des Ionenpaares, C₄ die des Donatoranions, C₅ die des Acceptorkations und C₆ die Hydroxylionenkonzentration, dann gelten für die Gleichgewichtskonstanten folgende Beziehungen:

$$K_1 = \frac{C_3}{C_1 \cdot C_2} \quad (1) \quad , \quad K_2 = \frac{C_4 C_5 f^2}{C_3} \quad (2) \quad , \quad K_3 = \frac{C_5 C_6 f^2}{C_2} \quad (3)$$

wobei f den mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten darstellt. Die Dissoziation des Nitronaphthols wird nicht berücksichtigt ($pK \approx 6$ in einer Wasser-Methanol-Lösung von einem 20% v/v Methanolgehalt.)

Für die Anfangskonzentrationen C₁^o des Protonendonators und C₂^o des Protonenacceptors gelten die Gleichungen:

$$C_1^o = C_1 + C_3 + C_4 \quad (4)$$

$$C_2^o = C_2 + C_3 + C_5 \quad (5)$$

Die optische Dichte einer Lösung - wobei sich Komplex und freie Anionen im Gleichgewicht befinden - beim Absorptionsmaximum (λ_{\max}) des Komplexes, welches mit dem λ_{\max} des freien Anions zusammenfällt, wäre dann:

$$D = \epsilon_3 C_3 + \epsilon_4 C_4 \quad (6)$$

Der molare Extinktionskoeffizient des freien Anions ist für dasselbe Lösungsmittel wegen identischer Anordnung des chromophoren Systems demjenigen des Ionenpaares gleich³ und dementsprechend ist:

$$D = \epsilon(C_3 + C_4) \quad (7)$$

Der Extinktionskoeffizient ϵ ist durch Messungen der optischen Dichte stark alkalischer Wasser-Dioxan-Lösungen des Nitronaphthols zu berechnen.

Zur Erhaltung der Elektroneutralität muss allerdings

$$C_4 + C_6 = C_5 \quad (8)$$

sein. Ist nun k_1 die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung des Nitronaphthols unter einer Konzentration C₁^o und k_2 die spezifische Leitfähigkeit derselben Lösung nach Piperidinzugabe unter einer Konzentration C₂^o « C₁^o - so dass die Konzentration des Nitronaphthols praktisch unverändert bleibt - dann gilt folgende Beziehung:

$$1000(k_2 - k_1) = 1000k = C_4 l_4 + C_5 l_5 + C_6 l_6 \quad (9)$$

wobei l_4 , l_5 , l_6 den ionischen Leitfähigkeiten der Anionen, der Kationen und der

Hydroxylionen der Reihe nach entsprechen.

Mit (8) und (9) folgt:

$$1000k = C_4(l_4 + l_5) + C_6(l_5 + l_6) \quad (10)$$

Aber $l_4 + l_5 = \Lambda_5$ ist die Äquivalentleitfähigkeit des Komplexes und $l_5 + l_6 = \Lambda_6$ diejenige des Amins, also:

$$1000k = C_4\Lambda_5 + C_6\Lambda_6. \quad (11)$$

Aus den Gln. (1), (2) und (3) folgt für die Gleichgewichtskonzentration der Hydroxylionen:

$$C_6 = \frac{C_4K_3}{C_1K_1K_2}. \quad (12)$$

Damit nimmt die Beziehung (11) folgende Form:

$$1000k = C_4 \left(\Lambda_5 + \frac{K_3}{C_1K_1K_2} \Lambda_6 \right). \quad (13)$$

Nach ONSAGER für verdünnte elektrolytische Lösungen und für Ionenstärke der Lösung praktisch gleich der Konzentration C_4 gilt:

$$\Lambda_5 = \Lambda_5^\circ - (a\Lambda_5^\circ + b)\sqrt{C_4} \quad (14)$$

$$\text{und} \quad \Lambda_6 = \Lambda_6^\circ - (a\Lambda_6^\circ + b)\sqrt{C_4}. \quad (15)$$

Nach Einsetzung der Werte Λ_5 und Λ_6 aus den Gln. (14) und (15) in die Gl. (13) folgt:

$$1000K = C_4 \left[\left(\Lambda_5^\circ + \frac{K_3\Lambda_6^\circ}{C_1K_1K_2} \right) - a\sqrt{C_4} \left(\Lambda_5^\circ + \frac{K_3\Lambda_6^\circ}{C_1K_1K_2} \right) - b\sqrt{C_4} \left(1 + \frac{K_3}{C_1K_1K_2} \right) \right] \quad (16)$$

Mit der Annahme, dass die Donatorkonzentration C_1 praktisch konstant bleibt - weil der Donator im Überschuss gegen den Acceptor vorliegt - wird

$$\Lambda_5^\circ + \frac{K_3\Lambda_6^\circ}{C_1K_1K_2} = \Lambda_0^* \quad (17)$$

eine Konstante. Damit wird Gl. (16) zu:

$$1000k = C_4 \left[\Lambda_0^* - a\sqrt{C_4}\Lambda_0^* - b\sqrt{C_4} \left(1 + \frac{K_3}{C_1K_1K_2} \right) \right] \quad (18)$$

Die Dissoziationskonstante K_3 des Piperidins wurde pH-metrisch ermittelt und beträgt in Wasser-Dioxan-Lösungen von einem 30% und 50% v/v Wassergehalt entsprechend $5 \cdot 10^{-5}$ und $2 \cdot 10^{-4}$. Andererseits ist zu erwarten, dass die Komplexbildungskonstante K_1 in diesen Lösungssystemen grösser als $1 \cdot 10^3$ ist, weil schon in einer Wasser-Dioxan-Lösung mit Wassergehalt 10% v/v der K_1 - Wert dieser Ordnung ist.¹ Ausserdem ist die Dissoziationskonstante K_2 des Komplexes ungefähr $1 \cdot 10^{-3}$, was aus dem Vergleich mit analogen Ionenpaaren des Piperidins in Lösungsmitteln ähnlicher DK folgt.² Würde nun die Protonendonator-Anfangskonzentration C_1° ($\approx C_1$) $1 \cdot 10^{-3}$ M gewählt, so wäre der Term $K_3/C_1K_1K_2$

innerhalb der Messgenauigkeit gegen 1 zu vernachlässigen. Damit nimmt Gl. (18) folgende Form:

$$1000 k = C_4 \left[\Lambda_o^* - (a\Lambda_o^* + b)\sqrt{C_4} \right] \quad (19)$$

$$\text{oder} \quad 1000 k = C_4 (\Lambda_o^* - A\sqrt{C_4}), \quad (20)$$

wobei $A = a\Lambda_o^* + b$ ist.

$$\text{Sei nun} \quad C_4^* = C_3 + C_4 = \frac{D}{\varepsilon} \quad (21)$$

und γ der Dissoziationsgrad des Ionenpaares, dann wird:

$$C_4 = \gamma C_4^* \text{ und } C_3 = (1 - \gamma) \cdot C_4^* \quad (22)$$

Aus den Gln. (20) und (22) und der Beziehung der Äquivalentleitfähigkeit

$$\Lambda^* = \frac{1000 k}{C_4^*} \quad (23)$$

folgt für den Dissoziationsgrad γ :

$$\gamma = \frac{\Lambda^*}{\Lambda_o^* \left[1 + \frac{A(\gamma C_4^*)^{1/2}}{\Lambda_o^*} \right]} \quad (24)$$

oder

$$\gamma = \frac{\Lambda^*}{\Lambda_o^* F(z)}, \quad (25)$$

wobei $F(z)$ die FUOSSsche Funktion⁵ und

$$z = \frac{A(C_4^* \Lambda^*)^{1/2}}{(\Lambda_o^*)^{3/2}} \quad (26)$$

ist.

Mit (2), (8), (22) und (25) folgt:

$$\frac{F(z)}{\Lambda^*} = \frac{1}{\Lambda_o^*} (1 + f^2 C_6) + \frac{1}{K_2 (\Lambda_o^*)^2} \cdot \frac{C_4 \Lambda^* f^2}{F(z)} \quad (27)$$

Der Term $f^2 C_6$ ist sehr klein und wird gegen 1 vernachlässigt. Dann ist:

$$\frac{F(z)}{\Lambda^*} = \frac{1}{\Lambda_o^*} + \frac{1}{K_2 (\Lambda_o^*)^2} \cdot \frac{C_4^* \Lambda^* f^2}{F(z)} \quad (28)$$

Aufgrund der Gleichung (28) und des von FUOSS⁵ beschriebenen Näherungsverfahrens sind die Werte von Λ_o^* und K_2 graphisch zu ermitteln.

Aus den Gln. (1), (2), (4), (5) (21) und (22) schliesslich folgt:

$$\frac{f^2 \gamma C_2^0}{1 - \gamma} - f^2 \gamma \frac{D}{\varepsilon} = K_2 + \frac{1}{K_1} \cdot \frac{f^2 \gamma D / \varepsilon}{C_1^0 - D / \varepsilon} \quad (29)$$

Diese Gleichung ermöglicht die graphische Ermittlung der Werte von K_1 und K_2 .

In der vorliegenden Arbeit wird die Wechselwirkung zwischen dem IN2N und dem Piperidin untersucht und werden die Komplexbildungskonstante und die Dissoziationskonstante des sich in Wasser-30% und 50% v/v -Dioxan-Lösungen

bildenden 1:1 Ionenpaares mit derartiger Genauigkeit bestimmt, die von der Kombination der spektrophotometrischen und Leitfähigkeits-Messungen erlaubt ist, solange es keine andere Methode für die Bestimmung dieser Konstanten bei analogen Systemen gibt.

Experimentelles

Die Messungen der optischen Dichte der Lösungen bei konstanter Wellenlänge wurden mit einem Spektrophotometer "Acta-5" der Fa. Beckman durchgeführt. Ein Haake-Ultrathermostat (NBS) hielt die verwendeten Quarzküvetten - von einer Schichtdicke 1 cm - bei konstanter Temperatur ($25 \pm 0,01^\circ\text{C}$).

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mittels einer Messbrücke der Fa. Beckman, RC-18, mit einer Messgenauigkeit 0,1% im Bereich der Versuchswiderstände. Die verwendete Leitfähigkeitszelle war der Form der Abb. 1, um ihre Thermostatisierung und den gleichzeitigen Umlauf der Lösung durch die

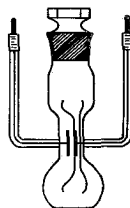


Abb. 1. Die Meßzelle.

Elektroden mittels eines Magnetrührers zu ermöglichen. Durch diesen Lösungsumlauf wurde die Adsorption der Molekeln oder Ionen auf die Elektroden vermieden, die zum selben Zweck aus glattem Platin bestanden. Die Zellkonstante wurde nach der Methode von Johns und Bradshaw⁶ bestimmt und gleich $2,41 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Ein Haake-Thermostat NB 22 - mit Erzöl gefüllt - hielt die Messzelle mit der Lösung bei konstanter Temperatur ($25 \pm 0,01^\circ\text{C}$).

Obwohl das 1N2N eine beträchtliche Absorption bei λ_{max} des Komplexes aufweist, wurde es im Überschuss bezüglich des Piperidins (von $C_1^\circ = 10$. C_2° bis $C_1^\circ = 100$. C_2°) verwendet und seine Absorption wurde stets bei den Berechnungen berücksichtigt. Im Gegensatz dazu zeigt das Piperidin bei λ_{max} des Komplexes keine deutliche Absorption. Die Verwendung jedoch eines Piperidin-Überschusses im Vergleich zum 1N2N fuhr nicht zu stabilen und reproduzierbaren Leitfähigkeitsmessungen - infolge starker CO_2 -Absorption -, auch wenn die Versuche in einem Handschuhkasten unter Stickstoffatmosphäre stattfanden. Trotzdem wurde das ganze Versuchsverfahren - von der Präparation der Lösungen bis zum Ausfüllen der Messzelle - im Handschuhkasten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Das 1N2N war von der Fa. Ferak, Berlin und wurde aus einer Mischung von Benzol und Petroläther 1:1 umkristallisiert (Sp. = 103°C). Das Piperidin, "puriss p.a." der Fa. Fluka, wurde durch Trocknen mit KOH und fraktionierte Destillation (Kp. = 106°C) weitergereinigt. Das Dioxan der Fa. Carlo Erba (puro) wurde durch Sieden über Na-Metall und weitere Stufendestillation gereinigt.⁷ Das verwendete Wasser war von konduktometrischer Reinheit.

Zur Messung der DK der verwendeten Wasser-Dioxan-Lösungen bei 25°C diente ein Dipolmeter DM-01 der Fa. WTW, versehen mit den Zellen MFL 2/S zum DK-Bereich 7 - 21 und MFL 3/S zum DK-Bereich 21 - 90, während die Messung der Viskositätskoeffizienten derselben Lösungen bei 25°C mit einem Viskosimeter nach Ubbelohde erfolgte. Die erhaltenen DK- und η -Werte der erwähnten Lösungsmittel, aus denen die Konstanten a und b der Gl. (19) bei 25°C - aufgrund der bekannten Beziehungen, $a = 8,2 \cdot 10^5 / (\epsilon_{DK} T)^{3/2}$ und $b = 82,5 / \eta (\epsilon_{DK} T)^{1/2}$ - berechnet wurden, sind wie folgt:

% v/v H ₂ O	ϵ_{DK}	η (cp)	a	b
30	17,88	1,904	2,1077	59,3453
50	33,93	1,901	0,8063	43,1482

Bestimmung des Leitfähigkeitsparameters Λ_o^ und der Dissoziationskonstante K_2*

Die Bestimmung des Parameters Λ_o^* und der Dissoziationskonstante K_2 des Komplexes 1N2N - Piperidin in Wasser-30% und -50% v/v -Dioxan-Lösungen wird aufgrund der Gl. (28) und mittels eines Approximationsverfahrens⁵ ermöglicht. Aus der Λ^* , \sqrt{D}/ϵ -Darstellung erhält man durch Extrapolation die Äquivalentleitfähigkeit in unendlicher Verdünnung, welche den ersten Näherungswert von Λ_o^* darstellt. Damit wird der erste Näherungswert von z (Gl. 26) berechnet und mittels des tabellierten⁵ Wertes von F(z) der Dissoziationsgrad γ (Gl. 25) in erster Näherung bestimmt. Mit diesem γ -Wert und aufgrund der DEBYE-HÜCKELschen Grenzgleichung

$$\log f = - B \sqrt{\gamma D / \epsilon}, \text{ wobei } B = 1,826 \cdot 10^6 / (\epsilon_{DK} T)^{3/2},$$

ist der mittlere ionische Aktivitätskoeffizient f auch in erster Näherung zu berechnen. Damit sind alle Größen für die Darstellung $F(z) / \Lambda^*$ als Funktion von $C_4^* \Lambda^* f^2 / F(z)$ bekannt (Gl. 28). Der Schnittpunkt der so erhaltenen Geraden mit der Ordinate ergibt Λ_o^* in zweiter Näherung. Dieses Verfahren wird bis zur Konstanz von Λ_o^* wiederholt und aus der Steigung der letzten Näherungsgeraden werden schliesslich die Dissoziationskonstanten K_2 des Komplexes für die zu untersuchende Wasser-Dioxan-Lösungen ermittelt.

Tabelle I gibt eine Zusammenstellung der gemessenen Werte der optischen Dichte - bei λ_{max} (436 nm) des Komplexes - und der spezifischen Leitfähigkeit k_2 von Wasser-30% und 50% v/v -Dioxan-Lösungen des 1N2N und des Piperidins, sowie der errechneten Werte der Äquivalentleitfähigkeit und der letzten Näherungswerte der Darstellungen $y = F(z) / \Lambda^*$ und $x = C_4^* \Lambda^* f^2 / F(z)$. In der gleichen Tabelle werden auch die optischen Dichten D angegeben, welche die Differenzen der Absorption des freien 1N2N (im Gleichgewicht) von der gemessenen optischen Dichte D darstellen. Als Konzentration vom freien 1N2N wird die Differenz der Anfangskonzentrationen von 1N2N und Piperidin unter der Annahme betrachtet, dass näherungsweise das ganze Piperidin ins Komplex umgewandelt ist. Dabei werden auch die Werte der spezifischen Leitfähigkeit, k_1 der Lösungen des reinen 1N2N - welche die Mittelwerte von zehn Messungen darstellen -, sowie die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ angegeben, die durch Messungen der optischen Dichte von stark alkalischen Wasser-Dioxan-Lösungen des 1N2N bei λ_{max} des Komplexes berechnet wurden.

TABELLE I: Werte von D , D' , k_2 , Λ^* , y und x fürs System 1N2N—Piperidin in Wasser -30% und 50% v/v-Dioxan-Lösungen bei 25°C.

30% v/v H ₂ O							
C_1°	$1.10^{-3} \text{ Mol.lit}^{-1}$						
k_1	$1,483.10^{-6} \text{ mho.cm}^{-1}$						
ϵ	$4010 \text{ Mol}^{-1}.\text{lit.cm}^{-1}$						
$C_2^\circ.10^5$ Mol/lit	D	D'	$k_2.10^6$ mho/cm	Λ^*	$y.10^2$	$x.10^4$	
2	0,322	0,052	1,91	32,93	2,995	4,010	
3	0,360	0,091	2,20	31,60	3,108	6,608	
4	0,394	0,126	2,46	31,09	3,149	8,871	
5	0,429	0,162	2,72	30,62	3,189	11,099	
6	0,463	0,197	2,97	30,27	3,218	13,206	
7	0,493	0,228	3,18	29,85	3,257	14,943	
8	0,523	0,259	3,38	29,43	3,298	16,594	
9	0,554	0,292	3,61	29,21	3,317	18,441	
10	0,588	0,327	3,83	28,78	3,361	20,211	
12	0,662	0,402	4,31	28,20	3,419	23,988	
50% v/v H ₂ O							
C_1°	$1.10^{-3} \text{ Mol.lit}^{-1}$						
k_1	$4,200.10^{-6} \text{ mho.cm}^{-1}$						
ϵ	$3970 \text{ Mol}^{-1}.\text{lit.cm}^{-1}$						
$C_2^\circ.10^5$ Mol/lit	D	D'	$k_2.10^6$ mho/cm	Λ^*	$y.10^2$	$x.10^4$	
1	0,349	0,028	4,44	34,03	2,922	2,360	
2	0,376	0,056	4,67	33,32	2,978	4,594	
3	0,413	0,094	4,98	32,94	3,006	7,570	
4	0,452	0,134	5,30	32,59	3,032	10,619	
5	0,483	0,166	5,55	32,29	3,056	12,983	
6	0,517	0,201	5,82	32,00	3,080	15,517	
7	0,544	0,229	6,03	31,73	3,104	17,489	
8	0,580	0,266	6,31	31,49	3,124	20,099	
9	0,616	0,303	6,58	31,18	3,151	22,596	
10	0,648	0,335	6,81	30,93	3,174	24,723	
12	0,717	0,406	7,32	30,51	3,212	29,385	

Aus den Daten der Tab. I und aufgrund der Gl. (28) ergibt sich die Darstellung der Abb.2. Aus dem Ordinatenabschnitt und der Steigung der erhaltenen Geraden werden folgende Werte für den Leitfähigkeitsparameter Λ_0^* und die Dissoziationskonstante K_2 ermittelt:

Für die Wasser-Dioxan-Lösungen von 30 Vol. %-igem Wassergehalt:

$$\Lambda_0^* = 33,83(\pm 0,5\%) \text{ und } K_2 = 4,4.10^{-4}(\pm 4,5\%).$$

Für die Wasser-Dioxan-Lösungen von 50 Vol. %-igem Wassergehalt:

$$\Lambda_0^* = 34,24(\pm 0,2\%) \text{ und } K_2 = 8,4.10^{-4}(\pm 3,0\%).$$

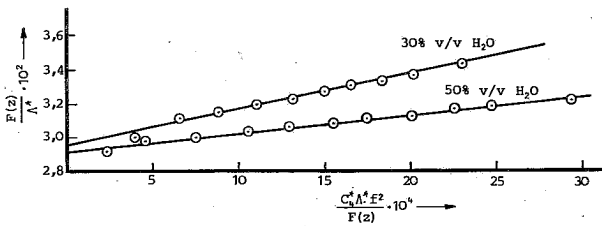


Abb. 2. Darstellung von $F(z)/\Lambda^*$ als Funktion von $\Lambda^*C_4 \cdot f^2 / F(z)$ für Wasser-Dioxan-Lösungen von 1N2N — Piperidin mit einem Wassergehalt: a) 30% v/v und b) 50% v/v, bei 25°C.

Bestimmung der Komplexbildungskonstante K_1 und der Dissoziationskonstante K_2

In der Tabelle II sind die aufgrund der Gl. (25) berechneten Werte des Dissoziationsgrades γ des Ionenpaares, sowie die Werte der Darstellungen $y' = (f^2\gamma C_2^\circ / 1 - \gamma) - f^2\gamma D / \epsilon$ und $x' = (f^2\gamma D / \epsilon) / (C_1^\circ - D / \epsilon)$ für die Wasser-30% und 50% v/v-Dioxan-Lösungen des 1N2N und des Piperidins zusammengestellt.

TABELLE II: Werte von γ , y' und x' fürs System 1N2N — Piperidin in Wasser — 30% und 50% v/v-Dioxan-Lösungen bei 25°C.

30% v/v H ₂ O				50% v/v H ₂ O			
$C_2^\circ \cdot 10^5$ Mol/lit	γ	$y' \cdot 10^4$	$x' \cdot 10^2$	$C_2^\circ \cdot 10^5$ Mol/lit	γ	$y' \cdot 10^4$	$x' \cdot 10^2$
3	0,951	5,074	1,998	2	0,981	9,882	1,361
4	0,939	5,212	2,708	3	0,972	9,787	2,265
5	0,927	5,234	3,419	4	0,964	9,908	3,213
6	0,918	5,420	4,103	5	0,956	9,930	3,959
7	0,908	5,472	4,686	6	0,948	9,872	4,773
8	0,897	5,424	5,247	7	0,941	9,995	5,420
9	0,890	5,572	5,871	8	0,934	10,022	6,285
10	0,879	5,454	6,501	9	0,927	10,003	7,146
12	0,865	5,580	7,884	10	0,920	9,973	7,885
				12	0,909	10,206	9,558

Aus den Werten der Tab. II und aufgrund der Gl. (29) ergibt sich das Diagramm der Abb. 3. Aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt der so erhaltenen Geraden ergeben sich folgende Werte für die Bildungskonstante K_1 und die Dissoziationskonstante K_2 des Ionenpaares:

Für die Wasser-Dioxan-Lösungen von 30 Vol. %-igem Wassergehalt:

$$K_1 = 1,2 \cdot 10^3 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{lit} (\pm 20\%), \quad K_2 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{lit}^{-1} (\pm 2\%).$$

Für die Wasser-Dioxan-Lösungen von 50 Vol.-%-igem Wassergehalt:

$$K_1 = 2,7 \cdot 10^3 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{lit} (\pm 25\%), K_2 = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{lit}^{-1} (\pm 1\%).$$

Aufgrund der erhaltenen Werte von K_1 und K_2 und der bereits erwähnten Werte von K_3 wird der Wert der Darstellung $K_3/C_1K_1K_2$ der Gl. (18) ermittelt, welcher für beide Wassergehalte der verwendeten Wasser-Dioxan-Lösungen 0,08 beträgt. Die Wiederholung der Berechnungen mit dem neuen Wert 1,08 für die Darstellung $1 + K_3/C_1K_1K_2$ der Gl. (18) anstatt des Wertes 1 führt zu Λ_0^* , K_2 - und K_1 -Werten, die innerhalb des statistischen Fehlerbereichs mit den bereits erwähnten Werten gut übereinstimmen. Dies bestätigt allerdings die Annahme, welche die Beziehung (18) betrifft und in der Einführung erwähnt wurde.

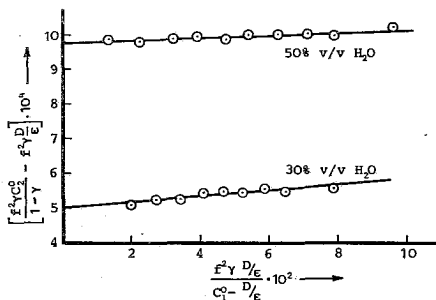


Abb. 3. Darstellung von $(K_3/C_1K_1K_2) \cdot 10^4 / (1 - \gamma)$ — $f^2 \gamma D / \epsilon$ als Funktion von $(f^2 \gamma D / \epsilon) / (C_1^0 - D / \epsilon)$ für Wasser-Dioxan-Lösungen von 1N2N — Piperidin mit einem Wassergehalt: a) 30% v/v und b) 50% v/v, bei 25°C.

Die sich mittels der Gln. (28) und (29) ergebenden K_2 -Werte für die Dissoziation des Ionenpaares 1N2N-Piperidin in Wasser-Dioxan-Lösungen von einem 30 Vol. %-igen Wassergehalt stimmen gut überein, während im Falle der Lösungen mit einem 50 Vol. %-igen Wassergehalt einen kleinen Unterschied miteinander aufweisen. Jedoch sind die aus der Gl. (29) ermittelten K_2 -Werte von grösserer statistischer Genauigkeit als diejenigen aus der Gl. (28).

Die hohen Werte der Bildungskonstanten K_1 des Ionenpaares in Wasser 30% und 50%-Dioxan-Lösungen sind allerdings aus dem Vergleich mit den entsprechenden Werten in Wasser-Dioxan-Lösungen mit kleinerem Wassergehalt (1% bis 10% v/v) zu erwarten.¹ Die statistische Genauigkeit der K_1 -Werte ist schliesslich als befriedigend zu schätzen, wie es sich aus dem Vergleich mit analogen Systemen³ ergibt, bei deren Untersuchung auch die spektrophotometrische Methode in Verbindung mit Leitfähigkeitsmessungen verwendet wurden.

Abstract

Determination of the Stability and Dissociation Constants of the Ion Pair between 1-Nitro-2-naphthol — Piperidine in Water-Dioxane-Mixtures by spectrophotometric and conductometric Measurements

The interaction between 1-nitro-2-naphthol and piperidine in water-30% and 50% v/v -dioxane mixtures is studied. The 1:1 ion pair, formed by proton

transfer from nitronaphthol to piperidine, is partly dissociated to free ions in the above solvents, because of their high dielectric constant. By means of a combination of spectrophotometric and conductometric data two equations are formed; the first of them is similar to the Fuoss conductance equation and permits the graphical determination of the dissociation constant of the ion pair into free ions by a method of successive approximations, while the second allows the graphical determination of both, the stability constant and the dissociation constant of the complex. In that way the stability and dissociation constants of the system 1-nitro-2-naphthol — piperidine in the above mentioned water-dioxane mixtures are obtained with a satisfactory statistical accuracy.

Key-words: nitronaphthol, piperidine, ion pair, spectrophotometric and conductometric measurements, stability constant, dissociation constant.

Περίληψη

Προσδιορισμός της σταθεράς σταθερότητας και της σταθεράς διαστάσεως του ζεύγους ιόντων 1-νιτρο-2-ναφθόλης — πιπεριδίνης σε ύδατοδιοξανικά διαλύματα με φασματοφωτομετρικές και άγωγιμομετρικές μετρήσεις

Μελετάται η ισορροπία μεταξύ της 1-νιτρο-2-ναφθόλης (1N2N) και της πιπεριδίνης σε ύδατοδιοξανικά διαλύματα 30% και 50% v/v σε νερό. Στα διαλύματα αυτά σχηματίζεται μεταξύ της 1N2N και της πιπεριδίνης ζεύγος ιόντων με μεταφορά πρωτονίου από το μόριο της 1N2N στο μόριο της πιπεριδίνης, του τύπου 1:1. Το σύμπλοκο αυτό υφίσταται μερική διάσταση προς ελεύθερα ιόντα, λόγω της ύψηλης διηλεκτρικής σταθεράς των διαλυτικών αυτών μέσων. Έπειδή τόσο το ζεύγος των ιόντων όσο και το ελεύθερο άνιον απορροφούν στο ίδιο μήκος κύματος του φωτός, η μελέτη του συστήματος αυτού δεν μπορεί να γίνει φασματοφωτομετρικώς, άλλ' απαιτείται συνδυασμός φασματοφωτομετρικών και άγωγιμομετρικών μετρήσεων.

