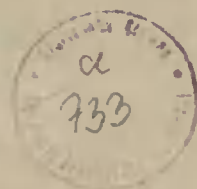


AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

ZESZYTY NAUKOWE NR 142

**CHEMIA I TECHNOLOGIA
CHEMICZNA 8**



20 lat Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej

BYDGOSZCZ — 1986

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY



ZESZYTY NAUKOWE NR 142

CHEMIA I TECHNOLOGIA CHEMICZNA 8

20 lat Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej

BYDGOSZCZ — 1986

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO
doc. dr hab. Juliusz Skonieczny

REDAKTOR NAUKOWY
dr Danuta Lango

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE
mgr Halina Koziolkiewicz, Zbigniew Gackowski

Wydano za zgodą Rektora
Akademii Techniczno-Rolniczej
w Bydgoszczy

ISSN 0208-6360

**WYDAWNICTWO UCZELNIANE AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ
W BYDGOSZCZY**

Wyd. I. Nakład 400 egz. Ark. wyd. 9,0 Ark. druk 8,5 Papier kl. III offset.
Oddano do druku 1986.08.19. Druk ukończono w sierpniu 1986 r. MNiSzW
Cena 145 zł
Uczelniany Zakład Małej Poligrafii
Zam. nr 312 86 TR M-10

Nr 1111 P 1026 21

S p i s t r e ś c i

	str.
1. Alfons Borchardt, Danuta Lango - Dwadzieścia lat Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej	5
2. Kazimierz Seyda - Wpływ podstawników na szybkość solwoli- zy kokainy i benzoiloeckgoniny. Część I. Hydroliza zasado- wa	35
3. Kazimierz Seyda - Wpływ podstawników na szybkość solwoli- zy kokainy i benzoiloeckgoniny. Część II. Hydroliza kwaso- wa	55
4. Michalina Sierocka, Jerzy Pączkowski, Maria Toczek -Wpływ różnych parametrów na przebieg procesu fotolizy światło- czącej grupy azydowej -N ₃ zawartej w poliestrach bezwod- nika kwasu 3-azydo-o-ftalowego z odpowiednimi alkoholami.	67
5. Alfons Borchardt, Marian Kartawik - Badanie tautomerii prototropowej wybranych barwników monoazowych pochodnych kwasu naftionowego	81
6. Alfons Borchardt, Henryk Janota, Andrzej Zakrzewski - O- trzymywanie i badanie właściwości estrów i amidów p- pod- stawionych pochodnych kwasu fenylsulfonylooctowego	95
7. Jerzy Gaca, Kazimierz Kozłowski, Marek Machnikowski - Ba- dania nad syntezą i właściwościami pochodnych 1-arylo-3 - -alkilo-4/1-fenylotetrazolotio-5/2-pirazolin-5-onu	103
8. Henryk Masłowski, Bogusław Czupryński, Kazimierz Kozłow- ski - Pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe z surowców krajowych	113
9. Jerzy Jaworski, Zygmunt Kłn, Zygmunt Świtała -Ocena przy- datności hemilignin otrzymywanych z hydrolizatu bukowego jako napeźniacze mieszanek gumowych	121
10. Kazimierz Piszczek, Stanisław Zajchowski, Jan Skraga- Ba- dania stabilności termicznej plastyfikatorów polichloro- winylowych	131

Alfons Borchardt
Danuta Lango

DWADZIEŚCIA LAT WYDZIAŁU TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ

Obecny Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej prowadzący studia systemem dziennym, wieczorowym i zaocznym stanowi kontynuację utworzonego w roku 1951 Wydziału Chemicznego Wieczorowej Szkoły Inżynierskiej. Pierwszy nabór na kierunek chemiczny odbył się w roku 1951 i obejmował 120 osób.

Wydział prowadził studia w zakresie specjalności „technologia organiczna”. Zajęcia dla tej specjalności odbywały się w Łęgnowie, w pomieszczeniach udostępnionych przez Zakłady Chemiczne ZACHEM. Specjalizację „technologia związków nieorganicznych” prowadzono w oparciu o pomoc Zakładów Sodowych i pomieszczenia Technikum Chemicznego w Mątwach.

Pierwszym Dziekanem Wydziału Chemicznego był dr inż. Jerzy Olszewski, ówczesny Dyrektor techniczny Zakładów Chemicznych, późniejszy Minister Przemysłu Chemicznego.

Kolejnym Dziekanem Wydziału Chemicznego B w roku 1953 został prof. dr Antoni Swinarski. Funkcję Dziekana Wydziału Chemicznego A w Mątwach pełnił w okresie od 1951 do 1957 roku dr inż. Stefan Jajte.

W czasie istnienia Wydziału Chemicznego Wieczorowej Szkoły Inżynierskiej studia chemiczne ukończyło 128 inżynierów chemików.

W roku 1957 Wydział Chemiczny zawiesił swoją działalność dydaktyczną.

Reaktywowanie działalności Wydziału nastąpiło zarządzeniem Ministra Szkolnictwa Wyższego z dnia 16 maja 1966 roku, powołującym Wydział Technologii Chemicznej, prowadzący 4-letnie studia dzienne i 9 - semestralne studia wieczorowe dla pracujących. Organizację Wydziału powierzono doc. dr Alfonsowi Borchardtowi. Baza laboratoryjna tego okresu składała się z pracowni technologii celulozy, chemii ogólnej oraz pracowni analizy jakościowej i ilościowej, które powstały z inicjatywy doc. dr inż. Zygmunta Kina.

Z dniem 1 września 1966 roku Dziekanem Wydziału został mianowany doc. dr Alfons Borchardt.

Wydział mieścił się w części parteru i I piętra gmachu przy ul. Seminaryjnej. Skrzydła gmachu oraz II i III piętro było zajęte przez Dom Studenta, stołówkę i mieszkania prywatne. Gmach zbudowany w roku 1907 nie posiadał właściwej instalacji elektrycznej, wodociągowej i gazowej.

Dziekan i Rada Wydziału miały do rozwiązania trudne zadanie opracowania koncepcji organizacyjnej Wydziału, opracowania dopasowanego do za-

programowanych specjalizacji planu adaptacji gmachu dla potrzeb Wydziału. Pierwszy etap adaptacji polegał na przystosowaniu istniejących pomieszczeń dla potrzeb nowych pracowni: chemii organicznej, chemii fizycznej, technologii lekkiej syntezy organicznej oraz inżynierii chemicznej, głównie dla zabezpieczenia procesu dydaktycznego.

Należy tu podkreślić duży wkład pracy doc.dr Michaliny Sierockiej, dr Mieczysława Lango, dr Danuty Lango, dr Włodzimierza Brandla, mgr Jerzego Gacy, mgr inż. Bernarda Torzewskiego i mgr inż. Ryszarda Bardygi.

W momencie powstania w roku 1966 obsadę Wydziału stanowiło 12 pracowników naukowo-dydaktycznych.

Nie mniej ważnym było również pozyskanie dalszych pracowników naukowo-dydaktycznych i technicznych, szczególnie dla zespołów specjalistycznych. I tak w roku 1968 udało się Dziekanowi Borchardtowi pozyskać dla Wydziału dr inż. Kazimierza Kozłowskiego z Politechniki Szczecińskiej, który objął stanowisko Kierownika Zespołu Technologii Lekkiej Syntezy Organicznej oraz mgr inż. Mirosława Bądzińskiego, specjalistę z zakresu inżynierii chemicznej.

Rozwijający się przemysł syntezy i przetwórstwa tworzyw sztucznych regionu bydgoskiego wymagał uruchomienia nowej specjalizacji „technologia tworzyw sztucznych”.

W roku 1969 obejmuje Kierownictwo Zespołu Tworzyw doc.dr hab. Jan Suga.

Wydział czyni starania o pozyskanie pomieszczeń i aparatury dla uruchomienia specjalizacji inżynieria chemiczna - procesy i aparatura przemysłu chemicznego.

Struktura Wydziału Technologii Chemicznej obejmuje w tym okresie 6 Zespołów Przedmiotowych.

Kształcenie i tematyka prac dyplomowych była przedmiotem ciągłych konsultacji z przedstawicielami Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego oraz dyrekcjami zakładów chemicznych i elektromaszynowych.

W wyniku narady z przedstawicielami przemysłu chemicznego, elektromaszynowego i Związku Zawodowego Chemików z Kierownictwem Uczelni, wyłonili się problem zabezpieczenia kadr dla przemysłu elektromaszynowego w zakresie „technologia chemicznych powłok ochronnych” oraz inżynierii chemicznej dla potrzeb rozbudowującego się ZACHEMU i innych zakładów chemicznych.

Starania Uczelni o powołanie tych specjalności przy pełnej aprobacie miejskich i wojewódzkich instancji partyjnych i władz administracyjnych zostały zakończone pomyślnie i Uczelnia uzyskała zgodę Ministerstwa Oświaty i Szkolnictwa Wyższego na powołanie z dniem 1 kwietnia 1972 roku Zespołu Technologii Chemicznych Powłok Ochronnych.

W związku z nominacją doc.dr A.Borchardta na stanowisko Prorektora d/s Dydaktyki i Wychowania z dniem 1.IV.1971 r. Dziekanem Wydziału został doc.dr Bogdan Dirsa, który pełnił tę funkcję w latach 1971-1978. Kolejnymi Dziekanami byli: prof.dr hab. Włodzimierz Łoginow /1978-81 r./, doc.dr Michalina Sierocka /1981-84/. Od roku 1984 do chwili obecnej funkcję Dziekana pełni doc. dr inż. Kazimierz Kozłowski.

W roku akademickim 1972/73 Wydział uzyskał uprawnienia do powołania specjalności „procesy i aparatura przemysłu chemicznego” na studiach wieczorowych.

Wydział Technologii Chemicznej Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Bydgoszy prowadzi następujące specjalizacje:

- 1/ technologię celulozy,
- 2/ technologię lekkiej syntezy organicznej,
- 3/ technologię tworzyw sztucznych,
- 4/ technologię chemicznych powłok ochronnych,
- 5/ procesy i aparatura przemysłu chemicznego /studia wieczorowe/.

Taki stan organizacyjny obowiązywał do 1975 roku. Z dniem 1 marca 1975 roku istniejące Zespoły Przedmiotowe przekształcono w Zakłady Naukowo-Dydaktyczne, a Zespół Chemii Podstawowych podzielono na trzy Zakłady.

Wydział od 1966 do 1972 roku prowadził inżynierskie studia zawodowe na studiach dziennych i wieczorowych, a w roku 1973 odbył się pierwszy nabór na dzienne studia magisterskie.

W ciągu całej działalności Wydziału, łącznie z okresem 1951-57 studia ukończyło 1483 absolwentów, w tym:

dyplomy mgr inż. otrzymało 450 osób,

dyplomy inżynierskie otrzymały 1033 osoby.

Godnym podkreślenia jest przebieg rozwoju kadry nauczycieli akademickich. W roku 1966 Wydział zatrudnił:

profesorów	1	/prof. dr E.Pischinger/
docentów	1	
doktorów	2	
mgr i mgr inż.	8	

Razem 12

Aktualnie w 1986 roku jest zatrudnionych:

profesorów	2
docentów	8 w tym 1 na 1/2 etatu
adiunktów	24
st.wykładowców i wykładowców	6
st.asystentów i asystentów	9

Razem 49

Kadra inżyniersko-techniczna składa się z 45 pracowników, w tym 23 z wykształceniem wyższym. Administracja - 10 osób, w tym 1 z wykształceniem wyższym. Pracownicy obsługi - 24 osoby.

Rozwój kadry oraz tematykę badawczą Wydziału ilustruje załączona tablica 1, w której w porządku chronologicznym podano tematy prac doktorskich.

T a b l i c a 1

Wykaz prac doktorskich wykonanych w Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej ANR
w latach 1966 - 1986

Lp.	Imię i nazwisko oraz miejsce zatrudnienia doktoranta	Tytuł pracy doktorskiej	Promotor	Uczelnia, w której przeprowadzono przewód	Rok uzyskania stopnia doktora
1	2	3	4	5	6
1	dr Mieczysław Lango Z-d Chemii Ogólnej	Badania nad układem trójskładnikowym Na NO_3 - NH_4 NO_3 - H_2O	doc.dr hab. Henryk Koneczny	UMK Toruń Instytut Chemii	1968
2	dr Danuta Lango Z-d Chemii Ogólnej	Badania układów trójskładnikowych K + Cl^- , NO_3^- , O_5SO_2^- / - NH_3 - H_2O	doc.dr hab. Henryk Koneczny	UMK Toruń Instytut Chemii	1971
3	dr Kazimierz Seyda Z-d Chemii Organicznej	Synteza dwinizocyjanianów alifatycznych furfuralu	prof.dr hab. Tadeusz Lesiak	UMK Toruń Instytut Chemii	1974
4	dr inż. Ryszard Berdysa Z-d Aparatury Przemysłu Chemicznego	Wpływ napełniaczy na wybrane własności mechaniczne tywic furanowych	doc.dr hab. Robert Sikora	Pol. Gdańska Wydz. Mech.-Techn.	1975
5	dr inż. Bernard Torzewski Katedra Chemii i Technologii Drewna	Wpływ roztwarzania siarczianowego na wydajność i jakość wydzielanych substancji żywicznych	doc.dr hab. Zeriryn Adamski	AR Poznań Wydz. Techn. Drewna	1975
6	dr Andrzej Czajkowski Katedra Chemii i Technologii Polimerów	Zmiany niektórych własności wzbłkien politereftalanostylenowych o nielkiej orientacji w zależności od czasu przebiegu wywania	doc.dr hab. Jan Skraga	UMK Toruń Instytut Chemii	1976

1	2	3	4	5	6
7	dr Jerzy Gace Z-d Technologii Organicznej	Badania nad syntezą monomerów termoodpornych	prof.dr hab. Julian Borowiecki	UMK Toruń Instytut Chemii	1976
8	dr inż. Edwin Makarewicz Z-d Powłok Ochronnych	Otrzymywanie pokryć ochronnych przez polimeryzację aerylana metylu z fazy gazowej	prof.dr A.D.Jakowlew	Leningradzki Instytut Technologiczny	1976
9	dr inż. Włodzimierz Sokół Z-d Inżynierii Chemicznej	Minimum zraszenia wewnątrznej powierzchni masy pionowej w przepływowym przepływie dwufazowym ciecz-gaz	doc.dr Karol Machej	Pol. Śląska Wydz. Technologii i Inżynierii Chemicznej	1976
10	dr inż. Edward Sobczak Z-d Aparatury Przemysłu Chemicznego	Wnikanie masy od cząstek isomerycznych zawieszonych w strumieniu cieczy	doc.dr hab. Stanisław Michałowski	Pol. Łódzka Instytut Inżynierii Chemicznej	1977
11	dr inż. Marek Domorański Z-d Aparatury Przemysłu Chemicznego	Badanie kinetyki granulacji w granulatorze talerzowym	prof.dr hab. Henryk Błasiński	Pol. Łódzka Instytut Inżynierii Chemicznej	1978
12	dr Henryk Masłowski Z-d Technologii Organicznej	Wpływ układu katalitycznego na własności pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych	doc.dr inż. Kazimierz Kozłowski	Pol. Szczecińska Wydz. Technologii i Inżynierii Chemicznej	1978
13	dr Kazimierz Piaseczek Katedra Chemii i Technologii Polimerów	Badania właściwości fizykochemicznych i przetwórczych modyfikowanych plastyfikatorów polichloru winylu	doc.dr hab. Jan Skraga	UMK Toruń Instytut Chemii	1978
14	dr inż. Marek Wójcik Z-d Inżynierii Chemicznej	Badanie dyspersji osłowej w złożu fluidalnym dla układu ciecz-ciało stałe	prof.dr hab. Ryszard Marcinkowski	Pol. Warszawska Instytut Inżynierii Chemicznej	1978

o.d. t a b l i c y 1

1	2	3	4	5	6
15	dr Stanisław Zajchowski Katedra Chemii i Technologii Polimerów	Wpływ charakteru ziaren polichloru winylu na właściwości reologiczne i strukturę morfologiczną plastyfikatów.	doc.dr hab. Jan Skraga	UMK Toruń Instytut Chemii	1978
16	dr Andrzej Głowacki Z-d Chemii Organicznej	Synteza analogów ledakrimu. Pochodne 1-nitro-6,9-dwumino-akrydyny	prof.dr hab. A. Ledochowski	Pol. Gdańska Wydz. Chemiczny	1979
17	dr inż. Andrzej Gorączko Lab. Analiz Specjalist. i Politechnik	Badania wpływu temperatury na reakcje nitrotoluenów na tlenku glinu	doc.dr inż. Kazimierz Koszowski	Pol. Szczecińska Wydz. Technologii i Inżynierii Chemicznej	1979
18	dr Henryk Janota Z-d Chemii Organicznej	Studia nad sulfonowaniem DDF i jego niektórych pochodnych	prof.dr hab. Zdzisław Kuliński	Pol. Śląska Wydz. Technologii i Inżynierii Chemicznej	1979
19	dr Halina Marszc Z-d Chemii Ogólnej	Badania nad zawartością ołowiu i jego przymieszaniem się w układzie Gleba-roślin	doc.dr Wojciech Wiśniewski	ATR Wydział Rolniczy	1979
20	dr Jerzy Pączkowski Z-d Chemii Fizycznej	Badanie czułości spektralnej epoksy-estrow podstawnionych pochodnych kwasu cyanomonowego	doc.dr Michalina Sierocka	UMK Toruń Instytut Chemii	1979
21	dr Bronisław Świontkowski Z-d Chemii Ogólnej	Badania nad zapobieganiem tworzenia się narostów w kolumnie destylacyjnej do regeneracji amoniaku przy produkcji sody	doc.dr Stanisław Kamiński	UMK Toruń Instytut Chemii	1979
22	dr Jacek Szymura Z-d Chemii Nieorganicznej	Elektronmikroskopowe badania katalizatorów metal-rozpułki	doc.dr hab. Tadeusz Paryjczak	Pol. Łódzka Wydz. Technologii Chemicznej	1979
23	dr Zbigniew Więckiewicz Wrocławskie Zakłady Azotowe	Wpływ dyspersji średniej i względnej oraz przenikalności dielektrycznej plastyfikatorów i ich mieszanin na proces plastyfikacji polichloru winylu	doc.dr hab. Jan Skraga	UMK Toruń Instytut Chemii	1979

1	2	3	4	5	6
24	dr Andrzej Zakrzewski Z-d Chemii Organicznej	Syntesa i badanie promienioczułości ogólnej epoksyestrów podstawionych pochodnych kwasu cyanomonowego	doc.dr Michalina Sierocka	UMK Toruń Instytut Chemii	1979
25	dr inż. Ryszard Byczkowski "Metoplast" -Buk pod Poznaniem	Wpływ niektórych substancji pomocniczych na właściwości reologiczne nieplastyfikowanego PCV	doc. dr hab. Jan Skraga	UMK Toruń Instytut Chemii	1980
26	dr inż. Bogusław Czapryński Z-d Technologii Organicznej	Badania nad wykorzystaniem krajowego izocyanu TSA do otrzymywania pianek poliuretanopolioizocyanurowych	doc.dr inż. Kazimierz Kozłowski	Pol.Szesczińska Wydz.Technologii i Inżynierii Chemicznej	1980
27	dr Sławomir Gonet Z-d Chemii Ogólnej	Badania sorpcji jona Cu^{+2} przez glebę	doc.dr Wojciech Wiśniewski	ATR Wydział Rolniczy	1980
28	dr Jerzy Grzybowski Zakłady "Zachem" Bydgoszcz	Zmiany właściwości fizykochemicznych poliweglann 2,2-dwv/4-hydroksy-fenylu-propanu w zależności od udziału homologów	doc.dr hab. Jan Skraga	UMK Toruń Instytut Chemii	1980
29	dr inż. Jerzy Jaworski Katedra Chemii i Technologii Drewna	Badania nad racjonalnym wykorzystaniem drewna liściastego, szczególnie drewna olech	Prof.dr hab.inż. Zygmunt Kin	UMK Toruń Instytut Chemii	1980
30	dr Andrzej Wrzyszczyński Z-d Chemii Fizycznej	Wpływ podstatników w kwasie cyanomonowym na czułość spektralną epoksyestrów żywic epoksydowych	doc.dr Michalina Sierocka	UMK Toruń Instytut Chemii	1980
31	dr Stanisław Frąckiewicz Z-d Powzok Ochronnych	Badanie korozyjności atmosferycznej w wybranych regionie Polski z uwzględnieniem danych psychrometrycznych	prof.dr hab. Tadeusz Żak	Instytut Mecha- niki Precyzyj- nej Warszawa	1981
32	dr inż. Jerzy Ignasiak Z-d Inżynierii Chemicznej	Badanie procesu odciekania dynamicznego szła piany stabilizowanej rospuszczonej związkami powierzchniowymi	doc.dr hab. E.Kuciał	Pol.Warszawska Wydział Chemiczny	1981

o.d. t a b l i c y 1

1	2	3	4	5	6
33	dr inż. Andrzej Wasiocki Katedra Chemii i Technologii Polimerów	Modyfikacja poliwęglanu wybranych substancjami mało i wielkocząste- czkowymi	prof. dr hab. Jan Skrega	UMK Toruń Instytut Chemii	1981
34	dr inż. Janusz Hermann Z-d Chemii Ogólnej	Możliwości wykorzystania do celów nawozowych aglomeratów popiołów elektrowniowych i kory bukowej	doc. dr Wojciech Wiśniewski	ATR Wydział Rolniczy	1982
35	dr Irene Szymura Z-d Chemii Ogólnej	Badania sorpcji jonów Zn^{2+} w Glebie	doc. dr Wojciech Wiśniewski	ATR Wydział Rolniczy	1982
36	dr inż. Zdzisława Zawalska Z-d Chemii Ogólnej	Oczyszczanie ścieków krochmalni- czych w środowisku glebowym w as- pekcie ich wpływu na skład chemi- czny gleby i roślin	doc. dr Wojciech Wiśniewski	ATR Wydział Rolniczy	1983
37	dr inż. Wojciech Korpak Z-d Aparatury Przemysłu Chemicznego	Badanie granulacji pyłów w aparacie z warstwą fluidalną	prof. dr hab. Jerzy Roszak	Pol. Łódzka Instytut Inż.	1984
38	dr inż. Maria Toczek Z-d Chemii Fizycznej	Właściwości fotochemiczne polimerów zawierających ariatoczością grupę 3-azydo-o-italową	doc. dr Michalina Sierocka	UMK Toruń Instytut Chemii	1984
39	dr inż. Jerzy Wieluński Hala Półtechniki ATR	Badania nad szybkością wzywiania cieczą rozrobionego ciała sta- łego zawieszonoego w drugiej cieczy	prof. dr hab. Jerzy Roszak	Pol. Łódzka Instytut Inż. Chemicznej	1984
40	dr inż. Leonard Kopiński Z-d Inżynierii Chemicznej	Badania nad wpływem intensywności mieszania na wzrost grzywni pieczar- ki /agaricus bisporus/ podczas ho- dowli wstępnej	prof. dr hab. Jerzy Roszak	Pol. Łódzka Instytut Inż. Chemicznej	1985

o.d. t a b l i c y 1

1	2	3	4	5	6
41	dr inż. Zdzisław Kornacki Z-d Chemii Organicznej	Synteza i badanie właściwości pias- tyfikujących estrów kwasu difenyl- octowego i jego P,p -dwapodstawio- nych pochodnych	doc.dr Alfons Borchardt	Pol. Szczecińska Wydz. Technologii i Inż. Chemicznej	1986
42	dr inż. Zdzisław Kucybała Z-d Technologii Organi- cznej	Synteza i badanie reakcji wybranych pochodnych 2-pirazolin-5-onu z barwnikami azometinowymi	doc.dr inż. Kazimierz Kozłowski	Pol. Szczecińska Wydz. Technologii i Inż. Chemicznej	1986

Uwaga: Tytuły promotorów wg roku zakończenia przewodu

Dowodem uznania osiągnięć w zakresie dydaktyki i wychowania oraz badań naukowych są przyznawane przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego nagrody indywidualne i zespołowe.

Nagroda I stopnia indywidualna - doc.dr Alfons Borchardt-1978 r.

Nagrody II stopnia indywidualne

doc.dr Alfons Borchardt-1972 r.

doc.dr Alfons Borchardt-1975 r.

prof.dr hab.inż.Zygmunt Kin-1982 r.

Nagrody II stopnia zespołowe

mgr inż.Mirosław Bądryński, dr inż.Ryszard Bardyga, dr inż.Marek Domorański, dr inż.Wojciech Korpala, dr inż.Edward Sobczak - 1977 r.

Nagrody III stopnia indywidualne

doc.dr Bogdan Dirska - 1971 r.

dr Danuta Lango - 1972 r.

doc.dr Michalina Sierocka - 1973 r.

doc.dr inż.Kazimierz Kozłowski - 1974 r.

dr inż.Bernard Torzewski - 1985 r.

Nagrody III stopnia zespołowe

doc.dr hab.Jan Skraga, dr Andrzej Czajkowski, mgr Stanisław Zajchowski - 1971 r.

mgr inż.Mirosław Bądryński, dr inż.Ryszard Bardyga, dr inż.Marek Domorański, dr inż.Edward Sobczak - 1972 r.

doc.dr hab.Jan Skraga, dr Andrzej Czajkowski, mgr Kazimierz Piszczek, mgr Stanisław Zajchowski - 1977 r.

doc.dr inż.Kazimierz Kozłowski, dr Jerzy Gaca, dr Henryk Masłowski, dr inż. Bogusław Czupryński, dr Romuald Gogolin, mgr inż.Zdzisław Kucybała -1982r. dr inż.Edwin Makarewicz, dr Stanisław Frąckiewicz, dr Władysław Szczepaniak - 1982 r.

dr inż.Jerzy Ignasiak, mgr inż.Ewa Ignasiak, dr inż.Leonard Kopiński, doc. dr hab. inż.Włodzimierz Sokół, dr inż.Jerzy Wieluński, dr inż.Marek Wójcik - 1983 r.

doc.dr Michalina Sierocka, dr Jerzy Pączkowski, dr Andrzej Zakrzewski, dr Andrzej Wrzyszczyński - 1984 r.

Nagrody za habilitacje i doktoraty uzyskali: doc.dr hab. Jerzy Garbacz - 1984 r., dr inż.Włodzimierz Sokół - 1975 r., dr inż.Bernard Torzewski - 1978 r., dr Henryk Masłowski - 1979 r., dr Jerzy Pączkowski - 1980 r., dr Jacek Szymura - 1980 r., dr Andrzej Wrzyszczyński - 1981 r.,

Niezależnie od nagród Ministra za wybitne osiągnięcia w rozwoju Uczelni i Wydziału, nauczyciele akademicy zostali wyróżnieni odznaczeniami państwowymi

I. Zasłużony Nauczyciel PRL

1. doc.dr Alfons Borchardt
2. doc.dr Bogdan Dirska
3. prof.dr hab.inż. Zygmunt Kin
4. prof.dr hab.inż. Jerzy Roszak

II. Krzyż Oficerski Orderu Odrodzenia Polski

1. prof.dr hab. inż. Zygmunt Kin

III. Krzyż Kawalerski Orderu Odrodzenia Polski

1. doc.dr Alfons Borchardt
2. doc.dr Bogdan Dirsa
3. doc.dr inż. Kazimierz Kozłowski
4. prof.dr hab.inż. Jerzy Roszak
5. doc.dr Michalina Sierocka
6. prof.dr hab. Jan Skraga

IV. Złoty Krzyż Zasługi

1. dr inż. Ryszard Bardyga
2. mgr inż. Mirosław Bądryński
3. doc.dr Alfons Borchardt
4. doc.dr Bogdan Dirsa
5. dr Romuald Gogolin
6. doc.dr inż. Kazimierz Kozłowski
7. dr Danuta Lango
8. dr Mieczysław Lango
9. mgr Małgorzata Rulka
10. doc.dr Michalina Sierocka
11. prof.dr hab. Jan Skraga
12. dr inż. Bernard Torzewski

V. Medal Komisji Edukacji Narodowej

1. mgr inż. Mirosław Bądryński
2. dr Jerzy Gaca
3. prof.dr hab.inż. Zygmunt Kin
4. prof.dr hab.inż. Jerzy Roszak
5. doc.dr Michalina Sierocka

VI. Medal 40 - lecia PRL

1. doc.dr Alfons Borchardt
2. doc.dr Bogdan Dirsa
3. prof.dr hab.inż. Zygmunt Kin
4. doc.dr inż. Kazimierz Kozłowski
5. doc.dr Michalina Sierocka
6. prof.dr hab. Jan Skraga
7. dr inż. Bernard Torzewski
8. doc.dr Czesław Witkowski

W dalszej części opracowania podano rozwój oraz osiągnięcia dydaktyczne i naukowe poszczególnych jednostek organizacyjnych Wydziału.

ZAKŁAD CHEMII OGÓLNEJ

Zakład Chemii Ogólnej rozpoczął swoją działalność w roku 1962. Liczył wówczas trzech pracowników: prof.dr inż. Ernesta Pischingera - ówczesnego rektora Wieczorowej Szkoły Inżynierskiej, mgr Mieczysława Lango - st.asystenta i technika Mieczysława Jasińskiego. W roku 1963 został zatrudniony i powołany na kierownika Zakładu dr inż. Zygmunt Kin, zatrudniono również st.asystenta - mgr Danutę Lango. Działalność dydaktyczna Zakładu obejmowała wykłady i ćwiczenia laboratoryjne z chemii dla studentów studiów wieczorowych i zaocznych Wydziału Mechanicznego, a w okresie późniejszym Budownictwa Lądowego oraz Telekomunikacji i Elektrotechniki. Kiedy w roku 1964 Uczelnia przemianowana na Wyższą Szkołę Inżynierską i rozpoczęto studia dzienne, liczba studentów znacznie wzrosła, a w Zakładzie zatrudniono kilku nowych pracowników. W tym czasie kierownik Zakładu dr inż. Zygmunt Kin ukierunkowuje badania naukowe swojego zespołu na chemię celulozy i ligniny. Dla usprawnienia procesu dydaktycznego już w roku 1965 zostaje wydany dwuczęściowy skrypt do wykładów z chemii dla kierunków technicznych pt. „Chemia ogólna i techniczna”, którego autorami są prof. dr inż. Ernest Pischinger i mgr Mieczysław Lango.

Drugi skrypt pt. „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii ogólnej” autorstwa mgr Danuty Lango zostaje wydany w roku 1968 i wznowiony w 1972 r. uzyskuje Nagrodę Ministra. W latach 1977, 1981 i 1985 ukazują się nowe, poprawione i uzupełnione wydania tego skryptu przy współautorstwie dr Mieczysława Lango.

W roku 1966, po powołaniu Wydziału Technologii Chemicznej, zostaje utworzony Zakład Papiernictwa, którego kierownictwo obejmuje doc. dr inż. Zygmunt Kin. W Zakładzie Chemii Ogólnej, którym od roku 1967 kieruje mgr Mieczysław Lango pracują mgr Danuta Lango oraz kolejno, mgr E. Cześnik, mgr W. Jakubowski i dr B. Świontkowski /1970-1982/. Tematyka badawcza Zakładu zostaje ściśle związana z tematyką Katedry Technologii Nieorganicznej UMK w Toruniu i dotyczy układów wielokładnikowych. Owocem tych badań wykonywanych w Zakładzie Chemii Ogólnej są doktoraty Mieczysława Lango /1968 r./ i Danuty Lango /1971 r./.

We wrześniu 1969 roku zostaje zatrudniony dr Czesław Witkowski, który jako docent w roku 1972 przejmuje kierownictwo Zakładu. Jego tematyka badawcza obejmuje chemię i technologię drożdży paszowych/manilla murmanica BF/, głównie przy wykorzystaniu odpadów przemysłu celulozowo-papierniczego.