Από το συνδυασμό αυτό των φασματοφωτομετρικών με τα άγωγιμομετρικά δεδομένα διαμορφώνονται δύο εξισώσεις, από τις οποίες η πρώτη (σχέση 28) έχει τη μορφή της άγωγιμομετρικής εξισώσεως Fuoss και επιτρέπει με μέθοδο διαδοχικών προσεγγίσεων τη γραφική εύρεση της σταθεράς διαστάσεως του συμπλόκου K_2 (σχήμα 2), ενώ η δεύτερη (σχέση 29) επιτρέπει γραφικώς τον προσδιορισμό τόσο της σταθεράς συμπλοκότητας του ζεύγους ιόντων K_1 όσο και της σταθεράς διαστάσεώς του K_2 (σχήμα 3). Με τον τρόπο αυτό βρέθηκε τελικά ότι οι τιμές των K_1 και K_2 σε ύδατο-30% v/v διοξανικά διαλύματα είναι $1,2 \cdot 10^3 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{lit} (\pm 20\%)$ και $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{lit}^{-1} (\pm 2\%)$, ενώ σε ύδατο-50% v/v διοξανικά διαλύματα $2,7 \cdot 10^3 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{lit} (\pm 25\%)$ και $9,8 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{lit}^{-1} (\pm 1\%)$ αντίστοιχα. Η στατιστική ακρίβεια των τιμών αυτών κρίνεται ικανοποιητική, όπως προκύπτει από τη σύγκριση με ανάλογα συστήματα, που μελετήθηκαν με συνδυασμό της φασματοφωτομετρικής και της άγωγιμομετρικής μεθόδου.

Literatur

- 1 Jannakoudakis D., Theodoridou E.: *Z. phys. Chemie*, **259**, 433 (1978).
- 2 Briegleb G.: "*Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*", S. 194, Springer -Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1961).
- 3 Briegleb G., Liptay W., Cantner M.: *Z. phys. Chemie, N.F.*, **26**, 55 (1960).
- 4 Jannakoudakis D.: *Chimika Chronika*, **28A**, 63 (1963).
- 5 Fuoss R.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 488 (1935).
- 6 Johns G., Bradshaw B.C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1780 (1933).
- 7 Stumpf W.: "*Chemie und Anwendungen des 1,4-Dioxanes*", S. 15, Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr. (1956).

ΣΥΜΒΟΛΗ ΣΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΑΚΟΡΕΣΤΟΤΗΤΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΙΩΔΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ

Α.Σ. ΜΕΛΛΙΑΗΣ και Α.Ν. ΣΑΓΡΕΛΟΣ

Έδρα Όργανικής Χημείας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

(Ελήφθη στις 16 Δεκεμβρίου 1977)

Περίληψη

Στην έργασία αυτή προσδιορίστηκε με την ιωδομετρική μέθοδο η άκορεστικότητα διάφορων έμπορικών πολυβουταδιενίων, συμπολυμερών βουταδιενίου-στυρολίου (BS) και άκρυλονιτριλίου - βουταδιενίου-στυρολίου (ABS) καθώς και ένός ολεφινικού τερπολυμερούς (EPDM). Η μέθοδος στηρίζεται στη χρήση τετραχλωράνθρακα, χλωροφορμίου και μίγματος χλωροφορμίου-δξικου δξέος, ως διαλυτών, και του διαλύματος Wijs ως αντίδραστηρίου προσθήκης.

Σε όρισμένα πολυμερή, τὰ αποτελέσματα τής ιωδομετρικής μεθόδου συγκρίθηκαν με εκείνα που προέκυψαν με τη βοήθεια τής UV φασματοφωτομετρίας και τής NMR φασματοσκοπίας, διαπιστώθηκε δε ικανοποιητική συμφωνία.

Η ιωδομετρική μέθοδος δίνει αξιόπιστα και επαναλήψιμα αποτελέσματα, είναι άπλη και γρήγορη, δέν χρειάζεται πολυδάπανα όργανα και συνιστάται για αναλύσεις ρουτίνας άκόρεστων πολυμερών, τόσο κατά την διάρκεια τών διάφορων διεργασιών τής βιομηχανικής τους παρασκευής όσο και ως τελικών προϊόντων.

Όρολογία: Αντίδρατήριο Wijs, αριθμός ιωδίου, πολυβουταδιένιο, συμπολυμερές βουταδιενίου-στυρολίου, συμπολυμερές άκρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρολίου, τερπολυμερές, NMR φασματοσκοπία, UV φασματοφωτομετρία.

Συντμήσεις: AS = συμπολυμερές άκρυλονιτριλίου-στυρολίου, ABS = συμπολυμερές άκρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρολίου, BN = συμπολυμερές βουταδιενίου-νιτριλίου, BS = συμπολυμερές βουταδιενίου-στυρολίου, EPDM = τερπολυμερές αιθυλενίου-προπυλενίου-διενίου, με τó άπομένον άκόρεστο τμήμα τού διενίου σε πλευρική άλυσίδα, NMR = Nuclear Magnetic Resonance, PS = πολυστυρόλιο, UV = Ultraviolet.

Είσαγωγή

Έχει βρεθί ότι τó μονοχλωριούχο ιώδιο προστίθεται ποσοτικά στους διπλούς δεσμούς τής ύδρογονανθρακικής άλυσίδας φυσικού έλαστικού^{1,2} καθώς και ότι τó μονοχλωριούχο ιώδιο αντίδρα πολύ άργά με πολυβουταδιένιο και BS συμπολυμερή, ώστε η αντίδραση να χρειάζεται 48 ώρες ή και περισσότερο χρόνο για να συμπληρωθί πλήρως.³ Η αντίδραση προσθήκης τού μονοχλωριούχου ιωδίου στους διπλούς δεσμούς ένός μακρομορίου δοκιμάστηκε επίσης στην άνάλυση συνθετικών έλαστομερών⁴ και άλλων πολυμερών, όπως PS,⁵ BN⁶ και EPDM.⁷

Υποστηρίχθηκε⁸ ότι η ιωδομετρική μέθοδος δέν δίνει τὰ άναμενόμενα θεωρητικά αποτελέσματα σε καθαρά πολυβουταδιένια και πολυμερή σχετικά χαμηλού μοριακού βάρους και ότι για την άνάλυση BS συμπολυμερών καταλληλότερη είναι η φασματοφωτομετρική μέθοδος.

Τὰ τελευταία χρόνια ἔχει χρησιμοποιηθῆ ἡ NMR φασματοσκοπία στὴν ποιοτικὴ καὶ ποσοτικὴ ἀνάλυση ἀκόρεστων πολυμερῶν,⁹ συμπολυμερῶν^{10,11} καὶ τερπολυμερῶν (EPDM).¹² Ἡ NMR μέθοδος ἔχει τὸ πλεονέκτημα νὰ δίνει πληροφορίες γιὰ τὴ δομὴ καὶ τὴν γεωμετρία τοῦ πολυμεροῦς, χρειάζεται δμως πολυδάπανα ὄργανα καὶ εἶναι δύσκολο νὰ ἐφαρμοσθῆ ἀπὸ ἐργαστήρια βιομηχανικῶν μονάδων σὲ ἀναλύσεις ρουτίνας. Ἀντίθετα, ἡ ἰωδομετρικὴ μέθοδος θὰ μπορούσε νὰ ἐφαρμοσθῆ ἀπὸ ὁμοιοδῆποτε ἐργαστήριο, διότι σήμερὰ διατίθενται στὸ ἐμπόριο ἀκριβῆ διαλύματα Wij's¹³ καθὼς καὶ κατάλληλοι καὶ φθηνοὶ διαλύτες.

Ἀποτελέσματα καὶ συζήτηση

Γιὰ τὴν ἐξέταση τῆς καταλληλότητας τῆς μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ἐμπορικῶν πολυβουταδιενίων καὶ συμπολυμερῶν πού πάρθησαν ἀπὸ διάφορες ἑταιρεῖες. Ὡς ἀντιδραστήριο προσθήκης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα Wij's τοῦ ἐμπορίου.

Ἀρχικὰ ἐξετάστηκε ἡ διαλυτότητα τῶν δειγμάτων σὲ συνήθεις ἐργαστηριακοὺς διαλύτες, ἀπὸ τὴν ὁποία διαπιστώθηκε ὅτι κατάλληλοι διαλύτες ἦταν ὁ τετραχλωράνθρακας, τὸ χλωροφόρμιο καὶ μίγμα χλωροφορμίου-δξικίου ὀξέος.

Γιὰ τὸν ἔλεγχο τῆς ἀκρίβειας τῆς μεθόδου καὶ τὴν ἐπίδραση τῶν παραπάνω διαλυτῶν στοὺς προσδιοριζόμενους ἀριθμοὺς ἰωδίου διαλέχτηκε σὰν πρῶτη οὐσία τὸ σκουαλενίου (2,6,10,15,19,23 -ἑξαμεθυλο- 2,6,10,14, 18,22 -εικοσιτετραεξάενιο) καὶ προσδιορίστηκε ὁ ἀριθμὸς ἰωδίου του σὲ αὐτοῦς, μὲ χρόνον ἀντιδράσεως 1 ὥρα σὲ θερμοκρασία δωματίου (πίν. I).

ΠΙΝΑΚΑΣ I: Προσδιορισμὸς τοῦ ἀριθμοῦ ἰωδίου τοῦ σκουαλενίου σὲ διάφορους διαλύτες.

Διαλύτης	Ποσότητα δείγματος (g)	Ἀριθμὸς ἰωδίου (Θεωρητικός: 370,7)
Τετραχλωράνθρακας	0,0812	363,8
	0,0794	368,4
	0,0712	369,0
	0,0682	370,1
	0,0612	370,5
Χλωροφόρμιο	0,0850	361,2
	0,0730	365,7
	0,0620	368,1
Χλωροφόρμιο-δξικὸ ὄξυ (1:1)	0,0735	365,4
	0,0676	366,2
	0,0615	367,8

Ἀπὸ τὶς τιμὲς τοῦ πίνακα I προκύπτει ὅτι ἡ ἀκρίβεια τοῦ προσδιοριζόμενου ἀριθμοῦ ἰωδίου εἶναι, ὅπως περιμέναμε,¹³ συνάρτηση τῆς ποσότητας τοῦ δείγματος ἀναλύσεως. Γιὰ τὴν περίπτωση τοῦ τετραχλωράνθρακα, καὶ γιὰ ποσότητα δείγματος τῆ τάξεως 0,06-0,07g, ὁ ἀριθμὸς ἰωδίου πού προσδιορίστηκε εἶναι πρακτικὰ ὁ θεωρητικός. Στὸ χλωροφόρμιο καὶ στὸ μίγμα χλωροφορμίου-δξικίου ὀξέος, γιὰ ποσότητες δειγμάτων τῆς ἴδιας τάξεως, ἔχουμε ἀποκλίσεις ἀπὸ τὴ μέγιστη τιμὴ ~ 1%.

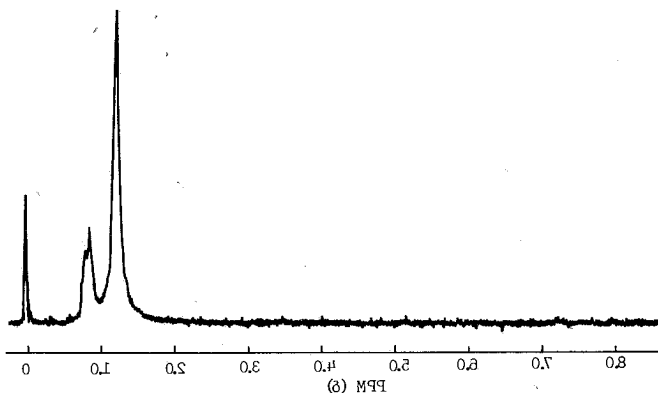
Με βάση τα παραπάνω αναλυτικά δεδομένα εξετάστηκε στη συνέχεια η άκορεστικότητα των δειγμάτων. Στους πίνακες που ακολουθούν δίνονται για κάθε πολυμερές οι ακραίες τιμές αριθμού ιωδίου πέντε προσδιορισμών, ή μέση τιμή του, και ή κατάλληλη περιοχή βαρών που βρέθηκε για το δείγμα ανάλυσης.

Στα έμπορικά πολυβουταδιένια χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες ο τετραχλωράνθρακας και το χλωροφόρμιο (πίν. II).

Στον πίνακα II παρατηρούμε ότι οι αριθμοί ιωδίου σε τετραχλωράνθρακα είναι ελαφρά υψηλότεροι από τους αντίστοιχους σε χλωροφόρμιο, θεωρούμε δε τους πρώτους ακριβέστερους αν λάβουμε υπ' όψη τα αποτελέσματα του σκουαλενίου (πίν. I). Εκτός από το Uberol BR153A, τα υπόλοιπα πολυβουταδιένια έδειξαν και στους δύο διαλύτες περιεκτικότητα σε βουταδιένιο μεγαλύτερη από 98%. Η καταβύθιση ιζήματος, που συμβαίνει κατά την προσθήκη του διαλύματος Wijs ή κατά την διάρκεια της αντιδράσεως, δεν δυσκολεύει την τιτλοδότηση και, όπως δείχνουν τα αποτελέσματα, δεν ασκεί αρνητική επίδραση⁴ στον προσδιοριζόμενο αριθμό ιωδίου.

Η άκορεστικότητα του πολυβουταδιενίου Uberol BR153A (πίν. II) προσδιορίστηκε και με NMR φασματοσκοπία,⁹ από την οποία προέκυψε ότι ή περιεκτικότητά του σε 1,4- και 1,2- δομή ήταν 58,7% και 18,6% αντίστοιχα, δηλαδή συνολική περιεκτικότητα σε βουταδιένιο 77,3%. Η τελευταία τιμή συμπίπτει σχεδόν με τη αντίστοιχη της ιωδομετρικής μεθόδου σε χλωροφόρμιο (77,2%) και συμφωνεί ικανοποιητικά με την αντίστοιχη σε τετραχλωράνθρακα (78,7%).

Ο προσδιορισμός του αριθμού ιωδίου του όλεφινικού τερπολυμερούς Intolan 140A έδωσε, όπως περιμέναμε,^{7,12} χαμηλές τιμές (πίν. II). Με συνήθη NMR ανάλυση (εικ. 1) δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστή ή άκορεσότητά του, εξαιτίας μη επαρκούς ευαισθησίας της μεθόδου για την περίπτωση των τερπολυμερών με χαμηλή περιεκτικότητα διενίου.



ΕΙΚ. 1: Φάσμα NMR του όλεφινικού τερπολυμερούς Intolan 140A

Ο προσδιορισμός του αριθμού ιωδίου των πέντε δειγμάτων συμπολυμερών βουταδιενίου-στυρολίου (πίν. III) έγινε κυρίως σε χλωροφόρμιο, διότι όλα τα δείγματα ήταν διαλυτά σ' αυτό. Σε τρία δείγματα προσδιορίστηκε ο αριθμός ιωδίου και σε τετραχλωράνθρακα. Οι αριθμοί ιωδίου των τελευταίων δειγμάτων στους δύο αυτούς διαλύτες συμφωνούν ικανοποιητικά. Σημειωτέον ότι το πολυστυρόλιο έδωσε και στους δύο διαλύτες πρακτικά άμελητές τιμές αριθμού ιωδίου (~1,5), πράγμα που σημαίνει ότι το μονοχλωριούχο ιώδιο δεν δίνει με πολυστυρόλιο ή συμπολυμερή βουταδιενίου-στυρολίου αντιδράσεως υποκαταστάσεως.⁷

Τα αποτελέσματα του ιωδομετρικού προσδιορισμού της άκορεστότητας των BS συμπολυμερών συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα της NMR μεθόδου,^{9,10} πρόκλυψε δε ότι η ιωδομετρική μέθοδος είναι πιο ευαίσθητη και καταλληλότερη για BS συμπολυμερή μικρής περιεκτικότητας σε βουταδιένιο, όπως το Osstyrol SD (πίν. IV και εικ. 2). Τα BS συμπολυμερή Tufprene και Cariflex TR1102 (εικ. 2), με περιεκτικότητα σε βουταδιένιο > 50%, έδωσαν και με τις δύο μεθόδους αποτελέσματα που συμφωνούν (πίν. IV).

Η ποσότητα του στυρολίου των BS συμπολυμερών, που μπορεί να υπολογιστή έμμεσα από το βουταδιένιο με τη βοήθεια της ιωδομετρικής μεθόδου, αν θεωρηθῆ άμελητέα ή ποσότητα του μονομερούς που δεν πολυμερίστηκε καθώς και τυχόν «πρόσθετα», συγκρίθηκε με εκείνη που προσδιορίστηκε με φασματοφωτομετρική μέθοδο⁸ (πίν. IV). Σε όλα τα δείγματα η φασματοφωτομετρική τιμή του στυρολίου ήταν χαμηλότερη (0,7-4%) από την αντίστοιχη τιμή της ιωδομετρικής μεθόδου. Για τόν έμμεσο προσδιορισμό του στυρολίου ενός BS συμπολυμερούς μη διαγῶς διαλυτού σε χλωροφόρμιο, η ιωδομετρική μέθοδος θά μπορούσε έπομένως να χρησιμοποιηθῆ, αντί της άμεσης φασματοφωτομετρικής μεθόδου,⁸ με ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Ο ιωδομετρικός προσδιορισμός της άκορεστότητας των ABS συμπολυμερών (πίν. V) έγινε σε μίγμα χλωροφορμίου-δέξικου όξέος. Σε χλωροφόρμιο ή τετραχλωράνθρακα τα δείγματα ήταν άδιάλυτα. Για την διαπίστωση αν κατά την προσθήκη μονοχλωριούχου ιωδίου στα ABS συμπολυμερή συμβαίνει αντίδραση υποκαταστάσεως, χρησιμοποιήθηκε σαν πρότυπη ουσία το Algil (AS συμπολυμερές). Ο αριθμός ιωδίου αυτού βρέθηκε πολύ μικρός (2,3), πράγμα που σημαίνει ότι το μονοχλωριούχο ιώδιο με AS ή ABS συμπολυμερή πρακτικά δεν δίνει αντιδράσεις υποκαταστάσεως. Παρ' όλα αυτά στους υπολογισμούς της άκορεστότητας (% βουταδιένιο) των ABS συμπολυμερών ελήφθη υπ' όψη ο αριθμός ιωδίου του Algil.

Η άκορεστότητα και η σύνθεση του πολυμερούς Novodur PM (πίν. V) προσδιορίστηκε και με NMR φασματοσκοπία, από την όποία προέκλυψε ότι η περιεκτικότητά του σε βουταδιένιο (14,8%) συμφωνεί ικανοποιητικά με εκείνη της ιωδομετρικής μεθόδου (15,6%).

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι η ιωδομετρική μέθοδος προσδιορισμού της άκορεστότητας ενός πολυμερούς δίνει αξιόπιστα και επαναλήψιμα αποτελέσματα. Για την έφαρμογή της διατίθενται σήμερα στο έμπόριο άκριβῆ διαλύματα Wijs και δεν χρειάζονται σπάνιοι διαλύτες.⁴ Η ιωδομετρική μέθοδος είναι άπλή, γρήγορη και μπορεί να χρησιμοποιηθῆ άνετα σε αναλύσεις ρουτίνας, τόσο για τόν έλεγχο ενός τελικού προϊόντος όσο και κατά την διάρκεια των διάφορων διεργασιών της βιομηχανικής του παρασκευῆς, σε συνδυασμό βέβαια με άλλες μεθόδους όταν είναι απαραίτητο.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ: Ποσοτικός προσδιορισμός τής άκορεστότητας έμπορικων πολυβουταδιενίων και άλεφρινικού τερπολυμερούς με την Ισοδομετρική μέθοδο.

Έμπορικό όνομα	Πολυμερές	Τύπος	Διαλύτης	Περιοχή βαρών (g)	Άριθμοί ιωδίου* άφρατες τιμές πέντε προσδιορισμών	Μέση τιμή	% Βουταδένιο**
Budene	Πολυβουτα-διένιο	Τετρααλογράνθρακας	0,060-0,082	462,3-467,8	465,9	99,2	
		Χλωροφόρμιο	0,060-0,081	463,6-465,7	464,5	98,9	
Intene 45NF	»	Τετρααλογράνθρακας	0,061-0,082	459,8-465,2	462,1	98,4	
		Χλωροφόρμιο	0,062-0,083	459,6-463,1	461,0	98,2	
Uberol BR100	»	Τετρααλογράνθρακας	0,060-0,080	459,5-466,8	462,9	98,6	
		Χλωροφόρμιο	0,060-0,080	458,2-465-7	461,9	98,4	
Uberol BR150	»	Τετρααλογράνθρακας	0,06-0,080	461,7-466,6	463,8	98,8	
		Χλωροφόρμιο	0,060-0,080	459,8-464,4	461,9	98,4	
Uberol BR153A	»	Τετρααλογράνθρακας	0,060-0,08	367,6-371,1	369,5	78,7	
		Χλωροφόρμιο	0,060-0,080	360,8-364,6	362,6	77,2	
Intolan 140a	άλεφρινικό τερπολυμερές	Τετρααλογράνθρακας	0,225-0,2856	13,2- 13,4	13,1	2,8***	

* Θεωρητικός αριθμός ιωδίου πολυβουταδιενίου: 469,6

** % Βουταδένιο = μέση τιμή άριθ. ιωδίου X 0,213

*** Σε μονάδες βουταδιενίου

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙΙ: Ποσοτικός προσδιορισμός της άκορεστότητας εμπορικών συμπολυμερών βουταδιενίου-στυρολίου με την ιωδομετρική μέθοδο

Εμπορικό όνομα δείγματος	Διαλύτης	Περιοχή βαρών (g)	Αριθμοί ιωδίου άκραίες τιμές πέντε προσδιορισμών	μέση τιμή	% Βουταδιένιο*	% Στυρόλιο**
Emu-Pulver 120FD	Χλωροφόρμιο	0,2214-0,2387	4,2- 4,4	4,3	0,9	99,1
Osstyrol SD	Τετραχλωράνθρακας	0,2040-0,2855	18,3- 18,5	18,5	3,9	96,1
	Χλωροφόρμιο	0,2236-0,2968	17,9- 18,4	18,1	3,8	96,2
Fosta Tuf-Flex	Χλωροφόρμιο	0,2105-0,2843	32,3- 33,3	32,8	7,0	93,0
Tufprene	Τετραχλωράνθρακας	0,0925-0,1230	255,0-259,0	256,0	54,5	45,5
	Χλωροφόρμιο	0,090 -0,112	254,2-256,7	255,4	54,4	45,6
Cariflex TR1102	Τετραχλωράνθρακας	0,060 -0,080	327,3-330,1	328,8	70,0	30,0
	Χλωροφόρμιο	0,060 -0,080	329,4-332,8	331,9	70,7	29,3
Πολυστυρόλιο	Τετραχλωράνθρακας	0,20 -0,30	1,5- 1,6	1,6		
	Χλωροφόρμιο	0,20 -0,30	1,4- 1,5	1,5		

* % Βουταδιένιο = μέση τιμή αριθ. ιωδίου X 0,213

** *Υπολογιζόμενο έμμεσα από το βουταδιένιο

ΠΙΝΑΚΑΣ IV: Συγκριτικά αποτελέσματα ποσοτικού προσδιορισμού της άκορεστότητας εμπορικών συμπολυμερών βουταδιένιου-στυρολίου με την ιωδομετρική, φασματοφωτομετρική και NMR μέθοδο

Εμπορικό όνομα δείγματος	Διαλύτης	Ιωδομετρική μέθοδος ⁸		Φασματοφωτομετρική μέθοδος ⁸			NMR μέθοδος ^{9,10}	
		% Βουταδιένιο	% Στυρόλιο*	Διαλύτης	% Στυρόλιο	Διαλύτης	% Βουταδιένιο	% Στυρόλιο
Emu-Pulver 120FD	Χλωροφόρμιο	0,9	99,1	Χλωροφόρμιο	97,0	Δευτεριο- χλωροφόρμιο	μ.α.**	100,0
Osstyrol SD	Τετραχλωράνθρακας	3,9	96,1	Χλωροφόρμιο	92,2	Δευτεριο- χλωροφόρμιο	μ.α.	100,0
	Χλωροφόρμιο	3,8	96,2					
Fosta Tuf-Flex***	Χλωροφόρμιο	7,0	93,0	—	—	—	—	—
	Τετραχλωράνθρακας	54,5	45,5	Χλωροφόρμιο	44,4	Τετραχλω- ράνθρακας	54,5	45,5
Tufprene	Χλωροφόρμιο	54,4	45,6					
Cariflex TR1102	Τετραχλωράνθρακας	70,0	30,0	Χλωροφόρμιο	28,6	Δευτεριο- χλωροφόρμιο	70,5	29,5
	Χλωροφόρμιο	70,7	29,3					

* Υπολογιζόμενο έμμεσα από το βουταδιένιο

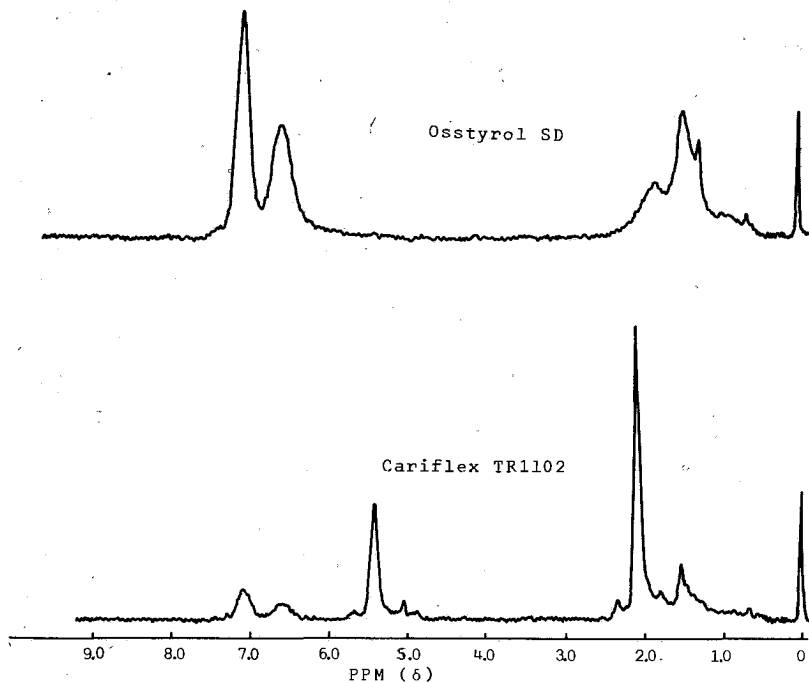
** μ.α. = μη άνιχνεύσιμο

*** Δέν έδωσε διαυγές διάλυμα

ΠΙΝΑΚΑΣ V: Ποσοτικές προσδιοριστικές της αποεστέρτας εμποδισμένων συμπολυμερών ακρυλονιτριλίου-βουταδιένιου-στυρόλιου με την λωδομετρική μέθοδο

Εμπορικό όνομα	Διαλύτης	Περιοχή βάρων (g)	Άρθροι λωδών άκατες της πέντε ποσοδιαιτιών της	% Βουταδιένιο**
Edison CRX13	Χλωροφόρμιο-δίκαιό όξυ (1:1)	0,2633-0,2744	33,0-35,6	34,4
Absafil	»	0,2407-0,2783	37,2-39,3	38,2
Resturan SP/11304	»	0,2167-0,2595	62,6-63,8	63,3
Novodur PM***	»	0,2094-0,2896	74,6-76,1	75,4
Agfil (AS συμπολυμερές)	»	0,2101-0,2784	2,3- 2,4	2,3

* Για τον όγκο του βουταδιένιου άφαιρέθηκε η τιμή 2,3 άρα τη μέση τιμή άρθρων λωδών
** % Βουταδιένιο = μέση τιμή άρθ. λωδών X 0,213
*** Με την NMR μέθοδο βρέθηκε: ακρυλονιτριλίο 4,1%, βουταδιένιο 14,8%, στυρόλιο 81,1%



ΕΙΚ. 2: Φάσματα NMR των BS συμπολυμερών Osstyrol SD και Cariflex TR1102.

Πειραματικό μέρος

Τα φάσματα υπεριώδους πάρθηκαν με φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-όρατου Unicam SP 800B.

Τα φάσματα NMR σε συχνότητες 60 και 90 Mc/s πάρθηκαν αντίστοιχα με NMR φασματόμετρα Varian T60 και Perkin Elmer R32, με έσωτερικό πρότυπο τετραμεθυλο-σιλάνιο (TMS).

Δείγματα πολυμερών

1. Budene, Νο καταλόγου¹⁴ 3211, πολυβουταδιένιο.
2. Intene 45NF, Νο καταλόγου 3211, πολυβουταδιένιο.
3. Uberol BR100, Νο καταλόγου 3211, πολυβουταδιένιο.
4. Uberol BR150, Νο καταλόγου 3211, πολυβουταδιένιο.
5. Uberol BR153A, Νο καταλόγου 3211, πολυβουταδιένιο.
6. Intolan 140A, Νο καταλόγου 3411, όλεφινικό τερπολυμερές.
7. Emu-Pulver 120FD, Νο καταλόγου 1223, BS συμπολυμερές.
8. Fosta Tuf-Flex, Νο καταλόγου 1223, BS συμπολυμερές.
9. Osstyrol SD, Νο καταλόγου 1223, BS συμπολυμερές.
10. Cariflex TR1102, Νο καταλόγου 1253, BS συμπολυμερές.

11. Tufprene, Νο καταλόγου 1253, BS συμπολυμερές.
12. Algil, Νο καταλόγου 1222, AS συμπολυμερές.
13. Absafil, Νο καταλόγου 1221, ABS συμπολυμερές.
14. Editon CRX13, Νο καταλόγου 1221, ABS συμπολυμερές.
15. Novodur PM, Νο καταλόγου 1221, ABS συμπολυμερές.
16. Restiran SP/11304, Νο καταλόγου 1221, ABS συμπολυμερές.

Άντιδραστήρια

Διάλυμα Wijs, διάλυμα 0,2N μονοχλωριούχου ιωδίου σε τετραχλωράνθρακα και όξινο όξύ, Merck. Θειοθειικό νάτριο, Merck. Ίωδιοϋχο κάλι «pro Analyse», Merck. Άμυλο διαλυτό, Merck. Τετραχλωράνθρακας «pro Analyse», Merck. Χλωροφόρμιο «pro Analyse», Merck. Όξινο όξύ, Merck.

Προσδιορισμός του άριθμού ιωδίου

Τò προς άνάλυση δείγμα κόβεται σε μικρά κομμάτια και ζυγίζεται σε φιάλη Erlenmeyer τών 250 ή 300 ml με έσυρμένο πώμα. Για την ποσότητα του δείγματος άναλύσεως παίρνεται ύπ' όψη ή άκόλουθη άντιστοιχία:

Άναμενόμενος άριθμός ιωδίου	Ποσότητα δείγματος (g)
0 - 100	0,20 - 0,30
100 - 150	0,15 - 0,20
150 - 300	0,08 - 0,15
>300	0,06 - 0,08

Προστίθεται ή άναγκαία ποσότητα διαλύτη (20-40 ml), προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας και τò δείγμα άναδεύεται μαγνητικώς έν θερμώ μέχρι διαλύσεως.

Άκολουθεί προσθήκη 25 ml διαλύματος Wijs, ή φιάλη πωματίζεται και τοποθετείται σε σκοτεινό μέρος επί 1 ώρα. Κατά την προσθήκη του διαλύματος Wijs σχηματίζεται ίζημα, τò όποιο όμως δέν δυσκολεύει την τιτλοδότηση.

Η διεργασία για τόν προσδιορισμό του άριθμού ιωδίου συνεχίζεται μετά κατά τὰ γνωστά.¹³

Υπολογισμός της άκορεστότητας πολυμερούς

Η άκορεστότητα σε μονάδες βουταδιενίου ένός πολυβουταδιενίου ή ένός συμπολυμερούς που περιέχει βουταδιένιο ύπολογίζεται άπό την παρακάτω έξίσωση:

$$\% \text{ Βουταδιένιο} = \text{άριθμός ιωδίου} \times \frac{M_1}{M_2}$$

όπου M_1 = μοριακό βάρος βουταδιενίου
 M_2 = μοριακό βάρος ιωδίου

Σε περίπτωση που τò συμπολυμερές περιέχει άλλο διένιο, τότε στην παραπάνω έξίσωση τίθεται στη θέση του M_1 τò άντίστοιχο μοριακό βάρος του διενίου.

Εύχαριστίες

Εύχαριστούμε τις έταιρείες¹⁴ για την παραχώρηση τών δειγμάτων. Επίσης εύχαριστούμε τούς Dr. R. Moser και κ. Ν. Οικονόμου για τη λήψη τών φασμάτων NMR.

Abstract**Contribution to the determination of the Unsaturation of Polymere by the Iodometric Method**

The unsaturation of various commercial Polybutadienes, copolymers of Butadiene-Styrene (BS) and Acrylnitrile-Butadiene-Styrene (ABS) as well as a terpolymer (EPDM) has been determined iodometrically. Carbon tetrachloride, chloroform and mixture of chloroform and acetic acid were used as solvents and the Wijs reagent as the addition reagent.

The results of the iodometric method were checked in some cases with the UV spectrophotometry and NMR spectroscopy, with satisfactory results.

The iodometric method gives reliable and reproducible results, it is simple and quick and it doesn't need expensive equipments. It could be recommended for routine analysis of unsaturated polymers and for analytical control during their industrial production, provided that no interfering substances are present.

Key words: Wijs reagent, iodine value, polybutadiene, butadiene-styrene copolymer, acrylnitrile-butadiene-styrene copolymer, terpolymer, NMR spectroscopy, UV spectrophotometry.

Abbreviations: AS = Acrylnitrile-styrene copolymer, ABS = Acrylnitrile-butadiene-styrene copolymer, BN = Butadiene-nitrile copolymer, BS = Butadiene-styrene copolymer, EPDM = Terpolymer of ethylene, propylene, and a diene with the residual unsaturated portion of the diene in the side chain, NMR = Nuclear Magnetic Resonance, PS = Polystyrene, UV = Ultraviolet.

Βιβλιογραφία

1. Kemp, A.R.: *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 531 (1927).
2. Kemp, A.R. and Mueller, G.S.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 52 (1934); *Rubber Chem. Technol.*, **7**, 576 (1934).
3. Cheney and Kelley: *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1323 (1942).
4. Kemp, A.R. and Peters, H.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 453 (1943); *Rubber Chem. Technol.*, **17**, 61 (1944).
5. Crompton, T.: *J. Polymer Sci., Pt. A*, **1**, 347 (1963).
6. Hofmann, W.: *Rubber Chem. Technol.*, Pt. 2, **37**, 1 (1964).
7. Hank, R.: *Kautschuk. Gummi. Kunststoff* **18**, 295 (1965); *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 936 (1967).
8. Meehan, E.J.: *J. Polymer Sci.*, **1**, 175 (1946).
9. Chen, Hung Yu: *Anal. Chem.*, **34**, 1134 (1962).
10. Mochel, V.D.: *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 1200 (1967).
11. Moser, R.: προσωπική επικοινωνία (1977).
12. Altenau, A.G., Headley, L.M., Jones, C.O. and Ransaw, H.C.: *Anal. Chem.*, **42**, 1280 (1970).
13. DGF Methoden, C-VII (53).
14. Saechtling-Zebrowski: "*Kunststoff-Taschenbuch*", 19. Ausgabe, Carl Hansen Veflag, München (1974).

INFRARED STUDIES OF IONOMER CLUSTERING

GEORGE B. ROUSE*, ANDREAS T. TSATSAS** and WILLIAM M. RISEN, Jr.*

Contribution from the Metcalf Research Laboratory, Department of Chemistry, Brown University and the Inorganic Chemistry Laboratory, University of Athens.

(Received February 10, 1978)

Summary

Cation-motion vibrational bands have been observed in the far infrared spectra of ionomers based on styrene-methacrylic acid copolymers, PSMA. The bands reflect the cation-site forces and state of aggregation. At low cation-site concentration the cation-motion band frequency varies with mass and charge of the cation. As the cation-site concentration increases, but the cation remains the same, a lower frequency band due to ion motion in higher order ion aggregates is observed. Since the anionic site vibrations do not change as the aggregate band appears, the low frequency reflects increased intercationic repulsions and an increase of vibrational reduced mass.

Key words: Infrared and Far Infrared Spectroscopy, Polymers, Ionomers, Ionic Interactions.

Introduction

Ionomers are ion-containing polymers, generally copolymers, in which typically the ionizable H^+ ions of acidic side groups are replaced by metal cations. They have been studied widely¹⁻⁴⁵ and found to exhibit macroscopic properties which have led to important materials applications. Most studies have been performed on polymers prepared by copolymerizing an olefin, such as ethylene (E), butadiene (B), or styrene (S), with a carboxylic acid, such as acrylic acid (AA) or methacrylic acid (MA). This study concerns ionomers based on polystyrenemethacrylic acid (PSMA).

The copolymers on which ionomers are based tend to exhibit hydrogen-bonded association between physically adjacent carboxylic acid groups, and replacement of the H^+ ions leads to formation of at least $M^+-CO_2^-$ ion pairs. The possibility exists of forming higher order ionic domains as the concentration of ionic groups increases. The formation of such domains in ionomers can lead to microphase separation with a dispersed ionic phase too small to scatter visible light but large enough to significantly affect the mechanical and rheological properties of the materials. Such formation has been widely postulated to explain the composition dependence of these properties.

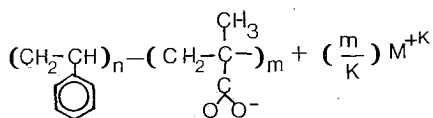
*Department of Chemistry, Brown University, Providence, Rhode Island 02912

**Inorganic Chemistry Laboratory, University of Athens, Navarinou 13A, Athens, Greece

Although there is general agreement that ionic polymers of this type feature a state of aggregation of ions and ionic sites dispersed in amorphous hydrocarbon-like media, several models have been proposed to describe the morphology of the ionomers and no direct observations of the postulated ionic domain have been reported. Based on our previous studies⁴³⁻⁴⁴ of alkali metal ionomers of polyethylene methacrylic acid (PEMA), in which their far-infrared spectra were used to observe cation-motion vibrations, we have probed the cation-site interactions in several ionomers as a function of cation and ion-site concentration.

Experimental

Polystyrene methacrylic acid (PSMA) ionomers, of the form below, where



M^{+K} is Li^+ , Na^+ , Cs^+ or Ba^{+2} , were prepared by titrating (under nitrogen) 3-5% solutions of the acid (unionized) form of the PSMA copolymers¹² by standard solutions of the appropriate metal hydroxide in methanol to a phenolphthalein endpoint. For copolymers having an acid content greater than 1%, a 10% by volume solution of methanol in benzene was used as a solvent. The neutralized solutions were then freeze dried, vacuum dried at temperatures ca. 20°C above T_g and molded into films under pressure. The materials and their spectra are labelled by a number giving the concentration of the methacrylic acid comonomer in mole % followed by letters (H, Na, Li, Cs, Ba) in parentheses indicating acidic or metal neutralized copolymer, followed by a letter l or h indicating low (50,000-70,000) or high (ca 400,000) molecular weight respectively. For example, 4,6 (Na)h is the sodium-form ionomer of the PSMA copolymer in which 4.6 mole percent of the comonomer molecules are methacrylic acid and the molecular weight is about 400,000. Table I gives the acid concentrations of the samples studied in mole %, n/m ratio and in terms of carbon atoms between acid groups for the PSMA ionomers. The degree of replacement of carboxylic hydrogens by M^{+K} was 99-100% in the samples studied. This (Table I) can be ascertained from the mid infrared spectra of the ionomers.

TABLE I.

PSMA	Mole % acid	n/m	number of carbon atoms between acid groups
0.6	0.6	166	333
3.7	3.7	26	53
3.8	3.8	25	51
4.6	4.6	21	43
6.2	6.2	15	31
8.2	8.2	11	23

The films were compressed between two sheets of PTFE at 120°C in a stainless steel mold to obtain films of a suitable thickness for far infrared studies and annealed by cooling them in the mold at the rate of 1°/min before the infrared measurements were made. This heating and annealing was also done to relieve strain introduced during preparation and to remove residual surface water. Since the method of ionomer formation is a non-aqueous solution neutralization, little bulk water is expected to be present.

The far infrared spectra in the region 50-450 cm^{-1} of 0.05-0.20 mm thick films of PSMA ionomers were recorded with a Digilab FTS-14 Fourier transform far infrared spectrometer at ambient temperature. Each spectrum was recorded several times with a reproducibility of 1% in absorbance. Mid infrared spectra in the region 600-3700 cm^{-1} were recorded with a Digilab FTS-15B Fourier transform spectrometer and each trace represents the average of 64 scans completed in less than two minutes. All spectra were obtained with ca. 2 cm^{-1} resolution.

Dehydration experiments were performed on the films prepared in the above manner and allowed to take up water from the atmosphere over a long period of time. The films were mounted on a brass support inside a specially designed variable temperature cell fitted with KBr windows. This cell permitted us to vary the temperature from 20° to 240°C continuously and to control and measure T within 1°C. The entire cell could be evacuated prior to or during the heating process. Spectra of a given film were taken at ambient temperatures, 70° and 130°-140°C and at various times during the dehydration process. The cell was always free of air and liberated water vapor due to continuous pumping through the evacuation port.

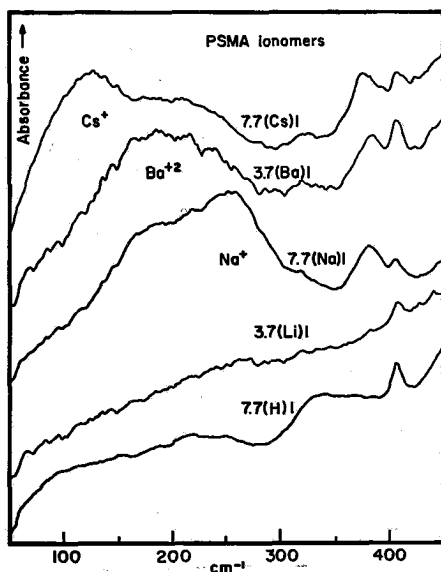


FIG. 1: Far infrared spectra (50-450 cm^{-1}) of low molecular weight PSMA ionomers and the unionized form of the low molecular weight copolymer.

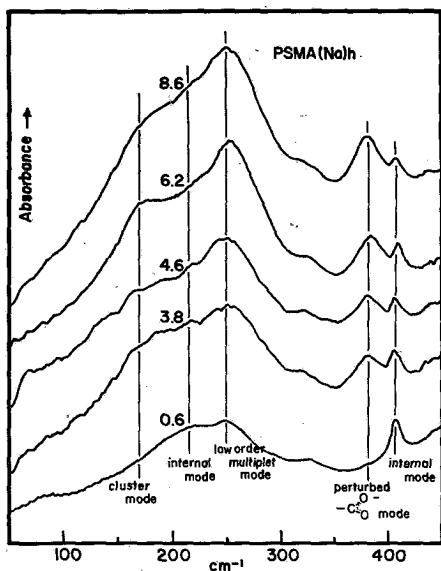


FIG. 2: Far infrared spectra spectra of high molecular weight PSMA - Na^+ ionomers with varying concentrations of carboxylic groups.

Spectral Results

a. Far Infrared Spectra

The far infrared spectra (50-450 cm^{-1}) of the low molecular weight PSMA ionomers containing Cs^+ , Ba^{+2} , Na^+ , and Li^+ and the un-ionized form of the low molecular weight copolymer are shown in Figure 1. A dominant feature appears in the Cs^+ , Ba^{+2} and Na^+ ionomer spectra which is not present in the spectra of either the Li^+ ionomer or the un-ionized form in the region below 300 cm^{-1} . This feature is a broad, well defined band which shifts from $250 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ for the Na^+ ionomer to $185 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ for Ba^{+2} , to $115 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ for Cs^+ . The frequency variation of these bands which are due to cation-site vibrations, is accounted for mainly by the changes in mass and charge of the cations. On this basis, the cation motion band in the Li^+ ionomer should appear in the 500 cm^{-1} region, but the absorption due to other modes of the copolymer is too intense in that region of the spectrum for the Li^+ ion motion band to be observed. Since these bands shift strongly with cation mass charge, they are assigned to cation motion in the anionic field of the copolymer.

In Figure 2 are shown the spectra of a series of Na^+ -form PSMA ionomers in which the anionic-group (ionic) concentration is varied. As this concentration increases a band appears ca. 170 cm^{-1} on the low frequency side of the main Na^+ -motion band. In the band structure observed between 150 and 300 cm^{-1} there are three bands. The one at about 250 cm^{-1} is the primary cation motion band and since it is present at low ionic concentration it is assigned to the vibration of an aggregate involving few ions (low order multiplet). The middle of the three bands at ca 220 cm^{-1} is a weak internal mode of the polymer. The 170 cm^{-1} band is assigned to the vibrations of aggregates involving many cations and anionic sites close together.

This is entirely consistent with the formation of higher aggregates or clusters, because the oscillations of cations in such ion domains should have both a larger effective mass and lower effective force field (since the cation-anion site attraction becomes increasingly screened). Thus, the vibrational frequency becomes lower than that of smaller cation-site oscillators, which is consistent with a previous observation⁴⁵ that in solution the ion motion frequencies for simple ion pairs is higher than that for higher aggregates.

Another important band appears at 405 cm^{-1} in all the PSMA ionomer spectra. This band has approximately the same intensity in all the samples studied, after suitable corrections are made to account for varying sample thicknesses. This observation suggests that the band is due to a vibration along the polymer backbone which is independent of the ion content of the polymer. There are two reasonable assignments for this band. It may be assigned to an out-of-plane bend of the benzene ring, which is analogous to the one occurring at 405 cm^{-1} in polystyrene. It could also be assigned to a C-C-C bend along the polymer backbone. In straight chain alkanes the C-C-C band is observed in the frequency range $350\text{--}450\text{ cm}^{-1}$.⁴⁶

The constancy of the 405 cm^{-1} band is significant in light of the appearance of another band observed in the 400 cm^{-1} region, appearing at 387 cm^{-1} in the Li^+ ionomer, 386 cm^{-1} in Na^+ , 387 cm^{-1} in Ba^{+2} , and 381 cm^{-1} in Cs^+ . The fact that the band, which is absent in the acid form, shifts slightly to lower frequency as the cation mass increases and, more importantly, increases in intensity as the ion concentration increases (see Figure 2) suggests that the vibration giving rise to this band is associated with the anion site and is weakly dependent upon the nature of the cation. Two vibrational modes, clearly coupled, which meet this criteria are C-C-O and the O-C-O bending motions, both modes of the carboxylate group.

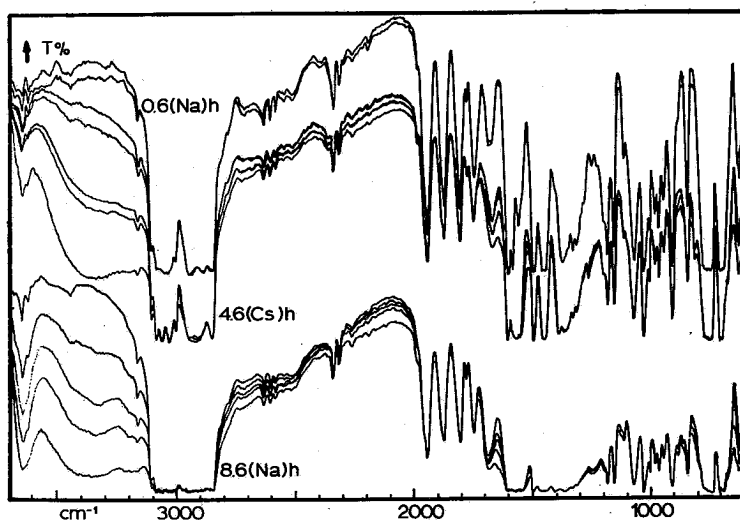


FIG. 3: Mid infrared spectra of some high molecular weight ionomers in hydrated, partially hydrated and dehydrated form.

b. Mid Infrared Spectra

Several interesting features are seen in the mid infrared (Figure 3) spectra. The 1700 cm^{-1} band which is characteristic of unionized $-\text{COOH}$ groups is absent from all ionomer spectra. Instead a band in the $1560\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ region is observed even in the case of low (0.6 mole %) ionic concentration. This band has been attributed^{11, 15} to the asymmetric stretch of the $-\text{COO}^-$ group while a weak band at 1410 cm^{-1} corresponds to the symmetric stretch and is not easily observed. The 1700 cm^{-1} band is distinctly present in the unionized copolymer spectra and the 1560 cm^{-1} band is absent. This indicates that the ionomers were completely (99-100%) neutralized.

Dehydration of the ionomer films causes the suppression of the water bands in the $3100\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ region (symmetric and asymmetric O-H stretch, the 1650 cm^{-1} region (water bending vibration), and the ca. 650 cm^{-1} region (torsional vibrations). Otherwise the spectra of the ionomer films do not change significantly even when heated to $130^{\circ}\text{--}140^{\circ}\text{C}$.

Moreover, we have found that films with a high mole percent of ionic groups tend to take up much more water than films with a low percentage of ionic groups. This is consistent with Eisenberg's observations that below 6 mole per cent the uptake of water is ca 1 molecule per carboxylic group, whereas, at higher ionic concentrations, it is between 3-6 molecules per carboxylic group.

Discussion

It is clear from the interpretation of the far infrared data that as the concentration of ionic sites increases the cation finds itself in more than one kind of environment. If at very low ionic site concentrations the sodium ion and the carboxylate ion form low order multiplets involving 1-4 cations plus anionic sites, the vibration of the cations in the force field of the anions and the hydrocarbon backbone give rise to the band at ca 250 cm^{-1} . With increasing ionic concentration, and much the same way as occurs in solution, higher aggregates are formed.

Whether the higher order aggregate band at 170 cm^{-1} should be assigned to vibrating clusters⁴⁸ or «ion drops», as defined by Holliday⁴⁷ or other specific higher order aggregates cannot be asserted from our results. This is true despite the fact that it might be attractive to assign the 170 cm^{-1} band to vibrating ion drops because it is observed even for low (3.8 and 4.6 mole %) ion concentrations. Rheological, small angle X-ray scattering and time-temperature superposition evidence for clustering is apparent at ionic concentrations greater than 6 mole per cent for PSMA ionomers. However, our spectroscopic method may be more sensitive in detecting the existence of clusters than the above techniques and it detects them as they form and increase in concentration even before they become important rheologically.

Within the vibrating higher order aggregate repulsions between mobile cations tend to alter the force field felt by the cation and cause low frequency ion motion vibrations. Interactions between cations adjacent to the carboxylate sites and these sites themselves are not greatly affected by this aggregation since the carboxylate band in the 400 cm^{-1} region is not shifted.

The principal driving force for the formation of ion aggregates is the low dielectric constant of the backbone since the interionic attraction per cation changes little as aggregation proceeds. Whenever distances between ions are small enough, this driving force causes higher aggregates to be formed. The spectroscopic

evidence, therefore, is consistent with the proposition⁴⁹ that at low ionic concentrations small ion aggregates are formed, but at higher concentrations clustering of such aggregates to form ionic domains predominates.

Acknowledgements

This work was supported in part by the Office of Naval Research

Περίληψη

Υπερυθρη Μελέτη Συσσωματώσεως σε Ίονομερή

Παρατηρήσαμε ταινίες που όφειλονται στην ταλάντωση του κατιόντος στο άπω υπέρυθρο φάσμα Ίονομερών, παρασκευασμένων από προϊόντα συμπολυμερισμού στυρολίου και μεθακρυλικού οξέος. Οι ταινίες αυτές αντικατοπτρίζουν τις δυνάμεις μεταξύ κατιόντος και γειτονικών ομάδων και μια κατάσταση συσσωματώσεως ιοντικών ομάδων ή σωματιδίων μέσα στη πολυμερική μήτρα. Για χαμηλές συγκεντρώσεις ιοντικών ομάδων στο Ίονομερές, ή συχνότητα της ταινίας που όφειλεται στη δόνηση του κατιόντος μεταβάλλεται με την μάζα και το φορτίο του κατιόντος. Ίονομερή του ίδιου κατιόντος, αλλά με αυξημένη συγκέντρωση ιοντικών ομάδων, εμφανίζουν μια νέα ταινία χαμηλής συχνότητας που όφειλεται στην δόνηση κατιόντων σ' ένα μεγαλύτερο ιοντικό σύμπλεγμα (πλειάδα ή ιοντική σταγόνα). Έπειδή οι ταλαντώσεις της ανιοντικής ομάδας δεν μεταβάλλονται με την εμφάνιση της ταινίας αυτής, συμπεραίνομε ότι η χαμηλή συχνότητα της ταινίας της πλειάδας αντιπροσωπεύει αυξημένες απόψεις μεταξύ κατιόντων και μεγαλύτερη άνηγμένη μάζα του δονουμένου ιοντικού συμπλέγματος.

References and Notes

1. Hoover, M.F. and Butler, G.B.: *J. Polymer Sci., Polymer Symposia*, **45**, 1 (1974).
2. Eisenberg, A., Farb, H., and Cool, L.G.: *J. Polymer. Sci.*, **A2**, 4 855 (1966).
3. Eisenberg, A.: *Adv. Polymer. Sci.*, **5**, 59 (1967).
4. Eisenberg, A. and Teter, L. A.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 2332 (1967).
5. Eisenberg, A. and Sasada, TR.: *J. Polym. Sci., C*, **16**, 3474 (1968).
6. Eisenberg, A. and Saito, S.: *J. Macromol. Sci.*, **A2**, 4, 799 (1968).
7. Eisenberg, A.: *Macromolecules* **3**, 147 (1970).
8. Eisenberg, A.: *Macromolecules* **4**, 125 (1971)
9. Eisenberg, A. and King, M.: *Macromolecules*, **4**, 204 (1971)
10. Eisenberg, A. and Navratil, M.: *J. Polym. Sci., B*, **10**, 537 (1972).
11. Eisenberg, A., King, M., and Navratil, M.: *Macromolecules*, **6**, 734 (1973).
12. Eisenberg, A. and Navratil, M.: *Macromolecules* **6**, 604 (1973), **7**, 84 (1974), and **7**, 90 (1974).
13. Eisenberg, A.: *J. Polym. Sci.*, **45**, 99 (1974).
14. MacKnight, W.J., McKenna, L.W. and Read, B.E.: *J. Appl. Phys.*, **38**, 4208 (1967).
15. MacKnight, W.J., McKenna, L.W., Read, B.E., and Stein, R.S.: *J. Phys. Chem.*, **72**, 1122 (1968).
16. MacKnight, W.J., Kajiyama, T., and McKenna, L. W.: *Polym. Eng. Sci.*, **8** (4), 267 (1968).
17. Read, B.E., Carter, E.A., Connor, T.M. and MacKnight, W.J.: *Brit. Polymer J.*, Jan. 1969.
18. Delf, B.V. and MacKnight, W.J.: *Macromolecules*, **2**, 309 (1969).
19. McKenna, L.W., Kajiyama, T., and MacKnight, W.J.: *Macromolecules* **2**, 58 (1969).
20. Sakamoto, K., MacKnight, W.J. and Porter, R.S.: *J. Polym. Sci.*, **A2**, **8**, 277 (1970).
21. Phillips, P.J. and MacKnight, W.J.: *Polym. Letters*, **8**, 87 (1970).
22. Kajiyama, T., Stein, R.S. and MacKnight, W.J.: *J. Appl. Phys.*, **41**, 4361 (1970).
23. Kajiyama, T., Oda, T., Stein, R.S., and MacKnight, W.J.: *Macromolecules*, **4**, 198 (1971).
24. Kao, J., Stein, R.S., MacKnight, W.J., Taggart, W.P. and Gargill, G.S.: *Macromolecules*, **7**, 95 (1974).

- 25 MacKnight, W.J., Taggart, W.P. and Stein, R.S.: *J. Polym. Sci., Symposia*, **45**, 113 (1974).
- 26 Cooper, S.L.: *J. Polym. Sci.*, **28**, 195 (1958).
- 27 Marx, C.L., Kontsky, J.A., and Cooper, S.L.: *J. Polym. Sci., B*, **9**, 167 (1971).
- 28 Marx, C.L., Caulfield, D.F. and Cooper, S.L.: *Macromolecules* **6**, 344 (1973).
- 29 Otoa, E.P. and Eirich, F. R.: *J. Polym. Sci., A-Z*, **6**, 921 (1968); and, **6**, 933 (1968).
- 30 Otoa, E.P. and Kwei, T.K.: *Macromolecules*, **1**, 244 (1968); and **1**, 401 (1968).
- 31 Otoa, E.P. and Kwei, T.K.: *Polymer Preprints* **9**, 583 (1968).
- IΨ32 Otoa, E.P. and Davis, D.D.: *Macromolecules*, **2**, 437 (1969).
- 33 Otoa, E.P., Hellman, M.Y., and Blyer, L. L.: *J. Appl. Phys.*, **40**, 4221 (1969).
- 34 Otoa, E.P.: *J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem.*, **C5**, 275 (1971).
- 35 Ward, T.C. and Tobolsky, A.V.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2403 (1967).
- 36 Tobolsky, A.V., Lyons, P.F., and Hata, H.: *Macromolecules* **1**, 515 (1968).
- 37 Chapoy, L.L., and Tobolsky, A.V.: *Chem. Ser.*, **2**, 44 (1972).
- 38 Rees, R.W. and Vaughn, D.J.: *Polym. Prepr.*, **6**, 287 (1965).
- 39 David, H.A., Longworth, R. and Vaughn, D.J.: *Polym. Prepr.* **9**, 515 (1968).
- 40 Wilson, F.C., Longworth, R., and Vaughn, D.J.: *Polym. Prepr.* **9**, 505 (1968).
- 41 Longworth, R. and Vaughn, D.J.: *Nature (London)* **218**, 85 (1968).
- 42 Longworth, R. «*Thermoplastic Ionic Polymers*», in Holliday L: *Ionic Polymers*, Halsted Press, Barking, England, 1975.
- 43 Tsatsas, A.T. and Risen, W.J., Jr.: *Chem. Phys. Lett.*, **7**, 354 (1970).
- 44 Tsatsas, A.T., Reed, J.W., and Risen, W.M., Jr.: *J. Chem. Phys.*, **55**, 3260 (1971).
- 45 Tsatsas, A. T. and Risen, W. M., Jr.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 1789 (1970).
- 46 Snyder, R.G. and Schachtschneider, J. H.: *Spectrochim. Acta.*, **19**, 85 (1962).
- 47 Holliday, L. «*Classification and General Properties of Ionic Polymers*», in Holliday L: *Ionic Polymers*, Halsted Press, Barking, England, 1975.
- 48 The term «cluster» implies ion-rich regions alternating with ion-poor regions. MacKnight²⁵ *et al.* has proposed a model consisting of a large central multiplet (ionic region) coated with a non ionic skin and surrounded by other multiplets or ion pairs. Eisenberg's model is that of a collection of interacting multiplets separated by non-ionic material. See: Eisenberg, A. and King, M., in *Polymer Physics*, Vol 2. «*Ion Containing Polymers.*», Stein, R.S. editor, Academic Press, Inc. New York, 1977.
- 49 Eisenberg, A.: *Pure and Appl. Chem.*, **46**, 171 (1976).