W 1974 roku po połączeniu WSI z Filią Akademii Rolniczej i utworzeniu ATR podobne sobie zakłady zostały połączone, a kierownictwo objął doc. dr Wojciech Wiśniewski. Doc. dr Wojciech Wiśniewski wraz z grupą pracowników prowadzi badania o tematyce związanej z chemią gleby. Stan ten trwa do października 1985 r. kiedy to powstał Zakład Chemicznych Podstaw Rolnictwa na Wydziale Rolniczym. Do Zakładu tego przeszedł doc.dr W. Wiśniewski wraz z grupą osób pracujących przy ul. Bernardyńskiej. Aktualny skład osobowy Zakładu jest następujący: doc.dr Czesław Witkowski -kierownik, dr Danuta Lango - st.wykładowca, dr Mieczysław Lango - st.wykładowca, mgr Sławomir Duliński - st.asystent, Grażyna Gordon - st.technik.

Zmiana programów nauczania oraz struktury Zakładu pociągnęła za sobą zmianę zajęć dydaktycznych. Obecnie nauczyciele akademicy prowadzą wykłady i ćwiczenia laboratoryjne z chemii technicznej na studiach dziennych i zaocznych Wydziału Mechanicznego, z chemii ogólnej i organicznej na studium dziennym i zaocznym Wydziału Zootechnicznego, wykłady i seminaria z ochrony środowiska na Wydziale Mechanicznym i Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej oraz wykłady z powłok ochronnych na Wydziale Mechanicznym.

W Zakładzie Chemii Ogólnej wykonano 59 prac dyplomowych o tematyce związanej z korozją i ochroną metali, chemią i technologią drożdży paszowych, chemią gleby oraz analizą chemiczną.

Poza już opisaną tematyką naukowo-badawczą pracownicy Zakładu współpracują z Katedrą Chemii i Technologii Drewna oraz Zakładem Powłok Ochronnych naszego Wydziału, a także Zakładem Konstrukcji Maszyn Technologicznych na Wydziale Mechanicznym oraz Zakładem Fizyki I w Instytucie Matematyki i Fizyki. Ponadto w okresie od 1965 r. wykonano wiele badań na zlecenie zakładów przemysłowych regionu bydgoskiego. Wyniki prac stanowią przedmiot około 50 publikacji ogłoszonych głównie w czasopiśmie krajowych oraz pięciu patentów PRL.

ZAKŁAD CHEMII NIEORGANICZNEJ

W latach 1966-1974 działalność dydaktyczna i badawcza z zakresu chemii nieorganicznej skupiała się w Laboratorium Chemii Nieorganicznej, którym kierował dr Włodzimierz Brandel.

Od 1 marca 1975 roku Zakładem Chemii Nieorganicznej kieruje doc. dr Bogdan Dirska. W Zakładzie zatrudnionych jest 6 nauczycieli akademickich i 3 pracowników inżynieryjno-technicznych. Wśród nauczycieli akademickich na etacie docenta pracuje doc. dr Bogdan Dirska, adiunktami są dr Romuald Gogolin i dr Jacek Szymura, funkcje starszych wykładowców pełnią mgr Barbara Pankowska i mgr Małgorzata Rulka, a starszym asystentem jest mgr inż. Ewa Maćkowska. Kadre inżynieryjno-techniczną stanowią: starszy technik Hanna Gołata, technik Beata Siniakiewicz i technik Zofia Jarętowska.

Zajęcia dydaktyczne z chemii nieorganicznej dla studiów dziennych, wieczorowych i zaocznych obejmowały cykl wykładów z chemii ogólnej i nieorganicznej, ćwiczenia laboratoryjne z chemii ogólnej i analizy jakościowej oraz obliczenia chemiczne. Na wyższych semestrach obowiązywały ćwiczenia laboratoryjne z chemii analitycznej.

W latach 1966-1985 opracowano 5 skryptów:

- 1/ Chemia nieorganiczna . Materiały pomocnicze do wykładów i ćwiczeń laboratoryjnych. Praca zbiorowa pod red. dr W.Brandla.
- 2/ Analiza jakościowa . Praca zbiorowa pod red. dr W.Brandla.
- 3/ Chemia analityczna . Praca zbiorowa pod red. dr W.Brandla.
- 4/ Chemia nieorganiczna . Przykłady obliczeń i zadania. Autor - W. Brandel.
- 5/ Podstawy transmisyjnej mikroskopii elektronowej i preparatyki . Autorzy - J.Szymura i B.Dirska.

W Zakładzie Chemii Nieorganicznej wykonano 55 prac magisterskich obejmujących:

- badanie własności kompleksowania związków organicznych z pierwiastkami przejściowymi,
- badanie procesów krystalizacji halogenków srebra i ich wpływ na czułość materiałów fotograficznych,
- ochronę powierzchni metali.

W ramach prac zleconych dla Bydgoskiej Fabryki Narzędzi opracowano metodę neutralizacji cyjanków w odpadach przemysłowych, pohartowniczych. Dla Bydgoskich Zakładów Fotochemicznych opracowano i opatentowano nowy środek garbujący na bazie zmodyfikowanej żywicy formaldehydo-mocznikowej, zbadano wpływ różnych czynników podczas strącania i dojrzewania emulsji halogenosrebrowych na morfologię i dyspersję ziaren oraz zbadano tworzenie się nowych połączeń kompleksowych pochodnych pirazolonu-5, z niektórymi metalami d-elektronowymi /Ag, Fe, Ni, Co, Cu, Cr/ i określono ich własności spektralne. Dla Inowrocławskich Zakładów Chemicznych w Mątwach prowadzono elektromikroskopowe badania morfologii i struktury absorbentów krzemionkowych. Dla potrzeb Fabryki Taroz Ściernych w Grodzisku Mazowieckim zbadano odsysk wody ze ścieków chemicznego oczyszczania diamentów syntetycznych. Dla Inowrocławskich Kopalń Soli zbadano proces krystalizacji chlorku sodowego i jego jakość oraz możliwość lokowania ścieków poprodukcyjnych z Zakładów Chemicznych Janikowa i Mątew w zamkniętej kopalni „Selno”.

Badania własne pracowników Zakładu obejmują:

- poszukiwanie nowych metod analitycznych do oznaczania śladowych ilości pierwiastków przejściowych,
- charakterystykę katalizatorów metal/nośnik oraz badanie efektów oddziaływań w układzie faza aktywna - nośnik, mających znaczenie w procesach regeneracji zużytych katalizatorów. Temat ten realizowany jest w ramach pracy habilitacyjnej dr J. Szymury,
- hydrosililowanie winylopodstawionych silanów w obecności kompleksów palladu.

Pracownicy Zakładu odbywali staże krajowe i zagraniczne

- doc. dr Bogdan Dirsa - Uniwersytet w Budapeszcie, 1976 r.
 - dr Jacek Szymura - The University of Alberta, Kanada - 1982-84 r.
- Badania dotyczące wyjaśnienia mechanizmu redispersji oraz zjawiska oddziaływań faza aktywna-nośnik w katalizatorach platynowych osadzonych na MgO, Al₂O₃ i ZSM-5, stanowią temat pracy habilitacyjnej.
- mgr inż. Ewa Maćkowska - Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu w 1984 r.

W latach 1966-1985 ogólna ilość publikacji i komunikatów pracowników Zakładu zamyka się liczbą 65, w tym:

- publikacje w czasopiśmie krajowych - 30
- publikacje w czasopiśmie zagranicznych - 11
- zjazdy i konferencje w kraju - 11
- sympozja zagraniczne - 8
- skrypty i podręczniki - 5

Nauczyciele akademicy brali udział w sympozjach naukowych w Czechosłowacji, NRD, Kanadzie, USA i Wielkiej Brytanii.

Pracownicy Zakładu uzyskali 10 patentów oraz wykonali 7 opracowań dla przemysłu /niepublikowanych/.

ZAKŁAD CHEMII FIZYCZNEJ

Zakład Chemii Fizycznej utworzony został w roku 1974 z istniejącego od 1966 roku Laboratorium Chemii Fizycznej, podlegającego Zespołowi Chemii Podstawowych. Organizatorem Zakładu i dotychczasowym jego kierownikiem jest doc.dr Michalina Sierocka. W organizowaniu Laboratorium Chemii Fizycznej uczestniczyli pierwsi jego pracownicy: mgr inż. Andrzej Trzęsowski, mgr Stanisław Frąckiewicz, mgr Zuzanna Sempołowicz oraz inż. Wiesława Galińska. Obecnie w Zakładzie pracuje 6 nauczycieli akademickich. Adiunktami są: dr Jerzy Pączkowski, dr Andrzej Wrzyszczyński i dr inż. Maria Toczek; starszym asystentem jest mgr inż. Bernadeta Łyk, a na etacie asystenta - mgr inż. Wojciech Wasilewski. Spośród czterech pracowników inżynieryjno-technicznych 10-letni staż pracy mają Wanda Grażyna Cześnik, inż. Danuta Ćwiklińska i inż. Franciszek Ścigalski.

Badania naukowe własne i dla przemysłu zespołu koncentrują się nad problematyką związaną z fotochemią związków wielkocząsteczkowych i dotyczą otrzymywania i właściwości foto-i fizykochemicznych polimerów promienioczułych fotosieciujących i fotodegradujących. Ponadto prowadzone są badania nad fotoczułymi układami sensybilizowanymi oraz procesami fotoutleniania. Z zagadnień tych obroniono 40 prac dyplomowych inżynierskich i magisterskich oraz cztery prace doktorskie. Dwie z nich były wyróżnione nagrodą Ministra SWIT, a jedna uzyskała nagrodę II stopnia w Czechosłowacji na sympozjum „Fotografia Academica '79” na konkursie młodych pracowników nauki. W przygotowaniu do druku jest praca habilitacyjna dr J. Pączkowskiego. Tematyka ta została włączona do programu centralnie sterowanego przez PAN.

Bazując na surowcach krajowych opracowano dla Bydgoskich Zakładów Fotochemicznych „Foton” technologię otrzymywania emulsji negatywowej /Patent PRL Nr 130083/ opartej na poliestrach kwasu cynamonowego i żywicy epoksydowej. Stosowność tej emulsji do układów drukowanych wprowadziły Zakłady „Zopan” w Warszawie i przetestowały Zakłady „Mera-Obreus” w Toruniu. Wspólnie z Zakładem Chemii Organicznej opracowano technologię emulsji fotodegradującej dla Zakładów Przemysłu Jedwabniczego „Ortal” w Łodzi. Głównym składnikiem nowego typu emulsji fotopolimerowej jest ester fenylowy kwasu 1,2-naftochinono-2-diazydo-4-sulfonowy wywołujący rozcieńczonym roztworem NaOH. Obecnie prowadzone są wstępne prace wdrożeniowe. Wyniki badań były prezentowane przez pracowników Zakładu na licznych sympozjach naukowych krajowych i zagranicznych /NRD, Czechosłowacja, RFN, Szwecja, USA/. W latach 1970-1985 łączna ilość publikacji i doniesień Naukowych w kraju i za granicą wynosi 69, ponadto uzyskaliśmy dwa patenty i opracowaliśmy 11 prac /niepublikowanych/ badawczych dla przemysłu.

Kontakty naukowe zagraniczne obejmujące wymianę doświadczeń naukowych, publikacji, udziału w sympoziach lub staże naukowe dotyczą głównie ośrodków: Royal Institut of Technology - Sztokholm /prof.dr J.F. Rabek - Wygłosił on odczyt na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej i seminarium zakładowym w listopadzie 1983 r./., Bowling Green University USA /prof.D.C.Nackers - staże naukowe/, Wyższa Szkoła Chemiczno-Technologiczna w Pardubicach /Czechosłowacja/ - udział co dwa lata w sympoziach i udział w konkursie prac dyplomowych, Wyższa Szkoła Techniczna Merseburg /NRD/ - prof. dr J.H. Timpe - wymiana publikacji, opracowań zestawów aparaturowych /np. do badań wydajności kwantowych, udział w sympoziach/.

Pracownicy Zakładu są członkami krajowych stowarzyszeń naukowych : PTCh i BTN, a także zagranicznych - EPA /European Photochemistry Association/, stąd informacje o prowadzonych pracach badawczych i ciekawszych opracowanych zestawach aparaturowych, np. do badań czułości spektralnej /sensytoGRAF/, wydajności kwantowej, a także posiadanym spektrofлуориметре ukazały się w specjalnym wydaniu Journal of Photochemistry Nr 2,175-176 /1982/ „Directory of Photochemical Laboratories” oraz w EPA Newsletter Nr 23/24 /1985/ str. 68-69.

ZAKŁAD CHEMII ORGANICZNEJ

Zajęcia dydaktyczne z chemii organicznej w pierwszych latach po reaktywowaniu Wydziału Technologii Chemicznej w 1966 r. prowadzone były w ramach Zespołu Chemii Podstawowych w Laboratorium Chemii Organicznej. Nominację na stanowisko Kierownika Zespołu Chemii Podstawowych, otrzymał dr Alfons Borchardt.

Organizację laboratorium preparatyki organicznej rozpoczęto bezpośrednio po podjęciu pracy w WSI przez dr A.Borchardta, tj. z dniem 1.VI. 1966 r. W pracy tej uczestniczyli: asystent mgr Zygmunt Gadek oraz pierwsi pracownicy techniczni-Wanda Cześnik i Edward Gołata. Kolejnym pracownikiem Zakładu został mgr Henryk Janota - obecny adiunkt Zakładu, który rozpoczął pracę na stanowisku inżyniera-instruktora. Po przeniesieniu się mgr Z.Gadka do Białegostoku, mgr H.Janota przeszedł na etat dydaktyczny. W 1968 roku pracę dydaktyczną w Zakładzie podjął mgr inż. Marian Kartawik posiadający 8-letni staż przemysłowy na Wydziale Barwników w Zakładach Chemicznych „Organika-Zachem” w Bydgoszczy. Jego zaangażowaniu i inicjatywom Zakład zawdzięcza powiększenie bazy aparaturowej do celów dydaktycznych i badawczych oraz adaptację dalszych pomieszczeń dla potrzeb Zakładu. W następnych latach pracę dydaktyczno-naukową podjęli mgr Andrzej Zakrzewski, mgr Kazimierz Seyda i mgr Andrzej Głowacki/pracował do 1982 r./.

Z dniem 1.III.1975 r. nastąpiła reorganizacja Wydziału, w wyniku której Zespół Chemii Podstawowych zostaje przekształcony w trzy samodzielne zakłady naukowo-dydaktyczne:

Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Zakład Chemii Fizycznej

Zakład Chemii Organicznej

Aktualny stan kadrowy Zakładu Chemii Organicznej jest następujący :
Doc.dr Alfons Borchardt - kierownik, dr Henryk Janota - adiunkt, dr Kazimierz Seyda - adiunkt, dr Andrzej Zakrzewski - adiunkt, mgr inż. Mariusz Kartawik - st.wykładowca, mgr inż. Zdzisław Kornacki - st.asystent/19.05.1986r. obronił pracę doktorską/, mgr inż. Andrzej Kopkowski - st.asystent, pracownicy inżyniersko-techniczni- inż. Edward Gołata, inż. Teresa Płachocka, technik Ewa Masiak, technik Stanisław Nowosad.

Po zorganizowaniu Pracowni Preparatyki Organicznej i Analizy jakościowej związków organicznych, w związku z przejściem na system studiów magisterskich, oprócz podstawowego wykładu i ćwiczeń z chemii organicznej oraz pracowni preparatyki organicznej Zakład prowadzi wykład z chemii organicznej II - mechanizmy reakcji i fizykochemia związków organicznych. Dla tego przedmiotu zorganizowano i wyposażono w latach 1973-74 pracownię fizykochemii związków organicznych.

W latach 1966-1986 pięciu pracowników uzyskało stopnie doktora nauk chemicznych, a dr K.Seyda przygotował do druku pracę habilitacyjną.

Dr K.Seyda odbył półtoraroczny staż naukowy w USA - Uniwersytet Floryda w Gainesville, a dr H.Janota roczny staż naukowy w ZSRR na Politechnice w Jarosławlu.

Pracownicy Zakładu są autorami bądź współautorami 35 artykułów naukowych, 10 komunikatów i 4 patentów /w tym 1 zagraniczny - ZSRR/.

W Zakładzie wykonano łącznie 55 prac inżynierskich i magisterskich.

Główna tematyka prac badawczych dotyczy zagadnień zależności między barwą a budową barwników, polimeryzacji i oligomeryzacji chlorku allilu, syntezy związków promienioczułych, syntezy i struktury nienasyconych sulfonów pochodnych difenyłu oraz nowych β -ketosulfonów. Odrębnym zagadnieniem są badania nad nowym modelem solwatacji związków organicznych prowadzone przez dr K.Seydę. Tematyka ta stanowi przedmiot jego pracy habilitacyjnej.

W ramach badań zleconych przez Zakłady Chemiczne „Organika-Zachem” w Bydgoszczy przeprowadzono badania nad oligomeryzacją chlorku allilu w celu otrzymania nowego oligomerycznego plastyfikatora do PCW.

Dla potrzeb „Fotonu” w Bydgoszczy opracowano i wdrożono technologię nowego barwnika sensybilizującego.

W ramach pracy nad otrzymaniem krajowej emulsji pozytywowej dla potrzeb przemysłu jedwabniczego opracowano etap dotyczący syntezy związku promienioczułego. Kompozycję emulsji i aplikację w warunkach przemysłowych przeprowadzał Zakład Chemii Fizycznej naszego Wydziału.

Aktualnie w ramach programu badawczego koordynowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Zakład realizuje temat: „Synteza i badania struktury nowych związków biologicznie czynnych - allilo-, winylosulfonów pochodnych difenyłu oraz β -ketosulfonów.

Kontynuowane są również prace nad syntezą nowych plastyfikatorów do PCW.

ZAKŁAD INŻYNIERII CHEMICZNEJ

Pierwszą jednostką organizacyjną Wydziału, prowadzącą zajęcia dydaktyczne z zakresu inżynierii i aparatury chemicznej oraz pokrewnych przedmiotów inżynierskich, była powołana w 1966 r. Pracownia Inżynierii Chemicznej kierowana przez mgr inż. Ryszarda Bardygę.

Jesienią 1968 r. powstał Zespół Inżynierii Chemicznej pod kierownictwem mgr inż. Mirosława Bądryńskiego. Zespół prowadził wykłady, zajęcia laboratoryjne, ćwiczenia rachunkowe i projektowe z przedmiotów: inżynieria chemiczna, aparatura przemysłu chemicznego, technologia chemiczna, maszynoznawstwo chemiczne, mechanika płynów, technika ciepła, a w późniejszym okresie z geometrii wykreślnej, rysunku technicznego i kinetyki procesowej. Dla celów dydaktycznych zorganizowano laboratoria z inżynierii chemicznej, wyposażając je w szereg oryginalnych zestawów laboratoryjnych. Jednocześnie przygotowano i wyposażono pracownie do badań naukowych i warsztat mechaniczny, który później przekształcono w Warsztat Wydziałowy. Pracownicy Zespołu zaprojektowali i nadzorowali budowę Wydziałowej Hali Technologicznej.

W 1978 r. opracowano i wydano skrypt pt. „Ćwiczenia laboratoryjne z inżynierii chemicznej” pod redakcją mgr M. Bądryńskiego i mgr inż. W. Korpala.

Na studiach wieczorowych prowadzono specjalizację „inżynieria chemiczna”. Łącznie na studiach dziennych i wieczorowych zespół promował około 40 mgr inżynierów i inżynierów.

Zespół Inżynierii Chemicznej prowadził badania w zakresie operacji jednostkowych z ciałami stałymi oraz projektowania i optymalizacji procesów technologicznych i aparatury, głównie dla potrzeb przemysłu. Ogółem wykonano 21 prac badawczych. Efektem badań tego okresu było 18 zgłoszeń patentowych. Dorobek publikacyjny pracowników Zespołu wynosił: 20 artykułów oraz 10 komunikatów wygłoszonych na kongresach i sympozjach. Równoległe z pracami badawczymi dla potrzeb przemysłu prowadzono prace badawcze własne, zmierzające do uzyskania stopni doktorskich.

Znaczny dorobek Zespołu Inżynierii Chemicznej - organizacyjny, dydaktyczny i badawczy, wyróżniony został szeregiem nagród.

W roku 1975 następuje podział Zespołu Inżynierii Chemicznej na dwa Zakłady Naukowo-Dydaktyczne:

1. Zakład Inżynierii Chemicznej
2. Zakład Aparatury Przemysłu Chemicznego

Zakładem Inżynierii Chemicznej w latach 1975-1981 kierował prof. dr hab. Jerzy Roszak. Aktualny skład osobowy Zakładu: doc.dr hab.inż. Włodzimierz Sokół - kierownik, dr inż. Leonard Kopiński - adiunkt, dr inż. Marek Wójcik - adiunkt, mgr inż. Marek Machnikowski - asystent, inż. Stanisław Bartoś i Lidia Majer - pracownicy inżynieryjno-techniczni oraz Stanisław Kuligowski i Idzi Pozorski - robotnicy wykwalifikowani.

Zakład prowadzi wykłady, ćwiczenia rachunkowe i laboratoryjne inżynierii chemicznej oraz przedmiot „Optymalizacja i modelowanie procesów chemicznych”.

Badania naukowe Zakładu związane są z zagadnieniami inżynierii chemicznej i biotechnologii. Wśród nich należy wyróżnić: niekonwencjonalne metody hodowli grzybów wyższych, modelowanie wzrostu drobnoustrojów w reaktorze biochemicznym, dezaktywacja enzymów.

W latach 1975-1985 uzyskano 7 patentów. Dorobek publikacyjny składa się z 50 artykułów w czasopiśmie krajowych i zagranicznych. Dr inż. Włodzimierz Sokół w 1984 r. na podstawie pracy pt. „Utlenianie substratu inhibującego wzrost mikroorganizmów w przepływowym reaktorze zbiornikowym w stanie nieustalonym” uzyskał stopień dr habilitowanego, 1 pracę habilitacyjną przekazano do druku. Prace doktorskie obroniły 4 osoby.

Pracownicy Zakładu prezentowali wyniki badań na ogólnokrajowych i międzynarodowych konferencjach inżynierii chemicznej i procesowej. Dr W. Sokół i dr M. Wójcik odbyli długoterminowe staże naukowe w Uniwersytecie Swansea - Anglia i Uniwersytecie Pensylwania w USA. Doc.dr hab. W. Sokół przebywa obecnie w Uniwersytecie Tanzania jako Visiting Professor.

ZAKŁAD APARATURY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Na podstawie decyzji Rektora ATR z dniem 1 marca 1975 r. wydzielono z dotychczasowego Zespołu Inżynierii Chemicznej Zakład Aparatury Przemysłu Chemicznego. Kierownikiem Zakładu został mgr inż. Mirosław Bądryński, a w jego skład weszli pracownicy dydaktyczni: mgr inż. Ryszard Badyga, mgr inż. Marek Domoradzki, mgr inż. Wojciech Korpala oraz mgr inż. Edward Sobczak i pracownicy techniczni: inż. Konrad Błanowicz, Bogdan Nadolny i Teresa Preibisz. Od roku 1982 kierownikiem Zakładu jest dr inż. Ryszard Badyga. Zakład Aparatury Przemysłu Chemicznego prowadzi wykłady oraz ćwiczenia rachunkowe i projektowe z następujących przedmiotów: aparatura przemysłu chemicznego, maszynoznawstwo chemiczne, technologia ogólna, projektowanie technologiczne, termokinetyka, geometria wykreślna oraz rysunek techniczny.

Łącznie na studiach dziennych i wieczorowych w Zakładzie tytuły inżynierów i magistrów inżynierów uzyskało 46 osób. Wynikiem badań własnych pracowników Zakładu są cztery stopnie doktorskie. Równolegle z badaniami własnymi kontynuowano badania zleczone na rzecz jednostek gospodarki społecznej. Główny kierunek badań stanowiły prace dotyczące operacji jednostkowych z ciałami stałymi. W ramach problemu rządowego PR 5 prowadzono badania mikrorozdrabniania barwników i surowców ceramicznych we współpracy z Instytutem Szkła i Ceramiki. Opracowano technologie selektywnego mielenia kaolinu i pigmentów nieorganicznych w młynie perełkowym. W ramach problemu węzłowego O3.07. „Inżynieria i aparatura chemiczna” w podproblemie „Granulacja i granulatory” we współpracy z Instytutem Nawozów Sztucznych w Puławach, prowadzono wieloletnie badania zmierzające do opracowania typoszeregu granulatorów oraz technologii granulacji talerzowej materiałów pylistych. Opracowania poszczególnych technologii granulacji realizowano dla potrzeb zakładów przemysłowych Bydgoszczy, Poznania, Włocławka, Torunia, Wrocławia i Wieliczki. Obok prac z fazą stałą prowa-

dzono badania procesowo-aparaturowe oraz optymalizujące technologie. Ważniejsze z nich to prace dla:

- Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy /kwas benzenosulfonowy, benzenosulfochlorok, Izocyn PTW/,
- Zakładów Farmaceutycznych „Polfa” w Starogardzie Gdańskim /chlorok kwasu N-acetylosulfanilowego/,
- Zakładów Przemysłu Nieorganicznego „Polchem” w Toruniu /kwas benzenosulfonowy/,
- oraz dla Bydgoskich Zakładów Fotochemicznych „Foton” w Bydgoszczy /komponent 546/, kwas 1-hydroksy-2-naftoesowy/.

Łącznie pracownicy Zakładu uzyskali w latach 1975-85 20 patentów, opublikowali 31 artykułów oraz zgłosili 32 komunikaty na konferencjach i sympozjach. W roku 1975 mgr inż. Wojciech Korpala odbył półroczny staż naukowy we Francji - Uniwersytet w Montpellier. Dr Edward Sobczak w roku 1979 odbył 3-miesięczny staż naukowy w Instytucie Chemii Nieorganicznej w Uści nad Łabą /Czechosłowacja/.

Aktualnie Zespół pracuje w składzie osobowym, jak w roku organizacji, pomniejszonym o dr inż. Marka Domoradzkiego i mgr inż. Konrada Błanowicza. Od roku 1984 zatrudniony jest na 1/2 etatu doc.dr hab. inż. Stanisław Michałowicz z Politechniki Łódzkiej. Kontynuowane są prace badawcze zmierzające do uzyskania kolejnych stopni naukowych. Najbardziej zaawansowana jest praca habilitacyjna dr inż. Edwarda Sobczaka.

ZAKŁAD POWŁOK OCHRONNYCH

W 1972 roku na Wydziale Technologii Chemicznej Wyższej Szkoły Inżynierskiej został powołany Zakład Technologii Chemicznej Powłok Ochronnych. Pierwszym kierownikiem Zakładu został dr Mieczysław Lango. Pracownikami Zakładu byli: mgr Stanisław Frąckiewicz, technik Krystyna Kozłowska i Józef Błocki. Organizację rozpoczęto od zakupu przyrządów, urządzeń oraz odczynników niezbędnych do wyposażenia laboratoriów powłok metalowych i organicznych.

Pracownicy Zakładu odbyli krótkoterminowe staże krajowe w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie i Instytucie Farb i Lakierów w Gliwicach. Dr Mieczysław Lango odbył miesięczny staż naukowy w Leningradzkim Instytucie Technologicznym im. Lensovieta. W październiku 1972 roku został przyjęty na staż inż. Edwin Makarewicz. W pierwszym okresie zajęcia dydaktyczne były prowadzone przez specjalistów z Instytutu Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie. Byli to: dr inż. Andrzej Kozłowski, dr Konrad Szmit, dr Zdzisław Kolanko, mgr Stefan Sękowski i inni. Pierwsi absolwenci, ukończyli specjalizację powłok ochronnych w 1974 roku. W roku 1973 na trzyletnie studia doktoranckie do ZSRR wyjechał inż. Edwin Makarewicz, który w roku 1976 uzyskał stopień doktora nauk technicznych. W roku 1974 została przyjęta do pracy w ZTChPO technik Elżbieta Smolik, a w 1975 inż. Ewa Kruger oraz inż. Sławomir Duliński. W 1976 roku po rezygnacji dr Mieczysława Lango z funkcji kierownika Zakładu nastąpiło połączenie z Zakładem

Chemia Nieorganicznej i utworzenie nowego Zakładu pod kierownictwem doc. dr Bogdana Dirski i przyjęcie nazwy Zakładu Chemii Nieorganicznej i Powłok Ochronnych. W roku 1981 mgr Stanisław Frąckiewicz obronił pracę doktorską w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej. Od czasu wydzielenia i powołania Zakładu Powłok Ochronnych pod kierownictwem doc.dr hab. Jerzego Garbacza skład osobowy przedstawia się następująco: dr Stanisław Frąckiewicz, dr inż. Edwin Makarewicz, mgr inż. Ewa Kruger, technik Elżbieta Mikołajczyk, technik Józef Błocki.

Zajęcia dydaktyczne obejmują takie przedmioty jak: technologia powłok metalowych, technologia powłok organicznych, metaloznawstwo i korozja metali. Są to wykłady, laboratoria i zajęcia projektowe. Z ważniejszych prac badawczych, które zostały wdrożone lub wykorzystane w zakładach przemysłowych można wymienić: opracowanie technologii twardego chromowania narzędzi skrawających, technologię selektywnego nakładania lutowia Sn-Pb na azury miedziane, technologię konserwacji narzędzi, trawienia, zabezpieczania międzyoperacyjnego. Wykorzystano je w Zakładach Elektronicznych „Kazel”, Bydgoskiej Fabryce Narzędzi i innych. Systematycznie wykonuje się ekspertyzy ustalające przyczyny korozji, sposoby prawidłowego zabezpieczenia przed korozją oraz badania materiałów malarskich, kąpieli galwanicznych i powłok. Ogółem specjalizację „technologia powłok ochronnych” ukończyło 120 absolwentów. Początkowo tematyką badawczą Zakładu były badania korozyjności atmosfery, a obecnie powłoki stopowe o specjalnym przeznaczeniu oraz dyspersje polimerów w środowiskach wodnym i organicznym, z uwzględnieniem nowoczesnych technik nanoszenia powłok. Z omawianego zakresu ogółem opublikowano ok. 40 prac, 2 patenty i kilka komunikatów prezentowanych na zjazdach i konferencjach krajowych. Zakład dysponuje aparaturą potrzebną do wykonania prostych badań oceny własności powłok ochronnych. W roku 1975 pracownicy Zakładu uczestniczyli w II Międzynarodowej Naukowo-Technicznej Konferencji RWPG w Pradze, 1978 w Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej nt.: Metody i środki ochrony przed korozją.

LABORATORIUM ANALIZ SPECJALISTYCZNYCH I PÓŁTECHNIK

Laboratorium pełni funkcje naukowo-usługowe dla potrzeb Wydziału. Do ważniejszych aparatów jakimi dysponuje ta jednostka organizacyjna należą: Spektrofotometr IR „Specord M-80”, Mikroskop elektronowy BS-613, Spektrometr BS-467 NMR, Analizator CHN, Derivatograf 3427, Derivatograf Q-1500D, Chromatograf gazowy Chromatron GCHF-18.3 i Spektrofotometr UV-VIS „Specord M-40”. Skład osobowy Laboratorium jest następujący: dr inż. Andrzej Gorączko - kierownik, mgr Kazimierz Wencel - specjalista chemik, mgr Andrzej Korzeniowski - specjalista fizyk, mgr inż. Grażyna Turowiec - specjalista chemik, mgr inż. Ewa Kopkowska - samodzielny chemik, Barbara Zwierzykowska - starszy technik, Bogusława Wendyńska - starszy technik.

KATEDRA CHEMII I TECHNOLOGII DREWNA

We wrześniu 1963 r., w ramach Zakładu Chemii Ogólnej, na Wydziale Mechanicznym Wieczorowej Szkoły Inżynierskiej w Bydgoszczy, powołano pracownię technologii celulozy.