MAGNETICALLY ANOMALOUS QUINOXALINE 1,4-DIOXIDE TRANSITION METAL COMPLEXES

DAVID E. CHASAN,^(a) LOUIS L. PYTLEWSKI,^(b) CLIFFORD OWENS^(c) and NICHOLAS M. KARAYANNIS^(d)

a. W.R. Crace & Co., Hatco Chemical Division, Fords, N.J. 08863; b. Department of Chemistry, Drexel University, Philadelphia, Pa. 19104; c. Department of Chemistry, Rutgers University, Camden, N.J. 08102; d. Amoco Chemicals Corporation, Naperville, IL 60540, U.S.A.

(Received March 4, 1978)

Summary

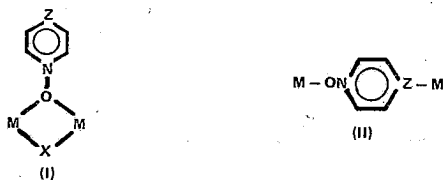
The results of magnetic susceptibility variation with temperature studies for 3d metal chloride and perchlorate complexes with quinoxaline 1,4-dioxide (N,N-qxO₂) are discussed in some detail. N,N-qxO₂ may function either as a terminal or as a bridging ligand of two types, viz.: bridging through one of the N-O oxygens (M-O-M bridges, designated as L_o) or acting as bidentate bridging, with each of the N-O oxygens coordinating to a different metal ion (oL_o). Three of the complexes (with CrCl₃, Cu(ClO₄)₂ (4:1 complex) and FeCl₃) are monomeric; the former two are magnetically normal high-spin compounds, but the FeCl₃ complex shows a low ambient temperature magnetic moment (5.26 μB), and its magnetic behaviour may be interpreted in terms of either high-low (S=5/2-S=1/2) or high-intermediate [S=5/2-S=3/2] spin equilibria. The rest of the complexes studied are bi- or poly-nuclear. Among these, the NiCl₂ and MnCl₂ complexes, which involve chloro- and both oL_o and chlorobridges, respectively, are magnetically normal high-spin compounds. All the other complexes (with CoCl₂, CuCl₂, Cr³⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ perchlorates, as well as a 3:2 complex with Cu(ClO₄)₂ contain M-(L_o)₂-M bridges and their magnetic behaviour is suggestive of spin-spin interactions, occurring by a superexchange mechanism, operating via the orbitals of the bridging oxygen atoms. The two polynuclear Cu²⁺ complexes comprise, in addition to Cu-(L_o)₂-Cu bridges, metal ions involved in bridging of the Cu-oL_o-Cu type, and show dramatically smaller μ_{eff} decreases with temperature, relative to those observed in exclusively Cu-(L_o)₂-Cu-bridged compounds.

Key Words: Quinoxaline 1,4-dioxide; 3d metal complexes; antiferromagnetic exchange; spin-state equilibria; monomeric complexes; polynuclear ligand-bridged complexes.

Introduction

Recent work at these laboratories² established that quinoxaline 1-oxide (N-qxO),^{3,4} phenazine 5-oxide (N-phzO)^{5,6} and phenazine 5,10-dioxide (N,N-phzO₂)^{7,8} may function either as unidentate O-bonding or, in the case of the mono-N-oxides, N-bonding terminal ligands or as bridging groups. Two types of bridging are possible, i.e., bridging through a single N-O oxygen or function of the ligand as bidentate, bridging, as shown in (I) and (II), respectively (Z=N or NO; X=a second diazine N-oxide or a different ligand, e.g., Cl; for simplicity only the

pyrazine fragment of the ligand is shown). Several 3d metal complexes ($M = Cr^{3+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} or Cu^{2+}) with the preceding ligands, involving bridging of type (I), have



been found to exhibit subnormal, for high-spin, configurations, ambient temperature magnetic moments.²⁻⁸ This magnetic behaviour was attributed^{2,4,6-8} to spin-spin coupling between adjacent metal ions, by a mechanism involving magnetic superexchange via the orbitals of the bridging atoms.⁹⁻¹² On the other hand, the Fe(III) chloride and perchlorate complexes with N-qxO, which are not characterized by bridging of type (I), were also found to exhibit subnormal, for high-spin Fe^{3+} , room temperature magnetic moments.²⁻⁴ These ferric complexes were considered as involving spin-free ($S = 5/2$)-spin-paired ($S = 1/2$) equilibria, by analogy to other Fe(III) complexes with aromatic amine N-oxides, for which spin-state equilibria of this type were established by means of magnetic studies at 300-80° K and Mössbauer spectra.^{13,14}

More recently we synthesized and characterized 3d metal chloride and perchlorate complexes with quinoxaline 1,4-dioxide (N,N-qxO₂).^{15,16} As quite a few of these compounds show low ambient temperature magnetic moments, it was felt that studies of the variations of their magnetic susceptibilities with temperature were worthwhile. These studies, which were previously rather briefly dealt with,^{15,16} are discussed in some detail in the present paper, along with a brief presentation of the structural and spectral features of the N,N-qxO₂ 3d metal complexes.^{15,16}

Results and Discussion

Spectral Evidence and Likely Structures

Table I shows the most likely structural types of the complexes under study; these structures were previously proposed on the basis of the overall spectral and magnetic evidence.^{15,16} Bridging of types (I) and (II) is designated as L₀ and _oL₀, respectively, while L stands for terminal N,N-qxO₂ ligands. The presence of N,N-qxO₂ groups coordinated through only one of the N-O oxygens in all of the complexes under discussion is favoured by the available ir evidence. In fact, each of the ν_{N-O} bands of the free ligand (1287, 1230 cm⁻¹)¹⁵⁻¹⁷ appear split in the spectra of the metal complexes, with one component showing slight frequency shifts and one or more components exhibiting substantial negative ν_{N-O} frequency shifts (by 16-60 cm⁻¹).^{15,16} These features suggest that, at least part of the N,N-qxO₂ ligands, involve two dissimilar N-O bonds, owing to coordination through only one of the available ligand sites.^{15,16} The presence of both coordinated and ionic perchlorate in the $M(ClO_4)_n$ complexes was demonstrated by clearcut splittings of the ν_3 and $\nu_4(ClO_4)$ modes and ir-active ν_1 and $\nu_2(ClO_4)$ absorptions.^{16,18,19} Tentative metal-ligand stretching mode assignments (Table II) allowed distinctions between monomeric and bi- or poly-nuclear structures, with bridging N,N-qxO₂ and/or chloro²⁰ ligands.^{15,16} These assignments could not be used for distinction between bridging of

type (I) or (II) for the N,N -qxO₂ ligands, however. Conclusions regarding this aspect of bridging had to be based on the combined far-ir and magnetic evidence (*vide infra*). The frequencies of the ν_{M-O} (aqua, N,N -qxO₂ or perchlorato) and ν_{M-Cl} bands suggest that most of the complexes are hexacoordinated.²¹⁻²³ Exceptions are the CoCl₂ and the three Cu(II) complexes, which appear to be pentacoordinated.²⁴ With respect to the presence of water, only the MnCl₂ and the 4:1 Cu(ClO₄)₂ complexes are water-free. The rest of the metal perchlorate complexes and those with Cr³⁺ and Fe³⁺ chlorides seem to contain both aqua ligands and lattice water, as indicated by two types of ν_{OH} bands,^{15,16} viz.: one relatively sharp maximum at 3500-3300 cm⁻¹, corresponding to the aqua ligand²¹ and a much weaker very broad continuous absorption at 3600-3200 cm⁻¹, suggestive of several maxima and compatible with the presence of lattice water.²⁵ The NiCl₂ complex shows only a relatively sharp band at 3300 cm⁻¹, and contains exclusively coordinated water; whereas the Co²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ chloride complexes show only the weak, very broad absorption at 3600-3200 cm⁻¹, which is suggestive of the exclusive presence of lattice water.¹⁵ Finally, electronic spectral data are in agreement with conclusions drawn from the location of the metal-ligand ir bands, favouring coordination number five for the CoCl₂ and the three Cu(II) complexes²⁶ and coordination number six for the rest of the 3d metal complexes.^{15,16}

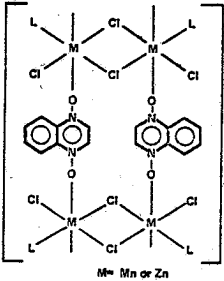
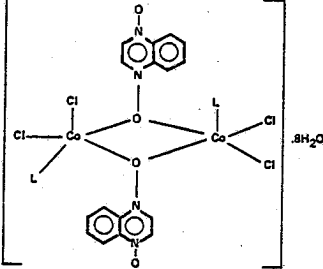
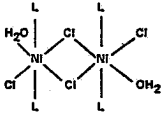
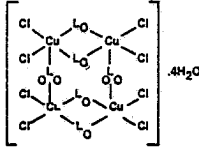
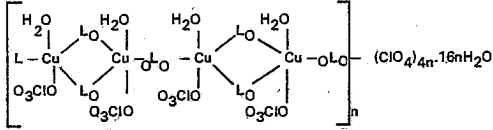
Magnetic Evidence

Only a few of the complexes show normal ambient temperature magnetic moments²⁷ for high-spin 3d metal ions.^{15,16} Among the metal chloride complexes, those with Cr³⁺ (4.04 μ B), Mn²⁺ (5.92 μ B) and Ni²⁺ (3.40 μ B) seem magnetically normal, whilst those with Fe³⁺ (5.26 μ B), Co²⁺ (4.12 μ B) and Cu²⁺ (1.04 μ B) show clearly low μ_{eff} values. In the case of the metal perchlorate complexes, the only compounds with normal room temperature magnetic moments are the 4:1 Cu²⁺ complex (1.82 μ B) and the Fe²⁺ compound (5.47 μ B). The rest of the perchlorate complexes are either clearly magnetically subnormal (Cr³⁺ 2.54 μ B, Fe³⁺ 2.50 μ B) or show magnetic moments significantly lower than the normal values (Mn²⁺ 5.60 μ B, Co²⁺ 4.41 μ B, Ni²⁺ 2.57 μ B, 3:2 Cu²⁺ complex 1.54 μ B). Table III gives the variations of the magnetic susceptibilities of the three magnetically subnormal metal chloride complexes. The Fe³⁺ complex shows a μ_{eff} decrease of 0.33 μ B in the 315-81°K range, while the moments of the Co²⁺ and Cu²⁺ complexes decrease by 0.08 and 0.16 μ B, respectively, at 297-143°K. As far as the Cr³⁺, Mn²⁺ and Ni²⁺ chloride complexes are concerned, their magnetic moments are temperature-independent: Thus, measurements at 143°K afforded the following μ_{eff} values for these compounds (μ B): Cr³⁺ 4.01; Mn²⁺ 5.92; Ni²⁺ 3.39. Table IV shows the results of magnetic susceptibility studies, at various temperatures, for the metal perchlorate complexes. The two M(III) perchlorate complexes (M=Cr, Fe) show μ_{eff} decreases of 0.33-0.38 μ B at 297-143°K, while in the case of the M(II) complexes. (M=Mn, Fe, Co, Ni), there is a trend of increase of the magnitude of $\Delta\mu_{eff}$ in passing from Mn(II) to Ni(II), in the same temperature range. Regarding the two Cu(II) perchlorate compounds, the monomeric 4:1 complex has a practically temperature-independent magnetic moment, whilst that of the 3:2 complex decreases by 0.29 μ B in the 295-82°K range. It is quite noteworthy that the $\Delta\mu_{eff}$ of the latter Cu(II) complex is just about equal to that observed for the Fe(II) perchlorate compound (0.18 vs. 0.19 μ B) at 297-143°K, and significantly lower than the corresponding $\Delta\mu_{eff}$ values (0.23 and 0.27 μ B) determined for the Co(II) and Ni(II) perchlorate analogues.

The anomalous paramagnetism of most of the preceding complexes (Tables III,IV) is caused either by magnetic exchange between adjacent metal ions in bi- or

poly-nuclear N-oxide-bridged structures⁹⁻¹² or by spin-state equilibria, arising by the presence of two almost-equienergetic ground states.^{13,14,27} In most of the cases under investigation, the anomalous magnetic behaviour is due to the former cause.^{15,16} Among the two possible types of N,N-qxO₂ bridging (i.e., (I) and (II)), (I), which involves bridging through a single N-O oxygen of the ligand, seems to predominate. In fact, Cu(II), Cr(III) and Fe(III) bi- or poly-nuclear compounds,

TABLE I. *Structural Formulae Proposed for N,N-qxO₂ Complexes with Metal Chlorides and Perchlorates.*^(15,16)

Metal Chloride Complexes	
$[\text{CrCl}_3\text{L}(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $[\text{FeCl}_3\text{L}_2(\text{OH}_2)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	
	
Metal Perchlorate Complexes	
$(\text{H}_2\text{O}) (\text{O}_3\text{ClO})_2\text{L}(\text{LO})_2\text{Cr}(\text{LO})_2\text{CrL}(\text{OClO}_3)_2(\text{OH}_2)] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $(\text{H}_2\text{O}) (\text{O}_3\text{ClO})\text{L}_2\text{Fe}(\text{LO})_2\text{FeL}_2(\text{OClO}_3) (\text{OH}_2)] (\text{ClO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $(\text{H}_2\text{O}) (\text{O}_3\text{ClO})\text{L}_2\text{M}(\text{LO})_2\text{ML}_2(\text{OClO}_3) (\text{OH}_2)] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) $[\text{CuL}_4(\text{OClO}_3)] (\text{ClO}_4)$	
	

involving bridging through a single oxygen atom or through two oxygen atoms from two different ligand molecules, are almost invariably magnetically subnormal.^{9-11,27-29} The same type of bridging may also bring about antiferromagnetic interactions in Mn(II), Fe(II), Co(II) or Ni(II) compounds,^{7,8,12,30,31} however, these interactions are weaker than those observed with Cu(II), Cr(III) or Fe(III), and in many occasions oxygen-bridged M(II) complexes (M = Mn through Ni) are characterized by normal ambient temperature magnetic moments, showing indications of spin-spin coupling only at lower temperatures.^{7-12,27-33} The general trend for oxygen-bridged compounds of the metal ions under study is an increase of spin-spin interactions along the series $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+} < \text{Cu}^{2+}$.^(11,29,30) The

TABLE II *Metal-Ligand Stretching Mode Tentative Assignments for N,N-qxO₂ Complexes with Metal Chlorides and Perchlorates. (*)*

M ^{nr†}	Metal Chloride Complexes		
	$\nu_{\text{M-O}}^{\text{(aqua)}}$	$\nu_{\text{M-O}}^{\text{(N,N-qxO}_2\text{)}}$	$\nu_{\text{M-Cl}}$
Cr ³⁺	493	448(t)	343,337,311(t)
Mn ²⁺	—	320(t),270(b)	259,223(t),204(b)
Fe ³⁺	500	430(t)	356,320,311(t)
Co ²⁺	—	375(t),307(b)	281,258,249(t)
Ni ²⁺	435	328(t)	254,228(t),208,191(b)
Cu ²⁺	—	445(t),376(b)	326,307,274(t)
Zn ²⁺	—	331,320(t),276(b)	258,246(t),209(b)

M ^{nr†}	Metal Perchlorate Complexes		
	$\nu_{\text{M-O}}^{\text{(aqua)}}$	$\nu_{\text{M-O}}^{\text{(N,N-qxO}_2\text{)}}$	$\nu_{\text{M-O}}^{\text{(OClO}_3\text{)}}$
Cr ³⁺	496s	448m(t),342m(b)	338m
Mn ²⁺	413s	332m,321m(t),270m(b)	302mw
Fe ²⁺	418s	330m(t),270m(b)	305mw
Fe ³⁺	495s	426m,421m(t),337mw(b)	321mw
Co ²⁺	426s	340msh,322m(t), 282m,274m(b)	309m
Ni ²⁺	431s	344m,323m,b(t), 290m,283m(b)	307m
Cu ²⁺ (4:1)	—	423ms(t)	341s
Cu ²⁺ (3:2)	452ms	404s(t),303m(b)	342s
Zn ²⁺	422s,sh	320m(t),270m(b)	306m,sh

* In cm⁻¹; designations: (t): terminal; (b): bridging ligand

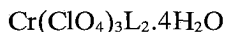
TABLE III. *Magnetic Susceptibility Variation with Temperature for 3d Metal Chloride Complexes with N,N-qxO₂. **

FeCl ₃ L ₂ .7H ₂ O	315.1, 10883, 5.26; 296.8, 11553, 5.26; 278.8., 12222, 5.24; 260.0, 13018, 5.22; 241.7, 13896, 5.21; 223.5, 14942, 5.19; 205.1, 16114, 5.16; 187.6, 17539, 5.15; 169.5, 19258, 5.13; 152.1, 21184, 5.10; 134.4, 23828, 5.08; 117.1, 27144, 5.06; 99.9, 31554, 5.04; 81.3, 37216, 4.93.
CoCl ₂ L ₂ .4H ₂ O	297.0, 7015, 4.12; 203.0, 10167, 4.08; 177.0, 11436, 4.06; 159.0, 12790, 4.05; 143.0, 14151, 4.04.
(CuCl ₂) ₂ L ₃ .2H ₂ O	297.0, 454, 1.04; 203.0, 583, 0.98; 177.0, 628, 0.95; 159.0, 652, 0.91; 143.0, 666, 0.88.

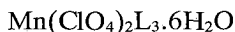
* Each set of three numbers shows the temperature (°K), 10⁶χ_M^{cor} (cgs units) and m_{eff}(μB).
L=N,N-qxO₂.

Note: Measurements at 297 and 143°K. indicate that the CrCl₃, MnCl₂ and NiCl₂ complexes are characterized by practically temperature-independent magnetic moments (see text).

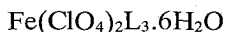
substantially larger spin-spin coupling effects observed with Cu(II) compounds may be attributed to the fact that the magnetic exchange coupling constant J is quite large for Cu²⁺ and dramatically smaller for the rest of the metal ions of interest.²⁹ Bridging of type (II) (with each of the N,N-qxO₂ oxygens attached to a different metal ion), on the other hand, would be unlikely to give rise to subnormal μ_{eff} values for the metal ions in the Cr-Ni series, and, perhaps, even Cu(II). In fact, polynuclear 3d metal complexes with aromatic 1,4-diazines³⁴⁻³⁷ and their N-oxides and N,N-dioxides^{2-8,38,39} with bridging of type (II) (including the MnCl₂-N,N-qxO₂ complex) appear to be usually characterized by normal, for high-spin

TABLE IV. *Magnetic Susceptibility Variation with Temperature for 3d Metal Perchlorate Complexes with N,N-qxO₂.**

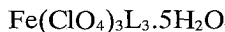
297.0, 2702, 2.54; 203.0, 3451, 2.38; 177.0, 3822, 2.33; 159.0, 4011, 2.28;
143.0, 4251, 2.21



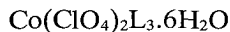
297.0, 13138, 5.60; 203.0, 18703, 5.54; 177.0, 21142, 5.49; 159.0, 23364, 5.47;
143.0, 25641, 5.44



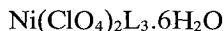
297.0, 12506, 5.47; 203.0, 17923, 5.42; 177.0, 20137, 5.36; 159.0, 22008, 5.31;
143.0, 24132, 5.28.



297.0, 2600, 2.50; 203.0, 3318, 2.33; 177.0, 3524, 2.24; 159.0, 3681, 2.17; 143.0,
3882, 2.12



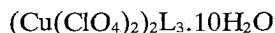
297.0, 8110, 4.41; 203.0, 11494, 4.34; 177.0, 12988, 4.31;
159.0, 14082, 4.25; 143.0, 15152, 4.18



297.0, 2756, 2.57; 203.0, 3636, 2.44; 177.0, 4032, 2.40; 159.0, 4348, 2.36; 143.0,
4566, 2.30



296.7, 1379, 1.82; 278.5, 1478, 1.82; 259.0, 1575, 1.82; 241.5, 1672, 1.81;
223.2, 1793, 1.80; 204.8, 1967, 1.80; 187.5, 2139, 1.80; 169.5, 2361, 1.80;
152.1, 2634, 1.80; 134.5, 2956, 1.79; 117.3, 3353, 1.78; 100.4, 3927, 1.78;
81.9, 4724, 1.77



295.1, 995, 1.54; 287.5, 1012, 1.53; 269.7, 1065, 1.52; 251.0, 1117, 1.50;
233.6, 1169, 1.48, 215.0, 1238, 1.47; 197.5, 1307, 1.44; 180.0, 1414, 1.43;
162.1, 1518, 1.41; 144.9, 1639, 1.38; 127.4, 1777, 1.35; 111.0, 1930, 1.31;
93.6, 2173, 1.28; 82.1, 2342, 1.25.

* Each set of three numbers shows the temperature (°K), $10^6 \chi_A^{\text{cor}}$ (cgs units) and μ_{eff} (μB). L = N, N-qxO₂.

configurations, ambient temperature magnetic moments. Some exceptions are the Fe(II) halide 1:2 complexes with pyrazine (μ_{eff} of 4.4-4.7 μB),⁽³⁶⁾ and the 1:1 CuBr₂ complex with 2,3-dimethylquinoxaline (μ_{eff} of 1.55 μB).⁽³⁷⁾ At lower temperatures, the effects of spin-spin interaction become evident, as shown by numerous studies of magnetic susceptibility variation with temperature for linear polynuclear Cu(II) complexes with diazine,^{35,40-43} diazole^{40,44} or 1,5-naphthyridine 1,5-dioxide⁴⁵ bridging ligands. Antiferromagnetic exchange occurs, in Cu(II) complexes with

type (II) bridging, despite the relatively large separation (6.7-13 Å) between the magnetic centers in the linear chains, via a π pathway mechanism, involving overlap of the π and π^* orbitals of the heterocyclic ligand with the symmetric and antisymmetric combinations of the metal orbitals.^{41,45}

In light of the preceding discussion, the magnetic behaviour of the Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} perchlorate complexes (Table IV and Figure 1) can be attributed to bridging of type (I). In fact, these complexes generate $1/\chi_A$ vs. T plots with similar features to those reported for binuclear $\text{M}_2\text{O}_2\text{M}$ -bridged 2:1 complexes of MCl_2 ($\text{M}=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$) with the macrocyclic tetrakis-Schiff base (designated as L'), derived by condensation of two molecules of 5-methylisophthalaldehyde and two molecules of 1,3-diaminopropane.³⁰ A quite large Weiss constant ($\theta = -87^\circ$) is observed for the $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 - \text{N, N-qxO}_2$ complex, as was also the case ($\theta = -125^\circ$) with $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{L}'$.⁽³⁰⁾ The χ_A value at 143°K for the new $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ complex (Fig. 1) may be indicative of a tendency for deviation from Curie-Weiss behaviour at lower temperatures, as was also observed with $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{L}'$ at temperatures below 120°K.⁽³⁰⁾ The Weiss constants for the Co^{2+} , Fe^{2+} and Mn^{2+} perchlorate complexes with N, N-qxO_2 are -21° , -12° and -5° , respectively (comparing to -62° , -42° and -7° for the corresponding $2\text{MCl}_2 \cdot \text{L}'$ complexes.³⁰) The trends observed in Fig. 1 indicate that the antiferromagnetic interactions between the two metal ions in the binuclear metal (II) perchlorate complexes increase as we pass from manganese to nickel.³⁰

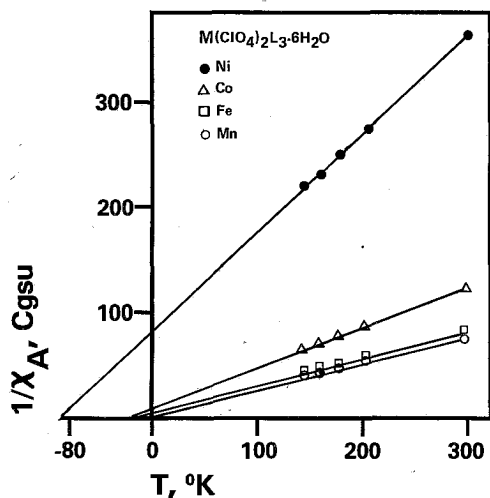


FIG. 1: Plots of $1/\chi_A$ vs. temperature for $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$) complexes with quinoxaline 1,4-dioxide.

Additional support to the formulation of these complexes as binuclear, involving spin-spin coupling arising from type (I) bridging, is provided by the fact that the μ_{eff} values of these compounds show significant decreases with decreasing temperature. Magnetically dilute octahedral Mn^{2+} and Ni^{2+} (as well as Cr^{3+} and Fe^{3+}) compounds are characterized by essentially temperature-independent magnetic moments.^{27,46-51} (Such a behaviour is exhibited by the Cr^{3+} , Mn^{2+} and Ni^{2+} chloride complexes under study (*vide supra*)). Whereas in bi- or poly-nuclear Mn^{2+} or Ni^{2+} compounds, the effects of spin-spin coupling are usually detectable during magnetic susceptibility studies at lower temperatures.^{12,30-33,52,53} In the case of octahedral Fe^{2+} and Co^{2+} compounds, which involve triplet ground states and large orbital

contribution, considerable variation of the magnetic moments with temperature in either direction (i.e., μ_{eff} decrease or increase with decreasing temperature) is possible even in magnetically normal complexes.^{27,54,55} Thus, the μ_{eff} decreases observed for the Fe^{2+} and Co^{2+} perchlorate complexes under study can be considered as indicative of spin-spin coupling, only in conjunction with the similar behaviour of the Mn^{2+} and Ni^{2+} analogues.

Plots of μ_{eff} and χ_A vs. temperature (figure 2) for the Cu^{2+} complexes, show the expected normal paramagnetic behaviour ($\theta=0^\circ$) for the 4:1 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ complex. In the plots for the two 3:2 Cu^{2+} chloride and perchlorate complexes, μ_{eff} decreases with decreasing temperature are observed. However, neither the $\Delta\mu_{\text{eff}}$ nor the antiferromagnetic exchange for these $\text{Cu}(\text{II})$ complexes are substantially larger than those observed for the $\text{Mn}(\text{II})$ through $\text{Ni}(\text{II})$ perchlorate complexes with N,N-qxO_2 . If the two 3:2 $\text{Cu}(\text{II})$ complexes contained N,N-qxO_2 ligands involved exclusively in bridging of type (I), they would be expected to show quite larger $\Delta\mu_{\text{eff}}$ values than those obtained,^(9,28-31,56) and certainly dramatically larger than those determined for the $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ complexes ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$).³⁰ It should be mentioned here that not all of the N -oxide-bridged $\text{Cu}(\text{II})$ complexes exhibit low room temperature magnetic moments.⁹ Thus, the 1:1 CuCl_2 -4-nitroquinoline N -oxide binuclear complex shows a μ_{eff} of $2.08 \mu\text{B}$ at 299°K and $1.98 \mu\text{B}$ at 4.2°K .⁽⁵⁷⁾

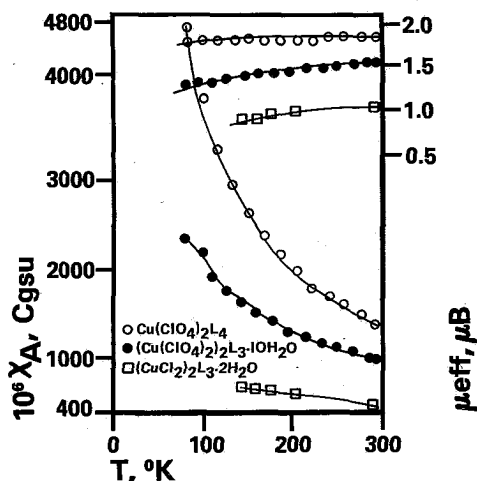


FIG. 2: Plots of χ_A and μ_{eff} vs. temperature for $\text{Cu}(\text{II})$ chloride and perchlorate complexes with quinoxaline 1,4-dioxide.