Kierownictwo Zakładu i pracowni powierzono dr inż. Zygmuntowi Kinowi, który zainicjował działalność naukową w zakresie chemii drewna i jego przerobu chemicznego. W pracach tych uczestniczyli: mgr Danuta Lango, mgr Mieczysław Lango i Urszula Łukiewska, a od 1964 r. mgr Zygmunt Gadek i rok później - mgr Jerzy Gaca oraz mgr inż. Bernard Torzewski. W ramach nowo utworzonego Wydziału w 1966 r. powołano Zakład Papiernictwa, którego kierownictwo objął doc. dr inż. Zygmunt Kin. Początki działalności Zakładu w pomieszczeniach po Studium Nauczycielskim nie przystosowanych do prowadzenia prac badawczych były skromne i trudne. Jednak po roku prac organizacyjnych, pracownie naukowe i dydaktyczne nadawały się do normalnej pracy.

W roku 1968 Zakład Papiernictwa zostaje przekształcony w Zespół Technologii Celulozy i rozpoczyna systematyczne kształcenie technologów dla przemysłu celulozowo-papierniczego na studium dziennym i wieczorowym. W roku 1973 uruchomiono zaoczne studia zawodowe z zakresu papiernictwa, a w roku 1980 magisterskie studia uzupełniające.

W 1974 roku Zespół Technologii Celulozy przemianowano na Zakład Technologii Drewna i Celulozy, który w roku 1985 przekształcono w Katedrę Chemii i Technologii Drewna. Skład osobowy Katedry: prof. dr hab. inż. Zygmunt Kin - kierownik, dr inż. Jerzy Jaworski - adiunkt, dr inż. Bernard Torzewski - adiunkt, i pracownicy techniczni: dr Jolanta Kin, mgr inż. Grażyna Korpal, mgr inż. Elżbieta Przybyłek, inż. Małgorzata Sobocińska i Urszula Łukiewska.

Program kształcenia na profilu „chemia i technologia drewna” przewiduje obecnie następujące zajęcia na semestrach VII do X: chemia drewna, technologia celulozy, pracownia specjalistyczna, laboratorium dyplomowe, seminarium dyplomowe oraz do wyboru przez studentów: chemiczna technologia drewna, maszyny i urządzenia przemysłu celulozowego, technologia produktów ubocznych przemysłu drzewnego, przemysłowe wykorzystanie ligniny, kompleksowe chemiczne i biochemiczne wykorzystanie drewna.

Ogółem w latach 1970-1985 dyplomy magistra inżyniera lub inżyniera specjalności „technologia celulozy lub chemia i technologia drewna” uzyskało 362 absolwentów: na studiach dziennych 175, wieczorowych 40, zaocznych 140 i eksternistycznych 7. Dotychczas zakończono w Zakładzie jeden przewód habilitacyjny - Zygmunt Kin „Badania nad chemicznym wykorzystaniem składników drewna liściastego” oraz dwa przewody doktorskie. Zaawansowane są dwie prace habilitacyjne oraz dwa dalsze przewody doktorskie. W latach 1965-67 szkolono w Zakładzie pracowników z wykształceniem średnim i wyższym technicznym dla potrzeb Kombinatu Celulozowo-Papierniczego w Świeciu n/W.

Działalność naukowo-badawcza Zakładu Technologii Drewna i Celulozy obejmuje szeroki zakres zagadnień z dziedziny celulozownictwa, papiernictwa i wykorzystania produktów ubocznych.

W dziedzinie celulozownictwa i wykorzystania produktów ubocznych najważniejszymi tematami obszernych badań podstawowych były - chemiczne wykorzystanie składników drewna liściastego, intensyfikacja procesu hydrolizy i warzenia siarczanowego drewna liściastego, przemiany lignin w procesach hydrolizy wstępnej i delignifikacji drewna, badania nad biochemicznym przerobem odpadów przemysłu celulozowo-papierniczego, wpływ roztworzenia siarczanowego na wydajność i jakość wydzielanych substancji żywicznych, wykorzystanie przemysłowych odpadów drewna.

W dziedzinie papiernictwa najważniejsze prace dotyczyły badań mechanizmu procesu mielenia, chemizacji procesów przygotowania masy papierniczej oraz reologicznych właściwości mas włóknistych.

Poważny jest także dorobek publikacyjny pracowników Zakładu. Wyróżnia się on liczbą około 200 ogłoszonych drukiem prac naukowych w czasopiśmie krajowych i zagranicznych, uzyskaniem 12 patentów, opracowaniem 5 podręczników i skryptów zawierających wiadomości w ujęciu odpowiadającym potrzebom studiów akademickich oraz wymaganiom praktyki w chemicznym przerobie drewna. Monografie takie jak np. „Lignina - chemia i wykorzystanie” oraz „Hemicelulozy - chemia i wykorzystanie” /autor - prof.dr hab. inż.Z. Kin/ stanowią swego rodzaju pozycje unikalne.

Żywy był również udział pracowników w konferencjach naukowo-technicznych i sympozjach w kraju i za granicą. Na szczególne podkreślenie zasługuje zorganizowanie w Bydgoszczy w 1975 r. pierwszego w kraju międzynarodowego Sympozjum nt. „Lignina - chemia i technologia” z udziałem przedstawicieli świata nauki 12 krajów. Ta forma działalności przyczyniła się do nawiązania cennych kontaktów naukowych z wybitnymi uczonymi i specjalistami w dziedzinie celulozownictwa i chemii drewna.

Zadania dydaktyczno-wychowawcze oraz badawcze Zakładu były realizowane na tle różnorodnych powiązań z przemysłem. Dla bezpośrednich potrzeb przemysłu wykonano 24 prace zlecone. Z dziedziny technologii mas włóknistych i produktów ubocznych należy wymienić: intensyfikacja procesu hydrolizy i warzenia siarczanowego drewna bukowego /ZCP w Świeciu n/W/, roztwarzanie dwustopniowe drewna świerkowego i sosnowego /ZCP we Włocławku/, wykorzystanie hydrolizatu bukowego do produkcji furfuralu i otrzymywania drożdży /ZCP w Świeciu n/W/, otrzymywanie furfuralu, węgla aktywnego i nawozu humusowo-azotowego z odpadów korowania papierówki bukowej /ZCP w Świeciu n/W/, otrzymywanie dyspersji z kugów posiarczynowych /ZCP we Włocławku, „Zachem” w Bydgoszczy/, utylizacja celloligniny, opracowanie oceny porównawczej wydajności waniliny uzyskiwanej w procesie hydrolizy ciśnieniowej z kugów posiarczynowych z Zakładów Celulozowo-Papierniczych w Niedomicach i we Włocławku /KZKS we Włocławku/. W zakresie papiernictwa opracowano technologię klejów papierniczych wzmocnionych na bazie oleju talowego /ZCP w Świeciu n/W/ oraz wytwarzanie tektury surowej z zastosowaniem masy defibratorowej /BZP w Bydgoszczy/. W dziedzinie tworzyw sztucznych opracowano żywice acetonowo-furfuralowe i oparte na nich kity chemoodporne /ZCP w Świeciu n/W/ oraz plastobeton /Instytut Górniczo-Politechniki Wrocławskiej/.

Pracownicy naukowcy Zakładu uczestniczą również w pracach rad naukowych i naukowo-technicznych jednostek organizacyjnych przemysłu. Opracowali opinie i koreferaty do różnych zamierzeń technologicznych i inwestycyjnych.

Prace naukowe wykonane w Katedrze były prezentowane również na sympozjach zagranicznych np.: w Bratysławie, Dreźnie, Krasnodarze /ZSRR/ , Sztokholmie, Rydze, Sopronie /Węgry/.

Katedra współpracuje z następującymi ośrodkami zagranicznymi: Akademią Techniczno-Leśną w Leningradzie, Uniwersytetem Technicznym w Dreźnie i Instytutem Chemii Drewna w Rydze. Pracownicy Katedry odbyli staże zagraniczne: prof.dr hab.inż. Zygmunt Kin w Finlandii, ZSRR i NRD, dr inż. Bernard Torzewski i dr inż. Jerzy Jaworski w ZSRR.

Prof.dr hab.inż. Zygmunt Kin jest członkiem Komitetu Technologii Drewna PAN, członkiem Rady Naukowo-Technicznej przy Ministrze Leśnictwa i Przemysłu Drzewnego.

ZAKŁAD TECHNOLOGII ORGANICZNEJ

Zakład Technologii Organicznej powstał w roku akademickim 1968/69. Na kierownika został powołany dr inż. Kazimierz Kozłowski, przeniesiony służbowo z Politechniki Szczecińskiej. W roku 1968 pomieszczenia w budynku przy ul.Seminaryjnej 3 na II-gim piętrze, zostały zaadoptowane na laboratoria Zespołu Lekkiej Syntezy Organicznej Wyższej Szkoły Inżynierskiej.

W organizacji Zespołu Kierownikowi pomagali: technik Józef Błocki, mgr Henryk Masłowski, mgr Jerzy Gaca, mgr inż. Andrzej Gorączko oraz technik Zygmunt Jeszke.

W stosunkowo krótkim czasie zostały zorganizowane i wyposażone laboratoria do ćwiczeń studenckich, a także do wykonywania prac dyplomowych. Wymagało to dużego wysiłku ze strony pracowników Zakładu, ponieważ w trakcie organizacji i wyposażania trwały prace adaptacyjne pomieszczeń mieszkalnych na laboratoria.

Pierwsi dyplomanci ukończyli swe prace w roku 1969. Dotychczas w Zakładzie wykonano około 490 prac inżynierskich i magisterskich.

W Zakładzie pracowali: mgr Grażyna Turowiec, mgr inż. Ewa Bogacka/obecnie pracuje w Kanadzie/, mgr inż. Jadwiga Jagłowska /obecnie kierownik Laboratorium w „BELMIE”/, a także technicy Krzysztof Jańczak i Jerzy Deja. Obecnie skład osobowy Zakładu przedstawia się następująco: doc.dr inż.Kazimierz Kozłowski - kierownik, dr Jerzy Gaca - adiunkt, dr Henryk Masłowski - adiunkt, dr inż. Bogusław Czupryński - adiunkt, dr inż. Zdzisław Kucybała - st.asystent, oraz pracownicy techniczni: mgr inż.Dorota Janota, mgr Barbara Maciejewska, mgr inż. Wojciech Chrupała, inż. Zygmunt Jeszke i technik Benigna Paczkowska.

Zakład Technologii Organicznej prowadzi wykłady i ćwiczenia laboratoryjne, rachunkowe i projektowe z zakresu technologii organicznej. Ćwiczenia z technologii organicznej w skali półtechnicznej są prowadzone w

hali technologicznej. Zajęcia fakultatywne obejmują: nowoczesne metody syntezy organicznej, barwniki reaktywne, syntetyczne tworzywa spienione, katalizę, związki organiczne w fotografii, środki powierzchniowo- czynne oraz ćwiczenia z w/w przedmiotów.

Prace naukowo-badawcze dotyczą sztywnych pianek poliuretanowych i półproduktów do barwnej fotografii. Tematy prac są ściśle związane z przemysłem. W Zakładzie opracowano wiele tematów na zlecenie przemysłu. Zakład uczestniczył w rozwiązywaniu problemu węzłowego O3,1.2. Obecnie Zakład zgłosił ofertę do problemów badawczych sterowanych centralnie.

W Zakładzie uzyskano 63 patenty, z których 11 zostało wdrożonych, ogłoszono drukiem w czasopiśmie krajowych i zagranicznych 48 publikacji, wykonano 5 prac doktorskich. W wysokim stopniu są zaawansowane prace habilitacyjne.

Pracownicy Zakładu brali udział w konferencjach naukowych krajowych oraz zagranicznych w ZSRR i CSSR, odbyli 3 staże zagraniczne i 2 krajowe. Pracownik Politechniki Szczecińskiej odbył staż naukowy w Zakładzie Technologii Organicznej ATR Bydgoszcz.

KATEDRA CHEMII I TECHNOLOGII POLIMERÓW

Zespół Technologii Tworzyw rozpoczął działalność dydaktyczną w październiku 1969 r. Na kierownika powołano doc.dr hab. Jana Skragę /przeniesienie służbowe z Katedry Chemii Fizycznej UMK w Toruniu/ oraz mgr A. Czajkowskiego, mgr S.Zajchowskiego i mgr R.Kubasika. Wyżej wymieniona grupa rozpoczęła od podstaw organizację Zespołu. W styczniu 1970 r. zostały uruchomione pierwsze ćwiczenia laboratoryjne dla studentów studium wieczorowego, a dla dziennego w lutym. W 1970 r. zorganizowano 5 laboratoriów dydaktycznych i opracowano łącznie 73 zestawy ćwiczeń z chemii fizycznej polimerów, reologii i właściwości mechanicznych, syntezy polimerów i przetwórstwa polimerów oraz laboratorium podstaw fizyko-chemii polimerów dla studentów innych specjalizacji.

Po reorganizacji Uczelni w roku 1974 Zespół Technologii Tworzyw został przemianowany na Zakład Technologii Polimerów. W roku 1985 Zakład Technologii Polimerów został przekształcony na Katedrę Chemii i Technologii Polimerów. Aktualny skład osobowy Katedry: prof.dr hab.Jan Skraga - kierownik, doc.dr Władysław Jańczak - docent, dr Kazimierz Piszczek - adiunkt, dr inż. Andrzej Wąsicki - adiunkt, dr Stanisław Zajchowski - adiunkt, mgr Ryszard Kubasik - specjalista chemik, mgr inż.Urszula Góra - specjalista chemik, mgr inż.Aleksandra Madeja - samodzielny chemik, mgr inż. Renata Gruszka - samodzielny chemik, Grzegorz Zemanek - starszy technik, Zenon Wesłowski - elektromechanik.

Pracownicy Katedry Chemii i Technologii Polimerów prowadzą wykłady z technologii polimerów, fizykochemii polimerów, modyfikacji polimerów, przetwórstwa polimerów, syntezy polimerów i metod badania polimerów oraz towarzyszące im laboratoria i zajęcia projektowe. Odbywają się także seminary i laboratoria dyplomowe. Do roku 1984/85 w Katedrze Chemii i Tech-

nologii Polimerów zostały wykonane 224 prace dyplomowe inżynierskie i magisterskie. Ich tematyka była ściśle związana z potrzebami przemysłu naszego regionu, a także dotyczyła badań podstawowych. W Katedrze wykonano 7 prac doktorskich /w tym 3 z innych ośrodków/, których promotorem był prof.dr hab. Jan Skraga. Pracownicy Katedry opublikowali 51 prac w czasopiśmie krajowych i zagranicznych, wygłosili 55 referatów i komunikatów na konferencjach w kraju i za granicą, uzyskali 4 patenty i opracowali 1 skrypt.

W Katedrze od początku istnienia podjęto badania związane z modyfikacją właściwości fizykochemicznych i przetwórczych polimerów na drodze fizycznej, doboru obróbki termicznej, parametrów przetwórstwa itp. Prace są prowadzone zarówno w aspekcie poznawczym, jak i aplikacyjnym. Obiektem zainteresowań Katedry są polimery produkowane w kraju na skalę przemysłową, lub te, które w najbliższej przyszłości wejdą do produkcji wielkotonażowej. Spośród 44 prac sleszonych dla przemysłu dwie zostały wdrożone. Do najważniejszych zakładów przemysłowych, z którymi Katedra współpracowała lub współpracuje należy zaliczyć:

1. Zakłady Włókien Sztucznych „Elana” w Toruniu - badania dotyczyły określenia zmian zachodzących we włóknie o niskiej orientacji w funkcji czasu. Uzyskane wyniki pozwoliły w sposób kontrolowany określić czas przechowywania surowego włókna przed obróbką.
2. Zakłady Sprzętu Instalacyjnego w Nakle - prowadzono od 1974 r. badania nad przydatnością poliwęglanu /PW/ produkcji krajowej do wyrobu sprzętu energetycznego oraz nad modyfikacją poliwęglanu kopolimerami ABS, SAN i politereftalanem etylenu /PTE/. Prace wdrożeniowe ukończono w grudniu 1980 roku, a w roku 1981 Zakłady Sprzętu Instalacyjnego w Nakle rozpoczęły produkcję przemysłową.
3. Zakłady Chemiczne „Organika-Zachem” w Bydgoszczy. Współpraca rozpoczęta od roku 1973 dotyczyła właściwości fizykochemicznych i przetwórczych PCW oraz wpływu udziału PCW i kopolimeru CW-OW, plastyfikatorów i wypełniaczy na właściwości przetwórcze i fizyko-mechaniczne oponowych i izolacyjnych mas kablowych. Tematyka ta stanowi treść czterech prac doktorskich i 1 pracy habilitacyjnej. Technologię produkcji poliwinilów oponowych z zastosowaniem kopolimeru CW-OW wdrożono do produkcji przemysłowej w roku 1977. Opracowano również technologię otrzymywania aktywowanych kred -wypełniaczy PCW i pianek poliuretanowych. Produkcję tych kred uruchomiły Janikowskie Zakłady Sodowe.
4. Przeprowadzono także badania nad zastosowaniem napełniaczy proszkowych do żywic poliestrowych i epoksydowych dla Zakładu „Korchem” we Włocławku.
5. Współpraca z Fabryką Maszyn i Urządzeń we Włocławku dotyczyła opracowania technologii krążników do taśmociągów z zastosowaniem modyfikowanego PCW zamiast mieszanek gumowych w celu wyeliminowania importu surowców i gotowych krążników.

Dwuletni staż zagraniczny na Politechnice w Achen odbył dr Stanisław Zajchowski, a 7-miesięczny staż na Uniwersytetach w Kijowie i w Moskwie odbył dr inż. Andrzej Wąsicki.

BIBLIOTEKA WYDZIAŁU TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ

Biblioteka powstała w roku 1970. Posiada dwie czytelnie na 44 miejsca, pomieszczenie do prac własnych i magazyn. Zatrudnia 3 osoby, a kieruje nią inż. Wiesława Lis-Kubera. Liczy 5500 pozycji książkowych z krajów socjalistycznych i 1100 z KK skatalogowanych alfabetycznie oraz rzeczowe wg klasyfikacji dziesiętnej. Do ważniejszych wydawnictw encyklopedycznych należą: Beilstein der Organische Chemie, Ullmann, Gmelin, Kirk-Othmer, Synthetic Methods, Inorganic Chemistry, Houben-Veyl, Techniques of Chemistry. Biblioteka dysponuje 110 tytułami czasopism, z czego 30 pochodzi z drugiego obszaru płatniczego.

NAUKOWE KOŁO CHEMIKÓW

Naukowe Koło Chemików istnieje od roku 1967, zrzeszając najzdolniejszych i najbardziej aktywnych studentów. Odgrywa istotną rolę w kształtowaniu ich osobowości. Do ważniejszych form jego działalności należą:

- organizacja obozów letnich i zimowych, podczas których dominuje tematyka związana z ochroną środowiska /lata 1982-83 badania nad zmianami stanu jeziora Lidzbarskiego, 1984-85 jeziora Ostrowskiego/
- aktywne uczestnictwo w obradach Sekcji Młodych PTCh,
- organizacja „Dni otwartych”.

Aktualnie przewodniczącym Koła jest Paweł Wyboraki, a opiekunem dr Wojciech Korpal.

TWENTY YEARS OF THE FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND ENGINEERING
Summary

The Faculty of Chemical Technology and Engineering of the Academy of Technology and Agriculture in Bydgoszcz celebrates the 20th anniversary of its activity. It was founded in May, 1966 at the then Higher Engineering School, educating engineers of the organic technology specialization at stationary, evening and extramural courses. Since 1973 there have been conducted stationary masters' degree studies. The Faculty consists of the following departments and sections:

1. General Chemistry Section
2. Inorganic Chemistry Section
3. Organic Chemistry Section
4. Physical Chemistry Section
5. Chemical Engineering Section
6. Section of Chemical Industry Equipment
7. Department of Chemistry and Polymer Technology
8. Department of Chemistry and Wood Technology
9. Organic Technology Section
10. Protective Coating Section

They carry out the didactic process conducting classes in basic and selected subjects in the field of:

1. Organic synthesis technology
2. Polymer chemistry and technology
3. Wood chemistry and technology
4. Protective coating technology.

The effect of the didactic work is 1483 graduates: 450 engineers with master's degree and 1033 engineers. At present the Faculty gives employment to 2 professors, 8 associate professors, 24 tutors, 6 senior lecturers, 9 assistants and senior assistants, 45 engineers and technicians, 10 administration workers and 24 service workers.

The research work being conducted at the departments and sections is mainly connected with the requirements of the factories of the chemical, pulp and paper, machine-building and electrical industries in our region and other parts of the country. Most graduates are employed in the above-mentioned factories.

The present paper gives a historical outline of the Faculty's organization and development as well as a characterization of its departments and sections including subjects taught and the research conducted. The main directions of the research work are:

- elaborating new methods and technology of physical and chemical modification of polymers,
- development of technology making use of the waste materials of the chemical and wood industries,
- development of anti-corrosion techniques,
- heterogeneous catalysis and surface phenomena,
- development of light organic technologies,

- research on biologically active compounds and biotechnologies,
- research on disc granulation,
- optimization of substance economy in soil and environmental safe-guard as regards industrial activity.

ДВАДЦАТИЛЕТИЕ ФАКУЛЬТЕТА ТЕХНОЛОГИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Резюме

Факультет Технологии и Химической Инженерии Техническо-Сельскохозяйственной Академии в Быдгоще отмечает XX летие своего существования. Деятельность факультета началась в мае 1966 года в тогдашнем Инженерном Институте, приготавливая сначала инженеров по специальности органической технологии на дневном, вечернем и заочном отделениях. В 1973 году было открыто дневное отделение, которое стало готовить инженеров магистров. В состав факультета входят следующие кафедры:

1. Кафедра Общей Химии
2. Кафедра Неорганической Химии
3. Кафедра Органической Химии
4. Кафедра Физической Химии
5. Кафедра Химической инженерии
6. Кафедра аппаратуры химической промышленности
7. Кафедра Химии и технологии полимеров
8. Кафедра химии и технологии древесины
9. Кафедра органической технологии
10. Кафедра защитных покрытий

Они ведут преподавательскую работу, реализуя занятия по основным гред метам, а также по следующим специальностям:

1. Технология органического синтеза
2. Химия и технология полимеров
3. Химия и технология древесины
4. Технология защитных покрытий.

Эффектом педагогической работы является выпуск 1483 специалистов, в том числе 450 инженеров-магистров и 10// инженеров. В настоящее время на факультете работают: 2 профессора, 8 доцентов, 24 адъюнта, 6 старших преподавателей, 9 ассистентов и старших ассистентов, 45 инженерно-технических работников, 10 работников администрации и 24 человека обслуживающего персонала.

Научно-исследовательские работы проводимые на кафедрах связаны, главным образом, с нуждами предприятий целлюлозно-бумажной, химической, машиностроительной и электромашиностроительной промышленности, расположенных в нашей области и в других районах страны. Большинство выпускников находит место работы на вышеперечисленных предприятиях.

данная статья содержит исторический обзор организации и развития факультета, а также характеристику отдельных его кафедр. принимая во внимание проводимые учебные предметы и научные исследования. К наиболее важ-

ным отраслям научным исследований относятся:

- разработка новых методов и физической и химической технологии модификации полимеров,
- развитие технологий использующих утильсырьё и вторичные отходы химической и деревообрабатывающей промышленности,
- развитие антикоррозионных техник,
- катализ гетерогенный и поверхностные явления,
- развитие органических малотоннажных технологий,
- исследования биологически действующих соединений и биотехнологий,
- исследования процессов дисковой грануляции,
- оптимизация использования вещества в почве, а также охрана среды с точки зрения промышленной деятельности.

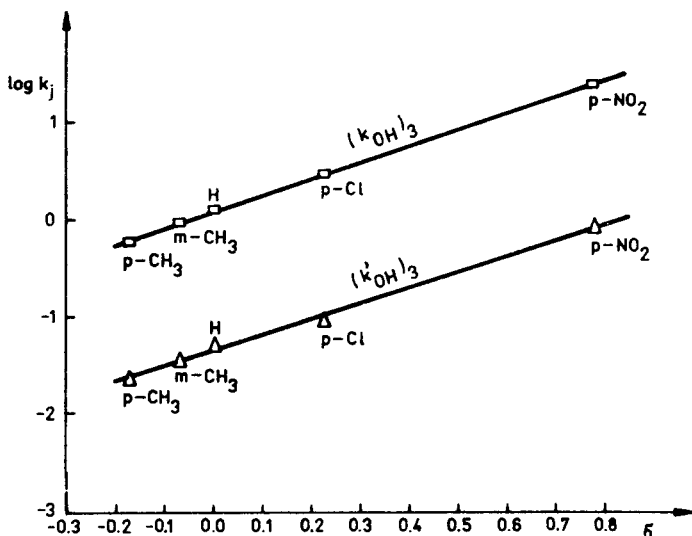
Kazimierz Seyda

WPLYW PODSTAWNIKÓW NA SZYBKOŚĆ SOLWOLIZY KOKAINY I BENZOILOEKGONINY
CZĘŚĆ I. HYDROLIZA ZASADOWA

W funkcji pH /25°C/ badano kinetykę zasadowej hydrolizy kokainy i jej p-metylo-, m-metylo-, p-chloro- i p-nitro- fenylopodstawionych pochodnych oraz tworzącej się przejściowo benzoiloekgoniny i pochodnych. Reakcje były jedynie katalizowane specyficznie przez OH⁻. Wyznaczono katalityczne stałe szybkości zasadowej hydrolizy protonowanych i nieprotonowanych form kokainy i pochodnych dla dwóch konkurencyjnych reakcji oraz dla hydrolizy anionów i jonów obojnych benzoiloekgoniny i pochodnych /schemat 1/. Wyznaczono kinetycznie wartości pK_a badanych związków. Badano liniowe zależności energii swobodnych a poszczególnych reakcji prostych oraz reakcji protolitycznych. Wyprowadzono rozwinięte równania umożliwiające prognozę wpływu podstawników na szybkość hydrolizy kokainy i benzoiloekgoniny w funkcji pH przy 25°C. Ustalono mechanizmy katalizowanej jonami OH⁻ hydrolizy protonowanych i nieprotonowanych kokain w obydwu konkurencyjnych reakcjach /schemat 1/ oraz hydrolizy anionów i jonów obojnych benzoiloekgonin. Wszystkie te reakcje zachodziły zgodnie z mechanizmem B_{Ac} 2.

1. WSTĘP

Hydroliza kokainy jest reakcją złożoną [6], której szybkość w zależności od wpływu podstawników nie była dotychczas badana, podobnie jak i szybkość hydrolizy tworzącej się przejściowo benzoiloekgoniny /schemat 1/. Złożony mechanizm reakcji wymaga z kolei zastosowania właściwej, indywidualnej dla danej serii reakcyjnej metodyki badań liniowych zależności energii swobodnej, gdyż nie istnieją uniwersalne równania uwzględniające specyfikę każdego procesu chemicznego [12]. Przedstawione w niniejszej pracy kinetyczne badania wpływu podstawników na szybkość zasadowej hydrolizy kokainy i benzoiloekgoniny, uwiecznione rozwiniętymi równaniami korelacyjnymi, mają na celu dostarczenie danych umożliwiających ilościową prognozę trwałości zmodyfikowanego strukturalnie związku, w funkcji pH. Daje to ilościowy argument dla optymalizacji terminu przydatności roztworów miejscowo znieczulających w lecznictwie. Ponadto wykazany w tych badaniach silny wpływ podstawników na pK_a kokainy wskazuje na możliwość modyfikacji jej działania narkotycznego, co nie jest bez znaczenia w anestezji, a być może i w leczeniu kokainizmu, którym Polska jest również potencjalnie zagrożona.



Rys. 1. Typowe wykresy Hammetta dla k_x /równanie (12)/, które w tym przypadku są katalitycznymi stałymi szybkości, katalizowanej jonami OH^- hydrolizy protonowanych (k_{OH}') / \square / i nieprotonowanych (k_{OH}) / Δ / form kokainy i pochodnych do estru metylowego ekgoniny

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i aparatura

Chlorowodorek kokainy był udostępniony przez Studium Farmaceutyczne Kształcenia Podyplomowego w Bydgoszczy. Ester metylowy ekgoniny [2], [5] oraz bezwodniki m-metylo-, p-metylo-, p-chloro- i p-nitrobenzoesowy [13], [14] otrzymano przy pomocy wcześniej opisanych metod. Ponadto stosowano następujące odczynniki o analitycznym stopniu czystości: kwasy benzoesowy², p-metylo-³, m-metylo-¹, p-chloro-⁴ i p-nitrobenzoesowy³, eter dietylowy², benzen², taluen², chloroform³, aceton⁵, 36% kwas chlorowodorowy², wodorotlenek sodowy² i potasowy², węgiel potasowy², chlorek potasowy², kwas ortoborowy², ortoboran jednosodowy², octan sodowy¹ i kwas octowy¹.

Stosowano następujące aparaty: rejestrujący spektrofotometr UV-VIS⁶, pH-metr⁷, ultratermostat⁸ i stolik Poëtiusa⁹. Temperatur topnienia nie korygowano.

Chlorowodorek p-metylokokainy

Do roztworu 0,4 g / $2,008 \times 10^{-3}$ mola / estru metylowego ekgoniny w 10 cm^3 bezwodnego toluenu dodano 2,25 g / $8,849 \times 10^{-3}$ mola / bezwodnika p-toluilowego. Mieszaninę reakcyjną zabezpieczono przed wilgocią i ogrzewano przez 5 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu wytrząsano z 20 cm^3

roztworu kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm^3 . Wodną warstwę mieszaniny reakcyjnej ekstrahowano benzenem i eterem etylowym w celu całkowitego oddzielenia bezwodnika i kwasu p-toluilowego. Przy pomocy roztworu wodorotlenku sodowego o stężeniu 1 mol/dm^3 doprowadzono warstwę wodną do odczynu słabo kwaśnego, a następnie zadano nadmiarem wodnego roztworu węglanu potasowego, ekstrahowano chloroformem i oddzieloną warstwę organiczną suszono bezwodnym węglanem potasowym. Rozpuszczalnik odparowano w obrotowej wyparce próżniowej, a pozostałość rozpuszczano w około 40 cm^3 acetonu i następnie dodano $1 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ o stężeniu 1 mol/dm^3 . Całość pozostawiono przez noc, po czym oddzielono nieprzereagowany ester metylowy ekgoniny. Rozpuszczalnik odparowano pod próżnią. Pozostałość zadano świeżą porcją bezwodnego acetonu i pozostawiono w lodówce do wytrącenia się kryształów chlorowodoru p-metylokokainy. Kryształy odsączono, przemywano ostrożnie bezwodnym acetonem i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem nad wodorotlenkiem potasowym. Otrzymano $0,13 \text{ g}$ /18% wyd./ chlorowodoru p-metylokokainy w postaci bezbarwnych kryształów o t.t. $172-175^\circ\text{C}$ /sublimuje/.

Analiza

Dla $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NCl}$ /353.85/ - obliczono: 61.1% C, 6.8% H, 4.0% N;
otrzymano: 61.0% C, 7.1% H, 4.1% N.

Chlorowodorek m-metylokokainy

Procedura była analogiczna jak dla chlorowodoru I p- CH_3 ; stosowano 2.25 g / 8.849×10^{-3} mola/ bezwodnika m-toluilowego, a nieprzereagowany bezwodnik i kwas m-toluilowy ekstrahowano eterem etylowym. Otrzymano 0.2 g /28% wyd./ chlorowodoru m-metylokokainy w postaci bezbarwnych kryształów o t.t. $185-188^\circ\text{C}$ /sublimuje/.

Analiza:

Dla $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NCl}$ /353.85/ - obliczono: 61.1% C, 6.8% H, 4.0% N;
otrzymano: 61.1% C, 6.7% H, 3.8% N.

Chlorowodorek p-chlorokokainy

Procedura była identyczna jak dla chlorowodoru I p- CH_3 ; stosowano 2.7 g / 9.149×10^{-3} mola/ bezwodnika p-chlorobenzoesowego. Otrzymano 0.1 g /13.5% wyd./ chlorowodoru p-chlorokokainy w postaci bezbarwnych kryształów o t.t. $179-183^\circ\text{C}$ /sublimuje/.

Analiza:

Dla $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{NCl}_2$ /374.26/ - obliczono: 54.6% C, 5.7% H, 3.7% N;
otrzymano: 54.8% C, 6.0% H, 3.8% N.

Chlorowodorek p-nitrokokainy

Procedura była taka sama jak dla chlorowodoru I m- CH_3 ; stosowano 2.4 g / 7.59×10^{-3} mola/ bezwodnika p-nitrobenzoesowego. Otrzymano 0.05 g /6.5% wyd./ chlorowodoru p-nitrokokainy w postaci bezbarwnych kryształów o t.t. $170-174^\circ\text{C}$ /sublimuje/.

Analiza:

Dla $C_{17}H_{21}O_6N_2Cl$ /384.82/ - obliczono: 53.1% C, 5.5% H, 7.3% N;
Otrzymano: 53.1% C, 5.6% H, 7.1% N.

B a d a n i a k i n e t y c z n e

a/ Hydroliza w roztworach NaOH

Podwielokrotne części podstawowego roztworu chlorowodorku odpowiedniej kokainy w wodzie, mieszano z termostatowanymi w 25°C roztworami wodorotlenku sodowego o żądanym stężeniu, otrzymując mieszaniny reakcyjne o stężeniu narkotyku 1.584×10^{-3} mol/dm³. Całość termostatowano w 25°C. Z roztworu pobierano periodycznie próbki 1 cm³, które natychmiast wprowadzono do probówek zawierających obliczone ilości HCl w celu uzyskania pH ≈ 1. Analizowano zmiany stężenia substratów oraz kwasu benzooesowego i produktów przejściowych, stosując procedurę opisaną w punkcie „analiza”.

b/ Hydroliza w roztworach buforów

Przygotowano bufony octanowy /pH 5.6/ i boranowy /pH 7.62-11.30/, których siłę jonową ustawiono do wartości 0.1 mol/dm³ za pomocą chlorku potasu. Odpowiednie ilości metanolowego roztworu chlorowodorku określonej kokainy odparowano w atmosferze azotu do sucha i pozostałości rozpuszczono w termostatowanych w 25°C roztworach buforów, otrzymując mieszaniny reakcyjne o stężeniach narkotyków 8.1×10^{-4} mol/dm³. Dalej postępowano analogicznie jak w punkcie „a”.

Analiza

Próbki z pomiarów kinetycznych ekstrahowano dwukrotnie uwodnionym eterem etylowym, używając za każdym razem objętości pięciokrotnie większej niż objętość warstwy wodnej. Połączone wyciągi eterowe odparowano w atmosferze azotu do sucha i po rozpuszczeniu pozostałości w roztworze HCl o stężeniu 1 mol/dm³ analizowano spektrofotometrycznie odpowiedni kwas benzooesowy przy wartości λ bliskiej λ_{max} . Warstwę wodną przenoszono ilościowo do probówek zawierających pięciokrotnie większe objętości uwodnionego eteru etylowego oraz obliczone ilości NaOH dla neutralizacji HCl i uzyskania pH około 12, po czym całość natychmiast wytrząsano. Oddzielone warstwy organiczne odparowano w atmosferze azotu do sucha i po rozpuszczeniu osadów w roztworze HCl o stężeniu 0,1 mola/dm³ oznaczano spektrofotometrycznie chlorowodorki odpowiednich kokain przy wartości λ bliskiej λ_{max} . Warstwy wodne orzrzewano 2 godziny we wrzącej łaźni wodnej w celu degradacji benzoilkoekgoniny, a następnie zakwaszono HCl do pH 1 i ekstrahowano etrem etylowym. Ekstrakty eterowe odparowano w atmosferze azotu do sucha. Pozostałości rozpuszczono w roztworze HCl o stężeniu 0.1 mola/dm³ i spektrofotometrycznie analizowano odpowiednie kwasy benzooesowe, których ilości odpowiadały ilościom benzoilkoekgonin. We wszystkich pomiarach stosowano metodę krzywych kalibracyjnych, przygotowanych ze znanych ilości odczynników wzorcowych w sposób analogiczny jak próbki w pomiarach kinetycznych, co kompensowało błędy analiz.

O g ó l n a k a t a l i z a k w a s o w o - z a s a d o w a

Badania kinetyczne prowadzono przy dwóch stężeniach buforu boranowego o mocy jonowej 0.1 i pH 9.14 oraz przy dwóch stężeniach buforu octanowego o mocy jonowej 0.1 i pH 5.60. Nie zaobserwowano znaczącej ogólnej katalizy kwasowo-zasadowej.

E f e k t y s o l n e

Badanie kinetyczne dla kokainy prowadzono w 25°C w roztworach o pH 11.3 oraz 7.62 i mocy jonowej 0.1, 0.06, 0.04 i 0.03. Przy pH 11.3 stwierdzono nieistotny efekt solny, natomiast ujemny efekt solny o nachyleniu ok. - 1 zależności

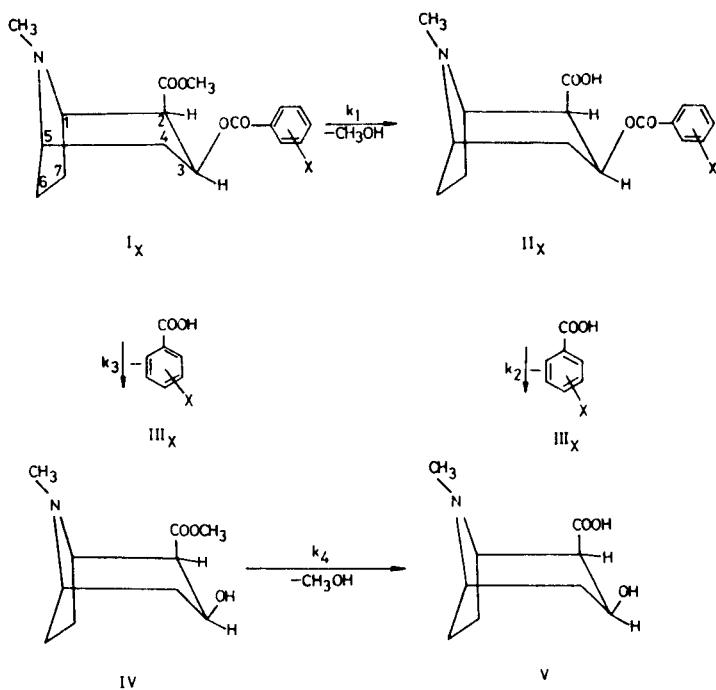
$$\log k_k = \log k_{ko} + 2Az_A z_E \frac{\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}}$$

stwierdzono dla reakcji przy pH 7.62.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

I d e n t y f i k a c j a p r o d u k t ó w h y d r o l i z y

W wodnych roztworach, kokaina oraz pochodne hydrolizują zgodnie z poniższym schematem. W celu identyfikacji produktów reakcji, wzorcowe widma IR oraz t.t. chlorowodoru ekgoniny i odpowiednich kwasów benzoesowych porównywano z widmami IR i t.t. produktów po całkowitej hydrolizie narkotyków w roztworze HCl o stężeniu 1 mol/dm³. Przejściowe benzoilek - goniny identyfikowano kinetycznie, z zależności czas - zmiana stężeń kwasów benzoesowych oraz kinetycznie określanych stężeń substratów, zgodnie z równaniami (5) i (6).



Schemat 1

gdzie x jest:

- $p-CH_3$ - dla p-metylokokainy $/I_{p-CH_3}/$, p-metylobenzoilokgoniny $/II_{p-CH_3}/$ i kwasu p-metylobenzoowego $/III_{p-CH_3}/$,
 $m-CH_3$ - dla m-metylokokainy $/I_{m-CH_3}/$, p-metylobenzoilokgoniny $/II_{m-CH_3}/$ i kwasu m-metylobenzoowego $/III_{m-CH_3}/$
 H - dla kokainy $/I_H/$, beznoilokgoniny $/II_H/$ i kwasu benzoowego $/III_H/$,
 $p-Cl$ - dla p-chlorokokainy $/I_{p-Cl}/$, p-chlorobenzoilokgoniny $/II_{p-Cl}/$ i kwasu p-chlorobenzoowego $/III_{p-Cl}/$,
 $p-NO_2$ - dla p-nitrokokainy $/I_{p-NO_2}/$, p-nitrobenzoilokgoniny $/II_{p-NO_2}/$ i kwasu p-nitrobenzoowego $/III_{p-NO_2}/$

K i n e t y k a z a s a d o w e j h y d r o l i z y k o k a i n y
i p o c h o d n y c h

W stałych wartościach pH i temperaturze 25°C hydroliza wszystkich badanych kokain i przejściowych benzoilokgonin jest reakcją pseudo- pierwszego rzędu opisaną równaniem

$$\log C = - \frac{k}{2,303} t + \log C_0 \quad (1)$$

gdzie:

C - jest stężeniem substratu w czasie t,

C₀ - jest tym samym stężeniem w t = 0.

Wartość pH buforów mierzono pH-metrycznie w temperaturze reakcji 25°C, natomiast pH roztworów NaOH określono ze wzoru

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = \text{pK}_w + \log f_{25^\circ} [\text{NaOH}] \quad (2)$$

gdzie:

f_{25°} - są średnimi współczynnikami aktywności wodorotlenku sodowego w temperaturze 25°C [7],[9],

pK_w - jest ujemnym logarytmem z iloczynu jonowego wody.

Obserwowana stała szybkości hydrolizy kokainy i pochodnych /k/ jest sumą stałej szybkości reakcji z tworzeniem się przejściowych benzoilokgonin /k₁/ i stałej szybkości reakcji poprzez ester metylowy ekgoniny /k₃/ /schemat 1/:

$$k = k_1 + k_3 \quad (3)$$

Wartość k₁ można w prosty sposób wyznaczyć [6], przez najlepsze dopasowanie równania (4) do doświadczalnie wyznaczonych stężeń odpowiedniego kwasu benzooesowego [III_x] lub i stężeń danej benzoilokgoniny [II_x] w funkcji czasu

$$[\text{II}_x] = [\text{I}_x]_0 \frac{k_1}{k_2 - k} \left(e^{-kt} - e^{-k_2 t} \right) \quad (4)$$

gdyż

$$[\text{III}_x] = [\text{I}_x]_0 - [\text{II}_x] - [\text{I}_x] \quad (5)$$

oraz

$$[\text{I}_x] = [\text{I}_x]_0 e^{-kt} \quad (6)$$

gdzie:

[I_x] - jest obliczonym na podstawie wzoru (6) stężeniem kokainy lub pochodnych w czasie t,

[I_x]₀ - jest tym stężeniem w czasie t = 0, a k₂ jest dopasowaną stałą szybkości hydrolizy odpowiedniej benzoilokgoniny. Wartość k₂ można także wyznaczyć z nachylenia końcowej części półlogarytmicznego wykresu zależności [II_x] od czasu, jeżeli pomiary kinetyczne kontynuuje się po całkowitym przereagowaniu

kokain [6]. Wartości k_3 oblicza się z równania (3). Wartości k , k_1 , k_2 i k_3 dla poszczególnych związków zestawiono w tablicach 1 - 5.

T a b l i c a 1

Pierwszorzędowe stałe szybkości $/s^{-1}/^{\circ}$ hydrolizy p-metylokokainy w 25°C

Roztwór	pH	$10^6 /k \pm S_k/$	$10^6 k_1$	$10^6 k_2$	$10^6 k_3$
NaOH 0,0824 mol/dm ³	12.80	1470 \pm 57.6	111	742	1359
Bufor boranowy ^b	11.30	109 \pm 8.21	62.1	35.0	46.8
Bufor boranowy ^b	10.00	60.0 \pm 0.481	51.6	1.89	8.40
Bufor boranowy ^b	9.14 ^c	37.0 \pm 0.731	33.3	0.32	3.70
Bufor boranowy ^b	9.14 ^d	35.5 \pm 1.21	-	-	-
Bufor boranowy ^b	8.58	16.0 \pm 0.462	14.4	0.0786	1.60
Bufor boranowy ^b	7.62	2.53	2.27	0.00860	0.253

a/ Patrz schemat 1 i równanie (3)

b/ Siła jonowa buforów 0.1 mol/dm³

c/ Skład buforu: 0.1 mol/dm³ NaH₂BO₃ + 0.1 mol/dm³ H₃BO₃

d/ Bufor o składzie jak w przypisie c rozcieńczony 1 : 3 roztworem KCl o stężeniu 0.1 mol/dm³

S_k jest błędem standardowym obserwowanej stałej szybkości hydrolizy k .

T a b l i c a 2

Pierwszorzędowe stałe szybkości $/s^{-1}/^{\circ}$ hydrolizy m-metylokokainy w 25°C

Roztwór	pH	$10^6 /k \pm S_k/$	$10^6 k_1$	$10^6 k_2$	$10^6 k_3$
NaOH 0,0824 mol/dm ³	12.80	2414 \pm 114	192	1010	2222
Bufor boranowy ^b	11.30	165 \pm 5.11	94.1	60	71.0
Bufor boranowy ^b	10.00	92.0 \pm 0.908	80.0	4.00	12.0
Bufor boranowy ^b	9.14 ^c	60.0 \pm 0.433	54.0	0.52	6.00
Bufor boranowy ^b	9.15 ^d	59.1 \pm 0.777	-	-	-
Bufor boranowy ^b	8.58	29.0 \pm 0.854	26.1	0,137	2.90
Bufor boranowy ^b	7.62	4.21 \pm -0.141	3.79	0.0150	0.421

a,b,c,d/ Patrz przypisy a,b,c,d tablicy 1

Znaczenie S_k patrz tablica 1

T a b l i c a 3
Pierwszorzędowe stałe szybkości /s⁻¹/^a hydrolizy kokainy
w 25°C

Roztwór	pH	10 ⁶ /k ± S _k /	10 ⁶ k ₁	10 ⁶ k ₂	10 ⁶ k ₃
NaOH 0.0824 mol/dm ³	12.80	3621 ± 102	217	1004	3404
Bufor boranowy ^b	11.30	188 ± 9.11	67.7	90.0	120
Bufor boranowy ^b	10.00	73.1 ± 1.11	61.4	5.21	11.7
Bufor boranowy ^b	9.14	50.0 ± 0.631	44.5	0.750	5.50
Bufor boranowy ^b	8.58	29.8 ± 0.886	26.8	0.201	2.98
Bufor boranowy ^b	7.62	5.58 ± 0.100	5.02	0.022	0.558

a,b/ Patrz przypisy a,b tablicy 1

Znaczenie S_k patrz tablica 1

T a b l i c a 4
Pierwszorzędowe stałe szybkości /s⁻¹/^a hydrolizy p-chlorokokainy
w 25°C

Roztwór	pH	10 ⁶ /k ± S _k /	10 ⁶ k ₁	10 ⁶ k ₂	10 ⁶ k ₃
NaOH 0.0824 mol/dm ³	12.80	6625 ± 51.9	220	1628	6405
Bufor boranowy ^b	11.30	201 ± 6.85	16.1	72.0	185
Bufor boranowy ^b	10.00	13.6 ± 1.18	4.90	6.81	8.70
Bufor boranowy ^b	9.14 ^c	6.42 ± 0.103	4.49	1.05	1.93
Bufor boranowy ^b	9.14 ^d	6.30 ± 0.079	-	-	-
Bufor boranowy ^b	8.58	5.37 ± 0.048	4.51	0.366	0.860
Bufor boranowy ^b	7.62	3.68 ± 0.143	3.24	0.0401	0.442
Bufor octanowy ^b	5.60 ^e	0.120 ± 0.009	-	-	-
Bufor octanowy ^b	5.60 ^f	0.126 ± 0.010	-	-	-

a,b,c,d/ Patrz przypisy a,b,c,d tablicy 1,

e/ Skład buforu: 0.011 mol/dm³ CH₃COOH + 0.089 mol/dm³ CH₃COONa +
+ 0.011 mol/dm³ KCl,

f/ Bufor o składzie jak w przypisie e rozcieńczony 4 : 1 roztworem
KCl o stężeniu 0.1 mol/dm³,

Znaczenie S_k patrz tablica 1.

Pierwszorzędowe stałe szybkości /s⁻¹/^a hydrolizy p-nitrokokainy w 25°C

Roztwór	pH	10 ⁵ /k ± S _k /	10 ⁵ k ₁	10 ⁵ k ₂	10 ⁵ k ₃
NaOH 0.0824 mol/dm ³	12.80	6555 ± 57.3	202	1300	6353
Bufor boranowy ^b	11.30	218 ± 9.38	5.00	50.0	213
Bufor boranowy ^b	10.00	10.2 ± 0.464	0.640	3.50	9.56
Bufor boranowy ^b	9.14 ^c	1.70 ± 0.039	0.360	1.02	1.34
Bufor boranowy ^b	9.15 ^d	1.85 ± 0.052	-	-	-
Bufor boranowy ^b	8.58	0.820 ± 0.011	0.350	0.036	0.470
Bufor boranowy ^b	7.62	0.389 ± 0.004	0.303	0.035	0.0855
Bufor octanowy ^b	5.60 ^e	0.0783 ± 0.001	0.0705	0.00045	0.00783
Bufor octanowy ^b	5.60 ^f	0.0800 ± 0.001	-	-	-

a, b, c, d/ Patrz przypisy a, b, c, d tablicy 1,

e, f/ Patrz przypisy e, f tablicy 4,

Znaczenie S_k patrz tablica 1

Wobec braku ogólnej katalizy kwasowo-zasadowej, pozorne stałe szybkości poszczególnych, katalizowanych jonami OH⁻ reakcji hydrolizy kokainy i pochodnych oraz benzoiloeckgonin są opisane zależnością (7):

$$k_i = (k'_{OH})_i \frac{K'_a K_w}{(K'_a + a_{H^+}) a_{H^+}} + (k_{OH})_i \frac{K_w}{K'_a + a_{H^+}} \quad (7)$$

gdzie:

k_i - jest k, k₁, k₂ lub k₃,

a_{H⁺} = 10^{-pH},

K_w = 10^{-pK_w},

K'_a = 10^{-pK'_a},

(k'_{OH})_i oraz (k_{OH})_i - są katalitycznymi stałymi szybkości, katalizowanej jonami OH⁻ reakcji określonych form substratów, tj. obojętnych (k'_{OH})₁, (k'_{OH})₃ i protonowanych (k_{OH})₁, (k_{OH})₃ kokain, względnie anionów (k'_{OH})₂ i obojnaczych jonów (k_{OH})₂ benzoiloeckgonin /schemat 1/.

Równania (7) użyto do wyznaczenia zależności log k_i - pH przy zastosowaniu parametrów zestawionych w tablicach 6 i 7, oraz do określenia pK'_a kokain i pK'_{a2} benzoiloeckgonin /tab. 7/.

Katalityczne satłe szybkości można także wyznaczyć z prostoliniowych części wykresu log k_i - pH o nachyleniu równym + 1, stosując wzór:

$$\log (k'_{OH})_i = \log k_i + pK_w - pH \quad (8)$$

T a b l i c a 6

Wartości logarytmów katalitycznych stałych szybkości $k_k / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, katalizowanej jonami OH^- hydrolizy kokainy, jej pochodnych i benzoiloeckgonin w 25°C oraz stytystyka do równania (12)

Podstawnik	$\log /k_{\text{OH}}/1$	$\log /k'_{\text{OH}}/1$	$\log /k_{\text{OH}}/3$	$\log /k'_{\text{OH}}/3$	$\log /k_{\text{OH}}/2$	$\log /k'_{\text{OH}}/2$	δ
p-CH ₃	0.713	-3.055	-0.241	-1.678	-1.708	-2.200	-0.170
m-CH ₃	0.934	-2.840	-0.020	-1.455	-1.469	-2.100	-0.069
H	1.057	-2.642	0.104	-1.284	-1.300	-1.996	0.000
p-Cl	1.447	-2.400	0.493	-1.030	-1.022	-1.620	0.227
p-NO ₂	2.364	-1.590	1.432	-0.019	-0.039	-0.658	0.778
$\log k_{\text{ko}}$	1.040	-2.733	0.087	-1.354	-1.369	-1.970	
φ_k	1.72	1.488	1.74	1.70	1.71	1.66	
$S_\delta, \log k_k$	0.027	0.067	0.024	0.058	0.055	0.040	
$S\varphi_k$	0.035	0.088	0.031	0.078	0.073	0.053	
$S\log k_{\text{ko}}$	0.013	0.033	0.012	0.029	0.027	0.020	
r	0.9994	0.9948	0.9995	0.9969	0.9973	0.9985	

$/k_{\text{OH}}/1$ i $/k'_{\text{OH}}/1$ są katalitycznymi stałymi szybkości hydrolizy protonowanych i nieprotonowanych kokain do benzoiloeckgonin, $/k_{\text{OH}}/3$ i $/k'_{\text{OH}}/3$ są katalitycznymi stałymi szybkości hydrolizy protonowanych i nieprotonowanych kokain do estru metylowego ekgoniny, $/k_{\text{OH}}/2$ i $/k'_{\text{OH}}/2$ są katalitycznymi stałymi szybkości hydrolizy jonów obojnaczych i anionów benzoiloeckgonin, k_{ko} są statystycznie wyznaczonymi katalitycznymi stałymi szybkości analogicznych reakcji kokainy lub benzoiloeckgoniny, $S_\delta, \log k_k$, $S\varphi_k$ i $S\log k_{\text{ko}}$ są błędami standardowymi zależności $\log k_k$ od δ , nachyleńcia $/\varphi_k/$ i odcinka $/\log k_{\text{ko}}/$, r jest współczynnikiem korelacji.

Kinetycznie wyznaczona wartość pK'_{a} kokainy 8.72 w 25°C /tab. 7/ była i-dentyczna, jak wcześniej obliczona z zależności temperaturowej [6], co potwierdziło poprawność wyrażenia $\text{pK}'_{\text{a}} = 1938 \frac{1}{T} + 2,22 / T$ - temperatura bezwzględna/ dla tego związku. Natomiast kinetycznie wyznaczona wartość pK'_{a} p-chlorokokainy 7.18 w 25°C /tab. 7/ różniła się od $\text{pK}'_{\text{a}} = 7.30$ wyznaczonej wcześniej [1] z ekstrapolacji wartości pH połowicznego zobojętnienia do czasu zerowego, jakkolwiek pierwsza wartość /7.18/ jest bardziej pewna dla związku łatwo ulegającego degradacji, gdyż wartości wyznaczone kinetycznie są wolne od błędu spowodowanego rozkładem w czasie oznaczania.

T a b l i c a 7

Wartości pK'_a kokainy i pochodnych oraz pK'_{a2} benzoilokoekgoniny w 25°C i statystyka do równania (13)

Podstawnik	pK'_a	pK'_{a2}	$\lambda \sigma_I$ [4]
p-CH ₃	9.05	12.32	-0.091
m-CH ₃	9.00	12.25	-0.080
H	8.72	11.95	0.000
p-Cl	7.18	10.38	0.581
p-NO ₂	6.12	9.36	0.798
pK'_{aoj}	8.77	12.01	
ρ	3.11	3.15	
$\sigma_{I'}$, pK'_{aj}	0.161	0.145	
$S\rho$	0.193	0.173	
$S pK'_{aoj}$	0.086	0.077	
r	0.9943	0.9955	

$\sigma_{I'}$, pK'_{aj} , $S\rho$ i $S pK'_{aoj}$ są błędami standardowymi zależności $-pK'_{aj}$ od $\lambda \sigma_I$, nachylenia / ρ / i pK'_{aoj} , r jest współczynnikiem korelacji, $\lambda = 1$ dla m- i $\lambda = 1.14$ dla p-podstawionych związków.

Linijowe zależności energii i swobodnych I_x i II_x

Przed przystąpieniem do korelacji danych należy upewnić się, czy w określonych warunkach reakcji są one związane ze zdefiniowanym i zawsze tym samym stałym fragmentem cząsteczki i tym samym mechanizmem przemiany. Zaniedbanie powyższego może prowadzić do błędnych wyników, złej korelacji, a nawet jej braku. Przykładem może być brak korelacji Hammettowskiej dla ogólnych pseudopierwszorzędowych stałych szybkości k /równanie (3)/ hydrolizy kokainy w roztworze o pH 7.62 w 25°C , bowiem w powyższych warunkach reakcji wartości k określone są zależnością

$$k = (k_{OH})_1 a_{OH^-} f_{I_x H^+} + (k_{OH})_3 a_{OH^-} f_{I_x H^+} + (k'_{OH})_1 a_{OH^-} f_{I_x} + (k'_{OH})_3 a_{OH^-} f_{I_x} \quad (9)$$

gdzie:

$$f_{I_x H^+} = \frac{a_{H^+}}{K'_a + a_{H^+}} \quad (10)$$

i

$$f_{I_x} = \frac{K'_a}{K'_a + a_{H^+}} \quad (11)$$

są ułkami protonowanej i nieprotonowanej formy kokainy lub pochodnej zawierającej podstawnik X. Z zależności (10) i (11) widać, że $f_{I_XH^+}$ i f_{I_X} zależą od pH roztworu i pK'_a danego związku. Zmieniający się podstawnik X wpływa na reaktywność wszystkich reagujących grup, również na centrum zasadowe zmieniając pK'_a . Powoduje to, że przy pH = 7.62 i 25°C $f_{I_XH^+}$ wynosi odpowiednio dla: kokainy 0.93, jej pochodnych p- i m-metylo 0.96, p-chloro 0.27 i p-nitro 0.03. Tak więc w tym przypadku ogólne stałe szybkości są złożoną funkcją równowagi przeniesienia protonu i szybkości katalizowanych procesów przemiany różnych form substratów /protonowanych lub obojętnych/, w dwóch konkurencyjnych reakcjach. Zatem brak korelacji spowodowany jest zmianą udziałów różnych procesów w reakcji całkowitej, w następstwie zmiany podstawników. Natomiast bardzo dobrą liniowość /rys.1, tab. 6/ zgodną z równaniem (12), otrzymano dla katalitycznych stałych szybkości k_k poszczególnych prostych reakcji określonych form substratów

$$\log k_k = \rho_k \sigma + \log k_{ko} \quad (12)$$

gdzie k_k mogą być $(k_{OH})_1$, $(k'_{OH})_1$, $(k_{OH})_2$, $(k'_{OH})_2$, $(k_{OH})_3$ i $(k'_{OH})_3$ /tab.6/ dla substratów podstawionych, k_{ko} są wartościami statystycznymi analogicznych stałych szybkości hydrolizy kokainy lub benzoiloeckgoniny, ρ_k są stałymi prostych reakcji określonych form substratów, σ są Hammettowskimi stałymi podstawników.

Również doskonałą korelację liniową stwierdzono dla protolizy omawianych związków, zgodnie z następującym równaniem

$$-pK'_a j = \rho \lambda \sigma_I - pK'_{ao j} \quad (13)$$

gdzie $pK'_a j$ są wartościami pK'_a pochodnych kokainy lub pK'_{a2} benzoiloeckgonin, $pK'_{ao j}$ są statystycznymi wartościami tych samych stałych dla kokainy lub benzoiloeckgoniny, σ_I są stałymi podstawników wg Exnera [4], $\lambda = 1$ dla m- i $\lambda = 1.14$ dla p-podstawionych związków. Fakt dobrej korelacji k_k i $pK'_a j$ jest oczywisty, gdyż w tym przypadku zmiany energii swobodnej poszczególnych reakcji są związane z tym samym mechanizmem reakcji i rodzajem oddziaływania podstawników na te same stałe fragmenty cząsteczki. Oczywiście, jednoczesnego wpływu podstawników i pH na szybkość zasadowej hydrolizy kokainy czy benzoiloeckgoniny nie można wyznaczyć bez wyprowadzenia rozwiniętego równania wiążącego wszystkie omawiane procesy. W tym celu do równania (9), w miejsce określonych stałych katalitycznych przedstawia się prawie strony zależności

$$k_k = k_{ko} 10^{\rho k \sigma} \quad (14)$$

a w miejscu $f_{I_XH^+}$ i f_{I_X} przedstawia się wynik kombinacji równań (10) i (11) oraz prawej strony wyrażenia

$$K'_a j = K'_{ao j} 10^{\rho \lambda \sigma_I} \quad (15)$$

co po uproszczeniu i wprowadzeniu parametrów z tablic 6 i 7 daje równanie

umożliwiająca prognozę stałej szybkości katalizowanej jonami OH^- hydrolizy m- i p-fenylopodstawionych pochodnych kokainy w funkcji pH w 25°C

$$k = (10^{1.726} + 1.04 + 10^{1.746} + 0.087 + 10^{1.496} + 3.11 \lambda 6_{\text{I}} + \text{pH} - 11.5 + 10^{1.766} + 3.11 \lambda 6_{\text{I}} + \text{pH} - 10.12) \frac{K_{\text{w}}}{10^{3.11 \lambda 6_{\text{I}} - 8.77 + 10^{-\text{pH}}}} \quad (16)$$

Do prognozowania wpływu podstawnika i pH na szybkość zasadowej hydrolizy benzoilokgoniny w 25°C służy wzór (17), który wyprowadzono z zależności (7), (14) i (15) oraz przy zastosowaniu parametrów tablic 6 i 7

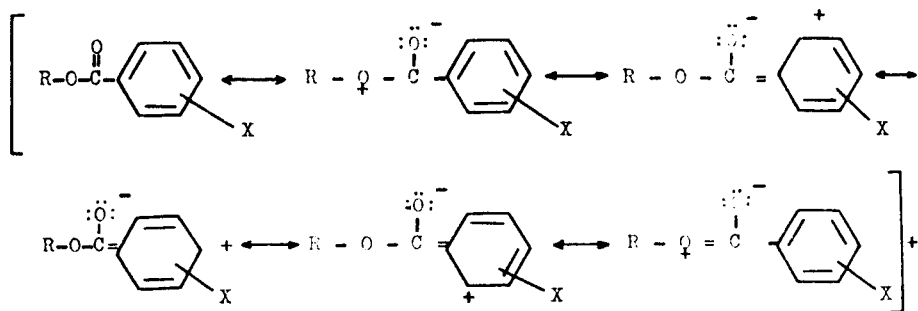
$$k_2 = (10^{1.666} + 3.15 \lambda 6_{\text{I}} + \text{pH} - 13.98 + 10^{1.716} - 1.37) \frac{K_{\text{w}}}{10^{3.15 \lambda 6_{\text{I}} - 12.01 + 10^{-\text{pH}}}} \quad (17)$$

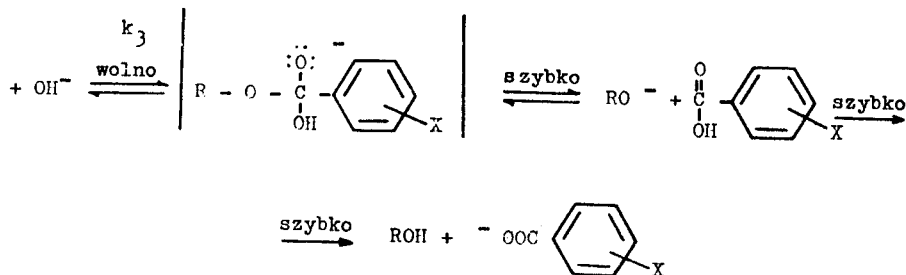
K_{w} w 25°C wynosi $1.057 \cdot 10^{-14}$.