The magnetic properties of this compound, which has also a ferromagnetic exchange integral,^{57,58} have been attributed, by different research groups, to either a chloro-(instead of N -oxide-) bridged binuclear structure⁵⁹ or the effects of the electron-withdrawing ability of the NO_2 substituent (in an N -oxide-bridged structure).⁶⁰ Another compound showing a room temperature magnetic moment of $1.90 \mu\text{B}$ is the 2:1 pyridine N -oxide- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ complex, which is binuclear with both terminal and bridging N -oxide ligands.⁶¹ This complex exhibits very weak spin-spin coupling, and is the first authenticated example of exchange-coupled Cu^{2+} ions with a triplet ground state.⁶² Apart from the preceding and a few more exceptions, the N -oxide-bridged $\text{Cu}(\text{II})$ chloride, bromide or carboxylate complexes exhibit subnormal ambient temperature magnetic moments.^{9,10,29,56} The

extent of the magnetic exchange in these compounds is variable, depending on the magnitude of the Cu-Cu atom separation, the geometry of the complex and the nephelauxetic effects of the anionic groups and, in the case of high ligand to Cu ratios, the terminal N-oxide ligands.^{58,63} In most of the reported cases, the magnetic moments of compounds of this type undergo large decreases with decreasing temperature (i.e., at least 0.50 and occasionally more than 1.00 μ_B at 300-80°K).⁹ However, several of the Cu(II) complexes with quinoxaline or phenazine oxides^{4,6,7,15,16} and the 1:1 CuBr₂-2,2'-bipyridine N,N-dioxide (N,N-bipyO₂) complex¹⁰ show much smaller $\Delta\mu_{\text{eff}}$ values (0.15-0.30 μ_B) over the same temperature range. Among the structures proposed for the latter complexes, structural types involving alternation between bridging of types (I) and (II) are included^{4,6,7,10,15,16} (e.g., -Cu-(L_O)₂-Cu-((oL_O)- sequences; in the case of N,N-bipyO₂, bridging of type (II) can occur if the ligand remains in the trans-configuration upon coordination¹⁰). Structures of this kind would be consistent with the magnetic evidence. In fact, such a system would involve widely differing exchange-coupling constant *J* values between type (I)- and type (II)-bridged adjacent Cu²⁺ ions.^{64,65} Thus, whereas bridging of type (I) results in -*J* values varying between 60 and 2500 cm⁻¹,⁽⁵⁸⁾ with bridging of type (II) -*J* is in most cases smaller than 10 cm⁻¹,⁽⁴⁰⁻⁴⁵⁾ only in Cu²⁺ complexes with some sterically

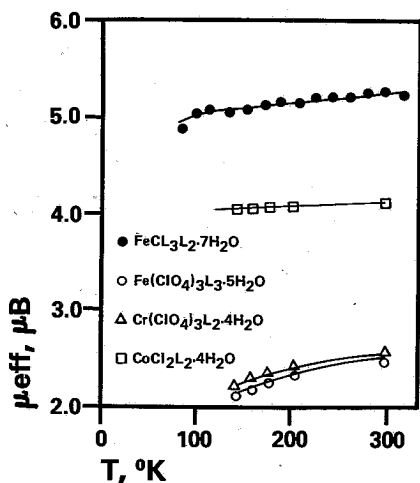


FIG. 3: Plots of μ_{eff} vs. temperature for $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, FeCl_3 and CoCl_2 complexes with quinoxaline 1,4-dioxide.

hindered ligands, involved in type (II) bridging, have -*J* values of 50-200 cm⁻¹ been reported.^{42,43} The combined effects of alternating bridges of types (I) and (II) may, therefore, account for the relatively small $\Delta\mu_{\text{eff}}$ values obtained for the two 3:2 Cu²⁺ complexes.⁶⁴

Figure 3 shows the μ_{eff} variations with temperature for the rest of the magnetically anomalous complexes studied. In the case of the CoCl₂ complex, the μ_{eff} of 4.12 μ_B is below the range of values (4.20-4.60 μ_B), predicted and observed for high-spin pentacoordinated Co²⁺ compounds.⁶⁶ The overall electronegativity and nucleophilic reactivity of the O₃Cl₂ donor set, which makes up the inner coordination sphere of the complex, are heavily in favour of a high-spin

configuration,⁶⁷ so that spin-state equilibria can be ruled out.¹⁵ The μ_{eff} shows very slight decrease with decreasing temperature. Nevertheless, the moments of magnetically normal high-spin pentacoordinated Co^{2+} compounds have reportedly the tendency to increase as the temperature decreases.⁴⁹ Hence, the $\Delta\mu_{\text{eff}}$ for the $\text{CoCl}_2\text{-N-N-qxO}_2$ complex may be interpreted in terms of spin-spin coupling, arising by bridging of type (I). Bridging of this type seems also likely for the Cr^{3+} and Fe^{3+} perchlorate complexes, which show μ_{eff} variations with temperature very similar to one another and to various oxo-or hydroxo-bridged Cr^{3+} and Fe^{3+} compounds, having high-spin hexacoordinated configurations and characterized by ambient temperature magnetic moments below $3.50 \mu\text{B}$.^(11,68-70) Regarding the Fe^{3+} perchlorate complex, which shows a moment of only $2.50 \mu\text{B}$ at 297°K , it should be mentioned that spin-state equilibria are common in aromatic amine N-oxide ferric complexes.^{2,13,14,71} It is not easy to distinguish between spin-spin coupling and spin-state equilibria for this complex and it is also possible that both contribute to its anomalous paramagnetism. However, in view of the similarity in magnetic behaviour between this compound and the Cr^{3+} perchlorate analogue, we are tempted to conclude that spin-spin coupling, arising by bridging of type (I), is the major contributor to the magnetic properties of the Fe^{3+} perchlorate complex. It should be noted, in this connection, that room temperature magnetic moments of as low as $1.87 \mu\text{B}$ have reported for high-spin Fe^{3+} in binuclear oxo-bridged complexes, involving spin-spin coupling.⁷⁰

Finally, the FeCl_3 complex shows a μ_{eff} of $5.26 \mu\text{B}$ at 297°K , decreasing by $0.33 \mu\text{B}$ in the $315\text{-}81^\circ\text{K}$ range. Spectral evidence for this compound suggests that it is monomeric and similar to the magnetically normal Cr^{3+} analogue.¹⁵ Furthermore, binuclear ferric complexes with room temperature moments of $4.90\text{-}5.40 \mu\text{B}$ show μ_{eff} decreases of more than $1.00 \mu\text{B}$ over the same temperature range.^{68,72} Hence, it seems more likely that the anomalous magnetic properties of the FeCl_3 complex are due to either high-low ($S=5/2\text{-}S=1/2$, ${}^6\text{A}_1 - {}^2\text{T}_2$ ground states)^{13,14,73-76} or high-intermediate ($S=5/2\text{-}S=3/2$, ${}^6\text{A}_1 - {}^4\text{T}_1$ ground states)^{77,78} spin equilibria. By assuming μ_{eff} values of $5.92, 3.80$ and $2.30 \mu\text{B}$ for the high-, intermediate- and low-spin states, respectively, the high-spin isomer would decrease from 75% to 64% in the former, and from 64% to 48% in the latter case, as the temperature decreases from 315° to 81°K .⁷⁵ For high-low spin equilibria, the energy separation E between the zero-point levels of the two ground states was determined to be ca. -340 cm^{-1} at $315\text{-}150^\circ\text{K}$, by fitting the experimental data in the appropriate E/ζ curve (ζ is the one-electron spin-orbit coupling constant) in μ_{eff} vs. kT/ζ plots (assumptions: $\zeta=370 \text{ cm}^{-1}$; g (the spectroscopic factor applicable to the ${}^2\text{T}_2$ state)= 2.0 ; k calculated to be 0.7)^{73,74} This would indicate that the high-spin ${}^6\text{A}_1$ state is the lowest lying. Nevertheless, serious doubt as to high-low spin equilibria arises from the experimental data at $150\text{-}81^\circ\text{K}$, which do not fit the calculated μ_{eff} vs. kT/ζ plots satisfactorily (at least not as well as previously reported data for compounds characterized by spin-state equilibria of this type).⁷³⁻⁷⁵ Even when interactions with the ${}^4\text{T}_1$ state and configurational mixing near the crossover point are taken into account, an E/ζ value of -1.5 , corresponding to $E=-555 \text{ cm}^{-1}$, is obtained for the new complex at 81.3°K . On the other hand, the experimental results seem to be in much better agreement, over the whole $315\text{-}81^\circ\text{K}$ range, with data reported for tris-(4-morpholinecarbodithioato-S, S') Fe(III) solvates ($[\text{Fe}(\text{mcd})_3]\cdot\text{X}$) with $\text{X}=\text{water, toluene, chloroform or } \text{CH}_2\text{Cl}_2$, which reportedly involve the rather uncommon high-intermediate spin type of equilibria.^{77,78} In fact, the variation of μ_{eff} with temperature for the $\text{FeCl}_3\text{-N,N-qxO}_2$ complex is strikingly

similar to that observed with $[\text{Fe}(\text{mcd})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$.⁽⁷⁸⁾ Solvent hydrogen-bonding to ligand sulfur atoms is thought to cause the production of a low-lying intermediate-spin ground state in the Fe^{3+} -mcd solvates.⁷⁸ As already mentioned,¹⁵ a similar situation, i.e., H-bonding to N,N-qxO₂ oxygen atoms, is possible for the new FeCl_3 complex, which contains lattice water. Although an intermediate-spin ground state is ruled out by ligand-field theory for purely O_h d⁵ configurations,⁷⁹ it is possible in low-symmetry hexacoordinated ferric compounds.⁸⁰ It is also noteworthy that, quite recently, high-low and high-intermediate spin equilibria were considered as alternative possibilities for a number of tris-(dialkylmonothiocarbamate) Fe (III) chelates.⁷⁶ The evidence presented for the FeCl_3 -N,N-qxO₂ complex seems to favour high-intermediate spin equilibria; however, further magnetic studies at temperatures below 80°K would be required for an unambiguous characterization of the type of spin-state equilibria for this compound.

Experimental

N,N-qxO₂ was prepared by the method of McIlwain.⁸¹ The preparations and characterization of the metal chloride and perchlorate complexes were previously described.^{15,16} Magnetic susceptibility studies at 315-80°K were performed by Professor A.B.P.Lever's laboratory, York University, Toronto, Ontario, Canada, by using a fully automated magnetic susceptibility system, which was described in the literature.⁸² Similar studies at 297-143°K were performed at these laboratories by the Faraday method, in conjunction with a Cahn Magnetic Susceptibility System, Type 7600. Pascal's constants were used for diamagnetic corrections, and for the Cu^{2+} compounds the correction for the temperature independent paramagnetic contribution was effected by assuming the validity of the usual correction (60×10^{-6} cgs units).

Περίληψις

Μαγνητικώς ανώμαλα σύμπλοκα του 1,4-Διοξειδίου της Κινοξαλίνης μετά στοιχείων μεταπτώσεως.

Η παρούσα δημοσίευσις περιλαμβάνει λεπτομερή συζήτησιν τῆς ἐπιδράσεως τῶν ἀλλαγῶν τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῶν μαγνητικῶν ιδιοτήτων συμπλόκων τοῦ 1,4-διοξειδίου τῆς κιννοξαλίνης (N,N-qxO₂) μετὰ χλωριούχων καὶ ὑπερχλωρικῶν ἀλάτων τῶν στοιχείων μεταπτώσεως τῆς πρώτης σειρᾶς. Τὸ N,N-qxO₂ δύναται νὰ συμπεριφερθῆ εἴτε ὡς ἀκρᾶιος ὑποκαταστάτης εἴτε νὰ σχηματίσῃ γεφύρας μετὰξὺ δύο γειτονικῶν κατιόντων. Εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν δύο τύποι γεφυρῶν εἶναι δυνατοί: M-O-M (ἢ M-L_o-M) ὅπου τὸ N,N-qxO₂ σχηματίζει δεσμὸν μετὰ δύο γειτονικῶν κατιόντων μέσω μόνον ἐνὸς ἀτόμου ὀξυγόνου καὶ M-L_o-M, ὅπου ἀμφότερα τὰ ὀξυγόνα τοῦ ὑποκαταστάτου σχηματίζουν δεσμούς, ἕκαστον μετὰ διαφοροετικοῦ κατιόντος. Τρία ἐκ τῶν μελετουμένων συμπλόκων (μετὰ CrCl₃, τὸ 4:1 σύμπλοκον μετὰ Cu(ClO₄)₂ καὶ μετὰ FeCl₃) εἶναι μονομερῆ: τὰ δύο πρῶτα ἐξ αὐτῶν εἶναι μαγνητικῶς ὁμαλά, ἐνὼ τὸ σύμπλοκον τοῦ FeCl₃ χαρακτηρίζεται ἀπὸ χαμηλωτέραν τοῦ συνήθους μαγνητικῆν ροπήν (5.26 μΒ) εἰς θερμοκρασίαν δωματίου καὶ ἡ ἐν γένει μαγνητικὴ συμπεριφορὰ τοῦ δύναται νὰ ἀποδοθῆ εἰς ἰσορροπίαν τῶν τύπων S=5/2 — S=1/2 ἢ S=5/2 — S=3/2. Τὰ ὑπόλοιπα σύμπλοκα εἶναι δι- ἢ πολυ-μερῆ. Ἐξ αὐτῶν τὰ

σύμπλοκα μετά NiCl_2 και MnCl_2 , τὰ ὁποῖα χαρακτηρίζονται ἀπὸ τὴν παρουσίαν $\text{M-Cl}_2\text{-M}$ ἢ και $\text{M-L}_o\text{-M}$ γεφυρῶν, εἶναι μαγνητικῶς ὁμαλαὶ ἐνώσεις. Ἐνῶ τὰ σύμπλοκα μετὰ CoCl_2 , CuCl_2 , $\text{M}(\text{ClO}_4)_n$ ($\text{M}=\text{Cr}^{3+}$, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} $n=2$ ἢ 3), καθὼς και ἐν 3:2 σύμπλοκον μετὰ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, περιλαμβάνουν γεφύρας τοῦ τύπου $\text{M-(L}_o)_2\text{-M}$ και ἡ μαγνητικὴ τους συμπεριφορὰ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας (80-300°K). εἶναι προφανῶς ἀνώμαλος. Τὰ δύο πολυμερῆ σύμπλοκα χαλκοῦ χαρακτηρίζονται ἀπὸ τὴν παρουσίαν τόσοσιν $\text{Cu-(L}_o)_2\text{-Cu}$, ὅσων και $\text{Cu-L}_o\text{-Cu}$ γεφυρῶν και δεικνύουσιν πολλὴ μικροτέραν ἐλάττωσιν τῶν μαγνητικῶν των ροπῶν, ἐν σχέσει πρὸς ἀνάλογα δι- ἢ πολυ-μερῆ σύμπλοκα χαλκοῦ περιλαμβάνοντα ἀποκλειστικῶς γεφύρας τοῦ τύπου $\text{Cu-(L}_o)_2\text{-Cu}$.

References and Notes

- Chasan, D. E., Pytlewski, L. L., Owens, C. and Karayannis, N. M.: Proceedings, XVIII ICCS, Sao Paulo, Brazil, July 18-23, No. IIIa.7. (1977)
- Karayannis, N. M., Specca, A. N., Chasan, D. E. and Pytlewski, L. L.: *Coord. Chem. Rev.*, **20**, 37 (1976).
- Chasan, D. E., Pytlewski, L. L., Owens, C. and Karayannis, N. M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1799 (1976).
- Idem.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 585 (1977).
- Idem.: *Ann. Chim. (Paris)*, Ser. XV, **1**, 241 (1976).
- Idem.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1137 (1977).
- Idem.: *Transition Met. Chem.*, **1**, 269 (1976).
- Idem.: *Inorg. Chim. Acta*, **19**, L59 (1976).
- Watson, W. H.: *Inorg. Chem.*, **8**, 1879 (1969); Gruber, S. J., Harris, C. M., Kokot, E., Lenzer, S. L., Lockyer, T. N. and Sinn, E.: *Aust. J. Chem.*, **20**, 2403 (1967).
- Halbert, E. J., Harris, C. M., Sinn, E. and Sutton, G. J.: *Aust. J. Chem.*, **26**, 951 (1973).
- Earnshaw, A., Figgis, B. N. and Lewis, J.: *J. Chem. Soc.*, **A**, 1650 (1966); Figgis, B. N. and Robertson, G. B.: *Nature*, **205**, 694 (1965); Earnshaw, A. and Lewis, J.: *J. Chem. Soc.*, 396 (1961).
- van Leeuwen, G. C. M. and van Driel, J. C.: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **92**, 195 (1973); van Leeuwen, G. C. M.: *ibid.*, **92**, 1249 (1973).
- Specca, A. N., Karayannis, N. M. and Pytlewski, L. L.: *Inorg. Chim. Acta*, **9**, 87 (1974); Specca, A. N., Pytlewski, L. L., Owens, C. and Karayannis, N. M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1119 (1976).
- Owens, C., Specca, A. N., Caprice, W. R., Jr., Guastarino, T. D., Pytlewski, L. L. and Karayannis, N. M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1543 (1977).
- Chasan, D. E., Pytlewski, L. L., Owens, C. and Karayannis, N. M.: *Inorg. Chim. Acta*, **24**, 219 (1977).
- Idem.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1019 (1978).
- Kidani, Y., Ohira, K. and Koike, H.: *Nippon Kagaku Kaishi*, 690 (1974).
- Hathaway, B. J. and Underhill, A. E.: *J. Chem. Soc.*, 3091 (1961); Hathaway, B. J., Holah, D. G. and Hudson, M.: *ibid.*, 4586 (1963).
- Wickenden, A. E. and Krause, R. A.: *Inorg. Chem.*, **4**, 404 (1965); Pavkovic, S. F. and Meek, D. W.: *ibid.*, **4**, 1091 (1965); Farago, M. E., James, J. M. and Trew, V. C. G.: *J. Chem. Soc.*, **A**, 820 (1967).
- Whyman, R. and Hatfield, W. E.: *Inorg. Chem.*, **6**, 1859 (1967).
- Nakagawa, I. and Shimanouchi, T.: *Spectrochim. Acta*, **20**, 429 (1964); Specca, A. N., Gelfand, L. S., Pytlewski, L. L., Owens, C. and Karayannis, N. M.: *Inorg. Chem.*, **15**, 1493 (1976).
- van Ingen Schenau, A. D., Groeneveld, W. L. and Reedijk, J.: *Spectrochim. Acta*, **30A**, 213 (1974).
- Ferraro, J. R. and Walker, A.: *J. Chem. Phys.*, **42**, 1273, 1278 (1965).
- Karayannis, N. M., Mikulski, C. M., Strocko, M. J., Pytlewski, L. L. and Labes, M. M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3185 (1971).
- Hass, M. and Sutherland, G. B. B. M.: *Proc. Roy. Soc.*, **236A**, 427 (1956).
- Byers, W., Lever, A. B. P. and Parish, R. V.: *Inorg. Chem.*, **7**, 1835 (1968); Procter, I. M., Hathaway, B. J. and Nicholls, P.: *J. Chem. Soc.*, **A**, 1678 (1968).
- Figgis, B. N. and Lewis, J.: *Progress in Inorg. Chem.*, **6**, 37 (1964).
- Kato, M., Jonassen, H. B. and Fanning, J. C.: *Chem. Rev.*, **64**, 99 (1964).
- Hodgson, D. J.: *Progress in Inorg. Chem.*, **19**, 173 (1975).

- 30 Pilkington, N. H. and Robson, R.: *Aust. J. Chem.*, **23**, 2225 (1970).
- 31 Okawa, H. and Kida, S.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1759 (1972).
- 32 Ginsberg, A. P., Martin, R. L. and Sherwood, R. C.: *Inorg. Chem.*, **7**, 932 (1968); Cotton, F. A. and Elder, R. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2294 (1964); Fackler, J. P., Jr.: *Progress in Inorg. Chem.*, **7**, 361 (1966).
- 33 Miners, J. O., Sinn, E., Coles, R. B. and Harris, C. M.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1149 (1972); Butcher, R. J. and Sinn, E.: *Chem. Commun.*, 832 (1975).
- 34 Lever, A. B. P., Lewis, J. and Nyholm, R. S.: *Nature*, **189**, 58 (1961); *J. Chem. Soc.*, 1235 (1962); 5042 (1963); 1187 (1964).
- 35 Hyde, K., Kokoszka, G. F. and Gordon, G.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 1993 (1969).
- 36 Ferraro, J. R., Zipper, J. and Wozniak, W.: *Appl. Spectroscopy*, **23**, 160 (1969).
- 37 Underhill, A. E.: *J. Chem. Soc.*, 4336 (1965); Billing, D. E., Underhill, A. E., Adams, D. M. and Morris, D. M.: *ibid.*, **A**, 902 (1966).
- 38 Tong, M. and Brewer, D. G.: *J. Coord. Chem.*, **3**, 313 (1974).
- 39 Speca, A. N., Pytlewski, L. L. and Karayannis, N. M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3113, 4029 (1973).
- 40 Inoue, M. and Kubo, M.: *Coord. Chem. Rev.*, **21**, 1 (1976).
- 41 Villa, J. F. and Hatfield, W. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4081 (1971); Richardson, H. W., Hatfield, W. E., Stoklosa, H. J. and Wasson, J. R.: *Inorg. Chem.*, **12**, 2051 (1973).
- 42 Campbell, M. J. M., Grzeskowiak, R. and Taylor, F. B.: *J. Chem. Soc.*, **A**, 19 (1970).
- 43 Inman, G. W., Jr., Barnes, J. A. and Hatfield, W. E.: *Inorg. Chem.*, **11**, 764 (1972); Inman, G. W., Jr. and Hatfield, W. E.: *ibid.*, **11**, 3085 (1972); Richardson, H. W. and Hatfield, W. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 835 (1976).
- 44 Inoue, M. and Kubo, M.: *J. Coord. Chem.*, **6**, 157 (1977).
- 45 Richardson, H. W., Wasson, J. R., Hatfield, W. E., Brown, E. V. and Plasza, A. C.: *Inorg. Chem.*, **15**, 2916 (1976).
- 46 Sacconi, L., in Carlin, R. L. (ed.): *Transition Metal Chemistry*, Vol. 4, p. 199, Marcel Dekker, New York (1968).
- 47 Guha, B. C.: *Proc. Roy. Soc.*, **206A**, 353 (1951).
- 48 Hieber, W. and Floss, J. G.: *Z. anorg. allg. Chem.*, **291**, 314 (1957).
- 49 Mukherjee, R. N. and Venkateshan, M. S.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 917 (1976).
- 50 Hogg, R. and Wilkins, R. G.: *J. Chem. Soc.*, 341 (1962).
- 51 Perakis, N. and Karantassis, T.: *Compt. Rend.*, **234**, 1267 (1952).
- 52 Graddon, D. P.: *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 1 (1969).
- 53 Karayannis, N. M., Paleos, C. M., Pytlewski, L. L. and Labes, M. M.: *Inorg. Chem.*, **8**, 2559 (1969).
- 54 Schlapp, R. and Penney, W. G.: *Phys. Rev.*, **41**, 242, 666 (1932).
- 55 Figgis, B. N. and Nyholm, R. S.: *J. Chem. Soc.*, 338 (1959).
- 56 Bour, J. J., van de Brugh-Arts, J. H. M., Hendriks, H. M. J. and Steggerda, J. J.: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **96**, 125 (1977).
- 57 Barnes, J. A., Barnes, W. C. and Hatfield, W. E.: *Inorg. Chim. Acta*, **5**, 276 (1971).
- 58 Jotham, R. W., Kettle, S. F. A. and Marks, J. A.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1133 (1972).
- 59 Whyman, R., Copley, D. B. and Hatfield, W. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3135 (1967).
- 60 Muto, Y. and Jonassen, H. B.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 58 (1966).
- 61 Scavnicar, S. and Matkovic, B.: *Acta Crystallogr.*, **B25**, 1378 (1969).
- 62 Hatfield, W. E., Barnes, J. A., Jeter, D. Y., Whyman, R. and Jones, E. R., Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4982 (1970).
- 63 Frausto da Silva, J. J. R., Villas Boas, L. F. and Wooton, R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2029 (1971).
- 64 Figgis, B. N. and Martin, D. J.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2174 (1972); Gruber, S. J., Harris, C. M. and Sinn, E.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1805 (1968); *J. Chem. Phys.*, **49**, 2183 (1968).
- 65 Kolks, G., Frihart, C. R., Rabinowitz, H. N. and Lippard, S. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5720 (1976).
- 66 Barefield, E. K., Busch, D. H. and Nelson, S. M.: *Quart. Rev.*, **22**, 457 (1969).
- 67 Sacconi, L.: *J. Chem. Soc.*, **A**, 248 (1970).
- 68 Schugar, H. J., Rossman, G. R. and Gray, H. B.: *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4564 (1969); Wu, C. - H. S., Rossman, G. R., Gray, H. B., Hammond, G. S. and Schugar, H. J.: *Inorg. Chem.*, **11**, 990 (1972).
- 69 Veal, J. T., Hatfield, W. E., Jeter, D. Y., Hempel, J. C. and Hodgson, D. J.: *Inorg. Chem.*, **12**, 342 (1973).
- 70 Lewis, J., Mabbs, F. and Richards, A.: *Nature*, **207**, 855 (1965).
- 71 Karayannis, N. M., Mikulski, C. M., Pytlewski, L. L. and Labes, M. M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3139 (1972).
- 72 Gerloch, M., Lewis, J., Mabbs, F. E. and Richards, A.: *J. Chem. Soc.*, **A**, 112 (1968).
- 73 Ewald, A. H., Martin, R. L., Ross, I. G. and White, A. H.: *Proc. Roy. Soc.*, **280 A**, 235 (1964); Ewald, A. H., Martin, R. L., Sinn, E. and White, A. H.: *Inorg. Chem.*, **8**, 1837 (1969).

- 74 de Lisle, J. M. and Golding, R. M.: *Proc. Roy. Soc.*, 296A, 457 (1967).
- 75 Ho, R. K. Y. and Livingstone, S. E.: *Aust. J. Chem.*, 21, 1987 (1968); Cox, M., Darken, J., Fitzsimmons, B. W., Larkworthy, L. F., Smith, A. W. and Rogers, K. A.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1192 (1972).
- 76 Kunze, K. R., Perry, D. L. and Wilson, L. J.: *Inorg. Chem.*, 16, 594 (1977).
- 77 Cukauskas, E. J., Deaver, B. S., Jr. and Sinn, E.: *Chem. Commun.*, 698 (1974); Healy, P. C. and Sinn, E.: *Inorg. Chem.*, 14, 109 (1975).
- 78 Butcher, R. J. and Sinn, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2440, 5159 (1976); Butcher, R. J., Ferraro, J. R. and Sinn, E.: *Chem. Commun.*, 910 (1976).
- 79 Griffith, J. S.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 1 (1956).
- 80 Welch, M. B., Rose, M. C. and Ragsdale, R. O., Abstracts, 165th National Meeting, Am. Chem. Soc., Dallas, Texas, April 8-13, No. INOR 114., (1973).
- 81 McIlwain, H.: *J. Chem. Soc.*, 322 (1943).
- 82 Donini, J. C., Hollebhone, B. R., Koehler, R. A. and Lever, A. B. P.: *J. Phys.*, E, 5, 385 (1972).

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΡΓΙΛΛΙΟΥ ΔΙΑ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΗΣ ΚΡΥΟΞΗΡΑΝΣΕΩΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΞΗΡΑΝΣΕΩΣ ΚΑΙ ΔΙΑΦΟΡΑΙ ΑΥΤΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΨΕΩΣ ΤΙΜΩΝ ΜΕΡΙΚΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Μ. ΣΠΗΤΑΝΟΣ, ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Ν. ΜΠΑΚΟΓΙΑΝΝΑΚΗΣ, ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ Θ. ΚΑΛΙΑΚΟΣ

Έδρα Γενικής και Άνοργάνου Χημικής Τεχνολογίας του Άριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα.

(Έλήφθη την 2 Μαΐου 1978)

Περίληψις

Είς την έργασίαν ταύτην παρασκευάζονται όξειδια του άργιλλίου διά τής μεθόδου τής κρυοξηράνσεως και τής συμβατικής ξηράνσεως εκ τής ίδιας πηκτής ύδροξειδίου του άργιλλίου.

Τò κατά τόν τρόπον τούτον παρασκευαζόμενον όξειδιον του άργιλλίου ύφίσταται θερμικήν κατεργασίαν, ύπό διαφόρους συνθήκας διαρκείας και θερμοκρασίας, μέχρι τών 900°C. Είς τὰ διάφορα προϊόντα τής θερμικής κατεργασίας του όξειδίου του άργιλλίου προσδιορίζονται ή ειδική έπιφάνεια, τò πορώδες και ή κατανομή τών πόρων, ώς και ή προσροφητική ικανότης διά προσροφήσεως ύπ' αυτών άλιζαρίνης έξ άλκοολικών διαλυμάτων.