Mechanizmy reakcji

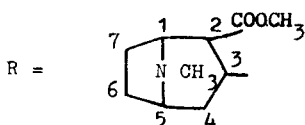
Wyniki niniejszej pracy, uzupełnione danymi wcześniejszych badań [6] wskazują, że wszystkie reakcje katalizowanej jonami OH^- hydrolizy kokainy oraz pochodnych i benzoilokgonin, zachodzą według tego samego mechanizmu $\text{B}_{\text{Ac}2}$.

Zasadowa hydroliza obojętnej formy kokainy poprzez przejściowy ester metylowy ekzoniny (k_{OH^-})₃ /schemat 1/ charakteryzuje się silnie ujemną entropią aktywacji ΔS^\ddagger , wynosząca - 20.5 e. u. [6], brakiem efektów solnych oraz znaczną wrażliwością na oddziaływanie podstawników ($\rho_3' = 1.70$), co implikuje mechanizm $\text{B}_{\text{Ac}2}$ [1, 10, 12] przedstawiony poniżej



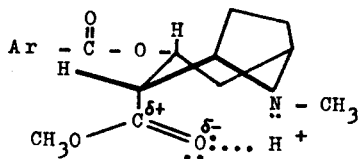


gdzie:



W przypadku ewentualnego mechanizmu B_{AC}2 atak OH⁻ musiałby nastąpić na trzeci węgiel R, czemu nie sprzyja jego ujemna polaryzacja /patrz ostatnia forma hybrydy rezonansowej substratu/, jak również budowa przestrzenna R, nie sprzyjająca zmianie konfiguracji - konsekwencji tego ataku.

Hydroliza przez przejściowy ester metylowy ekgoniny jest główną reakcją nieprotonowanych kokain. Mniejszą aktywność sąsiedniej grupy estrowej (k_{OH}¹) można wytłumaczyć głównie efektem pola pary elektronów azotu, który utrudnia atak OH⁻ na bliżej położony węgiel karbonylowy. Wskazuje to zarazem na mechanizm B_{AC}2 tej reakcji równoległej, gdyż przy innym mechanizmie znaczenie tego efektu byłoby mniejsze. Dodatkowymi argumentami na rzecz tego mechanizmu są silnie ujemne wartości ΔS[‡] = - 35.5 e.u. [6] i wartość ϕ₁^o = 1.49. Reakcja poprzez benzoiliekgoninę staje się główną dla protonowanych form kokain (k_{OH}¹), co tłumaczyć można tym, że grupa -COOCH₃ znajduje się bliżej protonowanego azotu, a ponadto stwierdzone [3] jej aksjalne ustawienie stwarza prawdopodobieństwo chelatowania H⁺ /zważywszy korzystną sześciocząłową strukturę chelatu/, a tym samym zwiększenie dodatniej polaryzacji węgla karbonylowego ułatwiającej atak OH⁻, co zobrazowano poniżej



Potwierdzeniem tworzenia się takich chelatów może być fakt ponad dwukrotnego zmniejszenia się entropii aktywacji omawianej reakcji / ΔS[‡] = - 14/ w porównaniu do analogicznej reakcji nieprotonowanego substratu / ΔS[‡] = - 35.5/ [6]. Bowiem struktura pierścieniowa utrudnia swobodny obrót wokół wiązań pojedynczych /zmniejsza chaos/ co powoduje, że w reakcji dwucząsteczkowej zmiana entropii na skutek tworzenia bardziej uporządkowane-

go stanu przejściowego będzie mniejsza. Jakkolwiek ΔS^\ddagger omawianej reakcji jest silnie ujemna, co w połączeniu z ujemnym efektem solnym o wartości nachylenia $2 \Delta z_A z_B = -0.98$ świadczy o dwucząsteczkowej reakcji dwóch przeciwnie naładowanych jonów. Dalszym potwierdzeniem tworzenia chelatu i dwucząsteczkowego mechanizmu $B_{AC}2$ może być fakt zwiększenia się wrażliwości omawianej reakcji na oddziaływanie podstawników / $\rho_1 = 1.70$ / do wartości zbliżonej dla reakcji konkurencyjnej $(k_{OH})_3$, biegnącej przez ester metylowy ekgoniny / $\rho_3 = 1.72$ /, co można wyjaśnić usztywnieniem, wskutek protonowania, przestrzennej orientacji grupy $-COOCH_3$ i przez to zwiększeniem jej podatności na efekt pola podstawników. Trudno bowiem efektami poprzez wiązania tłumaczyć wpływ podstawników na szybkość hydrolizy przez przejściową benzoilokgoninę, który jest analogiczny jak dla reakcji konkurencyjnej /gdzie te efekty występują/, gdyż niemożliwe jest w tym przypadku sprzężenie rezonansowe podstawnika X z grupą reagującą, a duże odalenie X od tej grupy powoduje, że efekt indukcyjny powinien być nieznaczny. Dominującym efektem pola można przekonywująco wyjaśnić dużą wrażliwość równowagi protonowania kokainy / $\rho = 3.11$ / i benzoilokgoniny / $\rho = 3.15$ / na oddziaływania podstawników. Wartości ρ są w tym przypadku wyższe niż dla równowagi kwas - zasada jonów aniliniowych / $\rho = 2.767$ / [8], gdzie powinny istnieć znacznie większe efekty poprzez wiązania. Dodatkowym dowodem dominującego znaczenia efektu pola jest praktyczny brak zmian w pasmie 1L_a widma UV kokain po ich protonowaniu [11], co świadczy że wzdłuż wiązań nie występuje oddziaływanie pomiędzy benzenowym chromoforem a tropanowym atomem azotu.

Ujemny efekt solny zasadowej hydrolizy protonowanej kokainy przez ester metylowy ekgoniny $(k_{OH})_3$, o wartości $2\Delta z_A z_B = -1.03$ wskazuje na dwucząsteczkową reakcję jonów o przeciwnych znakach, co dodatkowo potwierdza wartość $\Delta S^\ddagger = -18.8$ e.u. [6]. Struktura substratu, powyższe kryteria i wartość $\rho = 1.72$ wskazują przekonywująco na mechanizm $B_{AC}2$.

Analogiczny mechanizm jak omawiana reakcja, ma zasadowa hydroliza anionu $(k_{OH})_2$ i jonu obojnaczego $(k_{OH})_2$ benzoilokgoniny, na co wskazują podobne wartości ΔS^\ddagger /-16.2 i -18.3/ i podobna czułość na efekty podstawników / $\rho_2' = 1.66$, $\rho_2 = 1.71$ /. Niemniej jednak szybkość zarówno zasadowej hydrolizy benzoilokgonin, jak i kokain poprzez ester metylowy ekgoniny, nie zmienia się tak znacznie na skutek protonowania, jak to ma miejsce w konkurencyjnej reakcji kokain, tj. $(k_{OH})_1$ i $(k_{OH}')_1$. Nie jest to zaskoczeniem, zważywszy większe oddalenie grupy benzoilowej od protonowanego atomu azotu, co jest jeszcze jednym potwierdzeniem, że wzajemne oddziaływania tych grup poprzez wiązania są niewielkie.

ODCZYNNIKI I APARATURA

1. Merck Darmstadt, RPN
2. P.O.Ch. Gliwice, Polska
3. Fluka AG, Buchs SG, Szwajcaria
4. International Enzymes LTD, Anglia
5. Reactival Bucuresti, Rumunia

6. Specord UV-VIS, Carl Zeiss Jena, NRD
7. pH-Meter N 5122, Polska
8. Thermostat U 15, NRD
9. VEB Wägetechnik Rapido Radebeul, NRD

LITERATURA

- [1] Alder R.W., Parker R., Brown J.M.: Mechanizmy reakcji w chemii organicznej. PWN, Warszawa 1977
- [2] Well H.R., Archer B., J. Am. Chem. Soc., 82, 4642 /1960/
- [3] Chilton J., Stenlake J.B., J. Pharm. Pharmacol., 7, 1004 /1955/
- [4] Exner O., Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 31, 65 /1966/
- [5] Findlay S.P., J. Am. Chem. Soc., 76, 2855 /1954/
- [6] Garrett E.R., Seyda K.: J. Pharm. Sci., 72, 258 /1983/
- [7] Harned H.S., Owen P.F.: The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. 3 ed. Reinhold, New York, N.Y. 1958
- [8] Jaffe H.H.: Chem. Revs, 53, 191 /1953/
- [9] Poradnik Fizykochemiczny, WNT, Warszawa 1962
- [10] Schwetlick K.: Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji, PWN, Warszawa 1975
- [11] Seyda K., Chrupała W.: Polish J. Chem. /przyjęto do druku 12 listopada 1985/
- [12] Shorter J.: Analiza korelacyjna w chemii organicznej. Wstęp do liniowych zależności energii swobodnej. PWN, Warszawa 1980
- [13] Vogel A.I.: Preparatyka organiczna. WNT, Warszawa 1964
- [14] Weyzand-Hilgetag.: Metody eksperymentu w organicznej chemii, Izdatelstvo Khimiya, Moskwa 1968

SUBSTITUENTS EFFECT ON RATE OF SOLVOLYSIS OF COCAINE AND BENZOYLECGONINE. PART I. ALKALINE HYDROLYSIS

Summary

Kinetics of alkaline hydrolyses of cocaine and its p-methyl, m-methyl-, p-chloro-, and p-nitro-phenyl substituted derivatives at 25°C as a function of pH were studied. Hydrolyses were catalized by specific base. The catalytic rate constants for the hydrolysis of the protonated and unprotonated form of cocaine and its derivatives through two parallel routes as well as for the hydrolysis of the anion and zwitterion of benzoylecgonine and its derivatives /scheme I/ were estimated. The pK_a' values of cocaines and pK_{a2}' values of benzoylecgonines at 25°C were kinetically determined. Linear free energy relationships for particular simple reactions and for the protolytic reactions were studied. The expanded equations for the prediction of the substituent effect on the rate of hydro-

lysis of cocaines and benzoylecgonines at 25°C as a function of pH were determined. Reaction mechanisms for the alkaline hydrolysis of protonated and unprotonated cocaines through two parallel ways /scheme I/ as well as for the hydrolysis of anions and zwitterions of benzoylecgonines were established. All the reactions under examination were in accordance with $B_{Ac} 2$ mechanism.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕНИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ СОЛВОЛИЗА КОКАИНА И БЕНЗОИЛЭКГОНИНА.
ЧАСТЬ I. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ

Резюме

В функции pH /25°C/ исследованы кинетические закономерности щелочного гидролиза кокаина и его п-метил, м-метил, п-хлоро- и п-нитро- феноловых производных. Реакции были только катализированы специфически ионами OH^- . Определены каталитические константы скорости щелочного гидролиза протонных и нейтральных форм кокаина и производных для двух конкурирующих реакций, а также для гидролиза анионов и цвиттерионов бензоилэктогина и производных /схема I/. Определены кинетические величины pK_a исследованных соединений. Определены линейные зависимости свободной энергии отдельных простых реакций, а также реакций протолитичных. Выведены развернутые уравнения, которые дают возможность составить прогноз влияния заместителей на скорость гидролиза кокаина и бензоилэктогина в функции pH при 25°C. Определены механизмы катализованного ионами OH^- гидролиза протонных и непротонных кокаин в двух конкурирующих реакциях /схема I/, а также гидролиза анионов и цвиттерионов бензоилэктогина. Все изучаемые реакции проходили согласно механизму $B_{Ac} 2$.

Kazimierz Seyda

WPLYW PODSTAWNIKÓW NA SZYBKOŚĆ SOLWOLIZY KOKAINY I BENZOILOEKGONINY
CZĘŚĆ II. HYDROLIZA KWASOWA

W temperaturze 25°C, badano kinetykę katalizowanej jonami H⁺ hydrolizy kokainy i jej p-metylo-, m-metylo-, p-chloro- i p-nitrofenylopodstawionych pochodnych oraz tworzących się przejściowo odpowiedniej hydrolizy kokain do benzoiloeckgonin i do estru metylowego ekgoniny. Wyznaczono katalityczne stałe szybkości kwasowej hydrolizy benzoiloeckgonin. Analiza korelacyjna tych stałych wykazała niewielki wpływ podstawników na szybkość kwasowej hydrolizy kokainy i benzoiloeckgoniny. Wyznaczono ilościową zależność pH_{min} kokainy od rodzaju wprowadzonego podstawnika. Ustalono, że wszystkie badane reakcje zachodziły zgodnie z mechanizmem A_{Ac}².

1. WSTĘP

Część I niniejszej pracy [6] poświęcona została zależnościom struktura - szybkość reakcji oraz mechanizmom zasadowej hydrolizy kokain i benzoiloeckgonin. Obecnie prezentowana część II uzupełnia wyniki badań hydrolizy tych związków o reakcje katalizowane jonami H⁺.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Stosowane odczynniki i aparaturę wyszczególniono w części I [6]. W części I również opisano syntezy substratów dla badań kinetycznych.

B a d a n i a k i n e t y c z n e

Podwielokrotną część podstawowego roztworu chlorowodoru odpowiedniej kokainy w wodzie, mieszano z roztworem kwasu chlorowodorowego o zadanym stężeniu, uzyskując stężenie narkotyku w roztworze 2.0×10^{-3} mol/dm³. Całość termostowano w 25°C. Z roztworu pobierano periodycznie próbki 1 cm³, w których oznaczano zmiany stężeń substratów, kwasów benzoesowych i benzoiloeckgonin, stosując procedurę opisaną w części I [6] w punkcie „analiza”.

E f e k t y s o l n e

Badania kinetyczne dla kokainy prowadzono w temperaturze 90°C w roztworze 0.02 M HCl /pH 1.77/ o sile jonowej 0.1; 0.06; 0.04 i 0.02 ustalonej przy pomocy KCl. Stwierdzono nieistotny efekt solny.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

K i n e t y k a

Przy stałych wartościach pH i temperatury /25°C/, hydroliza kokain /I_x/ i benzoiloeckgonin /II_x//znaczenia I_x i II_x - patrz część I [6], schemat 1/ jest w roztworach HCl reakcją pseudopierwszego rzędu, opisaną równaniem

$$\log c = - \frac{k}{2.303} t + \log c_0 \quad (1)$$

Wartości pH roztworów kwasu chlorowodorowego obliczono ze wzoru

$$\text{pH} = - \log f_{25} [\text{HCl}] \quad (2)$$

gdzie:

f_{25} - jest średnim współczynnikiem aktywności kwasu solnego w 25°C [3, 5],

[HCl] - jest skorygowanym, tj. uwzględniającym reakcję protolityczną substratów, stężeniem kwasu chlorowodorowego.

Całkowita stała szybkości hydrolizy kokainy i pochodnych jest sumą stałych reakcji konkurencyjnych

$$k = k_1 + k_3 \quad (3)$$

których metodę wyznaczania opisano w części I [6]. Wartości obserwowanych stałych szybkości hydrolizy kokain i benzoiloeckgonin zestawiono w tabelicy 1.

Dla kwasowej hydrolizy kokain znaczący jest jedynie atak H⁺ na protonowane związki, co powoduje, że równanie wiążące stałą szybkości określonej hydrolizy, tj. k, k₁ lub k₃ /część I, schemat 1 [6] / z aktywnością jonów wodorowych jest następujące

$$\log k_1 = \log /k_{H^+}/_1 - \text{pH} \quad (4)$$

gdzie /k_{H⁺}/₁ są katalitycznymi stałymi szybkości k_{H⁺}, /k_{H⁺}/₁ lub /k_{H⁺}/₃, tj. katalizowanej specyficznie jonami H⁺ całkowitej hydrolizy odpowiedniej kokainy k_{H⁺}, lub hydrolizy do określonej benzoiloeckgoniny /k_{H⁺}/₁, czyli też reakcji konkurencyjnej do estru metylowego eckgoniny /k_{H⁺}/₃. Wyznaczone bezpośrednio w 25°C katalityczne stałe szybkości hydrolizy niepodstawionej kokainy /k_{H⁺}/₁ i /k_{H⁺}/₃ zestawiono w tabelicy 3, różnią się od tych samych stałych wyznaczonych z zależności szybkości reakcji od tem-

peratury (2). Z tego względu uprzednio wyznaczone parametry Arrheniusa [2] dla poszczególnych reakcji skorygowano do wartości podanych w tabelicy 2.

T a b l i c a 1
Pseudopierwszorzędowe stałe szybkości /s⁻¹/ kwasowej hydrolizy
kokainy w 25°C

Podstawnik	pH	10 ⁶ /k ± S _k /	10 ⁶ k ₁	10 ⁶ k ₂	10 ⁶ k ₃
p-CH ₃	1.11	0.110 ± 0.008	0.0442	0.0160	0.0663
	9.56 x 10 ⁻²	1.09 ± 0.093	0.434	0.158	0.651
m-CH ₃	1.11	0.125 ± 0.035	0.0499	0.0170	0.0748
	9.56 x 10 ⁻²	1.08 ± 0.14	0.431	0.168	0.647
H	1.11	0.140 ± 0.005	0.0559	0.0180	0.0839
	9.56 x 10 ⁻²	1.17 ± 0.062	0.470	0.172	0.705
p-Cl	1.11	0.153 ± 0.011	0.0613	0.0200	0.0919
	9.56 x 10 ⁻²	1.40 ± 0.200	0.560	0.188	0.840
p-NO ₂	1.11	0.206 ± 0.012	0.0825	0.0250	0.124
	9.56 x 10 ⁻²	1.91 ± 0.037	0.765	0.245	1.15

Wartości pH odpowiadają stężeniom HCl 0.0971 i 0.9906 mol/dm³, k jest całkowitą stałą szybkości pseudopierwszego rzędu, k₁ jest stałą hydrolizy kokain do benzoiloeogonin, k₃ jest stałą szybkości reakcji konkurencyjnej, k₂ jest stałą pseudopierwszego rzędu hydrolizy odpowiednich benzoiloeogonin /część I, schemat 1 [6] /.

T a b l i c a 2
Skorygowane wartości parametrów Arrheniusa dla kwasowej hydrolizy
kokainy

Parametr	k _{H⁺}	/k _{H⁺} / ₁	/k _{H⁺} / ₃
ΔH _a /kJ mol ⁻¹ /	53.04 ± 3.21	53.55 ± 3.58	52.38 ± 2.82
ln P	8.018 ± 1.15	7.304 ± 1.28	7.25 ± 1.01
ΔS /e.u./	-42.71	-44.12	-44.23

gdzie $\Delta S^\ddagger = R [\ln P - \ln k_B T/h]$, R jest stałą gazową 1.987 cal mol⁻¹ deg⁻¹, k_B jest stałą Boltzmanna 1.387 x 10⁻¹⁶ erg deg⁻¹, h jest stałą Plancka 6.623 x 10⁻²⁷ erg s⁻¹, T = 313 K

T a b l i c a 3

Wartości logarytmów katalitycznych stałych szybkości $k_k / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, katalizowanej jonami H^+ hydrolizy kokain i benzoilokogonin w 25°C oraz statystyka do równania (7)

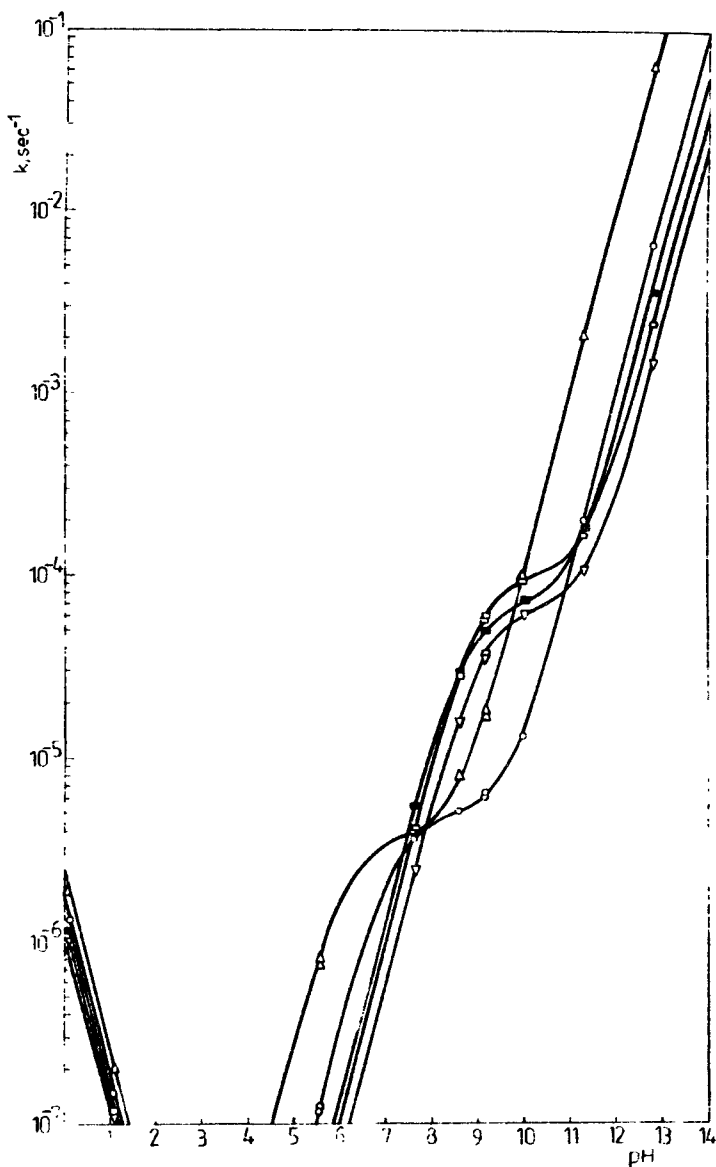
Podstawnik	$\log /k_{\text{H}^+}/_1$	$\log /k_{\text{H}^+}/_3$	$\log /k_{\text{H}^+}/_2$	δ
p-CH ₃	-6.255	-6.078	-6.703	-0.170
m-CH ₃	-6.228	-6.052	-6.680	-0.069
H	-6.184	-6.008	-6.670	0.000
p-Cl	-6.128	-5.951	-6.629	0.227
p-NO ₂	-5.996	-5.818	-6.516	0.778
$\log /k_{\text{H}^+}/_{01}$	-6.200	-6.023	-6.670	
φ_1	0.27	0.27	0.20	
$S_{\delta, \log /k_{\text{H}^+}/_1}$	0.014	0.014	0.003	
$S\varphi_1$	0.018	0.018	0.004	
$S_{\log /k_{\text{H}^+}/_{01}}$	0.007	0.007	0.001	
r	0.9931	0.9935	0.9994	

$/k_{\text{H}^+}/_1$ i $/k_{\text{H}^+}/_3$ są katalitycznymi stałymi szybkości kwasowej hydrolizy kokain do benzoilokogonin i do estru metylowego ekgoniny, $/k_{\text{H}^+}/_2$ jest katalityczną stałą szybkości kwasowej hydrolizy benzoilokogonin, $/k_{\text{H}^+}/_{01}$ są statystycznie wyznaczonymi katalitycznymi stałymi szybkości analogicznych reakcji niepodstawionej kokainy lub benzoilokogoniny, $S_{\delta, \log /k_{\text{H}^+}/_1}$, $S\varphi_1$, $S_{\log /k_{\text{H}^+}/_{01}}$ są błędami standardowymi zależności $\log /k_{\text{H}^+}/_{01}$ od $\log /k_{\text{H}^+}/_1$, nachylenia $\varphi_1 / 1$ odcinka $\log /k_{\text{H}^+}/_{01} / \log /k_{\text{H}^+}/_1$, r jest współczynnikiem korelacji.

Stałe katalityczne hydrolizy kwasowej /tab. 3/ oraz zasadowej /część I, tab. 6 [6] / i wartości pK'_{a1} /część I, tab. 7 [6] / umożliwiają wykreślenie pełnych profili $\log k_1 - \text{pH}$ dla reakcji hydrolizy kokain w 25°C , przy zastosowaniu równania (4) oraz równania (7) z części I [6]. Przykład profili dla ogólnej hydrolizy kokain $/k = k_1 + k_3/$ przedstawia rysunek 1.

Benzoilokogonina i jej badane pochodne posiadają dwa centra protonowania, których zasadowość jest określona ilościowo przez pK'_{a1} i pK'_{a2} i dlatego równanie na stałą szybkości kwasowej hydrolizy tych związków jest następujące [2]

$$k_2 = /k_{\text{H}^+}/_2 a_{\text{H}^+} \frac{a_{\text{H}^+}}{K'_{a1} + a_{\text{H}^+}} \quad (5)$$



Rys. 1. Zależności $\log k - \text{pH}$ w 25°C , dla całkowitej hydrolizy $/k = k_1 + k_3/$ kokainy $/\blacksquare/$ i jej p-metylo- $/\blacktriangledown/$, m-metylo- $/\square/$, p-chloro- $/\circ/$ i p-nitro- $/\triangle/$ fenylopodstawionych pochodnych

Wyznaczenie ostatniego wyrazu prawej strony równania (5) wymaga znajomości wartości pK_{a1}^* , których dla badanych pochodnych benzoiloeckgoniny nie wyznaczono, ponieważ kinetykę hydrolizy tych związków badano jedynie pośrednio, jako następczą reakcję hydrolizy pochodnych kokainy /część I, schemat 1, równanie (4) [6]/. Jedynie wartość pK_{a1}^* wyznaczono potencjometrycznie dla samej benzoiloeckgoniny, która w 25°C wynosi 2.1 [2].

Niemniej jednak, biorąc pod uwagę bliskie pokrewieństwo budowy benzoiloeckgonin i kokain oraz fakt wynikający z badań hydrolizy, że przeniesienie efektów podstawników do różnych centrów kokain jest bardzo zbliżone [6], można z dużym prawdopodobieństwem założyć, że wartości pK_{a1}^* benzoiloeckgonin będą zmieniały się w podobny sposób jak pK_a^* kokain.

Zatem wykorzystując zasadę liniowości energii swobodnych i zakładając ρ protolizy benzoiloeckgonin analogiczną jest ρ protolizy kokain 3.11, można wyznaczyć przybliżone wartości pK_{a1}^* podstawionych benzoiloeckgonin ze wzoru

$$-pK_{a1}^* = 3.11 \lambda \sigma_I - 2.1 \quad (6)$$

gdzie $\lambda = 1$ dla $m = 1$ $\lambda = 1.14$ dla p-fenylopodstawionych pochodnych; σ_I są stałymi podstawników wg Exnera [1].

Stałe katalityczne $/k_{H^+}/_2$ można łatwo wyznaczyć z prostoliniowej części zależności $\log k_2 - pH$ o nachyleniu -1 , gdzie ostatni wyraz równania (5) praktycznie równa się jedności. Logarytmy $/k_{H^+}/_2$ zestawiono w tablicy 3.

L i n i o w e z a l e ż n o ś c i e n e r g i i s w o b o d n y c h
k w a s o w e j h y d r o l i z y k o k a i n i b e n z o i l o e c k g o n i n

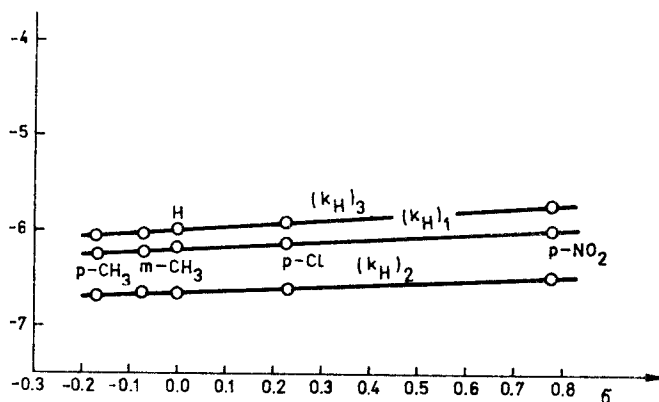
Zależność struktura - szybkość katalizowanej jonami H^+ hydrolizy kokainy i benzoiloeckgoniny opisana jest klasycznym równaniem Hammetta

$$\log /k_{H^+}/_1 = \rho_1 \sigma + \log /k_{H^+}/_{o1} \quad (7)$$

gdzie $/k_{H^+}/_1$ są odpowiednio $/k_{H^+}/_1$, $/k_{H^+}/_3$ lub $/k_{H^+}/_2$ /część I schemat 1 [6]/, tj. katalitycznymi stałymi szybkości, katalizowanej jonami H^+ hydrolizy protonowanych kokain do benzoiloeckgonin $/k_{H^+}/_1$, lub hydrolizy do estru metylowego eckgoniny $/k_{H^+}/_3$, czy też katalitycznymi stałymi kwasowej hydrolizy kationów benzoiloeckgonin $/k_{H^+}/_2$; $/k_{H^+}/_{o1}$ są statystycznie wyznaczonymi katalitycznymi stałymi szybkości tych samych reakcji niepodstawionej kokainy lub benzoiloeckgoniny. Wyznaczone statystycznie parametry równania (7) zestawiono w tablicy 3. Kwasowa hydroliza kokainy i benzoiloeckgoniny jest w niewielkim stopniu zależna od rodzaju podstawnika / $\rho_1 = \rho_3 = 0.27$, $\rho_2 = 0.20$, a efekty podstawników są w jednakowy sposób przenoszone do obydwu grup estrowych kokain /rys. 2/.

Dla hydrolizy kokain do benzoiloeckgonin tego ostatniego faktu nie można wyjaśnić oddziaływaniem podstawnika X poprzez wiązanie. Najbardziej prawdopodobne będzie przypisanie oddziaływania podstawnik - centrum reak-

cji efektem pola, podobnie jak to miało miejsce w analogicznej reakcji katalizowanej jonami OH^- /część I [6]/.



Rys. 2. Wykresy Hammetta obrazujące wpływ podstawników na szybkość kwasowej hydrolizy kokainy do benzoiloeckgoniny $/k_H+/_1$ i do estru metylowego ekgoniny $/k_H+/_3$ oraz wpływ podstawników na szybkość kwasowej hydrolizy benzoiloeckgoniny $/k_H+/_2$

Identyczne wartości stałych reakcji $\rho_1 = \rho_3 = 0.27$ dla obu konkurencyjnych reakcji powodują uproszczenie równania umożliwiające prognozę wpływu podstawnika i pH na całkowitą szybkość katalizowanej jonami H^+ hydrolizy kokainy, do postaci

$$k = /k_H+/_o \cdot 10^{\rho_6} a_{\text{H}^+} \quad (8)$$

gdzie $/k_H+/_o = /k_H+/_{o1} + /k_H+/_{o3}$ i $\rho_1 = \rho_3 = \rho$. Po podstawieniu do równania (8) parametrów z tablicy 3 otrzymuje się ostatecznie

$$k = 10^{0.276 - \text{pH} - 5.80} \quad (9)$$

Suma równania (9) i równania (16) z części I [6] umożliwia prognozę stałych szybkości hydrolizy jakiegokolwiek m- lub p-fenylopodstawionej kokainy w całej skali pH.

W farmacji istotne jest ilościowe wyznaczenie wartości pH, w którym dany lek posiada największą trwałość, tj. pH_{min} . Wpływ podstawnika na te wartości można dla kokain wyznaczyć w oparciu o zasadę liniowości energii swobodnych, wychodząc z równania

$$\frac{a_{\text{H}^+ \text{ min}}}{/a_{\text{H}^+}/_o \text{ min}} = \left(\frac{k_{\text{OH}^-} /k_H+/_o}{k_{\text{OH}^-} k_{\text{H}^+}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

gdzie $k_{OH} = /k_{OH}/_1 + /k_{OH}/_3$ i $k_H = /k_H/_1 + /k_H/_3$ oznaczają katalityczne stałe ogólnych reakcji zasadowej lub kwasowej hydrolizy protonowanych podstawionych związków, $/k_{OH}/_0$ i $/k_H/_0$ są analogicznymi stałymi niepodstawionej kokainy, a_{H^+min} są wartościami aktywności H^+ , przy których reakcja podstawionych związków zachodzi najwolniej, $/a_H/_0 min$ są analogicznymi wartościami dla niepodstawionej kokainy.