Έκ τής συγκρίσεως αυτών διαπιστούται ότι αί τιμαί τής ειδικής έπιφανείας, του πορώδους και τής προσροφητικής ικανότητος τών προϊόντων τής θερμικής κατεργασίας του διά κρυοξηράνσεως παρασκευασθέντος όξειδίου του άργιλλίου είναι κατά πολύ ηύξημένα και ή κατανομή τών πόρων διαφορετική.

Όρολογία: Όξειδιον του άργιλλίου, Κρυοξηρανσις, Θερμική κατεργασία, Ειδική έπιφάνεια, Πορώδες, Προσροφητική ικανότης.

Είσαγωγή

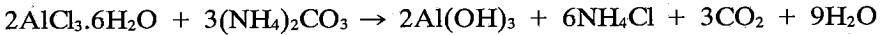
Τὰ διάφορα όξειδια του άργιλλίου χρησιμοποιούονται εύρύτατα είς έτερογενείς καταλυτικάς δράσεις βιομηχανικού έπιπέδου, ώς ύποστρώματα καταλυτών, ώς καταλύται, ώς ένεργοποιηται καταλυτών και ώς άφυδατικά μέσα. Πρòς τούτο άπαιτούνται όξειδια με ώρισμένης ιδιότητος άπό άπόψεως ειδικής έπιφανείας, πορώδους, προσροφητικής ικανότητος κτλ. Είς την παρούσαν έργασίαν έγένετο προσπάθεια παρασκευής όξειδίων του άργιλλίου με κύρια χαρακτηριστικά τήν μεγάλην ειδικήν έπιφάνειαν, τò ύψηλόν πορώδες και τήν μεγάλην προσροφητικήν ικανότητα.

Πειραματικόν μέρος

Παρασκευή όξειδίων του άργιλλίου

Διά τήν παρασκευήν τής πηκτής του ύδροξειδίου του άργιλλίου χρησιμοποιούνται διαλύματα κρυσταλλικού ένύδρου τριχλωριούχου άργιλλίου και άνθρακικού άμμωνίου του οίκου E. Merck συγκεντρώσεως 0,506 moles/lit και 230 g/lit άντιστοιχώως, ή δέ τιμή του pH είς τò περιβάλλον τής άντιδράσεως είναι περίπου 8.^{1,2}

Ἡ λαμβάνουσα χώραν καθόλου ἀντίδρασις δύναται νὰ παρασταθῇ ὑπὸ τοῦ κατωτέρω σχήματος:



Ἡ πηκτὴ τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ ἀργιλίου ἀπαλλάσσεται ἐκ τῶν Cl^- , NH_4^+ καὶ CO_3^{2-} δι' ἐκπλύσεως τῆς τῆ χρησιμοποιήσει ἀπεσταγμένου ὕδατος.

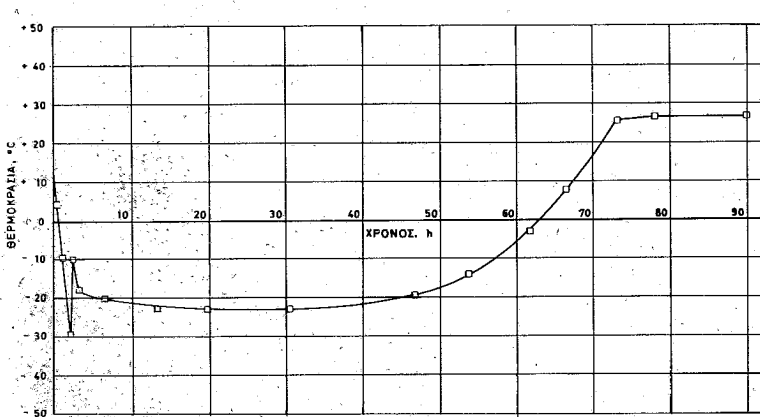
Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιεῖται εἰδικὴ μεμβράνη (Cellulose dialyzer τοῦ οἴκου Arthur Thomas, No 3787 F 77 O.D. 3,5/8 in), ἐντὸς τῆς ὁποίας τίθεται τὸ σύστημα πηκτῆς-μητρικοῦ διαλύματος, τὸ σύνολον δὲ ἐντὸς λουτροῦ ἐξ ἀπεσταγμένου ὕδατος. Τὰ προαναφερθέντα ἰόντα ἐξέρχονται τοῦ συστήματος πρὸς τὸ ἀπεσταγμένον ὕδωρ διὰ διαπιδύσεως μέσῳ τῆς μεμβράνης.

Ἡ ἀλλαγὴ τοῦ ἀπεσταγμένου ὕδατος ἐπαναλαμβάνεται μέχρις ὅτου ἡ εἰδικὴ ἀντίδρασις τῶν Cl^- , εἰς τὸ ὕδωρ δέκτην αὐτῶν, γίνῃ ἀρνητικὴ. Ἡ διαδικασία αὕτη ἀπαιτεῖ πολὺν χρόνον. Διὰ ταύτης δὲν ἀπομακρύνονται ποσοτικῶς τὰ CO_3^{2-} καὶ NH_4^+ .

Διὰ τὴν κρυοξήρανσιν τῆς ἐκπλυθείσης πηκτῆς χρησιμοποιεῖται συσκευὴ τοῦ Οἴκου Thermovac Ind. CRP τύπου FD-1, εἰς τὴν ὁποίαν προσηροδόθησαν εἰς καταλλήλους θέσεις εἰδικὰ θερμοζεύγη (Thermistor A-41915 No 408), διανομὴς θερμοζευγῶν καὶ τηλεθερμόμετρον περιοχῆς θερμοκρασιῶν +40 ἕως -80°C τοῦ οἴκου Yellow Spring.

Ἡ θερμοκρασία τῶν δειγμάτων ἠλέγχετο συνεχῶς τῆ χρησιμοποιήσει καταγραφικοῦ τοῦ οἴκου Hewlett-Packard. Οὕτω κατέστη δυνατὴ ἡ παρακολούθησις τῆς πορείας τῆς κρυοξηράνσεως τῶν δειγμάτων.

Εἰς τὴν Εἰκ. 1. παρέχεται καμπύλη μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας τῶν δειγμάτων συναρτήσει τοῦ χρόνου.



Εἰκ. 1 Μεταβολὴ τῆς θερμοκρασίας τοῦ ὕλικου κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς κρυοξηράνσεως συναρτήσει τοῦ χρόνου.

Θερμική κατεργασία

Αυτή γίνεται διά θέσεως τῶν δειγμάτων ἐντὸς εἰδικῶν φιαλῶν (Borosilicate) καὶ τοποθετήσεως αὐτῶν κατόπιν εἴτε ἐντὸς θερμοστατικοῦ σώματος τῆς συσκευῆς προσδιορισμοῦ εἰδικῶν ἐπιφανειῶν κατὰ B.E.T., τοῦ οἴκου Ströhlein, περιοχῆς θερμοκρασιῶν 50-350°C, εἴτε ἐντὸς ἠλεκτρικοῦ κλιβάνου τοῦ οἴκου Thermolyne type 1400 διαστάσεων 4" × 4" × 6". Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις ἡ θέρμανσις γίνεται εἰς ἀτμόσφαιραν ἀζώτου.

Προσδιορισμὸς εἰδικῆς ἐπιφανείας

Ὁ προσδιορισμὸς τῆς εἰδικῆς ἐπιφανείας κατὰ B.E.T. γίνεται διὰ χρησιμοποίησεως συσκευῆς Area-Meter τοῦ οἴκου Strohlein F.C.A., διὰ προσροφήσεως ἀερίου ἀζώτου εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 77,6°K, ἥτοι τῆς ὑγροποιήσεώς του.

Προσδιορισμὸς τοῦ ὄγκου τῶν πόρων

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ὄγκου τῶν πόρων, ὡς καὶ τῆς κατανομῆς αὐτῶν, γίνεται διὰ τοῦ Porosimeter 60.000 psi τοῦ οἴκου Aminco.

Προσδιορισμὸς τῆς προσροφητικῆς ἰκανότητος τῶν ὀξειδίων τοῦ ἀργιλίου

Ἡ προσροφητικὴ ἰκανότης τῶν παρασκευασθέντων δειγμάτων τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου γίνεται τῇ χρησιμοποίησει ἀλιζαρίνης ἔξ ἀλκοολικῶν διαλυμάτων αὐτῆς διαφόρων συγκεντρώσεων εἰς θερμοκρασίαν 30°C. Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιεῖται θερμοστατούμενον τάρακτρον τοῦ οἴκου Edmund Bühler τύπου ST1 καὶ φασματοφωτόμετρον Spectronic 20 τοῦ οἴκου Bausch and Lomb.

Πειραματικὴ διαδικασία

Μετὰ τὴν ἔκπλυσιν τῆς ἡ πηκτῆ ὑφίσταται φυγοκέντρωσιν ἐπὶ 45' εἰς 3800 στροφὰς ἀνά λεπτόν εἰς φυγόκεντρον τοῦ οἴκου Martin Christ, type UJ3 πρὸς ἀπομάκρυνσιν μέρους τοῦ ὑγροῦ.

Μετὰ τὴν ἀπόχυσιν τοῦ ὑπερκειμένου ὑγροῦ μέρος αὐτῆς ὑφίσταται ἀπ' εὐθείας ξήρανσιν εἰς πυριαντήριον 80°C ἐπὶ 30 h καὶ ἐν συνεχείᾳ εἰς τοὺς 110°C ἐπὶ 60 h, ἐνῶ τὸ ἔτερον μέρος αὐτῆς τίθεται πρὸς κρυοξήρανσιν. Πρὸς τοῦτο ἡ πηκτῆ ψύχεται ταχέως εἰς τοὺς -30°C καὶ ἐν συνεχείᾳ τίθεται πρὸς κρυοξήρανσιν, δηλαδὴ πρὸς ἐξαχνῶσιν τοῦ σχηματισθέντος πάγου, ὑπὸ συνθήκας κενοῦ 0,4 Torr. Ἡ διάρκεια τῆς κρυοξηράσεως ἦτο 90 h. Εἰς τὰ προϊόντα τῆς συμβατικῆς μὲν μεθόδου ξηράσεως ἡ συγκέντρωσις εἰς στερεὰ συστατικά ἦτο 10,1% w/w, ἐνῶ τῆς κρυοξηράσεως παρέμενεν ἕν ποσοστὸν 4,7% ἐπὶ πλέον ὕδατος. Αἱ εἰδικαὶ ἐπιφάνειαι τῶν δειγμάτων εὐρέθησαν ἴσαι πρὸς 159 καὶ 188 m².g⁻¹ ἀντιστοιχῶς. Ἀκολούθως πρὸς καθορισμὸν τῶν βελτίστων συνθηκῶν θερμικῆς κατεργασίας τῶν ὀξειδίων μὲ κριτήριον τὴν μεγίστην εἰδικὴν ἐπιφάνειαν ἀκολουθεῖται ἡ κατωτέρω διαδικασία.

Μέρος ἕξ ἐκάστου δείγματος* θερμαίνεται ἐπὶ ἡμίωρον εἰς τοὺς 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800 καὶ 900°C ἐντὸς τοῦ προαναφερθέντος κλιβάνου ὑπὸ σύγχρονον διαβίβασιν ἀερίου ἀζώτου. Ἐπειδὴ τὸ δεῖγμα (B)

* Διὰ συντομίαν συμβολίζονται: Ὄξειδιον τοῦ ἀργιλίου προερχόμενον ἐκ πηκτῆς διὰ συμβατικῆς ξηράσεως αὐτῆς μὲ (A) καὶ διὰ κρυοξηράσεως μὲ (B).

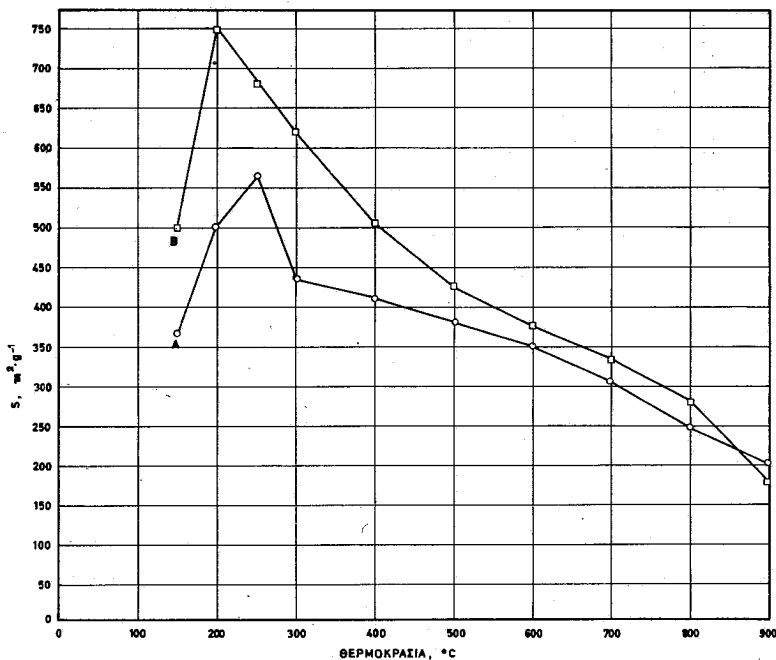
ΠΙΝΑΞ Ι: Πειραματικά δεδομένα επί της μεταβολής της ειδικής επιφανείας διαφόρων οξειδίων του αργιλίου (Α) και (Β) συναρτήσει της θερμοκρασίας της θερμικής κατεργασίας διά χρονικήν διάρκειαν 30'

α/α	Θερμοκρασία θερμικής κατεργασίας °C	S _(Α) m ² .g ⁻¹	S _(Β) m ² .g ⁻¹
1	150	368	500
2	200	502	748
3	250	566	682
4	300	435	622
5	400	410	506
6	500	380	426
7	600	353	376
8	700	307	336
9	800	247	282
10	900	203	179

ἔδωσεν ὑψηλότερας τιμὰς ειδικῆς ἐπιφανείας, ὑποβάλλεται εἰς θερμικὴν κατεργασίαν εἰς τὰς θερμοκρασίας 150, 180, 200, 250 καὶ 300°C εἰς διάφορα χρονικὰ διαστήματα, καὶ συγκεκριμένως ἐπὶ 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 90, 150 καὶ 210' ἐντὸς ειδικῶν φιαλῶν (Borosilicate) τῆς Ströhlein ὑπὸ ταυτόχρονον διαβίβασιν ἀερίου ἀζώτου. Ἡ πρὸς θερμικὴν κατεργασίαν χρησιμοποιηθεῖσα ποσότης ὕλικου ἦτο 0,11 g ἑκάστοτε, ἡ δὲ ειδικὴ ἐπιφάνεια τῶν δειγμάτων τούτων μετὰ τὴν ὡς ἄνω κατεργασίαν γίνεται ἐντὸς τῶν αὐτῶν φιαλῶν. Τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα παρέχονται εἰς τοὺς Πίν. I καὶ II. Ἐκ τῶν τιμῶν τοῦ Πίν. I κατεσκευάσθη διάγραμμα μεταβολῆς τῆς ειδικῆς ἐπιφανείας συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας τῆς θερμικῆς κατεργασίας (Εἰκ. 2). Ἀκολουθῶς ἐν ἑκάστον ἐκ τῶν δειγμάτων ὑποβάλλεται εἰς πορωσιμέτρησιν πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ μεγέθους καὶ τῆς κατανομῆς τῶν πόρων. Τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα παρέχονται εἰς τὸν Πίν. III καὶ εἰς τὰ διαγράμματα τῶν Εἰκ. 3 καὶ 4.

ΠΙΝΑΞ II: Πειραματικά δεδομένα επί της μεταβολής της ειδικής επιφανείας διαφόρων όξειδιων του άργιλλίου (B) συναρτήσει της θερμοκρασίας της θερμικής κατεργασίας και του χρόνου

α/α	Διάρκεια θερμικής κα- τεργασίας min	Θερμοκρασία θερμικής κατεργασίας				
		150°C	180°C	200°C	250°C	300°C
		$S_{2,1}^{(B)}$ $m^2 \cdot g^{-1}$	$S_{2,1}^{(B)}$ $m^2 \cdot g^{-1}$	$S_{2,1}^{(B)}$ $m^2 \cdot g^{-1}$	$S_{2,1}^{(B)}$ $m^2 \cdot g^{-1}$	$S_{2,1}^{(B)}$ $m^2 \cdot g^{-1}$
1	5	181	274	428	646	585
2	10	209	588	672	685	626
3	15	305	695	745	684	634
4	20	339	724	674	721	600
5	25	358	689	691	669	631
6	30	500	697	748	682	622
7	40	609	676	729	672	595
8	60	652	733	692	664	602
9	90	631	634	691	646	623
10	150	631	669	692	663	562
11	210	690	687	694	606	554



ΕΙΚ. 2. Μεταβολή ειδικής επιφανείας όξειδιων του άργιλλίου (A) και (B) συναρτήσει της θερμοκρασίας θερμικής κατεργασίας

ΠΙΝΑΞ III: Πειραματικά δεδομένα επί του πορώδους* δειγμάτων οξειδίου του άργιλλίου εις τὰ ελάχιστα και μέγιστα της ειδικής επιφάνειας

Είδος δείγματος	Όλικόν πορώδες		Μακροπο- ρώδες (10^6 - $2 \cdot 10^3 \text{ \AA}$)	Μακροπο- ρώδες ($2 \cdot 10^3$ - $2 \cdot 10^2 \text{ \AA}$)	Μεσοπο- ρώδες ($2 \cdot 10^2$ - 35 \AA)
	S $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	e $\text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$	ϵ_{ma} $\text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$	ϵ_{ma} $\text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$	ϵ_{me} $\text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$
Όξειδιον του άργιλλίου (A)	159 566	0,88 1,48	— —	0,47 0,86	0,41 0,62
Όξειδιον του άργιλλίου (B)	188 748	3,48 6,57	2,13 4,30	1,20 1,70	0,15 0,57

* M.M. Dubinin: *Quart. Rev. Chem. Soc.* 9, 101 (1969), *Chem. Rev.* 60, 235 (1960)

Προσοροφητική Ικανότης

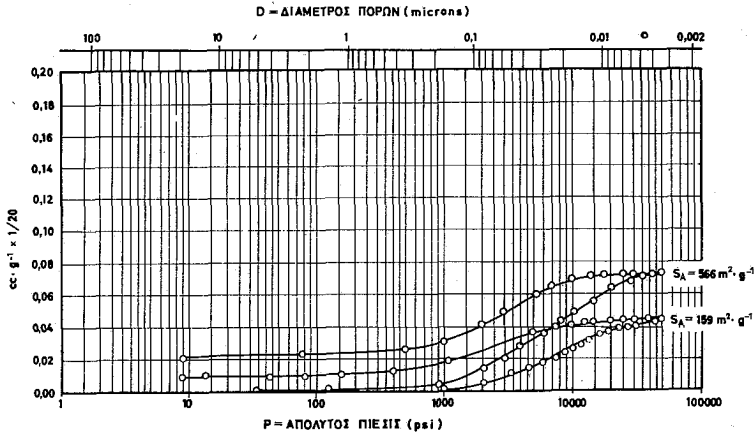
Ο προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας των παρασκευασθέντων δειγμάτων του οξειδίου του άργιλλίου γίνεται με άλιζαρίνην εξ αίθανολικών διαλυμάτων δια χρησιμοποίησεως γνωστής πειραματικής τεχνικής.³ Τα ληφθέντα αποτελέσματα εις θερμοκρασίαν 30°C, υπό μορφήν διαγραμμάτων, παρέχονται εις τὰς Εικ. 5 και 6.

Συζήτησις

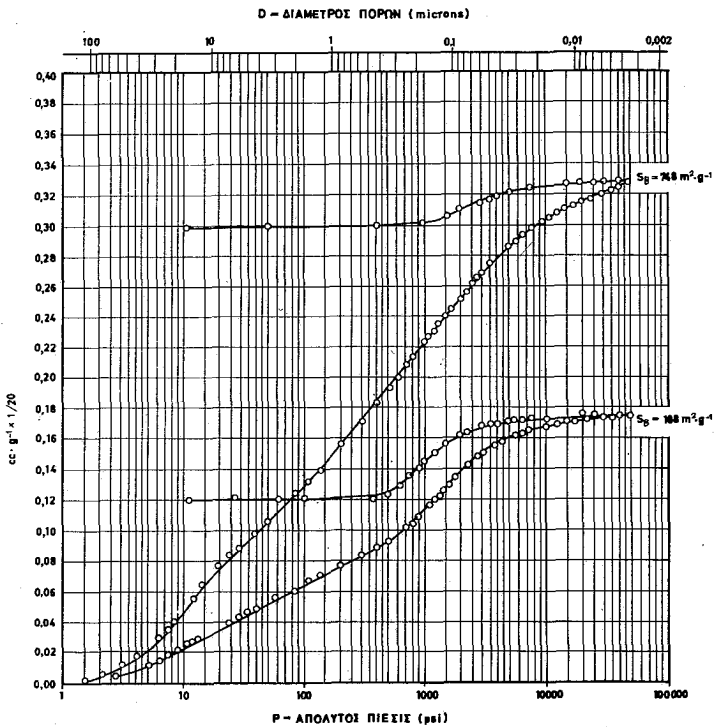
Εκ τῶν αποτελεσμάτων τῆς παρουσίης ἐργασίας καταφαίνεται ὅτι ἡ διαμόρφωσις τῆς δομῆς τῆς πηκτῆς τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ ἀργιλλίου, τὸ ὁποῖον παρασκευάζεται καθ' ὄν τρόπον ἀνεπτύχθη, ἐξαρτᾶται ἐκτὸς τῶν ἄλλων (τιμῆς pH, συγκεντρώσεως ἑλατος μετάλλου κτλ.) καὶ ὑπὸ τοῦ τρόπου ἐκπύσεως αὐτῆς πρὸς ἀπομάκρυνσιν κατακρατουμένων ἰόντων, ὡς καὶ ἐκ τῆς φυγοκεντρήσεως.

Ἐκ τῶν τιμῶν τῶν Πιν. I, II καὶ III, ὡς καὶ ἐκ τῶν διαγραμμάτων τῶν Εἰκ. 5 καὶ 6, προκύπτει ὅτι τὰ ὀξειδια τοῦ ἀργιλλίου, τὰ ὁποῖα παρασκευάζονται ἐκ τῆς ἰδίας πηκτῆς ἀλλὰ με διαφορετικούς τρόπους ξηράνεως, δηλαδή ἀφ' ἑνὸς μὲν διὰ κρυοξηράνεως, ἀφ' ἑτέρου δὲ διὰ συμβατικῆς ξηράνεως, ἔχουν διαφοροποιημένα ὠρισμένα φυσικὰ χαρακτηριστικὰ καὶ τιμὰς φυσικῶν μεγεθῶν. Οὕτω, δείγματα πηκτῆς προσφάτως ξηρανθέντα τὸ ἓν εἰς πυριαντήριον καὶ τὸ ἕτερον διὰ κρυοξηράνεως, ὀλίγον διαφέρουν μεταξύ των ὡς πρὸς τὴν εἰδικὴν ἐπιφάνειαν καὶ τὴν προσροφητικὴν ἰκανότητά.

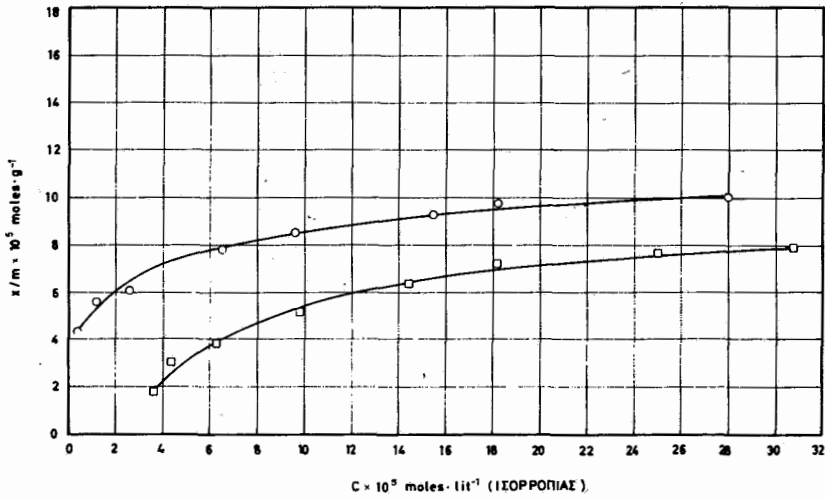
Ἡ διαφορὰ ὁμοῦ αὐτῆ καθίσταται ὁλονὲν μεγαλυτέρα δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας τῆς θερμικῆς κατεργασίας μέχρις ὀρίου τινός. Ἐκ τοῦ διαγράμματος τῆς Εἰκ. 2 φαίνεται ὅτι ἡ μέγιστη ἐπιφάνεια λαμβάνεται μεταξύ τῆς περιοχῆς θερμοκρασιῶν 150-300°C. Πέραν τῆς περιοχῆς ταύτης ἡ εἰδικὴ ἐπιφάνεια ἐλαττοῦται συνεχῶς, καὶ τοῦτο πιθανῶς καὶ λόγῳ θερμικῆς κοκκοσυνδέσεως (sintering) τοῦ ὕλικου. Προσέτι ἐκ τοῦ διαγράμματος τούτου φαίνεται ὅτι ἐκ τοῦ παρασκευάσματος (A) τοῦ οξειδίου τοῦ ἀργιλλίου λαμβάνεται παρασκεύασμα με μέγιστην εἰδικὴν ἐπιφάνειαν κατόπιν θερμικῆς κατεργασίας εἰς τοὺς 250°C ($S_{(A)} = 566 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ἐκ δὲ τοῦ (B) εἰς τοὺς 200°C ($S_{(B)} = 748 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ἐπὶ ἡμίωρον.



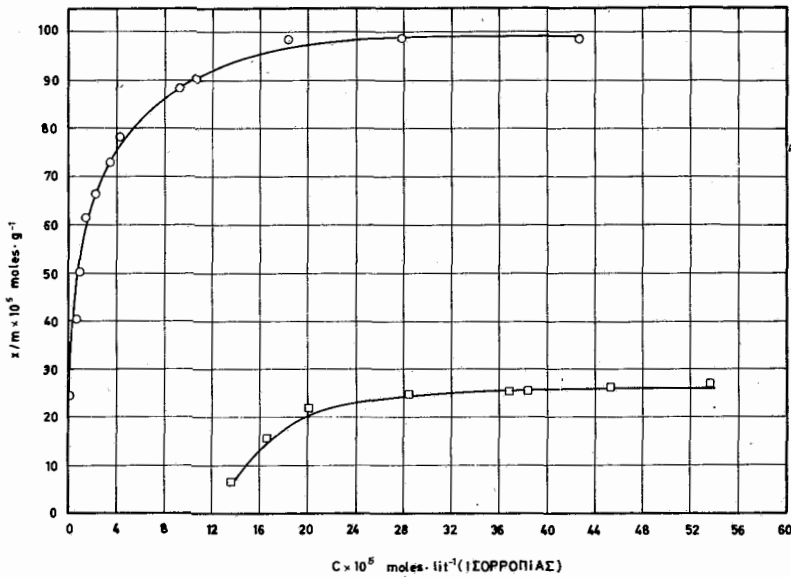
ΕΙΚ. 3. Πορωσιμετρικόν διάγραμμα οξειδίων του άργιλλίου (Α).



ΕΙΚ. 4. Πορωσιμετρικόν διάγραμμα οξειδίων του άργιλλίου (Β).



ΕΙΚ. 6. Ίσόθερμοι προσροφήσεως άλιζαρίνης υπό δξειδιών του άργιλλίου (A) □ ($S_{(A)}=566 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) και (B)ο ($S_{(B)}=748 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), εις θερμοκρασίαν 30°C .



ΕΙΚ. 5. Ίσόθερμοι προσροφήσεως άλιζαρίνης υπό δξειδιών του άργιλλίου (A) □ ($S_{(A)}=159 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) και (B)ο ($S_{(B)}=188 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), εις θερμοκρασίαν 30°C .

Δια συγκρίσεως τῶν τιμῶν τοῦ ὀλικοῦ πορώδους τῶν διαγραμμάτων τῶν ὀξειδίων τοῦ ἀργιλίου (Α) καὶ (Β) (Πίν. ΙΙΙ) φαίνεται ὅτι τὸ τοῦ (Β) εἶναι μεγαλύτερον τοῦ (Α) κατὰ 290% περίπου.