Równanie korelacyjne ma następującą postać

$$-pH_{min} = \frac{1}{2} \left[(\varphi_{OH^-})_1 - \varphi_{H^+} \right] \delta - pH_0 min \quad (11)$$

Otrzymuje się je po logarytmowaniu równania (10), uwzględnieniu zależności (7) i równania (12) z części I [6] oraz uwzględnieniu faktu, że $\varphi_{H^+}/_1 = \varphi_{H^+}/_3 = \varphi_{H^+} / \text{tab. 3/1}$

$$/k_{OH}/_1 \gg /k_{OH}/_3$$

stąd $\varphi_{OH} = \varphi_{OH}/_1 / \text{tab. 6 część I [6]} /$.

Po wstawieniu odpowiednich wartości otrzymuje się ostatecznie wyrażenie na pH_{min} dla 25°C

$$pH_{min} = 0.725 \delta - 3.54 \quad (12)$$

Wartości pH_{min} badanych kokain uzyskane z powyższego równania oraz z bezpośrednich oszacowań dla poszczególnych związków, praktycznie nie różniły się /tab. 4/.

T a b l i c a 4

Wartości pH odpowiadające minimum szybkości rozkładu pH_{min} / kokain w 25°C i statystyka do równania (11)

Podstawnik	pH_{min}
p-CH ₃	3.68
m-CH ₃	3.58
H	3.54
p-Cl	3.38
p-NO ₂	2.98
$pH_0 min$	3.54
φ	0.726
$S_{\delta, pH_{min}}$	0.011
S_{φ}	0.015
$S_{pH_0 min}$	0.005
r	0.9994

$S_{\delta, pH_{min}}$, S_{φ} , $S_{pH_0 min}$ są błędami standardowymi zależności pH_{min} od δ , nachylenia φ / i odcinka $pH_0 min$ / , r jest współczynnikiem korelacji.

Równanie pozwalające na prognozę wpływu podstawnika na kwasową hydrolizę benzoiloeckgoniny w funkcji pH jest następujące

$$k_2 = \sqrt{k_H}/0.2 \cdot 10^{pH} \frac{a_{H^+}^2}{K_{a1}' + a_H} \quad (13)$$

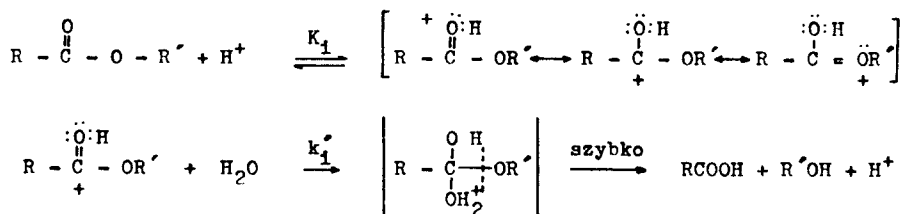
i ostatecznie

$$k_2 = 10^{0.26 - 2 \text{ pH} - 6.67} \frac{1}{K_{a1}' + 10^{-\text{pH}}} \quad (14)$$

Mechanizmy reakcji

Niewielka wrażliwość katalizowanej jonami H^+ hydrolizy kokainy i benzoiloeckgoniny na wpływ podstawników /tab. 3, rys. 2/ w połączeniu z silnie ujemnymi entropiami aktywacji poszczególnych reakcji / $\Delta S_1^\ddagger = -44.12$, $\Delta S_2^\ddagger = -44.23$ / tab. 2/, $\Delta S_3^\ddagger = -24.1$ [2]/ oraz brak efektów solnych wskazują na dwucząsteczkowe reakcje z udziałem wody, przy czym najbardziej prawdopodobny jest tutaj mechanizm $A_{Ac}2$, zobrazowany na poniższym schemacie

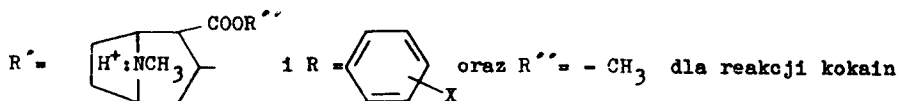
Schemat 1



gdzie



benzoiloeckgonin / $k_{H^+}/_1$,



do estru metylowego ekgoniny / $k_{H^+}/_3$ i $R'' = H$ dla reakcji $A_{Ac}2$ benzoiloeckgonin / $k_{H^+}/_2$.

Atak obojętnej cząsteczki wody wiąże się z brakiem efektów solnych. Mały wpływ podstawnika na szybkość reakcji $A_{Ac}2$ można łatwo wyjaśnić rozpatrując równanie Hammetta, uwzględniające pierwszy i drugi etap reakcji katalizowanej H^+ , przedstawiony na schemacie 1, gdyż

$$k_1 = K_1 k_1' \quad (15)$$

stąd

$$\log \frac{k_1}{k_{01}} = \log \frac{K_1}{K_{01}} + \log \frac{k_1'}{K_{01}} = \varphi_1 + \varphi_1' \quad \sigma = \varphi_1 \quad (16)$$

gdzie k_1 oznaczają $/k_H/1$, $/k_H/3$ lub $/k_H/2$, k_{01} są analogicznymi stałymi niepodstawionej kokainy lub benzoiloeckgoniny, K_1 są odpowiednimi stałymi równowagi protonowania karbonylowych tlenów grup estrowych. W reakcji $A_{Ac}2$ podstawniki mają przeciwny wpływ na $K_1 / \varphi_1 < 0$ niż na $k_1' / \varphi_1' > 0$, co w konsekwencji prowadzi do małych najczęściej dodatnich wartości φ [4]. Gdyby reakcja zachodziła według mechanizmu jednocząsteczkowego, to w reakcji $A_{Ac}1$, stadium wyznaczające szybkość $/k_1'/$ byłoby zwolnione przez podstawniki elektronoakceptorowe $/\varphi_1' < 0$, co przy wartościach $\varphi_1 < 0$ zawsze prowadzi do ujemnych wartości φ . Przy reakcji $A_{Al}1$ $\varphi_1 \gg 0$, jednak procesy jednocząsteczkowe nie mogą mieć tak silnie ujemnych wartości ΔS^\ddagger , co wyklucza ten mechanizm dla badanych reakcji, a mechanizmu $A_{Al}2$ dotychczas nie stwierdzono.

Podobną reaktywność kokain w obu konkurencyjnych reakcjach można wyjaśnić w oparciu o analizę mechanizmów. W przypadku reakcji do estru metylowego ekgoniny, tworzący się dwukation jest silnie stabilizowany rezonansowym efektem pierścienia benzenowego, co przesunęło równowagę protonowania karbonylowego tlenu grupy -OOCar w prawo, zwiększając wartość $/K_a'/3$. Tego rodzaju stabilizacja nie ma miejsca podczas protonowania drugiej grupy estrowej, a ponadto atak H^+ jest utrudniony bliskim ładunkiem dodatnim protonu przy atomie azotu /część I [6]/ i w konsekwencji $/K_a'/1 < /K_a'/3$. Z kolei stabilizacja protonowanego substratu zwiększa jego trwałość, stąd $/K_H'/1 > /K_H'/3$. Biorąc pod uwagę równanie (15) można łatwo zrozumieć fakt zbliżonych wartości $/k_H/1$ i $/k_H/3$ /tab. 3/.

Przedstawione w dwu częściach badania jasno wykazały, że przez zmianę struktury kokainy i benzoiloeckgoniny możliwe jest znaczne zwiększenie trwałości tych związków na destrukcję hydrolityczną katalizowaną jonami OH^- , jakkolwiek nie jest to możliwe w przypadku katalizy kwasowej. Wartość pH_{min} kokain, czyli pH , w którym określony związek jest najbardziej trwały, są prawie wprost proporcjonalnie zależne od rodzaju podstawnika $/\varphi = 0.73/$.

LITERATURA

- [1] Exner O.: Coll. Czechoslov. Comm., 31, 65 /1966/
- [2] Garrett E.R., Seyda K.: J. Pharm. Sci., 72, 258 /1983/
- [3] Harned H.S., Owen B.B.: The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. 3 ed. Reinhold, New York. N.Y. 1958
- [4] Jaffe H.H.: Chem. Revs., 53 191 /1953/
- [5] Poradnik Fizykochemiczny, WNT, Warszawa 1962
- [6] Seyda K.: Wpływ podstawników na szybkość solwolizy kokainy i benzoiloeckgoniny. Cz.I. Hydroliza zasadowa. ZN Nr 142 Chemia i Techn. Chem. 9, 1987, Hydrochem 1996

SUBSTITUENT EFFECT ON RATE OF SOLVOLYSIS OF COCAINE AND BENZOYLECAGONINE
PART II. ACID HYDROLYSIS

Summary

Kinetics of acid hydrolyses of cocaine and its p-methyl-, m-methyl-, p-chloro-, and p-nitrophenyl substituted derivatives as well as of the intermediate benzoylecgonines at 25°C were studied. The catalytic rate constants for acid hydrolysis of cocaine through benzoylecgonines and ecgonine methyl ester as well as the catalytic rate constants for hydrolysis of benzoylecgonines were estimated. The correlation analysis of those rate constants showed insignificant substituent effects on the rate of acid hydrolysis of cocaine and benzoylecgonine. The substituent effect on pH_{min} of cocaine was determined. All the reactions studied were in accordance with $A_{Ac} 2$ mechanism.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ СОЛВОЛИЗА КОКАИНА И БЕНЗОИЛЭКГОНИНА.
ЧАСТЬ 2. КИСЛЫЙ ГИДРОЛИЗ

Резюме

При 25°C исследованы кинетические закономерности катализованного ионами H^+ гидролиза кокаина и его p-метил-, m-метил, p-хлор и p-нитрофениловых производных, а также образующихся переходно соответствующих бензоилэцгононов. Определены каталитические константы скорости кислого гидролиза кокаина до бензоилэцгононов и до метилэцгонона. Определены каталитические константы скорости кислого гидролиза бензоилэцгононов. Корреляционный анализ этих константов показал небольшое влияние заместителей на скорость кислого гидролиза кокаина и бензоилэцгонона. Определена количественная зависимость $pH_{мин}$ кокаина от типавводимого заместителя. Определено что все исследованные реакции проходят согласно механизму $A_{Ac} 2$.

Michalina Sierocka
Jerzy Pączkowski
Maria Toczek

WPLYW RÓŻNYCH PARAMETRÓW NA PRZEBIEG PROCESU FOTOLIZY ŚWIATŁOCZULĘJ
GRUPY AZYDOWEJ $-N_3$ ZAWARTEJ W POLIESTRACH BEZWODNIKA KWASU 3-AZYDO-
-o-FTALOWEGO Z ODPOWIEDNIAMI ALKOHOLAMI

W przedstawionej pracy ustalono wpływ różnych czynników na przebieg fotolizy promienioczułej grupy $-N_3$ w fotopolimerach zawierających tę grupę. Okazało się, że liczba atomów węgla, rozdzielających grupy promienioczułe nie wpływa na wydajność kwantową procesu fotolizy. Natomiast na wydajność tę wpływa parzystość lub nieparzystość atomów węgla rozdzielających grupy promienioczułe. O wydajności kwantowej procesu fotolizy decyduje również sposób wprowadzenia grupy promienioczułej oraz jej położenie w kwasie o-ftalowym. Określenie wpływu temperatury i wyznaczenie energii aktywacji pozwoliło ustalić przypuszczalny charakter oddziaływań, które mogą decydować o różnym zachowaniu się promienioczułych poliestrów. Przeprowadzono badania spektrosensylograficzne ustalając rzeczywisty zakres promienioczułości otrzymanych fotopolimerów oraz wpływ sensybilizatorów na zakres promienioczułości badanych związków.

1. WSTĘP

Zainteresowanie polimerami promienioczułymi wypływa z ich wyjątkowo ciekawych właściwości fizykochemicznych, technologicznych i użytkowych. Istotne znaczenie zatem mają serie doświadczeń określające zachowanie się fotopolimerów z punktu widzenia mechanizmów reakcji przebiegających w warstwach polimerowych poddanych napromienianiu. Jednym z zasadniczych zadań jest określenie wydajności pierwotnych procesów fotofizycznych i fotochemicznych oraz określenie wpływu różnych parametrów na ich przebieg. W ten sposób ustalić można związek między strukturą cząsteczki a jej spektroskopowymi właściwościami i różnymi drogami zachodzenia fotoprocessu. Największą trudnością napotykaną przy prowadzeniu tego typu badań jest identyfikacja mało stabilnych pierwotnych produktów procesów fotochemicznych. Najczęściej pozostaje wnioskowanie na podstawie wyników analizy końcowych produktów, badań kinetyki reakcji i warunków energetycznych niezbędnych do wywołania poszczególnych stadiów procesu. Szczegółowe wnioski dotyczące mechanizmu procesu pierwotnego mają jednak niewielką wartość w przypadku gdy wydajności kwantowe procesów nie są znane.

W technologii stosowania układów promienioczułych poza omówionymi badaniami istotne znaczenie mają również metody sensytometryczne, pozwalające wyznaczyć czułość ogólną i spektralną oraz wpływ sensybilizatorów na zakres promienioczułości badanych polimerów.

W niniejszym opracowaniu podjęto próbę wyjaśnienia mechanizmu procesu fotochemicznego, jaki zachodzi podczas fotolizy światłoczułej grupy azydowej $-N_3$ w poliestrach bezwodnika kwasu 3-azydo-o-ftalowego z różnymi alkoholami oraz ustalenie wpływu różnych parametrów na przebieg tego procesu.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań wybrano światłoczułe polimery bezwodnika kwasu 3-azydo-o-ftalowego i odpowiednich dioli otrzymanych według syntezy opisanej w pracy [3]. Metodę otrzymywania poliestru kwasu 3-azydo-o-ftalowego z poli/alkoholem winylowym/ opisano w pracy [4].

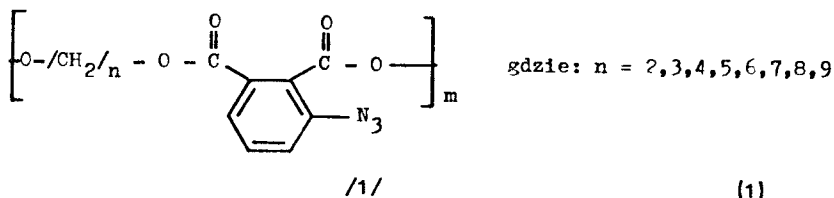
3. METODYKA BADAŃ FIZYKOCHEMICZNYCH

Widma warstw fotopolimerowych w zakresie podczerwieni wykonano za pomocą spektrofotometru „Specord IR 71”. Widma w zakresie nadfioletu ustalono za pomocą spektrofotometru „Varian 635”. Badania spektrosensytograficzne wykonano za pomocą aparatury pomiarowej i zgodnie z metodyką przedstawioną w pracy [5]. Natężenie promieniowania określono przy użyciu aktywności chemicznego - szczawianu potasowo-żelazowego. Procent przereagowania grup azydowych wyznaczono wykorzystując spektrofotometrię w podczerwieni.

4. OMOWIENIE WYNIKÓW

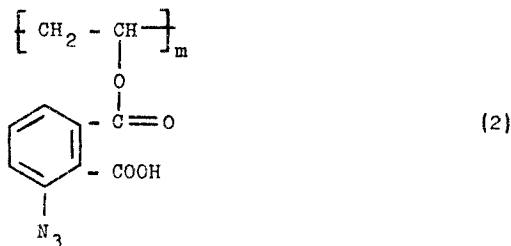
Do badań wybrano dwa typy związków:

1. Serię liniowych poliestrów kwasu 3-azydo-o-ftalowego /KAOF/ z odpowiednimi diolami zawierającymi od 2 do 9 atomów węgla o wzorze:

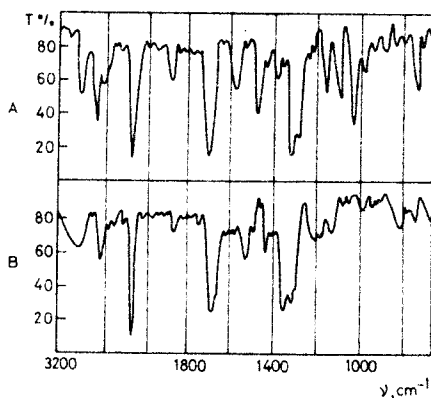


oraz

2. Poli-o-azydo-ftalan winylu /PWOAF/ otrzymany w wyniku syntezy bezwodnika kwasu 3-azydo-o-ftalowego z poli/alkoholem winylowym/ przedstawiony za pomocą wzoru:



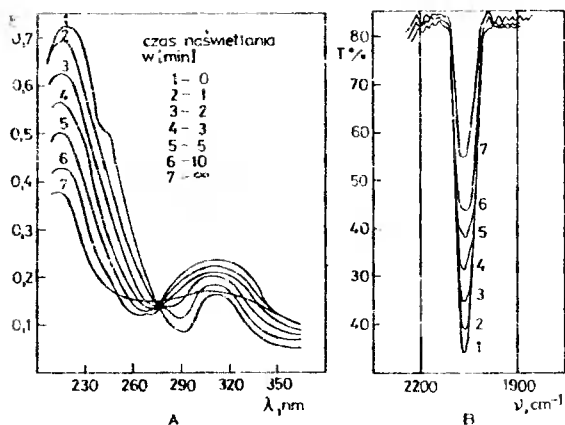
Chemiczną budowę otrzymanych fotopolimerów potwierdziły wyniki badań w zakresie podczerwieni /rys. 1/.



Rys. 1. Widmo IR : A - KAOF z pentanodiolem 1,5 (1)
B - PWOAF o SP = 613

Jako grupę promienioczułą wybrano grupę azydową $-\text{N}_3$, ponieważ grupa ta należy do powszechnie stosowanych grup promienioczułych i jak widać na rysunku 1, daje bardzo wyraźne pasmo absorpcyjne w zakresie podczerwieni przy $\nu = 2140 \text{ cm}^{-1}$. Pod wpływem promieniowania UV /rys. 2 b/ wyraźnie zmniejsza się natężenie tego pasma, co świadczy o fotolitycznym rozpadzie tej grupy. Dokładniejsza analiza widma w UV /rys. 2 a/ pozwala w pewnym stopniu ustalić sposób zachodzenia fotochemicznego procesu fotolizy grupy $-\text{N}_3$ podczas napromieniania. Można zauważyć, że pod wpływem promieniowania UV maleje intensywność pasma absorpcyjnego z max $\lambda = 240 \text{ nm}$. Charakterystyczne jest przy tym to, że produkty reakcji fotochemicznej mają λ_{max} przy $\lambda = 313 \text{ nm}$, a intensywność tego pasma w miarę przedłużania czasu napromieniania wzrasta. Przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fal dłuższych może być potwierdzeniem tworzenia się produktów z wiązaniem wielokrotnym sprzężonym z pierścieniem aromatycznym /wiązanie typu $-\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}-/$. Dysponując serią liniowych poliestrów przedstawionych wzorem (1) można ustalić jaki wpływ na przebieg pierwotnego procesu fotolizy grupy $-\text{N}_3$ wywiera wzajemna odległość grup promienioczułych w cząsteczce fotopo-

limeru. Fotolityczny rozpad grupy $-N_3$ /rys. 2 b/ wykorzystano do wyznaczenia wydajności kwantowej procesu fotolizy tej grupy w napromienianych poliestrach.

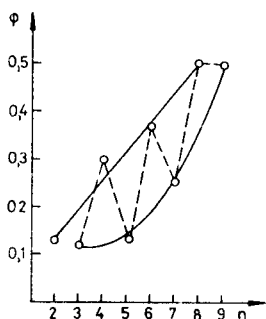


Rys. 2. A- zmiana absorpcji w zakresie UV w zależności od czasu napromieniania dla poliestru KAOF z glikolem etylenowym

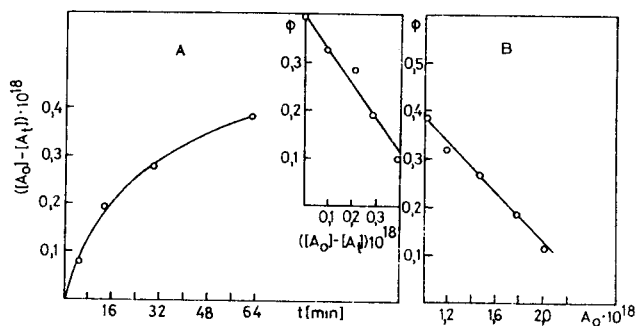
[4]

B - fragment widma IR odpowiadający grupie $-N_3$
 $\nu = 2140 \text{ cm}^{-1}$ / po różnych czasach napromieniania
 t [min]

Dla wszystkich badanych poliestrów wyznaczono tzw. pozorną wydajność kwantową [1] dla jednokowych mas polimeru. Wyniki badań przedstawia rysunek 3. Okazało się, że pozorna wydajność kwantowa rośnie wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w diolu rozdzielającym grupy promienioczułe w badanych poliestrach. Łatwo również zauważyć, że wzrost ten jest inny dla dioli z parzystą i nieparzystą liczbą atomów węgla w łańcuchu diolu. Pewne wyjaśnienie obserwowanej zależności dało się wytłumaczyć badając stopień przereagowania grupy $-N_3$ w zależności od czasu napromieniania. Zależność tę przedstawia rysunek 4 a. Wyznaczona wydajność kwantowa procesu fotolizy w zależności od stopnia przereagowania, jak wynika z przedstawionego rysunku 4 a, jest tym mniejsza im większy jest stopień przereagowania napromienionego poliestru. Zależność ta sugerowała, że wydajność kwantowa procesu fotolizy grup azydowych może zależeć od ilości grup azydowych znajdujących się w napromienianym poliestrze. Aby to wyjaśnić określono zależność pomiędzy pozorną wydajnością kwantową procesu fotolizy grup azydowych a liczbą grup azydowych. Zależność tę przedstawia rysunek 4 b. Wydajność kwantowa procesu fotolizy jest tym większa, im mniejsza jest liczba grup azydowych. Postępowanie to wymagało dokładniejszych wyjaśnień.



Rys. 3. Zależność pozornej wydajności kwantowej ϕ w badaniach poli-estrów od liczby atomów węgla w diolu [4]

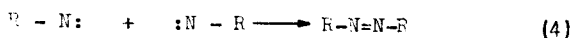


Rys. 4. A - zależność stopnia przereagowania $[A]_0 - [A]_t$ od czasu napromieniania oraz zależności wydajności kwantowej ϕ od stopnia przereagowania [4]
 B - zależność pozornej wydajności kwantowej ϕ od stężenia początkowego grup $-N_3$ $[A]_0$ [4]

Z dostępnych danych literaturowych wynika, że pierwotnym procesem fotochemicznym przebiegającym w grupie azydowej pod wpływem promieniowania jest proces fotolizy grupy azydowej:



Proces rekombinacji dwarodnika może przebiegać w różnych kierunkach. Najbardziej prawdopodobnym kierunkiem jest reakcja typu:



natomiast mniej prawdopodobne to reakcje o schematach przedstawionych w pracy [2]. Jest to bardzo istotne w momencie, gdy analizuje się kinetykę rozkładu reakcji. Typ reakcji fotosieciowania opisany równaniem

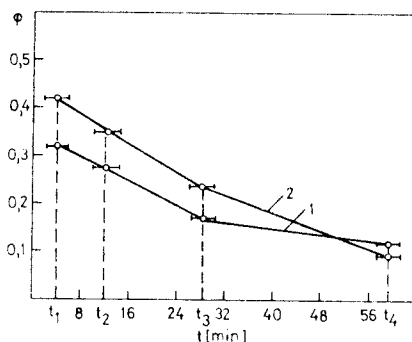
reakcji (4) przyjęto w celu uproszczenia rozważań nad określeniem zależności wydajności kwantowej od stopnia przereagowania grupy $-N_3$. Równanie opisujące wyżej wymienioną zależność ma następującą postać:

$$\phi = \frac{([A]_t - [A]_0)(K - 1) - K[A]_0 \ln \frac{[A]_t}{[A]_0}}{I_0 t} \quad (5)$$

$\phi = \text{const.}$ w otoczeniach chwil t_1, t_2, t_3 /rys. 5/:

gdzie:

$$K = \frac{\epsilon_p}{2 \epsilon_A}, \quad \begin{array}{l} \epsilon_p - \text{molowy współczynnik absorpcji produktów,} \\ \epsilon_A - \text{molowy współczynnik absorpcji substratu,} \\ [A]_0 - \text{początkowe stężenie grup } -N_3, \\ [A]_t - \text{stężenie grup } -N_3 \text{ po czasie } t, \\ I_0 - \text{natężenie padającego promieniowania,} \\ t - \text{czas napromieniania.} \end{array}$$

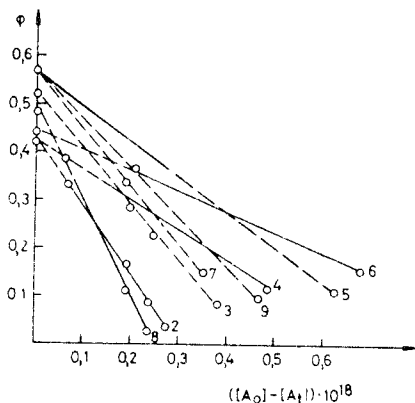


Rys. 5. Zależność pozornej wydajności kwantowej ϕ od czasu napromieniania [6]

- 1 - wydajność kwantowa ϕ wyznaczona doświadczalnie
2 - wydajność kwantowa ϕ wyznaczona według równania (5)

Szczerzową analizę zależności opisanej wzorem (5) przedstawia rysunek 5. Wydajność kwantowa w funkcji czasu /krzywa 1/ wyznaczono określając zmianę liczby grup azydowych w zależności od liczby pochłoniętych kwantów. Natomiast krzywa 2 określa zmianę wydajności kwantowej obliczoną według przedstawionego równania. Szybkość zmian wydajności kwantowej w otoczeniach chwil t_1, t_2, t_3 jest taka sama jak w wypadku klasycznego sposobu wyznaczania wydajności kwantowej, natomiast dla $t > t_3$ szybkość zmian obu wyznaczonych wydajności kwantowych jest różna. Równanie (5) dla $t > t_3$ przestaje prawidłowo opisywać omawianą zależność. A więc dla $t > t_3$ zależność pozornej wydajności kwantowej od czasu napromieniania musi być opisana innym równaniem, można się więc spodziewać zmiany rzędu reakcji.

Wyznaczona w dotychczasowych pomiarach pozorna wydajność kwantowa zależy od szeregu czynników niezależnych od budowy grupy promienioczułej, dlatego bardziej poprawne wydało się określenie ϕ_{rz} rzeczywistej wydajności kwantowej [4]. Wyniki badań przedstawia rysunek 6.



Rys. 6. Zależność pozornej wydajności kwantowej ϕ od stopnia przereagowania $[A]_0 - [A]_t$ - wyznaczenie rzeczywistej wydajności kwantowej dla badanych poliesterów [4]
 ————— poliestry o parzystej liczbie atomów węgla
 - - - - - poliestry o nieparzystej liczbie atomów węgla

Z prowadzonych badań wynika istotny wniosek. Liczba atomów węgla oddzielających grupę promienioczułą nie odgrywa zasadniczej roli w przebiegu pierwotnego fotochemicznego procesu fotolizy grupy azydowej. Ważną natomiast rolę odgrywa fakt parzystości lub nieparzystości liczby atomów węgla rozdzielających grupę promienioczułą. Wyjaśnienie efektów, które mogą decydować o tych zjawiskach stało się przedmiotem dalszych badań.

Przeprowadzając serię doświadczeń ustalono wpływ różnych parametrów na przebieg pierwotnego procesu fotolizy grupy azydowej w badanych fotopolimerach i wyciągnięto wnioski zebrane w tabelicy 1.

Badanie wpływu temperatury na zachodzące w badanych fotopolimerach procesy pierwotne, pozwoliło wyznaczyć wartość energii aktywacji. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 7 i w tabelicy 1.

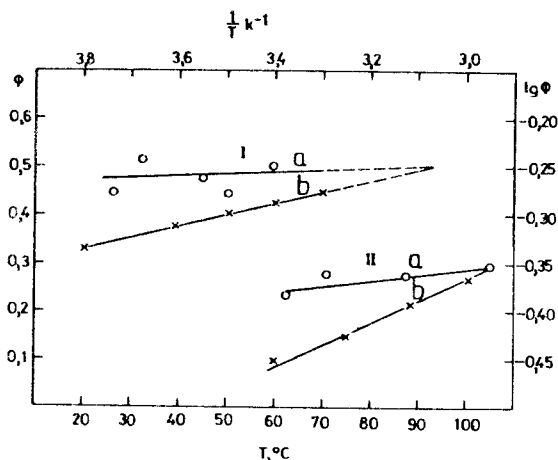
Wartość energii aktywacji wyznaczona dla poliesteru zawierającego nieparzystą liczbę grup $-CH_2$ w diolu świadczy o występowaniu bardzo słabych wiązań wodorowych. Istotne jest również to, że występują one stosunkowo rzadko. Niemniej nie należy wykluczyć, że istnieć mogą tylko oddziaływania typu kohezji. Na uwagę zasługuje fakt zwiększania się wydajności kwantowej fotolizy w miarę wzrostu temperatury w obu przypadkach. Jednak większe efekty wpływu temperatury występują dla poliesterów nieparzystych.

Wpływ różnych czynników na przebieg pierwotnego procesu fotolizy grupy $-N_3$ w badanych fotopolimerach

Rodzaj fotopolimeru	γ_{Fz}	Wnioski
<p>1</p> $\left[\text{O} - \text{CH}_2 / n - \text{O} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{O} - \text{N}_3 \end{array} \right]_m$ <p>gdzie: $n = 2, 4, 6, 8$</p>	<p>2</p> <p>0,42 - 0,47</p>	<p>3</p> <p>Ilość atomów węgla rozdzielających grupę promieniotwórczą nie odgrywa roli na przebieg pierwotnego procesu fotolizy grupy $-N_3$, ważną natomiast rolę odgrywa fakt parzystości lub nieparzystości atomów węgla rozdzielających grupę promieniotwórczą.</p>
$\left[\text{C} - \text{CH}_2 / n - \text{O} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{O} - \text{N}_3 \end{array} \right]_m$ <p>gdzie: $n = 3, 5, 7, 9$</p>	<p>0,51 - 0,54</p>	
$\text{---CH}_2 - \text{CH} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{N}_3 \end{array}$	<p>0,51</p>	<p>Sposób wprowadzenia grupy promieniotwórczej decyduje o przebiegu pierwotnego procesu fotolizy grupy $-N_3$.</p>

c.d. t a b l i c y 1

1	2	3
$\left[\text{O} - \text{CH}_2 / \text{n} - \text{O} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_3) - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \right]_m$	<p>0,9</p>	<p>Ważna rolę odgrywa również położenie światłoczułej grupy -N₃ w kwasie o-ftalowym.</p>
<p>Wpływ temperatury</p>		
$\left[\text{O} - \text{CH}_2 / \text{n} - \text{O} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_3) - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \right]_m$ <p>gdzie: n = 2,4,6,8</p>	<p>1,26 kJ/mol</p>	<p>Wyższe temperatury nie wpływają na przebieg fotolizy grupy -N₃</p>
$\left[\text{O} - \text{CH}_2 / \text{n} - \text{O} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_3) - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \right]_m$ <p>gdzie: n = 3,5,7,9</p>	<p>6,70 kJ/mol</p>	



Rys. 7. Zależność wydajności kwantowej od temperatury /I/
i zależność Arheniusa /II/ [4]
a/ dla bezwodnika KAOF z heksanodiolem-1,6
b/ dla bezwodnika KAOF z propanodiolem-1,3

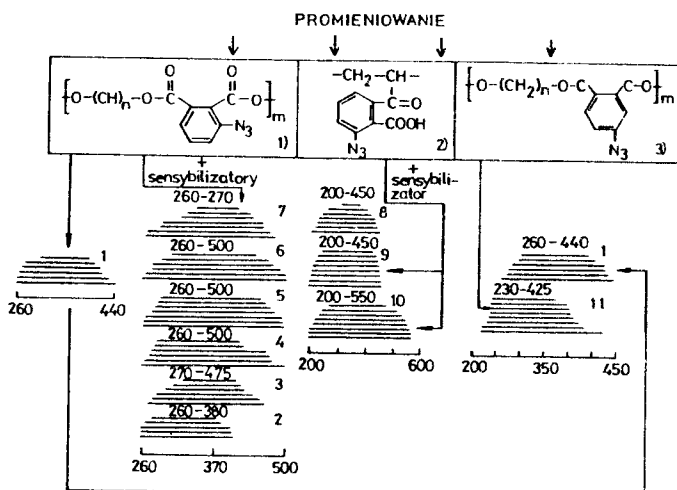
Wysoka temperatura zwiększa energię obu układów na tyle, że proces fotolizy grup azydowych w obu przypadkach staje się jednakowy i stąd obie proste na rysunku 7 zbliżają się do siebie, osiągając wspólny punkt. Małe wartości energii aktywacji dla dwu różnych typów polimerów mogą również sugerować, że wpływ temperatury na pierwotny proces fotolizy grupy azydowej $-N_3$ w obu typach fotopolimerów jest niewielki, a nawet można by uznać, że temperatura nie wpływa na wydajność kwantową fotolizy grupy $-N_3$. Omawiany wpływ temperatury na wydajność kwantową fotolizy grupy $-N_3$ w parzystych lub nieparzystych fotopolimerach, nie wyjaśnia w sposób zdecydowany tego zjawiska, jest tylko jednym ze sposobów jego interpretacji.

Chcąc określić wpływ uwarunkowań przestrzennych na wydajność kwantową fotolizy grupy azydowej zmierzono rzeczywistą wydajność kwantową fotolizy grupy azydowej w kwasie 3-azydo-o-ftalowym wprowadzonym do poli/alkoholu winylowego/. Okazało się, że wyznaczona wartość rzeczywistej wydajności kwantowej dla tego związku jest znacznie większa niż w przypadku omawianych poliestrów /tab. 1/. Fakt ten wskazuje na to, że sposób wprowadzenia grupy promienioczułej do łańcucha polimerowego może znacznie decydować o wydajności kwantowej pierwotnych procesów fotochemicznych w napromienianych polimerach.

Celem dalszych badań było stwierdzenie, jaki wpływ na wydajność kwantową fotolizy grupy $-N_3$ wywiera jej położenie w badanej grupie promienioczułej. W związku z tym wyznaczono rzeczywistą wydajność kwantową w poliestrach kwasu 4-azydo-o-ftalowego o ogólnej budowie przestrzennej przedstawionej wzorem zamieszczonym w tablicy 1. Na podstawie uzyskanych wyników pomiaru rzeczywistej wydajności kwantowej można stwierdzić, że położenie grupy azydowej w kwasie o-ftalowym wywiera wpływ na wydajność kwantową pierwotnych procesów fotochemicznych w napromienianych fotopolimerach. Można stwierdzić, że wydajność kwantowa tych procesów jest największą

sza, gdy grupa azydowa $-N_3$ zajmuje położenie 4 w stosunku do grup karboksylowych kwasu o-ftalowego, mniejsza natomiast, gdy znajduje się w położeniu 3 do grupy karboksylowej kwasu o-ftalowego.

W technologii stosowania fotopolimerów istotne znaczenie poza omawianymi wynikami mają badania spektrosensytograficzne. Ich wyniki przedstawiono na rysunku 7. Badania spektrosensytograficzne określają rzeczywisty zakres promienioczułości, tj. zakres promieniowania, w którym polimery po odpowiednim czasie ekspozycji zmieniają rozpuszczalność. Charakterystyczną i zarazem bardzo istotną z punktu widzenia praktycznego wykorzystania przemysłowego cechą fotopolimerów jest możliwość zwiększenia zakresu promienioczułości oraz czułości ogólnej przez wprowadzenie sensybilizatorów. Fotopolimery określone wzorem (1) /rys. 8/ wykazują promienioczułość w zakresie 260-440 nm.



Rys. 8. Spektrosensytogramy: 1,8,11 - bez sensybilizatora. Z sensybilizatorami: 2 - m-nitroanilina, 3 - acenaften, 4,9 - 2,6-dichloro-4-nitroanilina, 6 - p-nitroanilina, 5 - 5-nitroacenaften, 7 - keton Michlera, 10 - 4,4 -diazodystylbeno-2,2 -disulfokwas.

Stosowane sensybilizatory, z wyjątkiem m-nitroaniliny, w zdecydowany sposób zmieniają czułość spektralną poliestrów. Najbardziej efektywnym sensybilizatorem jest 5-nitroacenaften, który przesuwają długofalową granicę promienioczułości w kierunku fal dłuższych o około 60 nm. Związek ten zwiększa również czułość ogólną fotopolimerów, powodując przy jednakowym czasie ekspozycji wzrost liczby pól na spektrosensytogramie w stosunku do polimeru niesensybilizowanego. Promienioczułość drugiego typu związków /wzór (2), rys. 8/ można przesunąć w kierunku fal dłuższych aż do 550 nm stosując jako sensybilizator 2,6-dichloro-4-nitroanilinę. Obserwuje się

przy tym również zwiększenie czułości ogólnej. Porównując spektrosensyto-gramy fotopolimerów zawierających grupę azydową $-N_3$ w położeniu 4 i 3 w kwasie o-ftalowym można zauważyć, że zakres promienioczułości dla obydwu badanych układów fotopolimerowych jest prawie taki sam, natomiast polies-ter bezwodnika kwasu 3-azydo-o-ftalowego wykazuje większą czułość ogólną.

LITERATURA

- [1] Calvert D., Pitts jr., „Photochemistry”, J.Wiley Inc., New York 1966, s. 85
- [2] Filimoszkin A.G., Jerszew J.A., Liowszyc R.M., Wysokomol. Sojed.1974, A-16, nr 5, 1078
- [3] Sierocka M., Toczek M., Pączkowski J.: Polimery, 28 /3/ /1983/ 85
- [4] Sierocka M., Pączkowski J., Toczek M.: Polym. Photochemistry 6, 97-110 /1985/
- [5] Sierocka M., Pączkowski J., Wrzyszczyński A., Zakrzewski A.: Prace Wdż. Nauk Techn. BTN, seria A nr 1467 /1980/
- [6] Stewart H., Merrill S., Unruh C.: Pat. USA nr 3 002 003 /1961/

EFFECT OF VARIOUS PARAMETERS ON PHOTOLYSIS PROCESSES OF LIGHTSENSITIVE
 AZYDEN- N_3 GROUPS IN POLYESTERS OF 3-AZYDO-o-PHTHALIC ANHYDRIDE AND
 ALCOHOLS

Summary

The paper gives a summary of the effect of various parameters on the course of $-N_3$ group photolysis. As the results show, the number of methylene groups separating lightsensitive groups has no influence on quantum yield of photolysis. An important factor is whether the number of separating methylene groups is even or odd and where the lightsensitive group is placed in the polymer structure. The influence of temperature and activation energy of photolysis helped to define the character of interactions taking place in irradiated polymers. Spectrosensitogram tests show the real spectral response of the polymers tested and describe the influence of the sensitizers on the spectrosensitivity of lightsensitive polymers.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ТЕЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ АЗИДНОЙ ГРУППЫ СОДЕРЖАЩЕЙСЯ В ПОЛИМЕРАХ АНТИРАДА 3 - АЗИДО-О-СТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С СООТВЕТСТВУЮЩИМИ СПИРТАМИ

Резюме

В настоящей работе установлено влияние различных факторов на течение фотолиза азидной группы - N₃ в фотополимерах содержащих эту группу. Оказалось, что число атомов угля разделяющих светочувствительные группы не влияет на квантовый выход процесса фотолиза азидной группы, влияние факта четности или нечетности атомов угля на квантовый выход имеет влияние положение светочувствительной группы в о-сталевой кислоты. Определение влияния температуры и энергии активации дало возможность определить характер воздействий, которые могут решать о разном поведении фоточувствительных полимеров. Исследовано влияние сенсбилизаторов на возможности светочувствительности исследуемых соединений.

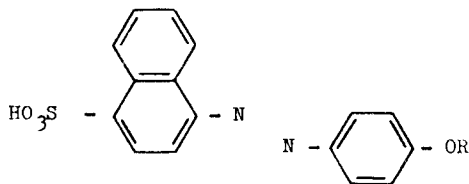
Alfons Borchardt
Marian Kartawik

BADANIE TAUTOMERII PROTOTROPOWEJ WYBRANYCH BARWNIKÓW MONOAZOWYCH
POCHODNYCH KWASU NAFTIONOWEGO

Metodą spektrofotometryczną przeprowadzono badanie równowagi tautomerii prototropowej dwóch barwników monoazowych: kwasu 4-4'-hydroksyfenyloazo/-1-naftalenosulfonowego /I/ i kwasu 4-4'-metoksyfenyloazo/-1-naftalenosulfonowego /II/. Wyznaczono zawartość poszczególnych tautomerów i wartości stałej równowagi dla roztworów w H_2O oraz w wodnych roztworach $NaOH$ i H_2SO_4 . Ustalono wpływ struktury barwnika na stan równowagi tautomerii prototropowej. Stwierdzono oddziaływanie grupy $-CH_3$ w barwniku /II/ na zwiększenie odporności na działanie kwasów i zasad w porównaniu z barwnikiem /I/.

1. WSTĘP

W ramach prac nad zależnością między barwą a budową i właściwościami barwników monoazowych pochodnych kwasu naftionowego, przeprowadzono badania dynamicznej izomerii prototropowej wybranych związków. Zbadano równowagi tautomerycznych prototropowych form barwników oraz ich form kwasowo-zasadowych o ogólnym wzorze:



gdzie:

$R = H$ /I/

$R = CH_3$ /II/

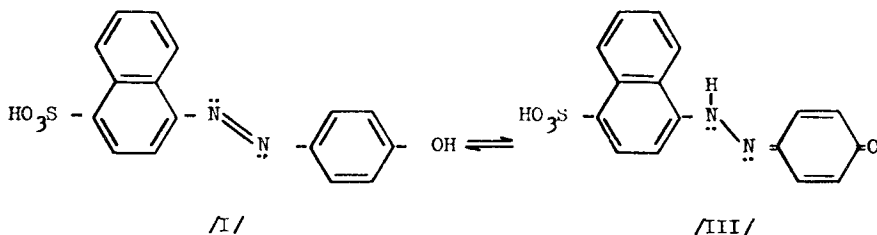
Zbadano powyższe równowagi w wodzie, wodnym roztworze $NaOH$ w zakresie pH od 6,15 do 11,54 /barwnik I/ i w H_2SO_4 o stężeniach od 34% do 96% /barwnik I i II/.

Wskutek tautomerii w barwnikach azowych oprócz formy azowej występuje również forma chinonohydrazonowa, w której aromatyczność została zmniejszona. Fragment cząsteczki barwnika zawierający układ chinonowy jest zatem bardziej reaktywny, bardziej podatny na działanie czynników wywołujących reakcje utlenienia lub redukcji /związane z oddaniem lub pobraniem elektronów/, w tym też o charakterze fotochemicznym. Duża zawartość formy chinonowej obniża jakość barwnika wywołując małą jego odporność na działanie światła. Ten parametr oceny jakości barwników jest bardzo istotny i dlatego badania nad zagadnieniem tautomerii barwników azowych mają duże znaczenie praktyczne.

Na równowagę tautomeryczną ma wpływ szereg czynników, jak: budowa barwnika /rodzaj podstawowego układu aromatycznego, rodzaj, ilość i położenie podstawnika w tym układzie/, temperatura, charakter rozpuszczalnika, itp. [1], [4], [8], [9], [10].

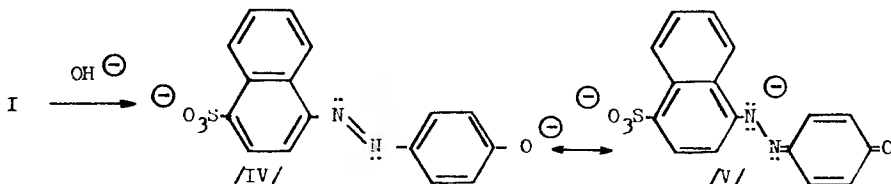
Tautomerii azowo-chinonohydrazonowej ulegają barwniki azowe, które zawierają grupy OH lub NH₂ oraz NHR i NHCOR w pozycjach 2 lub 4 oraz 2 i 4 w stosunku do grupy azowej. Podstawniki tego rodzaju w pozycji 2 na skutek możliwości tworzenia się wiązania wodorowego stabilizują formę azową. Barwniki ze stabilizowaną formą azową są zdecydowanie odporniejsze na działanie światła. Ponadto formę azową stabilizuje wymiana wodoru w grupie OH lub NH₂ na inne podstawniki, np. alkil lub acyl.

W środowisku obojętnym /H₂O lub etanol/ występuje zjawisko tautomerii, a zawartość poszczególnych form zależy wyłącznie od budowy barwnika. Rozpuszczalnik „aktywny” /tzn. zdolny do tworzenia wiązań wodorowych/ może tę równowagę przesunąć poprzez lepszą stabilizację jednej z form.



Schemat A

W środowisku zasadowym tworzy się w znacznym stężeniu mezomeryczny anion fenolanowy /IV i V/, stabilizowany przez rezonans, a delokalizacja ładunku ujemnego obejmuje fragment cząsteczki od tlenu do azotu związane z układem naftalenowym.

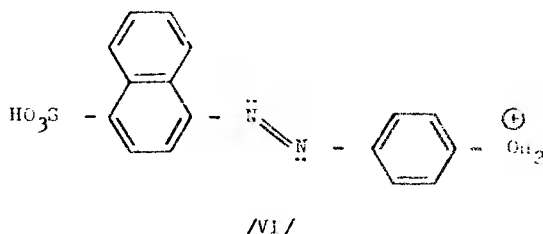


Schemat B

Ze względu na znaczne stabilizacje mezomerycznego anionu soli barwnika /I/, roztwór posiada intensywne zabarwienie czerwone. W przypadku utraty barwy przez metylowanie /II/, barwik w środowisku zasadowym nie zmienia barwy /a długofalowe pasmo absorpcji w H_2O i roztworze $NaOH$ pokrywają się/.

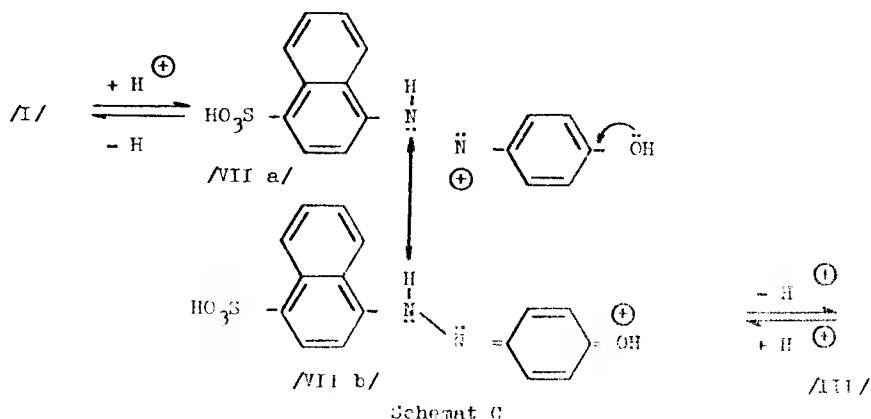
W środowisku kwaśnym /np. w H_2SO_4 / następuje protonowanie cząsteczki barwnika, zarówno związku z grupą OH jak i ON . Protonowanie to może zachodzić w trzech miejscach:

- 1/ na atomie tlenu grupy OH ,
- 2/ na atomie azotu związanego z układem naftalenowym,
- 3/ na atomie azotu związanego z pierścieniem benzenu.



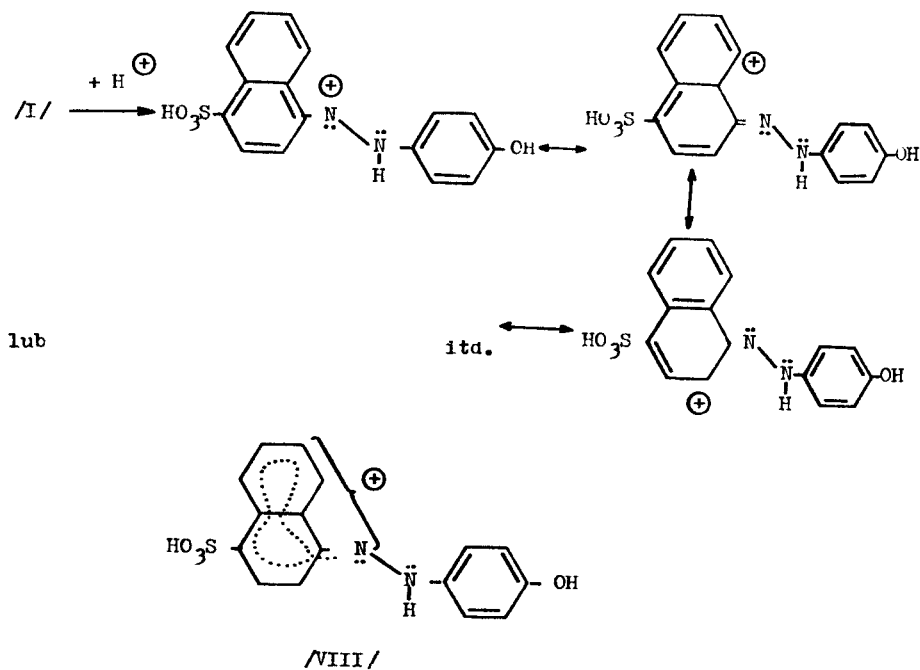
W przypadku 1 - powstający kation oksoniowy nie jest stabilizowany przez rezonans i w związku z tym jego udział w równowadze prototropowej jest nieznaczny, a wpływ na widmo - niezauważalny, pomimo usunięcia tlenu ze sprzężenia z układem chromoforowym.

W przypadku 2 - powstaje kation, w którym możliwa jest stabilizacja przez rezonans /schemat C/ i tworzy się układ chinonowy, analogicznie jak w środowisku zasadowym. Zasadnicza różnica jednak występuje w tworzeniu się kationu /VII b/, którego stabilizacja jest znacznie mniejsza niż anionu /V/. Tworzy się typowy układ chinoidowy /III/ o wyższej energii wzbudzenia /zaobserwowano efekt hipsocromowy w porównaniu do soli ze stabilizowanym anionem /V/ /.



Dla barwnika zmetylowanego /z grupą OCH_3 / /II/ zaobserwowano przesunięcie batochromowe pasma absorpcji odpowiadającego temu układowi. Zjawisko to można wyjaśnić działaniem efektu indukcyjnego I+ grupy metylowej, który wywołuje zmniejszenie ładunku dodatniego przy tlenie i w związku z tym stabilizuje kation /VII b/ - zamiast -H jest grupa - CH_3 /.

W przypadku 3 - powstaje kation /VIII/, w którym delokalizacja ładunku obejmuje cały układ nadtalenowy i związany z nim azot /sześć struktur granicznych/, a jego stabilizacja jest największa w porównaniu z poprzednio opisanymi przypadkami /schemat D/. Pasma absorpcji tego kationu znajduje się w najdłuższej długościowej części widma. Roztwory barwników azowych, w tym również /I/ i /II/, posiadają intensywne zabarwienie niebieskie o różnych odcieniach.



Schemat D

W tym przypadku zaobserwowano również efekt batochromowy grupy $-\text{CH}_3$ w barwniku metylovanym /II/ w porównaniu do niemetylowanego /I/. Można to wyjaśnić podobnie jak poprzednio /stabilizacja kationu/ /VIII/. Wielkość efektu batochromowego jest prawie identyczna: dla /VI b/ i /V/ przesunięcie następuje o 10 nm /z 407 nm w przypadku grupy $-\text{OH}$ do 417 nm w przypadku grupy $-\text{OCH}_3$ /, a dla kationu /VIII/ przesunięcie o 11 nm /z 530 nm, jeżeli występuje grupa $-\text{OH}$ do 541 nm w przypadku grupy $-\text{OCH}_3$ /.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Synteza barwników /I/ i /II/

Przeprowadzono syntezę barwnika monoazowego - kwasu 4-/4'-hydroksy-fenylazo/-1-naftalenosulfonowego /I/ przez dwuazowanie kwasu naftionowego [3] i sprzężanie soli diazoniowej z fenolem w środowisku alkalicznym /pH = 9 - 11/. Zawiesinę 0,2 mola zawiazowanego kwasu naftionowego wlewano cienkim strumieniem, w trakcie mieszania, do 0,21 mola fenolu rozpuszczonego w 0,43 mola NaOH i 200 cm³ H₂O. Reakcję prowadzono w temperaturze od +5°C do +10°C. Odpowiednie pH środowiska reakcji utrzymywano przez wkraplanie 10% roztworu Na₂CO₃. Zakończenie reakcji ustalono za pomocą testu na bibule z kwasem H₂ /brak związku diazoniowego/. Zawiesinę barwnika zakwaszono stężonym kwasem solnym do pH = 6. Produkt odsączono i 4-krotnie przekrystalizowano z wrzącej wody destylowanej. Otrzymano związek chromatograficznie czysty z wydajnością 89%.

Barwnik /II/ - kwas 4-/4'-metoksyfenylazo/-1-naftalenosulfonowy otrzymano z barwnika /I/ przez metylowanie za pomocą /CH₃/₂SO₄. 0,1 mola barwnika /I/ rozpuszczono w 10% roztworze NaOH /0,5 mola/ i w czasie mieszania wkroplono 0,2 mola świeżo przedestylowanego siarczanu dimetylu z taką szybkością, aby temperatura masy reakcyjnej nie przekroczyła 40°C. Przebieg i zakończenie procesu metylowania kontrolowano metodą chromatografii cienkowarstwowej /celuloza na folii Al firmy Merck, eluent: 1-propanol - stęż. woda amoniakalna /2:1/. Po zakończeniu reakcji, zawartość reaktora ogrzewano mieszając, w ciągu 1 godziny na wrzącej łaźni wodnej. Ochłodzoną zawiesinę przesączono, a surowy produkt przemyto dwukrotnie zimną wodą destylowaną. Otrzymany barwnik /III/ przekrystalizowano dwukrotnie z wody destylowanej zalkalizowanej NaOH do pH ≈ 10 oraz dwukrotnie z wody destylowanej. Uzyskano produkt chromatograficznie czysty z wydajnością 75% w stosunku do teoretycznej.

2.2. Oznaczenie analityczne

Zawartość siarki oznaczono metodą Campiglio [5]. Dla barwnika /I/ zawartość S: obliczona-9,14%, oznaczona-7,80%, a dla barwnika /II/ zawartość S: obliczona-8,79%, oznaczona-8,06%. W obydwu przypadkach wyniki odnoszą się do soli Na. Rozbieżność między wynikami obliczonymi i oznaczonymi spowodowana jest zawartością wody krystalizacyjnej, której obecność potwierdziła analiza IR.

Dla scharakteryzowania otrzymanych barwników /I/ i /II/ przeprowadzono je w pochodne: sole S-benzyloizotiurowniowe i oznaczono ich temperatury topnienia. Dla barwnika /I/ uzyskano t.t. 206,5 - 207°C, a dla barwnika /II/ t.t. 199 - 199,5°C.

Zmierzone widma absorpcyjne w ultrafiolecie i w świetle widzialnym spektrofotometrem SPECORD UV-VIS /C. Zeiss Jena/. w długofalowym zakresie widma uzyskano następujące maksima absorpcji:

dla barwnika /I/: w H₂O 380 nm / ε = 16 000/,

w 95% etanolu 389,5 nm / ε = 20 000/,

w 96% H_2SO_4 407 nm / $\epsilon = 9\ 200$ / i 530 nm / $\epsilon = 19200$ /,
 w 0,01 n NaOH 453 nm / $\epsilon = 23\ 200$ /
 dla barwnika /II/: w H_2O 347 nm / $\epsilon = 11\ 400$ /,
 w 95% etanolu 389,5 nm / $\epsilon = 14\ 400$ /,
 w 96% H_2SO_4 417 nm / $\epsilon = 10\ 400$ / i 541 nm / $\epsilon = 30800$ /,
 w 0,01 n NaOH 374 nm / $\epsilon = 11\ 000$ /.

W każdym przypadku stosowano grubość warstwy 1 cm oraz stężenie barwników równe $5 \cdot 10^{-5}$ mola/dm³ / po uwzględnieniu zawartości czystego związku, obliczonej na podstawie oznaczonej zawartości S/.

2.3. Badanie równowag tautomerycznych

Wybrano analityczną długość fali dla poszczególnych związków: dla barwnika /I/: w H_2O 380 nm, w H_2SO_4 530 nm i NaOH 453 nm; dla barwnika /II/: w H_2O 380 nm, w H_2SO_4 541 nm. Ponieważ barwnik zmetylowany /II/ jest ustabilizowaną formą azową /potwierdzenie w widmach UV-VIS/, badań tego związku w NaOH nie prowadzono.

Posługując się liniową zależnością absorbancji formy azowej A_A /barwnika do absorbancji formy chinonohydrazonej A_{CH} / dla stałego stężenia sumarycznego obydwu form $c = \text{const} = 5 \cdot 10^{-5}$ mola/dm³ /, przeprowadzono pomiary spektralne tych układów [2, 6, 7]. Stosowano różne stężenia środowiska mające wpływ na zawartość obydwu form prototropowych barwnika w roztworze: stężenia H_2SO_4 i NaOH. Pomiary w roztworach H_2SO_4 przedstawiono w tablicach 1 i 2. Pomiary absorbancji w roztworach NaOH przedstawiono w tablicy 3.

2.4. Wyznaczanie korelacji

Wykorzystując liniową zależność absorbancji obydwu form tautomerycznych barwnika [2], [6], [7], dla stałego sumarycznego stężenia, wyznaczono zależność (1)

$$A_A = f \cdot A_{CH} \quad (1)$$

w postaci (2)

$$A_A = a \cdot A_{CH} + b \quad (2)$$

W tym celu posłużono się wynikami pomiarów ujętymi w tablicach 1-3 i metodą najmniejszych kwadratów przy użyciu mikrokomputera „MERITUM”. Uzyskano następujące zależności (3), (4) i (5) dla barwnika /I/

$$\text{w } H_2SO_4 \quad A_A^{380} = -0,4 A_{CH}^{530} + 0,8 \quad (3)$$

$$\text{w NaOH} \quad A_A^{380} = -0,41 A_{CH}^{453} + 0,96 \quad (4)$$

T a b l i c a 1

Zależność absorbancji formy azowej A_A od absorbancji formy chinoxonohydrazonowej A_{CH} dla barwnika niemetylowanego /I/ w H_2SO_4 o różnym stężeniu

Stężenie H_2SO_4 %/	Absorbancja dla analitycznej długości fali	
	A_A^{380}	A_{CH}^{530}
0	0,82	0,01
34	0,71	0,19
40	0,62	0,38
50	0,45	0,83
55	0,39	1,03
96	0,39	1,04

T a b l i c a 2

Zależność absorbancji formy azowej A_A od absorbancji formy chinoxonohydrazonowej A_{CH} dla barwnika metylowanego /II/ w H_2SO_4 o różnym stężeniu

Stężenie H_2SO_4 %/	Absorbancja dla analitycznej długości fali	
	A_A^{380}	A_{CH}^{541}
0	0,58	0,01
50	0,48	0,78
53	0,51	1,05
55	0,47	1,22
75	0,32	1,52
96	0,32	1,54

dla barwnika /II/

$$\text{w } H_2SO_4 \quad A_A^{380} = -0,16 A_{CH}^{541} + 0,61 \quad (5)$$

Przeprowadzono również analizę statystyczną powyższych zależności. W tabelicy 4 przedstawiono odchylenie standardowe stałych z równania (2) : s_a i s_b , współczynnik korelacji r , wartość testu t -Studenta obliczone $/t_a$ i $t_b/$ i krytyczne $t_{\alpha, n-2}$, wartości testu F -Snedecora, poziom istotności korelacji α .

T a b l i c a 3

Zależność absorbancji formy azowej A_A od absorbancji formy chinonohydrazonej A_{CH} dla barwnika niemetylowanego /I/ w NaOH o różnym stężeniu

pH	Absorbancja dla analitycznej długości fali	
	A_A^{380}	A_{CH}^{453}
6,15	0,87	0,21
7,36	0,84	0,29
7,43	0,82	0,34
7,45	0,80	0,40
7,51	0,77	0,46
7,71	0,63	0,85
8,73	0,54	1,10
11,42	0,49	1,15
11,48	0,49	1,17
11,54	0,44	1,16

2.5. Wyznaczanie równowag tautomerycznych

Wykorzystując zależności (3), (4) i (5) obliczono maksymalne wartości absorbancji dla poszczególnych form tautomerycznych: azowej A_{Amax}^{380} i chinonohydrazonej: A_{CHmax}^{530} , A_{CHmax}^{541} i A_{CHmax}^{453} dla stałego stężenia barwnika $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mola/dm³.

W przypadku $A_A = 0$, absorbancja roztworu wywołana jest tylko przez formę chinonohydrazonową, czyli:

$$A_{CH} = A_{CHmax} = - \frac{b}{a} \quad (6)$$

Analogicznie dla $A_{CH} = 0$, w roztworze absorbuje światło tylko forma azowa, wówczas:

$$A_A = A_{Amax} = b \quad (7)$$

Z kolei z zależności (8) obliczono absorpcyjność molową tautomerów prototropowych dla obydwu barwników /I/ i /I⁺/

$$\epsilon = \frac{A}{c \cdot l} \quad (8)$$

gdzie:

- $A = A_{max}$ dla poszczególnych form tautomerycznych,
- c - stężenie barwnika w badanym roztworze = $5 \cdot 10^{-5}$ mola/dm³,
- l - grubość warstwy roztworu = 1 cm.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 5.

Zawartości poszczególnych form tautomerycznych barwników c_A i c_{CH} / w ułamkach molowych w roztworach dla różnych stężeń H_2SO_4 i NaOH obliczono z zależności (9) i (10)

$$c_A = \frac{A_A}{A_{Amax}} \quad (9)$$

$$c_{CH} = \frac{A_{CH}}{A_{CHmax}} \quad (10)$$

a stałe równowag tautomerycznych z równania (11)

$$K = \frac{c_A}{c_{CH}} = \frac{A_A}{A_{CH}} \frac{A_{CHmax}}{A_{Amax}} \quad (11)$$

Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 6.