Ἄξιοσημείωτον ἐπίσης τυγχάνει τὸ γεγονός τῆς μεγάλης τιμῆς τοῦ πορώδους ($e = 6,57 \text{ cc.g}^{-1}$) τοῦ δείγματος μὲ εἰδικὴν ἐπιφάνειαν $S_{(B)} = 748 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Ἐξ ὅλων τῶν ἀνωτέρω καθίσταται ἐμφανῆς ἡ σημασία τῆς κρουοξηράνσεως εἰς τὴν διαμόρφωσιν τοῦ μακροπορώδους-μεσοπορώδους τοῦ παρασκευαζομένου ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου. Εἰς ὅτι ἀφορᾷ τὸ σχῆμα τῶν πόρων τοῦ παρασκευαζομένου ὕλικου, μὲ κριτήριον τὴν ὑστέρησιν κατὰ τὴν ἀποσυμπίεσιν (Εἰκ. 3, 4), φαίνεται ὅτι κυριαρχεῖ τὸ τοῦ μελανοδοχειακοῦ (ink bottle)^{4,5,6,7,8}

Ἐκ τῶν λαμβανομένων ἰσοθέρων προσροφήσεως ἀλιζαρίνης (Εἰκ. 5,6) ὑπὸ τῶν ὀξειδίων τοῦ ἀργιλίου (Α) καὶ (Β), ὡς καὶ τῶν ἀντιστοιχῶν προϊόντων τῆς θερμοκῆς κατεργασίας αὐτῶν (ἐλάχιστα καὶ μέγιστα εἰδικῆς ἐπιφανείας καὶ πορώδους) προκύπτει ὅτι ἡ προσροφουμένη ποσότης εἶναι πολὺ μεγαλύτερα εἰς τὰ ὀξείδια τοῦ τύπου (Β) ἐν σχέσει μὲ τὰ τοῦ τύπου (Α). Τοῦτο εἶναι ἐνδεχόμενον νὰ ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι τόσον ἡ εἰδικὴ ἐπιφάνεια, ὅσον καὶ τὸ πορῶδες τῶν ὀξειδίων τοῦ ἀργιλίου τοῦ τύπου (Β) εἶναι κατὰ πολὺ μεγαλύτερα τῶν ἀντιστοιχῶν μεγεθῶν τῶν ὀξειδίων τοῦ ἀργιλίου τοῦ τύπου (Α). Ἐπίσης τὸ γεγονός τοῦτο θὰ ἠδύνατο ἐνδεχομένως νὰ ἀποδοθῆ καὶ εἰς τὴν διάφορον ὀξύτητα τῆς ἐπιφανείας τῶν παρασκευασμάτων τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου (3) ($\text{pH}_{(A)}$) καὶ προϊόντος θερμοκῆς κατεργασίας αὐτοῦ 8, 9 καὶ 8,8 ἀντιστοιχῶς, $\text{pH}_{(B)}$) καὶ προϊόντος θερμοκῆς κατεργασίας αὐτοῦ 9, 3 καὶ 9, 2 ἀντιστοιχῶς, εἰς τὸ ἐλάχιστον καὶ μέγιστον τῆς εἰδικῆς ἐπιφανείας).

Συμπεράσματα

Τὰ συμπεράσματα τὰ ὁποῖα προκύπτουν ἐκ τῆς παρουσίας ἐργασίας εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὰ ὀξείδια τοῦ ἀργιλίου, τὰ ὁποῖα παρασκευάζονται διὰ τῆς ἥδη ἀναπτυχθείσης μεθόδου, κατόπιν κρουοξηράνσεως, ἐν σχέσει μὲ τὰ ὀξείδια τοῦ ἀργιλίου, τὰ ὁποῖα παρασκευάζονται διὰ τῆς ἰδίας μεθόδου ἀλλὰ κατόπιν συμβατικῆς (θερμοκῆς) ξηράνσεως τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ ἀργιλίου, εἶναι τὰ ἀκόλουθα:

1) Ἐχουν μεγαλύτεραν εἰδικὴν ἐπιφάνειαν, ἡ ὁποία ἔχει τὴν μεγίστην τιμὴν τῆς εἰς τὸ προϊόν τῆς θερμοκῆς κατεργασίας εἰς τοὺς 200°C καὶ διάρκειαν ἡμισείας ὥρας.

2) Τὸ πορῶδες αὐτῶν εἶναι πολὺ ἠϋξημένον, ἡ δὲ περιοχὴ μεγέθους τῶν πόρων μεγάλη (10⁶-35 Å).

3) Ἡ προσροφητικὴ τῶν ἰκανότης μὲ προσροφουμένην οὐσίαν τὴν ἀλιζαρίνην εἶναι πολὺ μεγαλύτερα.

Τέλος ἀναφέρεται ἡ παρατήρησις ὅτι τόσον ἡ ἐκπλυσίς διὰ τῆς μεθόδου τῆς διαπιδύσεως μέσῃ τῆς μεμβράνης ὅσον καὶ ἡ φυγοκέντρησις τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ ἀργιλίου μετὰ τὴν ἐκπλυσίν του καὶ πρὸ τῆς τοποθετήσεώς του πρὸς κρουοξηράνσιν ἐπιδρῶν εὐνοϊκῶς εἰς τὴν διαμόρφωσιν τῶν τιμῶν τῶν προαναφερθέντων φυσικῶν μεγεθῶν.

Abstract

Preparation of Aluminum oxides by freeze drying and conventional drying techniques, and their differences in relation to the values of certain physical characteristics.

In the present work aluminum oxides are prepared by the freeze drying and conventional drying techniques using the same aluminum hydroxide. These aluminum oxides undergo thermal treatments under various temperature and time conditions. In the products of the thermal treatments, the specific surface, porosity and pore size distribution, as well as the adsorptive capacity of alizarin from ethyl alcohol solutions are determined.

The comparison of the values of these physical characteristics shows that the aluminum oxide prepared by the freeze drying technique has higher specific surface area and adsorptive capacity, and different pore size distribution as well, than the aluminum oxide prepared by the conventional drying technique.

Key Words: Aluminum oxide, Freeze drying, Thermal treatment, Specific surface, Porosity, Adsorptive capacity.

Βιβλιογραφία

- 1 G. Blond - Coste: *Contribution à L'étude de la texture des produits lyophilisés*, Surface Spécifique et Porosité, thèse Dijon (1967).
- 2 Hoang Van Can, Juillet, F., Teichner, S.J.: *Revue de Chimie Minérale* 3, 61 (1966).
- 3 Σπητάνος, Κ.Μ.: Προσρόφησης διυδροξυλιωμένων παραγώγων της άνθρακινόνης υπό όξειδίου του άργιλλίου. Διατριβή επί διδακτορία υποβληθείσα εις την Φ.Μ.Σ. του Α.Π.Θ. Θεσσαλονίκη 1963 (Έπισημονική Έπετηρίς Γεωπονικής και Δασολογικής Σχολής, παράρτημα Ζ' τόμου, σελ. 124, 1962).
- 4 Hillar M. Rootare: *Aminco Laboratory News* Vol. 24, No 3 (1968).
- 5 Ferraiolo, G., Donetti, E., e Peloso, A.: *Annali di Chimica* Vol. 57 (1967).
- 6 Reverberi, A., Ferraiolo, G., e Peloso A.: *Annali di Chimica* Vol. 56 (1966).
- 7 Ferraiolo, G., Peloso, A., Reverberi, A., Del Borghi, M. and Beruto, D.: *Can. J. of Chem. Eng.* Vol. 51, 447 (1973).
- 8 Ferraiolo, G., Merli, e Reverberi, A.: *Annali di Chimica* Vol. 57, (1967).

THE SYNTHESIS AND COMPARATIVE MASS SPECTROMETRY OF SOME 3-DEOXY-3-HALOGENO DERIVATIVES OF D-GLUCOSE AND D-GLUCITOL

J. KIBURIS*, A.B. FOSTER**, M. JARMAN*** and J.H. WESTWOOD**

* *Department of Biological Chemistry, Medical School, University of Athens, Greece.*

** *Chester Beatty Research Institute, Institute of Cancer Research: Royal Cancer Hospital, London SW3, England*

*** *Biology of Human Cancer Unit, Ludwig Institute for Cancer Research at the Institute of Cancer Research.*

(Received April 6, 1977)

Summary

In the present communication, the synthesis and mass spectra of 3-deoxy-3-halogeno derivatives of D-glucose and D-glucitol are described.

The effect of the halogen atom on the fragmentation pathways of these derivatives, as well as, the dependence of the fragmentation pathways of halogeno-sugars on the position of the halogen substituent are discussed.

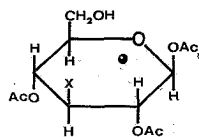
Key words: glucose, glucitol, halogeno derivatives, mass spectrometry.

Introduction

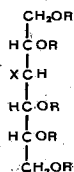
As part of an investigation of the chemical and biological properties of nucleosides containing deoxyhalogenohexopyranoses¹ the effect of the halogen atom on the fragmentation pathways of 6-deoxy-6-halogeno- α -D-glucopyranose tetra-acetates in electron impact (EI) mass spectrometry has been described.² We now report an extension of this investigation to hexose derivatives containing halogen atoms located on secondary positions.

A mass spectrum of 1,2,4,6-tetra-O-acetyl-3-deoxy-3-fluoro- β -D-glucopyranose (I, X=F) has already been described;³ the bromo-analogue (I, X=Br) and the chloro-analogue (I, X=Cl) have now been investigated together with 3-bromo-3-deoxy-D-glucitol (II, X=Br, R=H) and its penta-acetate (II, X=Br, R=Ac), 3-chloro-3-deoxy-D-glucitol (II, X=Cl, R=H) and its penta-acetate (II, X=Cl, R=Ac) and additionally, 3-fluoro-3-deoxy-D-glucitol (II, X=F, R=H).

(Formulae I and II hereabouts)



I



II

Treatment of 3-chloro-3-deoxy-D-glucose⁴ with pyridine-acetic anhydride gave the crystalline β -tetra-acetate (19%) and 73% of a syrupy tetra-acetate containing the α - and β -forms in the ratio 4:1. Likewise, acetylation of 3-bromo-3-deoxy-D-glucose⁴ gave 27% of the crystalline β -tetra-acetate and 54% of syrupy tetra-acetate containing the α - and β -forms in the ratio 2:1.

In the fragmentation of 1,2,4,6-tetra-O-acetyl-3-deoxy-3-fluoro- β -D-glucopyranose³ on EI mass spectrometry, the cleavage of the C-C bond in the grouping C-C (F) is significantly inhibited by the fluorine substituent.

In parallel with observations on other hexopyranose derivatives^{3,5} there is a loss of the substituent attached to C-3 in 1,2,4,6-tetra-O-acetyl-3-chloro-3-deoxy- β -D-glucopyranose. This process is reflected in the mass spectrum by the prominence of the ions of the c series m/e 157, 115 (100%) and 73 (20%) and b series m/e 242, 200 (30%), 158 (17%), 140 (25%) and 98 (75%) (see fig. 1 for designation of fragmentation pathways). No molecular ion is evident but loss

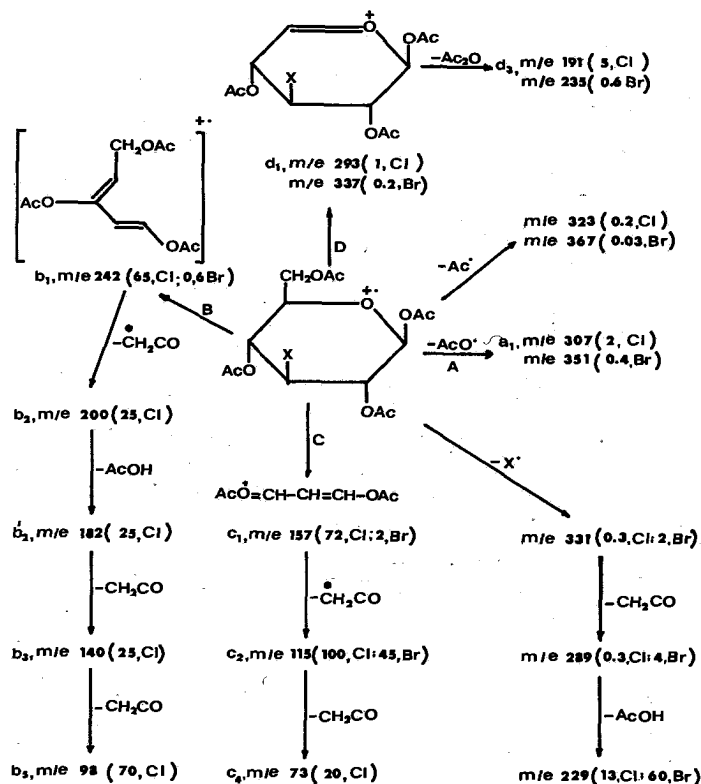


FIG. 1. Fragmentation pathways for tetra-acetates of 3-bromo- and 3-chloro-3-deoxy- β -D-glucopyranose (cf. Scheme 3, ref. 2). Intensities (in parentheses) are relative to that of the peaks at m/e 115 (chloro-derivative) and m/e 81 (bromo-derivative) as 100%.

Designation of pathways (e.g. A, B, etc.) and ions (e.g. a₁, b₁, etc.) follows the system used by Kochetkov and Chizhov.⁷

therefrom of either Ac^+ or AcO^+ (a series) gives peaks at m/e 323/325* and 307/309 respectively (Figure 1). In contrast to the 3-fluoro derivative, no further peaks of the a series are present in the spectrum of the chloro analogue, possibly a result of the preferred loss of Cl^+ from ions m/e 323/325 to give m/e 288/290 (—0.9%) and of HCl from a_1 to give m/e 271/273. The pair of ions (m/e 293/295) corresponding to loss of $-\text{CH}_2\text{OAc}$ from C-5 (d series) can be seen in the spectrum. Also discernible is a small peak (m/e 331) resulting from the loss of Cl^+ from the molecular ion.

In the spectrum of 1, 2, 4, 6 -tetra-0-acetyl-3-bromo-3-deoxy- β -D-glucopyranose, the peak, m/e 331, resulting from the loss of Br^+ from the molecular ion is substantial and the subsequent loss of ketene (to give m/e 289) and then acetic acid (to give m/e 229) can be seen. Of the four 6-deoxy-6-halogeno- α -D-glucopyranose tetra-acetates, only the iodo derivative lost atomic halogen from the molecular ion¹ and the observations reported herein again illustrate the greater tendency for loss of a substituent attached to C-3 in hexopyranose derivatives. The first ions of the a, b, c, and d series, m/e 351, 242, 157, and 337 respectively, are present in the spectrum of the 3-bromo-derivative; in this respect and in the subsequent fragmentation of these ions, the bromo-analogue closely resembles the chloro- and fluoro-derivatives.³

The fragmentation pathways of the penta-acetates of 3-bromo- and 3-chloro-3-deoxy-D-glucitol are similar to that of the 3-fluoro-analogue.⁶ The salient features (Table I) can be illustrated by reference to the spectrum of the bromo-compound.

The peak at highest mass in the spectrum results from the loss of CH_3CO_2^+ from the molecular ion. All the ions from the primary fragmentations⁵ between adjacent carbon atoms are present in the spectrum, although as for the 3-fluoro-derivative, the cleavage of the C-C bond in the C-C (Br) group is inhibited. The spectra of the chloro and bromo derivatives each show a peak corresponding to loss of halogen radical from the molecular ion.

TABLE I: Principal fragmentation pathways for the molecular ion and primary fragments of penta-acetates of 3-deoxy-3-halogeno-D-glucitols (Relative intensities in parentheses).

Halogen	Cl	Br	Origin of ion
<i>Halogen-containing ions</i>			
	351(1)	395(1)	M-AcO
	337(8)	381(3.5)	C ₂ -C ₂ or C ₅ -C ₆ cleavage
	265(15)	309(13)	C ₂ -C ₃ or C ₄ -C ₅ cleavage
	235(20)	279(10)	5C I ^o fragment-AcO-CH ₂ CO
	193(1)	237(1)	C ₃ -C ₄ cleavage
	163(15)	207(10)	4C I ^o fragment-AcO-CH ₂ CO
<i>Ions resulting from loss of Halogen</i>			
	375(1.5)	375(0.8)	M-Cl or Br
	315(4)	315(30)	375-AcOH
	217(12)	217(8)	C ₃ -C ₄ cleavage
	145(100)	145(100)	C ₄ -C ₅ cleavage
	115(55)	115(22)	3C I ^o fragment-AcO-CH ₂ CO
	103(52)	103(52)	145-CH ₂ CO
	73(16)	73(14)	115-CH ₂ CO

* Ions containing chlorine and bromine each give rise to two peaks due to the presence of the pairs of isotopes ³⁵Cl, ³⁷Cl and ⁷⁹Br, ⁸¹Br. When only one component ion is referred to, it is that containing ³⁵Cl or ⁷⁹Br.

Mass spectra of the 3-deoxy-3-halogeno-D-glucitols could be interpreted by analogy with the scheme reported for 1,6-dibromo-1,6-dideoxyhexitols.⁷ Thus, cleavage of C-C bonds within the carbon chain produced primary fragments (Figure 2) of low abundance which yielded more abundant ions by further losses of H₂O (Table II). Molecular ions were absent. Possible ambiguity in the assignment of some of the fragments in the mass spectrum of 3-deoxy-3-fluoro-D-glucitol caused

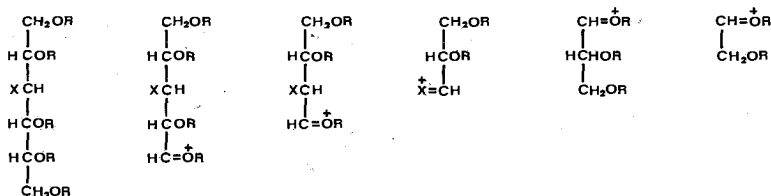


FIG. 2. Primary fragments formed from 3-deoxy-3-halogenohexitols ($R=H$) and their penta-acetates ($R=Ac$) by cleavage of C-C bonds in the polyol chain. For m/e values, see Tables I and II.

TABLE II: Ions in the mass spectra of 3-deoxy-3-halogeno-D-glucitols. (Relative intensities in parentheses.)

Halogen	F	Cl	Br	Origin of ion
<i>Halogen-containing ions</i>				
	153(0.5)	169(0.2)	213(0.2)	C ₅ -C ₆ or C ₁ -C ₂ cleavage
	135(18)	151(13)	195(8)	5C I ⁺ fragment-H ₂ O
	123(0.5)	139(0.5)	183(0.5)	C ₂ -C ₃ or C ₄ -C ₅ cleavage
	105(19)	121(20)	165(12)	4C I ⁺ fragment-H ₂ O
	93(0.7)	109(1)	153(-)	C ₃ -C ₄ cleavage
	75(22)	91(14) ^a	135(5)	3C I ⁺ fragment-H ₂ O
<i>Ions resulting from the loss of halogen</i>				
	91(9)	91(3) ^a	91(9)	C ₃ -C ₄ cleavage
	73(100)	73(100)	73(100)	3C I ⁺ fragment-H ₂ O
	61(36)	61(66)	61(60)	C ₄ -C ₅ or C ₂ -C ₃ cleavage
	43(34)	43(85)	43(80)	2C I ⁺ fragment-H ₂ O

^a Since these ions have the same integral m/e values, the contribution of the ³⁵Cl-containing ion to the total intensity of m/e 91 (17%) was assessed by relating it to the corresponding ³⁷Cl-containing ion at m/e 93.

by the absence of halogen isotopes was resolved by examining the spectrum of the 0-deuterated analogue formed by exchange with CH₃OD. The number of hydroxyl groups in a fragment corresponded to the increase in m/e value following deuteration.⁷ In contrast to the corresponding penta-acetates, there was neither marked inhibition of cleavage of the C-C bond in the grouping C-C (halogen = X) nor loss of X from the molecular ions of the chloro- and bromo- derivatives. Variable thermal loss of HX was evident, particularly from the bromo-derivative, as might be expected from the presence of five unprotected hydroxyl groups. Nevertheless, the mass spectra show that it is not necessary to protect the hydroxyl groups in order to obtain useful structural information.

TABLE III. Data on 3-deoxy-3-halogeno-D-glucitols and their penta-acetates

Compound	Yield %	M.p. or b.p.	Formula	Found	Analysis	
					Found	Calc.
3-Chloro-3-deoxy-D-glucitol	91	m.p. 114-115°	C ₆ H ₁₃ ClO ₅	C,35.7;H,6.8;Cl,17.8	C,36.0;H,6.5;Cl,17.8.	
1,2,4,5,6-Penta-O-acetyl-3-chloro-3-deoxy-D-glucitol	99	b.p. 192°/0.1 Torr	C ₁₆ H ₂₃ ClO ₁₀	C,46.8;H,5.6;Cl,8.5.	C,46.8;H,5.6;Cl,8.5.	
3-Bromo-3-deoxy-D-glucitol	59	m.p.125-127° (decomp.)	C ₆ H ₁₃ BrO ₅	C,29.7;H,5.6;Br,33.2.	C,29.4;H,5.3;Br,32.7.	
1,2,4,5,6-Penta-O-acetyl-3-bromo-3-deoxy-D-glucitol	98	b.p.188°/0.1 Torr	C ₁₆ H ₂₃ BrO ₁₀	C,41.7;H,4.9;Br,18.2.	C,42.2;H,5.1;Br,17.6	

Thus, since the fragmentation pathways of halogeno-sugars are significantly dependent on the position of the halogen substituent, mass spectrometry may be used to deduce the location of such substituents.

Experimental

Column chromatography was performed on Kieselgel (Merck, 7734) except where stated otherwise. N.m.r. spectra were recorded with a Perkin-Elmer R-10 spectrometer on approximately 10% solutions in CDCl₃, using TMS as internal standard. Mass spectra were recorded with an AEI-MS12 instrument operating at an ionizing potential of 70eV, trap current of 100 μ amp with direct introduction of samples into the ion source at 100° (for acetates) or 140° (for deoxyhalogenohexitols). The ion m/e 43 gave the strongest signal in the mass spectra of acetates, but the next most intense ion was most conveniently used as the base peak (100% relative intensity).

1,2,4,6-Tetra-O-acetyl-3-chloro-(and bromo)-3-deoxy- β -D-glucopyranose.

A solution of 3-deoxy-3-chloro-D-glucose⁴ (200 mg) in pyridine (2.5 ml) containing acetic anhydride (2 ml) was kept at room temperature for 5h. After several distillations of toluene from the reaction mixture, the residue was eluted from kieselgel with light petroleum (b.p. 40-60°)-ether (2:1). On trituration with ether the product partially crystallized. Recrystallization of this material (69 mg, 19%) from light petroleum (b.p. 40-60°)-ether gave 1,2,4,6-tetra-O-acetyl-3-chloro-3-deoxy- β -D-glucopyranose, m.p. 119-120° [α]_D²⁵ +1° (c 0.5, chloroform) (Found: C, 45.5; H, 5.2; Cl, 9.4. C₁₄H₁₉ClO₉ calc.: C, 45.8; H, 5.2; Cl, 9.7%). Concentration of the mother liquors gave a syrupy mixture of the α - and β -tetra-acetates (268 mg, 73%), [α]_D²⁵ +59° [c I.I, chloroform) with an α : β ratio of 4:1, as calculated from the ratio of peak areas of H-I of the α - and β - anomers in the n.m.r. spectrum of the anomeric mixture: τ 3.74 (d, J_{1,2} 4 Hz, α H-I), 4.35 (d, J_{1,2} 8Hz, β H-I).

Using the method described above, 3-bromo-3-deoxy-D-glucose⁴ was converted into 1,2,4,6-tetra-O-acetyl-3-bromo-3-deoxy- β -D-glucopyranose (27%), m.p. 112°, [α]_D²⁵ +10° (c 0.5, chloroform) (Found C, 40.9; H, 4.4; Br, 19.3. C₁₄H₁₉BrO₉ calc.: C, 40.8; H, 4.6; Br, 19.5%). The syrupy mixture of the α - and β -tetra-acetates (182 mg, 54%) had [α]_D²⁵ +44° (c I.6, chloroform) and an α : β ratio of 2:1, as determined by n.m.r. spectroscopy: τ 3.75 (d, J_{1,2} 4Hz, α H-I), 4.37 (d, J_{1,2} 8Hz, β H-I).

3-Chloro-and 3-bromo-3-deoxy-D-glucitol and their penta-acetates.

The deoxyhalogenoglucitols were prepared by reduction of the parent sugars with sodium borohydride and were acetylated with pyridine-acetic anhydride, by procedures analogous to those described for the preparation of 3-deoxy-3-fluoro-D-glucitol and its penta-acetate.⁶ The data on the products are given in Table III. Yields of the deoxyhalogenohexitols and their penta-acetates refer to the parent halogenohexoses and polyols respectively.

Περίληψη

Σύνθεση και Συγκριτική Μελέτη τών Φασμάτων Μάζης, 3-Δεοξυ-3-άλογονοπαραγώγων D-Γλυκόζης και D-Γλυκιτόλης.

Στην εργασία αυτή περιγράφονται ή σύνθεση και τὰ φάσματα μαζών παραγώγων D-γλυκόζης και D-γλυκιτόλης, υποκατεστημένων με άλογόνο στο C3.

Συζητείται ή επίδραση του άλογόπου πάνω στους μηχανισμούς σχάσεως τών παραγώγων αυτών, καθώς επίσης και ή εξάρτηση τών μηχανισμών σχάσεως άλογονοπαραγώγων σακχάρων, από τη θέση του άλογόπου στο μόριο του σακχάρου.

References and Notes

- 1 Kiburis, J., Foster, A.B. and Westwood, J.H.: *Chem. Commun.* 44 (1975)
- 2 Chizhov, O.S., Foster, A.B., Jarman, M. and Westwood, J.H.: *Carbohydrate Res.* 22, 37 (1972).
- 3 Chizhov, O.S., Kadentsev, V.I., Zolotarev, B.M., Foster, A.B., Jarman, M. and Westwood, J.H.: *Org. Mass Spectrom.* 5, 437 (1971).
- 4 Barnett, J.E.G., Ralph, A. and Munday, K.A.: *Biochem. J.* 114, 569 (1969).
- 5 Dejongh, D.C. and Biemann, K.: *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2289 (1963)
- 6 Adamson, J., Barford, A.D., Bessell, E.M., Foster, A.B., Jarman, M. and Westwood, J.H.: *Org. Mass Spectrom.* 5, 865 (1971).
- 7 Jarman, M. and Tamas, J.: *Org. Mass Spectrom.* 8, 377 (1974).
- 8 Kochetkov, N.K. and Chizhov, O.S.: *Advan. Carbohydrate Chem.* 21, 39 (1966).

SYNTHÈSE ET ÉTUDE PHARMACOLOGIQUE DE QUELQUES DERIVÉS DE L'ISOXAZOLE.

M.D. KAZANIS*, G.A. TSATSAS*, A. CHAMPAGNAC** et M. POMMIER**

*Chimie: Laboratoire de Pharmacie Chimique, Université d'Athènes, 104, rue Solonos, Athènes (114) Grèce.

**Pharmacologie: Centre de Recherches SAUBA, 260, rue de Ronsyl, 93104 Montreuil sous Bois France.

(Reçu le 7 Février, 1978)

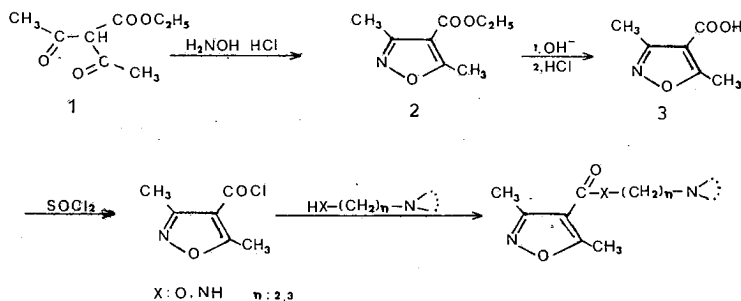
Résumé

Les auteurs préparent des esters et amides de l'acide diméthyl-3,5-isoxazole-4, en faisant réagir le chlorure de ce dernier sur des alcoylaminoalcools et des N,N-alcoyléthylène (ou propylène) diamines. Les composés synthétisés ont été soumis à un screening pharmacologique.

Introduction

Des travaux effectués dans le domaine de l'isoxazole ont révélé que des composés contenant ce noyau possèdent des actions biologiques.¹ Selon la littérature, des isoxazoles substitués présentent une des activités suivantes: Antiandrogène,² antimicrobienne,³ antiinflammatoire, antipyrétique, analgésique, anticonvulsif^{4,5} et antidiabétique.⁶ Particulièrement, certains des esters et des amides de l'acide bisubstitué-3,5 isoxazolique-4 exercent une action antimicrobienne,⁷ antiarythmique et anesthésique locale.⁸

Le présent travail concerne la synthèse de quelques dialcoylaminoalcoyl esters et amides de l'acide diméthyl-3,5-isoxazolique-4. D'une manière générale tous les dérivés ont été synthétisés en faisant réagir l'alcoylaminoethanol (ou propanol) ou alcoylaminoethyl (ou propyl) amine, appropriée avec le chlorure de l'acide diméthyl-3,5-isoxazolique-4. Selon la littérature, on obtient ce dernier, en utilisant comme matière première l'ester éthylique de l'acide diacétylacétique⁹ que l'on fait réagir avec le chlorhydrate d'hydroxylamine¹⁰ pour obtenir l'éthylester de l'acide diméthyl-3,5-isoxazolique¹¹ qui subit une saponification avec une solution d'hydroxide de potassium pour donner l'acide correspondant,¹¹ ce dernier est transformé en son chlorure à l'aide de chlorure de thionyle¹² (Schéma I).



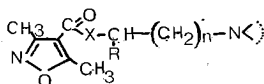


TABLEAU I.

No	X	R	n	-N<	Base libre			HCL	IR Absorption		Analyse
					Rdt%	E°c/mmHg	F°C	F°C	c=0cm ⁻¹	NHcm ⁻¹	
1	O	H	1	-N(CH ₃) ₂	75	140-4/10	20	212-4	1725		CHNCl
2	O	H	1	-N(C ₂ H ₅) ₂	76	158-60/12	—	185-7	1725		CHNCl
3	O	H	1		76	—	61-2*	166-7	1720		CHN
4	O	H	1		73	—	70-1*	175-6	1720		CHN
5	O	H	1		82	170-2/10	54-5*	153-4	1723		CHN
6	O	H	1		88	—	65-6*	145-7	1720		CHN
7	O	H	1	-N(CH ₃)	87	208-10/25	50-1*	146-8	1725		CHN
8	O	H	1	-N(CH ₃)	74	210-12/25	63-5**	238-40***	1725		CHN
9	O	H	1	-N(C ₂ H ₅)	76	226-8/25	—	231-3***	1720		CHNCl
10	O	H	1	-N(C ₄ H ₉)	70	236-8/20	—	249-51**	1725		CHNCl
11	O	CH ₃	1	-N(CH ₃) ₂	75	136-8/10	—	201-3	1725		CHNCl
12	O	H	1	-N(n-C ₄ H ₉) ₂	90	200-4/25	—	102-4	1725		CHNCl
13	O	H	1	-N(i-C ₃ H ₇) ₂	85	182-6/20	—	135-5	1725		CHNCl
14	O	H	2	-N(CH ₃) ₂	75	174-6/25	—	160-2	1725		CHNCl
15	O	H	2	-N(C ₂ H ₅) ₂	87	190-2/25	—	136-8	1725		CHNCl
16	O	H	2		84	212-4/25	—	152-4	1725		CHNCl
17	O	H	2		92	246-8/25	—	162-4	1720		CHNCl
18	NH	H	1	-N(CH ₃) ₂	76	—	74-6*	172-3	1650	3300	CHN
19	NH	H	1	-N(C ₂ H ₅) ₂	85	198-200/10	—	104-6	1650	3300	CHNCl
20	NH	H	1		72	—	76-8**	103-5	1650	3300	CHN
21	NH	H	1		98	—	71-2**	150-2	1650	3300	CHN
22	NH	H	1		98	—	87-9**	89-91	1650	3300	CHN

* Recrystallise dans Pentane.

** Recrystallise dans ether-pentane.

*** Bis-HCl.

TABLEAU DES ANALYSES

No	Formule moléculaire	Analyse							
		C%		H%		N%		Cl%	
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
1	$C_{10}H_{17}ClN_2O_3$	48.55	48.45	6.90	6.90	11.40	11.40	14.40	14.50
2	$C_{12}H_{21}ClN_2O_3$	52.10	52.10	7.65	7.60	10.10	10.25	12.80	12.95
3	$C_{13}H_{20}N_2O_3$	61.85	62.00	8.00	8.15	11.10	11.10	—	—
4	$C_{12}H_{18}N_2O_4$	56.65	56.75	7.15	7.30	11.00	11.00	—	—
5	$C_{12}H_{18}N_2O_3$	60.50	60.60	7.60	7.55	11.75	11.70	—	—
6	$C_{13}H_{14}N_2O_3$	63.40	63.45	5.75	5.90	11.25	11.30	—	—
7	$C_{14}H_{22}N_2O_3$	63.15	63.10	8.35	8.55	10.50	10.55	—	—
8	$C_{13}H_{21}N_3O_3$	58.40	58.30	7.90	8.00	15.75	15.70	—	—
9	$C_{14}H_{25}Cl_2N_3O_3$	47.45	47.50	7.15	7.35	11.85	12.00	20.05	19.90
10	$C_{16}H_{29}Cl_2N_3O_3$	50.25	50.30	7.65	7.80	11.00	11.05	18.55	18.70
11	$C_{11}H_{19}ClN_2O_3$	50.30	50.25	7.30	7.20	10.65	10.85	13.50	13.80
12	$C_{16}H_{29}ClN_2O_3$	57.75	57.90	8.80	8.95	8.40	8.50	10.65	10.70
13	$C_{14}H_{22}ClN_2O_3$	55.20	55.40	8.25	8.30	9.20	9.15	11.65	11.45
14	$C_{11}H_{19}ClN_2O_3$	50.30	50.30	7.30	7.35	10.65	10.55	13.50	13.70
15	$C_{13}H_{23}ClN_2O_3$	53.70	53.75	8.00	7.75	9.95	9.60	12.20	12.40
16	$C_{14}H_{23}ClN_2O_3$	55.55	55.50	7.65	7.55	9.25	9.20	11.70	11.90
17	$C_{14}H_{17}ClN_2O_3$	56.65	56.50	5.80	6.00	9.45	9.60	11.95	12.00
18	$C_{10}H_{17}N_3O_2$	56.90	56.85	8.00	8.30	19.90	19.80	—	—
19	$C_{12}H_{22}ClN_3O_2$	52.25	52.20	8.05	8.20	15.25	15.30	—	—
20	$C_{12}H_{19}N_3O_3$	56.90	56.80	7.55	7.70	16.60	16.45	—	—
21	$C_{13}H_{21}N_3O_2$	62.10	62.20	8.40	8.50	16.70	16.70	—	—
22	$C_{12}H_{19}N_3O_2$	60.70	60.80	8.05	8.20	17.70	17.60	—	—

Les composés synthétisés ont été soumis à un screening pharmacologique destiné à révéler leur toxicité et leurs éventuelles activités biologiques.

La toxicité aigüe des produits étudiés varie de 200 à 800 mg/kg chez la souris par voie intra péritonéale.

Par ailleurs, des essais, réalisés chez la souris, n'ont révélé aucune action stimulante ou sédatrice,¹³ analgésique,¹⁴ antihistaminique et anticholinergique,¹⁵ adrénolytique¹⁶ et spasmolytique musculotrope¹⁷ que l'on pourrait caractériser comme importante.

Partie Expérimentale

Les points de fusion qui ont été obtenus à l'aide d'un appareil de Büchi ne sont pas corrigés. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Beckmann IR-4.

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse de la Société CIBA (Basel, Suisse) que nous remercions vivement. Les résultats obtenus sont conformes aux valeurs théoriques avec une approximation de $\pm 0,3\%$.

Chlorure de l'amide diméthyl-3,5 isoxazolique-4 (1).

On l'obtient en faisant réagir 14 g d'acide correspondant avec 50 ml de SOCl_2 à reflux pendant 3h. L'excès de chlorure de thioxyde est éliminé sous pression réduite et le résidu est séché en ajoutant 3 fois du benzène anhydre que l'on distille ensuite (formation d'un mélange azeotropique). On élimine totalement le solvant et distille le résidu. On obtient le chlorure avec rendement de 86% (13,7 g).

Eb_{12} 90-92° (litter, Eb_2 50°)¹²

Dialcoylaminoalcoyl esters et amides de l'acide diméthyl-3,5 isoxazolique-4 (2).

On mélange une solution de 1,25 mole de dialcoylaminoethanol (ou propanol) ou dialcoylaminoethyl (ou propyl) amine approprié dans 70 ml de chloroforme avec une solution de 1,25 m mole de carbonate de sodium dans 15 ml d'eau. Dans la solution ainsi obtenue on additionne 1,25 m mole de chlorure préparé ci-dessus que nous avons dissous dans 50 ml d'éther anhydre. L'addition se fait lentement et sous agitation (1 heure env.). On lave à l'eau la couche chloroformique, sèche sur sulfate de sodium et évapore le solvant. Selon le produit, la purification se réalise par distillation ou par recristallisation.

Ces produits, qui possèdent une fonction basique, sont par la suite transformés en leurs chlorhydrates qui sont recristallisés dans un mélange éther-éthanol absolu (Tableau I).

Abstract

Synthesis and pharmacological activity of isoxazole derivatives.

A series of esters and amides of the 3,5-dimethyl-4-isoxazolecarboxylic acid is reported. The products were obtained by reaction of the proper dialkylaminoalkylalcohol or amine with 3,5-dimethyl-4-isoxazolecarbonyl chloride. A preliminary pharmacological evaluation is given.

Key words: 3,5-Dimethyl-4-isoxazolecarboxylic acid, 3,5-Dimethyl-4-isoxazolecarbonyl chloride. Dialkylaminoalkylesters, amides. Pharmacological evaluation.

Περίληψις

Σύνθεσις και φαρμακολογική μελέτη παραγώγων του ισοξαζολίου.

Εἰς τὴν ἐργασίαν ταύτην περιγράφεται ἡ σύνθεσις διαλκυλαμινοαλκυλεστέρων καὶ ἀμιδίων τοῦ 3,5-διμεθυλ-4-ισοξαζολικοῦ ὀξέος. Τὰ προϊόντα ἐλήφθησαν δι' ἐπιδράσεως τῆς ἀντιστοιχοῦ διαλκυλαμινοαλκυλαλκοόλης ἢ ἀμίνης ἐπὶ τοῦ χλωριδίου τοῦ ὀξέος. Δίδονται τὰ ἀποτελέσματα προκαταρκτικῆς φαρμακολογικῆς μελέτης τῶν ληφθέντων προϊόντων.

Bibliographie

1. Sen H.G., Seth, D. Joshi, U.V. and Pajagopalan P.: *J. Med. Chem.*, **9**, 431 (1966).
2. Scott J.W. and Boris A.: *J. Med. Chem.*, **16**, 512 (1973).
3. a) Dal Piaz V., Pinzauti S. and Guerra M.: *Il Farm. Ed. Sci.*, **28**, 127 (1973).
b) Micetich R.C., Lemineux R.U.: *Fr. M. 7385*, C.A. 58397m (1973).
4. Kano H., Adachi I., Kido R. and Hirose K.: *J. Med. Chem.*, **10**, 411 (1967).
5. Takahashi S.: *Japan Kokai* **74**, 124, 061, C.A. 83, 10044V (1975).
6. a) Sumimoto S., Hano Y., Fujimoto M.: *Japan Pat. 7244,735*, C.A. 78, 5839g (1973).
b) Sumimoto S., Fujimoto M., Hano Y.: *Japan Pat. 7244, 736*, C.A. 78, 58394h (1973).
7. a) Micetich R.C.: *J. Med. Chem.*, **12**, 611 (1969).
b) Micetich R.C., Raap R. and Chin C.G.: *J. Med. Chem.* **14**, 856 (1971).
c) Lemineux R.U., Micetich R.C.: *Ger. Offen.*, 2,020,086, C.A. 74, 2281z, (1971).
8. Harsanyi, K., Szekeres L., Heja G., Papp G., Korbotis D., Kiss P.: *Ger. Off.* 2,320,378, C.A. 80, 26974 x (1974).
9. Spassow A.: *Org. Synth., Coll. Vol. III*, p. 390.
10. a) Doyle F.P., Hanson J.C., Long A.A.W., Mayler J.H.C. and Stove E.R.: *J. Chem. Soc.* 5838 (1963).
b) Hydorn A.E., McGinn F.A., Moetz J.R. and Schwartz J.: *J. Org. Chem.* **27**, 4305 (1962).
11. Stock G. and McMurry J.E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5461 (1967).
12. Doyle F.P. and Nayler J.H.C.: *U.S. Pat.* 2,996,501. C.A. 56 5972g, (1962).
13. Boissier J.R. et Simon P.: *Arch. Int. Pharmacodyn.*, **158**, 212 (1965).
14. Siegmund E., Cadmus R., et Lu G.: *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **95**, 729 (1957).
15. Magnus R.: *Arch. Ges. Physiol.* **102**, 123 (1904).
16. Leach, G.O.M.: *J. Pharm. Pharmacol.* **8**, 501 (1956).
17. Pomaret, J.C., Sergeant-Ody M., Pourrias B. et Huguet G.: *Thérapie*, **24**, 109 (1969).

SYNTHESE DE N-DIALCOYL CARBAMOYL METHYL BENZAMIDES

DEMETRIOS LAMBROU

Laboratoire de Pharmacie Chimique de l'Université d'Athènes, 104 rue Solonos, Athènes (144) Grèce.

(Reçu le 22 Mars, 1978)

Résumé

Les auteurs décrivent la synthèse d'un certain nombre de composés nouveaux, dérivés de l'alcoxy-2 méthoxy-3 N-dialcoyl carbamoyl méthyl benzamides.

Terminologie: Synthèse de nouveaux N-dialcoyl carbamoyl méthyl benzamides

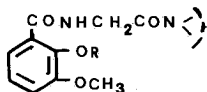
Introduction

Nous avons entrepris ce travail dans l'espoir de synthétiser des produits qui possèdent une action calmante et tranquillisante à la fois, mais qui ne sont pas de somnifères.




G. Cronheim, J.T. Gourzis et I.M. Tockes¹ ont décrit un tel produit, le triméthoxy 3,4,5-benzoylglycine diéthylamide pourvu d'une action pharmacologique particulièrement intense; cette action, se manifeste avec une tranquillité qui est caractérisée par un sommeil normal et sans action sur les muscles squelettiques après le reveil.

Par ailleurs, il faut signaler que des travaux concernant la synthèse et l'étude d'une variété d'amides des acides triméthoxy-benzoïque et triméthoxycinnamique avec certaines amines de série hétérocyclique ont été déjà réalisés²⁻¹⁰ et que des transformations au niveau du groupement acyl et de l'azote amidique ont donné des produits avec une action sur le C.N.S.¹¹

Ces travaux et aussi la relation structurale qui existe entre les amides et les esters carbamidiques nous ont poussé à synthétiser une série de nouveaux composés de formule générale I.



I: R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, γ

-N< > = N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂, N C₃H₇ⁱ, , , 

Ce travail se trouve dans le cadre de recherche de notre Laboratoire qui concerne la synthèse des amides et des esters des acides alcoxy-2 méthoxy-3 benzoïques.¹²

La préparation des produits obtenus, dont l'étude pharmacologique se trouve au stade de réalisation, a été réalisée en trois étapes (Schéma I) selon le brevet Américain No 2,956,081¹³ que nous avons modifié afin d'obtenir de meilleurs résultats.

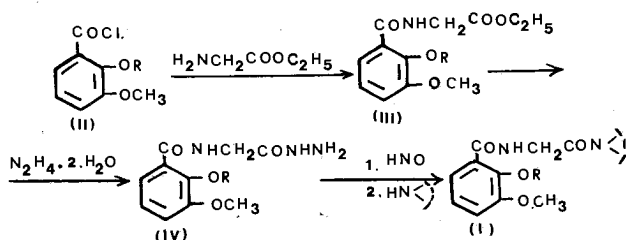


Schéma 1

La première étape comprend la synthèse des esters éthyliques des alcoxy-2 méthoxy-3 benzoyl glycine (III) en faisant réagir l'éthyl ester de glycine, avec les chlorures des acides alcoxy-2 méthoxy-3 benzoïques (II). La deuxième étape comprend la transformation des esters en leurs hydrazides (IV) et la troisième la transformation des hydrazides en azides à l'aide de l'acide nitreux; ces derniers réagissent avec les amines secondaires pour donner les N-(dialcoyl corbamoyl) alcoxy-2 méthoxy-3 benzamides (I).

Partie expérimentale

Les points de fusion qui ont été pris à l'aide d'un appareil de Büchi, ne sont pas corrigés. Les analyses élémentaires ont été réalisées dans les Laboratoires de CIBA A. G. Basel (Suisse) que nous remercions et les résultats se trouvent dans les limites de $\pm 0,4\%$ par rapport aux valeurs théoriques. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Beckman IR-4 et deux de résonance magnétique nucléaire sur un appareil Varian A60.

Afin de préparer les dérivés de l'acide alcoxy-2 méthoxy-3 benzoïque, nous avons utilisé comme matière première la vanilline. Les dérivés substitués en position ortho sont synthétisés à partir de o-vanilline que l'on soumet à une alcoylation en présence d'un agent basique soit à l'aide d'un dialcoyl-sulfate (dérivés méthoxy et éthoxy) soit à l'aide d'un halogénure d'alcoyle (dérivé propoxy). Les aldehydes obtenus sont ensuite oxydés par le permanganate de potassium en acides, dont nous avons préparé les chlorures en les faisant réagir avec chlorure de thionyle.¹²

N-(alcoxy-2 méthoxy-3 benzoyl)-glycinéthyl ester (III)

Dans une suspension de 0,02 mole de chlorhydrate de glycinéthylester dans 100 ml de chloroforme on ajoute 0,04 mole de triéthylamine. Dans la solution obtenue on ajoute 0,02 mole de chlorure d'acide alcoxy-2 méthoxy-3 benzoïque en solution dans 50 ml de chloroforme. Le mélange est chauffé à reflux pendant 3-4h. On élimine le solvant sous pression réduite, triture le résidu dans l'éther et filtre afin de séparer le sel de l'amine insoluble. La solution limpide étherée est traitée deux fois par une solution de bicarbonate de sodium à 10%, lavée deux fois à l'eau et séchée (Na₂SO₄). Après filtration et élimination du solvant on obtient un résidu huileux qui cristallise dans l'éther du pétrole.

On trouve ci-dessous les produits préparés avec leurs analyses, rendements et constantes physiques.

a) *N*-(diméthoxy-2,3 benzoyl)-glycinéthylester.

Rdt.: 93%, F:60-62° C.

C ₁₃ H ₁₇ NO ₅ :	Calc. %:	C: 58,42	H: 6,41	N: 5,24
(267,26)	Tr. %:	58,43	6,53	5,29

b) *N*-(éthoxy-2 méthoxy-3 benzoyl)-glycinéthylester.

Rdt.: 70%, F:54-56° C

C ₁₄ H ₁₉ NO ₅ :	Calc. %:	C: 59,77	H: 6,81	N: 4,98
(281,29)	Tr. %:	59,57	6,62	4,82

c) *N*-(*n*-propoxy-2 méthoxy-3 benzoyl)-glycinéthylester.

Rdt.: 66%, F:52-54° C

C ₁₅ H ₂₁ NO ₅	Calc. %:	C: 61,01	H: 7,17	N: 4,71
(295,32)	Tr. %:	61,02	7,25	4,84

N-(alcoxy-2 méthoxy-3 benzoyl)-glycine hydrazide (IV).

Dans une solution de 0,01 mole de *N*-(alcoxy-2 méthoxy-3 benzoyl)-glycinéthylester dans 40 ml d'éthanol absolu on ajoute 0,014 mole d'hydrate d'hydrazine et l'ensemble est laissé au repos pendant une nuit. On évapore la moitié du solvant et l'hydrazide qui précipite est filtré, lavé à l'éther et séché. On recristallise dans éthanol abs./éther anhydre.

On trouve ci-dessous les produits préparés avec leurs rendements, analyses et constantes physiques.

a) *N*-(diméthoxy-2,3 benzoyl)-glycine hydrazide

Rdt.: 94%, F:108-110° C.

C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₄ :	Calc. %:	C: 52,17	H: 5,95	N: 16,59
(253,25)	Tr. %:	52,44	6,18	16,68

b) *N*-(éthoxy-2 méthoxy-3 benzoyl)-glycine hydrazide

Rdt.: 92%, F:80-82° C.

C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₄	Calc. %:	C: 53,95	H: 6,40	N: 15,71
(267,30)	Tr. %:	54,12	6,52	15,52

c) *N*-(*n*-propoxy-2 méthoxy-3 benzoyl)-glycine hydrazide

Rdt.: 81%, F:143-145° C.

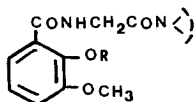
C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	Calc. %:	C: 55,50	H: 6,81	N: 14,94
(265,30)	Tr. %:	55,35	6,85	14,79

N-(dialcoyl carbamoylméthyl)-alcoxy-2 méthoxy-3 benzamides (I)

Dans une suspension de 0,016 mole d'hydrazide (IV) dans 15-20 ml d'eau, refroidie dans un mélange glace-sel, on ajoute sous agitation mécanique 3 ml de HCL 6N puis 50 ml de chloroforme. On ajoute alors, toujours sous agitation et refroidissement 0,017 mole de nitrate de sodium en solution dans 3 ml d'eau.

L'addition se fait de manière à maintenir la température inférieure à 3° C. Après l'addition, on continue l'agitation pendant 1/2h toujours à froid, sépare la couche chloroformique, tandis que la couche aqueuse est extraite une fois au chloroforme. Les couches chloroformiques unies sont traitées deux fois par une solution de bicarbonate de sodium à 10% et lavées deux fois à l'eau. Après avoir séché (Na₂SO₄) on élimine le solvant jusqu'à 50 ml env. Dans cette solution on ajoute 0,032 mole d'ammine, le ballon est fermé et le mélange est laissé au repos pendant une nuit. On élimine alors le solvant et recristallise le résidu solide dans un mélange éthanol/*n*-pentane.

Les produits obtenus sont mentionnés dans le tableau I, avec leurs rendements, leurs analyses et leurs constantes physiques.



No	R	-N<	Rtd %	F°C	Formule Moléculaire	Analyse					
						C %		H %		N %	
						Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
1	CH ₃	-N(CH ₃) ₂	71	114-116	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₄	58,63	58,43	6,81	6,79	10,52	10,70
2	CH ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂	60	102-104	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₄	61,22	61,31	7,52	7,61	9,52	9,44
3	CH ₃	-N C ₃ H ₇ -i	72	162-164	C ₁₇ H ₂₆ N ₂ O ₄	66,33	66,32	8,13	8,14	8,69	8,71
4	CH ₃	-N<	83	148-150	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₄	62,74	62,61	7,23	7,28	9,14	9,11
5	CH ₃	-N<	63	156-158	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₅	58,42	58,53	6,54	6,57	9,09	9,21
6	CH ₃	-N<	56	148-150	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₄	61,63	61,56	6,89	6,66	9,58	9,68
7	C ₂ H ₅	-N(CH ₃) ₂	60	98-100	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₄	59,99	60,08	7,19	7,12	9,97	10,10
8	C ₂ H ₅	-N(C ₂ H ₅) ₂	53	58-60	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₄	62,31	62,10	7,84	7,82	9,09	9,28
9	C ₂ H ₅	-N<	80	70-72	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ O ₄	63,72	63,92	7,53	7,28	8,76	8,77
10	C ₂ H ₅	-N<	62	118-120	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₅	59,62	59,76	6,88	6,90	8,69	8,55
11	C ₂ H ₅	-N<	89	126-128	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₄	62,73	62,94	7,24	7,16	9,14	9,09
12	C ₃ H ₇	-N(CH ₃) ₂	62	106-108	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₄	61,21	60,77	7,53	7,40	9,51	9,75
13	C ₃ H ₇	-N(C ₂ H ₅) ₂	74	72-74	C ₁₇ H ₂₆ N ₂ O ₄	63,33	63,20	8,13	7,23	8,69	8,74

Etude spectrale IR et NMR

a) *N*-(Alcoxy-2 méthoxy-3 benzoyl)- glycinéthyl esters (III)

IR (Nujol) cm⁻¹ 3345 (-NH-COPh), 1745 (-CO-OC₂H₅), 1640(-CONH-).

NMR (CDCl₃)δ 4,10-4,50(m, -CH₂-COOCH₂CH₃), 8,83(bs, -NH-), 1,33(t, -CH₃) et 3,94 (s, -OCH₃) ppm.

b) *N*-(Alcoxy-2 méthoxy-3 benzoyl)-glycine hydrazides (IV)

IR(Nujol)cm⁻¹ 3320-3400(-NH-COPh), 3330-3320(-NH-), 3520-3580(-NH₂), 1640-1655(-NHCO-Ph), 1635-1680(-CONH-N-)

NMR(CDCl₃)δ 4,10-4,43(m, -CH₂-), 8,92(bs, -NH-C=), 8,45(bs, -NH-N-), 3,8(bs, -NH₂) et 3,94 (s, -OCH₃) ppm.

c) *N*-(Dialcoyl carbamoylméthyl)-alcoxy-2 méthoxy-3 benzamides (I)

IR(Nujol)cm⁻¹ 3340-3360(-NH-COPh), 1630-1650 (-NHCO-Ph), 1660-1680 (-CON<)

NMR(CDCl₃)δ 4,32(m, -CH₂-), 9,20-9,25 (bs, -NH-) et 3,94(s, -OCH₃) ppm.

Abstract

N-Dialkyl Carbamoylmethyl benzamides

Reaction of glycine ethyl ester with 2-alkoxy-3-methoxy-benzoyl chlorides (II) gave the esters (III), which were early converted to derivatives (IV) with hydrazine hydrate.

Reaction of (IV) with Sodium nitrite in the presence of acid gave the azides which with secondary amines, the final products N-(dialkyl carbamoylmethyl)-2-alkoxy-3-methoxy-benzamides (I) were obtained in high yields.

Περίληψις

N-Διαλκυλο καρβαμοϋλομεθυλο βενζαμίδια

Είς την ἐργασίαν αὐτὴν περιγράφεται ἡ σύνθεσις νέων βενζαμιδίων τοῦ γενικοῦ τύπου (I, R-CH₃, C₂H₅, C₃H₇-η). Τὰ προϊόντα αὐτὰ ἐλήφθησαν εἰς τρία στάδια καὶ εἰς καλὰς ἀποδόσεις.

Εἰς τὴν πρώτῃν φάσιν παρασκευάζονται οἱ N-(2-άλκοξυ-3-μεθοξυ βενζοϋλο)-γλυκιναιθυλεστέρες (III) ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν 2-άλκοξυ-3-μεθοξυ-βενζοϋλοχλωριδίων (II) μὲ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ αἰθυλεστέρος τῆς γλυκίνης. Ἐκ τῶν ἐστέρων (III), δι' ἐπίδρασεως ἐνύδρου ὑδραζίνης, λαμβάνονται τὰ ἀντίστοιχα N-(2-άλκοξυ-3-μεθοξυ βενζοϋλο)-γλυκινυδραζίδια (IV) τὰ ὁποῖα δι' ἀντιδράσεως μετὰ νιτρώδους νατρίου εἰς ὄξινον περιβάλλον, μετατρέπονται εἰς τὰ ἀντίστοιχα ὀξίδια, τὰ ὁποῖα μετὰ δευτεροταγῶν ἀμινῶν δίδουν τὰ τελικὰ N-(διαλκυλο καρβαμοϋλομεθυλο)-2-άλκοξυ-3-μεθοξυ-βενζαμίδια (I).

Τὰ προϊόντα ταῦτα παρεσκευάσθησαν διὰ τὰ ὑποβληθῶν εἰς φαρμακολογικὸν ἔλεγχον, ὡς ἡρεμιστικά καὶ διὰ τοπικὴν ἀναισθητικὴν δρασίν.

Bibliographie

- 1 Gronheim G., Gourzis J. T., Tockes I. M.: *Science* **128**, 1570 (1958); *J. Pharm. Pharmacol.*, **11**, 510 (1959).
- 2 Kasztreiner E., Borsy J., et Vargha L.: *Biochem. Pharmacol.*, **11**, 651 (1962).
- 3 Cerbai G., Dipaco G. F., Dell'Omodarme D.: *Boll. Chim. Farm.*, **101**, 211 (1962).
- 4 Luts H. A., Zucarello W. A., Nobles L. W., et Grattan J. F.: *J. Pharm. Sci.*, **55**, 1459 (1966).
- 5 Gerbai G., Turbanti L., Bianchini P., Bramanti G., et Telinin.: *Boll. Chim. Farm.*, **106**, 837 (1967).
- 6 Petigara R. B., et Delwala C. V.: *J. Med. Chem.*, **11**, 332 (1968).
- 7 Fauran C., et Turin M.: *Chim. ther.*, **4**, 290 (1969).
- 8 Skinner W. A., Kennedy J., Degraw J., et Johnson H.: *J. Med. Chem.*, **12**, 715 (1969).
- 9 Schlager L. H.: *Arzneim. Forsch.*, **13**, 226 (1963) and references therein.
- 10 Röhnert H.: *Arch. Pharm.*, **239**, 573 (1960).
- 11 Burger A.: "Medicinal Chemistry" part II, p. 1377, 3th ed., John Wiley and Sons, New York.
- 12 Costakis E., Tsatsas G.: *J. Med. Chem.*, **14**, 83 (1971).
- 13 Krusserow W. G., et Draper: U.S. pat. 2,956,081; C.A. **55**, 4424 g (1961).