T a b l i c a 4

Wyniki analizy statystycznej zależności $A_A = f /A_{CH}/$ dla barwników /I/ i /II/

Parametr statystyczny	Barwnik /II/		Barwnik /II/
	w H_2SO_4 /A ⁵³⁰ /	w NaOH /A ⁴⁵³ /	w H_2SO_4 /A ⁵⁴¹ /
s_a	2,114 10^{-2}	1,679 10^{-2}	4,38 10^{-2}
s_b	1,498 10^{-2}	1,362 10^{-2}	5,022 10^{-2}
t_a	19,08	24,36	3,694
t_b	53,22	70,50	12,181
ilość pomiarów n	6	10	6
ilość stopni swobody n-2	4	8	4
r	-0,99455	-0,9933	-0,8794
poziom istotności α	< 0,005	< 0,005	< 0,025
$t_{\alpha}, n-2$	5,5976	3,8325	3,4954
prawdopodobieństwo korelacji p %/	> 99,9	> 99,9	99 > p > 97,5
F	364,0	593,2	13,6436

T a b l i c a 5

Obliczone maksymalne wartości absorbancji formy azowej i chinonohydrazonowej oraz wartości absorpcyjności molowej dla barwników /I/ i /II/

Obliczany parametr	Barwnik /I/		Barwnik /II/ w H ₂ SO ₄
	w H ₂ SO ₄	w NaOH	
A ⁵³⁰	2,00	-	-
ε	4 · 10 ⁴	-	-
A ⁵⁴¹	-	-	3,812
ε	-	-	7,85 · 10 ⁴
A ⁴⁵³	-	2,34	-
ε	-	4,68 · 10 ⁴	-
A ³⁸⁰	0,8	0,96	0,61
ε	16 · 10 ³	19,2 · 10 ³	11,6 · 10 ³

T a b l i c a 6

Zawartość formy azowej /c_A/ i chinonohydrazonowej /c_{CH}/ w ułamkach molowych oraz wielkości stałej równowagi tautomerii prototropowej /K/ dla barwników /I/ i /II/

Stężenie H ₂ SO ₄ %	Barwnik niemetylowany /I/		
	Zawartość form tautomerycznych		Stała równowagi
	c _A	c _{CH}	K
0	1,0250	1,000	205
34	0,8875	0,0950	9,34
40	0,7750	0,1900	4,048
50	0,5626	0,4150	1,355
55	0,4875	0,5150	0,9466
96	0,4875	0,5200	0,9375
pH roztworu			
6,15	0,9062	0,0897	10,103
7,36	0,8750	0,1239	7,062
7,43	0,8542	0,1453	5,879
7,45	0,8333	0,1709	4,876
7,51	0,8021	0,1966	4,080
7,71	0,6562	0,3632	1,807
8,73	0,5625	0,4701	1,197
11,42	0,5104	0,4914	1,039
11,48	0,5104	0,5000	1,021
11,54	0,4583	0,4959	0,924

c.d. tablicy 6

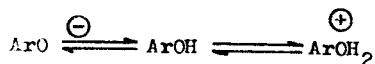
Barwnik metylowany /II/			
Stężenie H_2SO_4 %/			
0	0,9508	0,0028	339,6
50	0,7869	0,2046	3,846
53	0,8361	0,2754	3,036
55	0,7705	0,3200	2,408
75	0,5246	0,3987	1,316
96	0,5246	0,4040	1,399

3. DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Przeprowadzone badania tautomerii oraz prototropowej izomerii dynamicznej kwasów: 4-/4'-hydroksyfenyloazo/-1-naftalenosulfonowego /I/ i 4-/4'-metoksyfenyloazo/-1-naftalenosulfonowego /II/ wykazują, że ich wodne roztwory o małym stężeniu zawierają praktycznie tylko formę azową. Stałe równowagi wynoszą odpowiednio 205 i 339,6 /w temperaturze 20°C/. W przypadku roztworów w kwasie siarkowym o różnym stężeniu zawartość formy azowej barwnika /I/ maleje od $c_A = 0,89$ ułamka molowego dla H_2SO_4 34% do $c_A = 0,49$ ułamka molowego dla H_2SO_4 96%. W zakresie stężeń H_2SO_4 55-96% zawartości obydwu form są prawie równe sobie, a stała $K \approx 1$. Barwnik metylowany /II/ zachowuje się odmiennie. Zawartości formy azowej i wartości stałej K w roztworze są zawsze wyższe w stosunku do barwnika niemetylowanego /I/ dla poszczególnych stężeń H_2SO_4 . W przypadku H_2SO_4 50% dla barwnika /I/ $c_A = 0,5625$, $K = 1,355$, a dla barwnika /II/ $c_A = 0,8276$ i $K = 3,846$. Te wyższe wartości wynikają prawdopodobnie ze stabilizacji kationu /VIII/ tworzącej się soli formy chinonohydrazonowej.

Z powodu nierozpuszczalności soli formy chinonohydrazonowej i niemożliwości wykonania pomiarów spektrofotometrycznych w H_2SO_4 o stężeniach $0\% < c_{H_2SO_4} < 34\%$ dla barwnika /I/ i $0 < c_{H_2SO_4} < 50\%$ dla barwnika /II/ w zakresie 4-tym tautomerii nie badano.

Forma chinonohydrazonowa ze stabilizowanym anionem /V/ występująca w obecności alkaliów tworzy się znacznie łatwiej niż forma chinonohydrazonowa ze stabilizowanym kationem /VIII/. Już przy $pH = 6,15$ zawartość formy azowej wynosi $c_A = 0,906$ ułamka molowego, a $K = 10,103$. Ze wzrostem stężenia NaOH w roztworze wodnym zawartość tej formy maleje i przy $pH = 11,54$ osiąga wartość $c_A = 0,4583$ ułamka molowego, a $K = 0,974$, czyli przeważa zawartość formy chinonohydrazonowej. Ponieważ fenole mają charakter kwasowy, zwiększony jeszcze przez oddziaływanie grupy azowej, barwnik niemetylowany /I/ znacznie łatwiej tworzy mezomeryczne aniony niż kationy, już nawet w środowisku słabo kwasnym /schemat E/

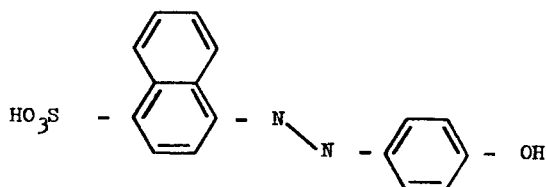


Schemat E

Tłumaczy to mniejszą odporność barwnika /I/ na alkalia /K = 10/ niż na kwasy /K = 205/. Z powodu braku wodoru przy tlenie w barwniku metylowanym /II/ nie ulega w środowisku alkalicznym tautomerii, a jego barwa nie zmienia się. W środowisku kwaśnym /H₂SO₄/ stała K, a również zawartość formy azowej c_A jest wyższa niż barwnika /I/, co świadczy o większej odporności barwnika /II/ na kwasy.

Powyższe rozważania oraz uzyskane wyniki badań pozwalają na próbę przypisania poszczególnych pasm absorpcji w świetle widzialnym odpowiednim strukturom barwników /I/ i /II/

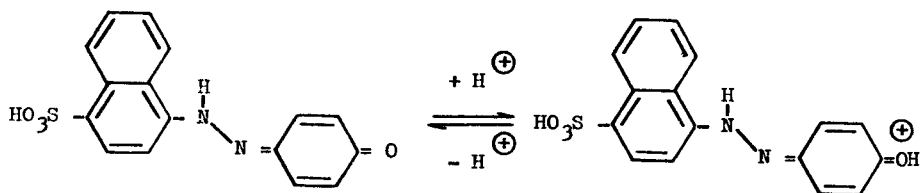
Barwnik /I/



/I/

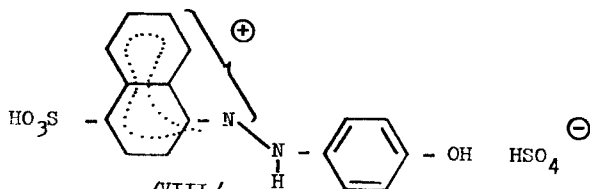
$$\text{H}_2\text{O} : \lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \lambda_{\text{max}} = 389,5 \text{ nm}$$

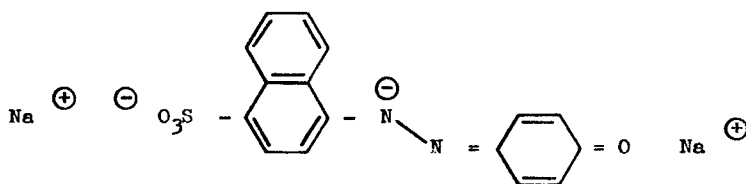


/III/

$$\text{H}_2\text{SO}_4 : \lambda_{\text{max}} = 407 \text{ nm}$$

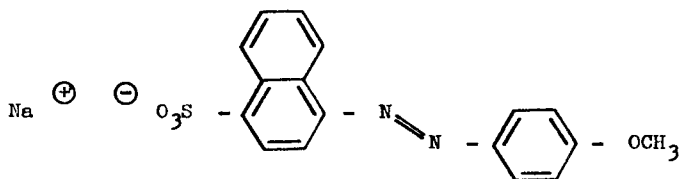


$$\text{H}_2\text{SO}_4 : \lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$$



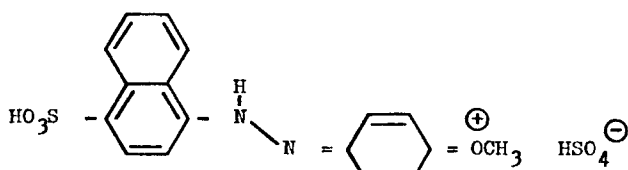
NaOH : $\lambda_{\text{max}} = 453 \text{ nm}$

Barwnik /II/



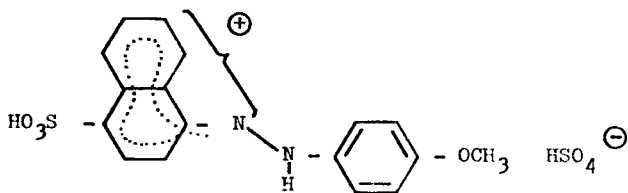
/II/

$\text{H}_2\text{O}, \text{wodny NaOH} : \lambda_{\text{max}} = 374 \text{ nm}$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \lambda_{\text{max}} = 389,5 \text{ nm}$



/VII c/

$\text{H}_2\text{SO}_4 : \lambda_{\text{max}} = 417 \text{ nm}$



/VIII a/

$\text{H}_2\text{SO}_4 : \lambda_{\text{max}} = 541 \text{ nm}$

LITERATURA

- [1] Bekarek V., Rothschein K., Vetesnik P., Vecera M.: *Tetrahedron Letters* 3711 /1968/
- [2] Bersztejn I.J.: *Dissert. Leningr. Politech. Inst.* /1968/; cyt. Bersztejn I.J., Kamiński J.L.: *Spektrofotometriczeskij analiz w organiczeskoj chemii*, wyd. Chimija, Leningrad, 1975 s, 187
- [3] Borchardt A., Kartawik M.: *Zeszyty Naukowe MTN, Seria A, Nr 15*, 37 /1985/
- [4] Burawoy A., Salem A., Thompsom A.: *J. Chem. Soc.*, 17, 4793 /1959/
- [5] Campiglio A.: *Farmaco ed. Sci.*, 24, 748 /1969/; cyt. B. Bobrański : *Analiza ilościowa związków organicznych*, wyd. 2, PWN,Warszawa 1979 , s. 173
- [6] Kamiński J.L., Bersztejn I.J.: *Trudy konferencji po problemam pri-nienienija korrelacionnych urawnienij w organiczeskoj chemii*, t. 1, Tartu, 1962, s. 333-337
- [7] Kamiński J.L., Bersztejn I.J., Ginzburg O.F.: *Dokł. Akad. Nauk ZSRR*, 145, Nr 2, 330-331 /1962/
- [8] Kitajew J.P., Buzykin B.J.: *Gidrazony*, wyd. Nauka, Moskwa, 1970,s.77-79
- [9] Sawicki E.: *J. Chem. Soc.*, 22, 743 /1957/
- [10] Schreiber J., Socha P., Rothschein K.: *Czech. Chem. Comm.*, 35, 857 /1970/

A STUDY OF PROTOTROPIC TAUTOMERISM FOR SOME MONOAZODYES DERIVATIVES
OF NAPHTHIONIC ACID

Summary

Equilibria of prototropic tautomerism of the two monoazodyes: 4-/4'-hydroxyphenylazo/-1-naphthalenesulfonic acid /I/ and 4-/4'-methoxyphenylazo /-1-naphthalenesulfonic acid /II/ by the spectrophotometric method were studied. Mole fractions for particular tautomeres and values of equilibrium constants in water as well as in aqueous NaOH and H₂SO₄ were determined. The substituent effect on the equilibrium of prototropic tautomerism was established. The interaction of the -CH₃ group in dye II increases its stability both in acids and bases as compared with dye I.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОТРОПНОЙ ТАУТОМЕРИИ НЕКОТОРЫХ МОНОАЗОКРАСИТЕЛЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Резюме

Спектрофотометрическим методом исследовано влияние равновесия прототропной таутомерии моноазокрасителей: 4-/4'- гидроксифенилазо/- I нафталинесульфокислоты /I/ и 4-/4'- метоксифенилазо/ - I - нафталинесульфокислоты /II/. Определено содержание отдельных таутомеров и значения их постоянного равновесия для их растворов в H₂O и в водных растворах NaOH и H₂SO₄. Установлено влияние структуры красителя на состояние равновесия прототропной таутомерии. Доказано воздействие CH₃-группы в красителе /II/ на повышение стойкости к действию кислот и щелочей по сравнению с красителем /I/.

Alfons Borchardt
Henryk Janota
Andrzej Zakrzewski

OTRZYMYWANIE I BADANIE WŁAŚCIWOŚCI ESTRÓW I AMIDÓW P-PODSTAWIONYCH
POCHODNYCH KWASU FENYLOSULFONYLOOCTOWEGO*

Otrzymano i ustalono budowę 10 estrów i 10 amidów kwasów arylosulfonylooctowych. Znalaziono korelację między wielkością przesunięć chemicznych protonów grupy metylenowej a stałymi Hammetta.

1. WSTĘP

Kwasy arylosulfonylooctowe, ich estry i amidy stosowane są jako półprodukty do otrzymywania różnych środków farmaceutycznych, środków ochrony roślin itp. związków.

Dotychczas otrzymywano je wykorzystując trzy zasadnicze metody:

- kondensacje arylosulfonianów sodowych z odpowiednimi pochodnymi kwasu chlorooctowego [1],
- utlenianie kwasów aryliooctowych i ich pochodnych [6],
- alkoholizę arylo- β , β' -dichlorowinylosulfonów [5].

Biorąc pod uwagę preparatykę związku najciekawszą metodą otrzymywania kwasów arylosulfonylooctowych i ich pochodnych jest reakcja kondensacji arylosulfonianów metali alkalicznych z kwasem chlorooctowym, chloroocetanem alkilowym oraz chloroacetamidem.

Kondensację arylosulfonianów z kwasem chlorooctowym najkorzystniej jest prowadzić w roztworze wodnym [7]. Wydajność tej reakcji w znacznym stopniu zależy od rodzaju podstawnika w pierścieniu fenylowym, charakteru rozpuszczalnika, pH środowiska, czasu i temperatury reakcji. Badania nad optymalizacją syntezy wykazały, że najlepszą wydajność kwasu p-chlorofenylosulfonylooctowego uzyskuje się przy pH środowiska reakcji 10, czasie reakcji - 1 godzina i temperaturze 100°C. Zmiana parametrów procesu powoduje wystąpienie szeregu reakcji ubocznych i następczych w wyniku których

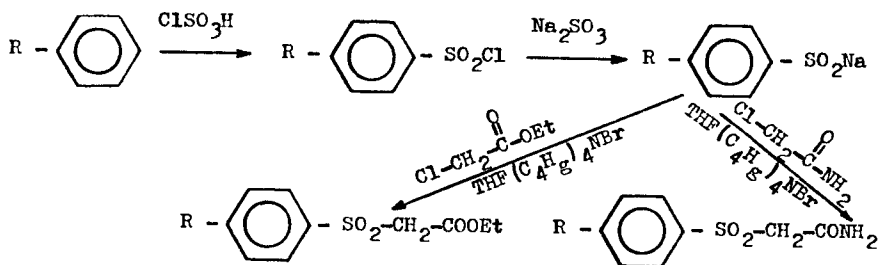
* Badania te były finansowane przez Program PR II. 10 Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

uzyskuje się mieszaninę: kwasów sulfonylooctowych, sulfonowych, sulfonowych, tiosulfonianów i arylo-metylosulfonów. Utlenianie kwasów fenylotiooctowych przy pomocy 30% nadtlenu wodoru w środowisku kwasu octowego w temperaturze pokojowej w ciągu 23-48 godzin prowadzi także do otrzymania kwasów fenylsulfonylooctowych. Kwasy te charakteryzują się wysokim stopniem czystości. Wydajność reakcji utleniania w dużym stopniu zależy od sposobu prowadzenia procesu, tj. kolejności dodawania substratów, szybkości ogrzewania, czasu reakcji [6].

Fenilo- β , β' -dichlorowinylosulfony w reakcjach z alkoholami łatwo tworzą estry kwasów alkilo- i arylosulfonylooctowych, z których w wyniku hydrolizy zasadowej otrzymywano sole, a następnie po zakwaszeniu kwasem solnym - wolne kwasy. Metoda ta pozwala zsyntezować kwasy sulfonylooctowe nie zawierające domieszek tiosulfonianów [4]. Reakcje kondensacji chlorooctanu etylu i chloroacetamidu z sulfonianami metali alkalicznych prowadzono w roztworze alkoholowym, zaś kondensację niektórych sulfonianów z chlorooctanem metylu w roztworze DMF i dimetoksyetanie [9], [10].

2. METODYKA BADAŃ

W prezentowanej pracy do otrzymywania wszystkich estrów i amidów kwasów sulfonylooctowych wykorzystano metodę opracowaną przez van Leusena [7].



R = H, Cl, Br, J, CH₃, CH₃O, C₆H₅, C₆H₅O, NO₂, CH₃CONH.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. Otrzymywanie fenylsulfonylooctanów etylu

Do 100 cm³ tetrahydrofuranu dodano 0,0335 mola chlorooctanu etylu, 0,024 mola odpowiedniego sulfonianu sodowego oraz 0,41 g katalizatora /bromku tetrabutylamoniowego/. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze wrzenia przez 3-4 godziny. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną wylano do 250 cm³ zmniejsz wody. Otrzymane estry krystalizowano z alkoholu etylowego lub destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

3.2. Otrzymywanie fenylsulfonyloacetamidów

Do 100,0 cm³ tetrahydrofuranu dodano 0,033 mola chloroacetamidu, 0,024 mola odpowiedniego sulfonianu sodowego oraz 0,4 g katalizatora /bromku tetrabutylamonowego/. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze wrzenia przez 3-4 godziny. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną wylano do 250 cm³ zmiejnej wody. Otrzymane fenylsulfonyloacetamidy krystalizowano z alkoholu etylowego.

4. OMÓWIENIE WARUNKÓW SYNTEZY I WŁAŚCIWOŚCI OTRZYMANYCH ZWIĄZKÓW

Reakcje syntezy fenylsulfonylooctanów etylu i fenylsulfonyloacetamidów prowadzono w roztworze tetrahydrofuranu stosując niewielki nadmiar chloroocetanu etylu lub chloroacetamidu. Jako katalizator stosowano bromek tetrabutylamonowy, który w reakcji z sulfonianami sodowymi tworzył sulfiny tetrabutylamonowe. Związki te są lepiej rozpuszczalne w THF niż sulfiny sodowe.

Właściwości fizykochemiczne zsyntezowanych związków przedstawiono w tablicach 1 i 2. Wszystkie badane związki posiadają maksimum absorpcji w zakresach: 1170 - 1130 cm⁻¹ /SO_{sym.}/, 1300 - 1335 cm⁻¹ /SO_{asym.}/, 1750 - 1650 cm⁻¹ /CO/. Dokładne położenia tych pasm przedstawiono w tablicach 1 i 2. W zależności od rodzaju podstawnika w widmach IR występują także inne charakterystyczne pasma, np.: w widmach związków VIII i XVIII występują pasma przy 1250 - 1260 cm⁻¹ i 1000 - 1020 cm⁻¹ odpowiadające drganiom grupy C-O-C, widmach związków X i XX pasma przy 1525 - 1545 cm⁻¹ związane z obecnością grupy nitrowej.

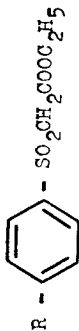
W widmach ¹H-NMR zsyntezowanych fenylsulfonylooctanów etylu można wyróżnić 4 zasadnicze rodzaje pasm: multiplet protonów aromatycznych przy 7,5 - 9,17 ppm, singlet w zakresie 4,61 - 5,1 ppm, pasma przy 4,23 - 4,16 ppm związane z obecnością protonów metylenowych grupy etylowej oraz pasma przy 1,31 - 1,23 ppm protonów grupy CH₃. W zależności od charakteru podstawnika R w widmach ¹H-NMR pojawiają się również dodatkowe charakterystyczne pasma, np.: 4,08 - 4,13 ppm OCH₃ /związek VI, XVI/; 2,6 - 2,66 ppm CH₃ /związek V, XV/; 2,3 - 2,35 ppm i 10,66 ppm CH₃CONH /związek IX, XIX/.

W widmach ¹H-NMR zsyntezowanych amidów oprócz omówionych pasm protonów pierścienia fenylowego i grupy metylenowej występują także pasma przy 2,73 - 2,83 ppm związane z obecnością protonów grupy -CONH₂. Dokładne położenia pasm protonów metylenowych przedstawiono w tablicach 1, 2. Wartość przesunięć chemicznych protonów metylenowych może wskazywać na możliwości przewodzenia wpływów elektronowych poprzez grupę sulfonylową. Badania Konołowa [3] wykazały możliwość istnienia przewodzenia przez grupę sulfonylową, natomiast Biscarini [2] twierdzi, że grupa sulfonylowa jest przeszkodą dla przekazywania wpływów elektronowych.

W niniejszej pracy postanowiono sprawdzić korelację między przesunięciem chemicznym protonów metylenowych estrów i amidów kwasów sulfonylooctowych a wartościami stałych Hammetta podstawników R. Wartości stałych Hammetta zaczerpnięto z pracy [8].

T a b l i c a 1

Wydajność reakcji i właściwości fizykochemiczne estrów o wzorze ogólnym:



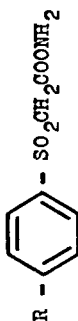
Numer związku	R	Wydajność %	Temp. topn. lit. [1]	Temp. topn. ozn.	Temp. wrzenia ozn.	Zawartość S %	Pasma absorpcji ^x IR		Przesunięcie chemiczne protonów metylenowych ppm, roztwór DMSO-d ₆ xx
							obl.	ozn.	
I	H	50,5	41-42	40-41	-	12,3	1725	1150	4,76
II	Cl	51,2	-	-	161-4 ^{xxx} /40Pa/	12,21	1750	1160	4,8
III	Br	49,8	52	39-40	-	10,44	1745	1165	4,93
IV	J	50,9	-	65-66	-	9,053	1735	1170	4,9
V	CH ₃	45,2	94	95-98	193-6 /48-50Pa/	13,23	1725	1160	4,63
VI	CH ₃ O	47,0	-	94-96	229-232 /180Pa/	12,4	1710	1145	4,61
VII	C ₆ H ₅	48,6	124-6	113-114,5	-	10,64	1735	1155	4,86
VIII	C ₆ H ₅ O	50,2	-	53-54	-	10,10	1680	1130	4,75
IX	CH ₃ CONH	49,2	98-99	124-5	-	11,24	1680	1140	4,72
X	NO ₂	52,2	-	69-70	-	11,74	1750	1140	5,1

x - Spektrod 71-IR /KBr/

xx - Spektrometr BS 467 13

xxx - n_D²⁰ = 1,5410

Wydażności reakcji i właściwości fizykochemiczne amidów o wzorze ogólnym:



Numer związku	R	Wydażność [%]	Temperatura topnienia [°C]		Zawartość S [%]		Pasma absorpcji IR			Przesunięcie chemiczne protonów metylenowych [ppm] roztwór DMSO
			lit. [1]	ozn.	oblicz.	ozn.	CO	SO ₂ I	SO ₂ II	
XI	H	52,0	153	153-4	16,09	16,00	1690	1170	1305	4,46
XII	Cl	49,5	169	166-7	13,72	13,93	1695	1155	1305	4,56
XIII	Br	51,6	166	161-2	11,53	11,4	1695	1155	1300	4,6
XIV	J	50,4	189	188-190	9,86	10,26	1670	1135	1320	4,53
XV	CH ₃	45,4	166	165-6,5	15,25	14,93	1670	1150	1315	4,56
XVI	CH ₃ O	47,2	-	171-2	14,17	13,77	1660	1135	1300	4,43
XVII	C ₂ H ₅	48,3	203-4	200-1	11,65	12,27	1670	1135	1315	4,53
XVIII	C ₆ H ₅ O	51,8	-	163-5	11,01	11,19	1650	1150	1320	4,56
XIX	CH ₃ CONH	49,2	-	190-1	12,66	12,44	1680	1140	1325	4,42
XX	NO ₂	50,9	-	239-240	13,13	12,97	1685	1165	1300	4,66

Dla obu serii związków równanie Hammetta opisujące zależność przesunięcia chemicznego protonów metylenowych od rodzaju podstawnika ma postać:

$$\delta_m = a \sigma_p + \delta_o$$

gdzie:

- δ_m - przesunięcie chemiczne protonów metylenowych,
 σ_p - stała Hammetta podstawnika R,
 δ_o - stała dla danej serii związków,
 a - współczynnik nachylenia.

Wielkości a i δ_o wyznaczono metodami statystyki matematycznej na podstawie własnych danych doświadczalnych. Obliczone wyniki zestawiono w tabeli 3.

T a b l i c a 3

Obliczone parametry równania Hammetta

Związek	a	δ_o	r	α	P %	Równanie Hammetta
I-X	0,407	4,77	0,8928	0,01	99	$\delta_m = 0,407 \sigma_p + 4,77$
XI-XX	0,324	4,52	0,6177	0,01	99	$\delta_m = 0,324 \sigma_p + 4,52$

α - poziom istotności,

P - 100/1- α / prawdopodobieństwo w %.

5. WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano 20 związków z których 9 nie zostało dotychczas opisanych w literaturze. Analiza elementarna oraz spektroskopowa w zakresie IR i $^1\text{H-NMR}$ potwierdzają budowę otrzymanych związków.

Analiza korelacyjna wykazała, że istnieje liniowa zależność przesunięcia chemicznego protonów metylenowych od stałej Hammetta podstawnika w pierścieniu fenylowym. Zależność ta wskazuje na istnienie w badanych estrach i amidach kwasu fenylsulfonooctowego przewodzenia efektów elektronowych poprzez grupę sulfonową.

LITERATURA

- [1] Beil. 6, 315-360
- [2] Biscarini P., Faddei F., Lauli C.: Bol. Scient. Fac. Chim. Industr. Polona 21, 169 /1963/
- [3] Konowalov E.W., Dubienko P.G., Lawreniuk T.I., - Nieplujew W.M., Pelkis; Z. Org. Chim. X, 3, 427 /1974/

- [4] Mirskowa A.N., Kriukowa J.I., Lewkowskaja G.G., Gusiewa S.A., Woronkow M.G.: *Ż. Org. Chim.* 20, 3, 602 /1984/
- [5] Mirskowa A.N., Martynow A.W., Woronkow M.G.: *Ż. Org. Chim.* 16, 10, 2076 /1980/
- [6] Parto D.L., Mc Millon D.: *J. Org. Chem.* 30, 8, 2688 /1965/
- [7] Reddy D.B., Mupthy P.K., Reddy N.S.: *Proc. Indian Acad. Sci.* 89, 4, 397 /1980/
- [8] Shorter J.: *Analiza korelacyjna w chemii organicznej* PWN W-wa 1980
- [9] Wagner A.W.: *Chem. Ber.* 99, 1, 375 /1966/
- [10] Wildeman J., Van Lensen.: *Synthesis* 733 /1979/

A STUDY OF SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ESTERS AND AMIDES OF
p-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF PHENYLSULFONYLACETIC
ACID
Summary

The paper describes a synthesis and structures of ten esters and amides of arylsulfonylacetic acids. The correlation between chemical shifts of the protons of the methylene group and Hammett constants was established.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭФИРОВ И АМИДОВ P - ПОДСТАВЛЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРИЛСУЛЬФОНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Резюме

Получена и определена структура 10 эфиров и 10 амидов производных арилсульфонилюксусной кислоты. Найдена корреляция между величиной перемещений химических протонов метиленовой группы, а константами Hammetta.

Jerzy Gaca
Kazimierz Kozłowski
Marek Machnikowski

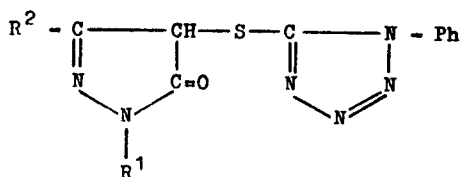
BADANIA NAD SYNTEZĄ I WŁAŚCIWOŚCIAMI POCHODNYCH 1-ARYLO-3-ALKILO-
-4/1-FENYLOTETRAZOLOTIO-5/2-PIRAZOLIN-5-ONU

W pracy przedstawiono wyniki badań nad syntezą i właściwościami 1-arylo-3-alkilo-2-pirazolin-5-onu i ich tiotetrazolowymi pochodnymi. Przy pomocy widm $^1\text{H-NMR}$ i $^{13}\text{C-NMR}$ ustalono struktury otrzymanych pochodnych. Przebadano również wpływ podstawników na jakość azometrycznych barwników otrzymanych z tych pochodnych.

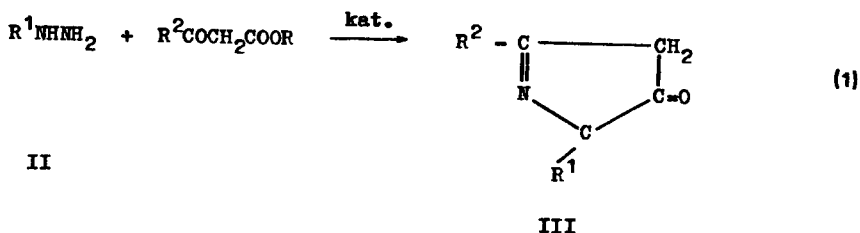
1. WSTĘP

Pochodne 2-pirazolin-5-onu podstawione w położeniu 4 są stosowane w fotograficznych materiałach barwnych negatywowych [4] i pozytywowych [8]. Noszą one nazwę komponentów DIR /Development Inhibitor Releasing [2]/. Ich pozytywne działanie polega na tym, że podczas wywoływania równocześnie z tworzeniem się barwnego obrazu wydziela się inhibitor wywoływania. Wyzwolenie inhibitora w trakcie procesu wywoływania daje pozytywniejsze efekty niż wprowadzenie tego samego związku oddzielnie z wywoływaczem [2]. Uwolnienie inhibitora z komponentu DIR w procesie wywoływania obniża współczynnik kontrastowości, rozszerza użyteczną skalę naświetlań. Powoduje także podwyższenie światłoczułości, zmniejszenia ziarnistości obrazu, polepszenie ostrości, czystości barw itp. [7]. Najczęstszymi inhibitorami uwalnianymi w procesie wywoływania są pochodne triazoli i tetrazoli [1], wprowadzane dotychczas do emulsji oddzielnie jako jej stabilizatory.

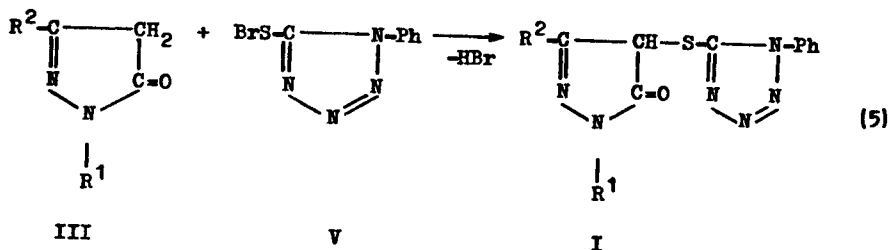
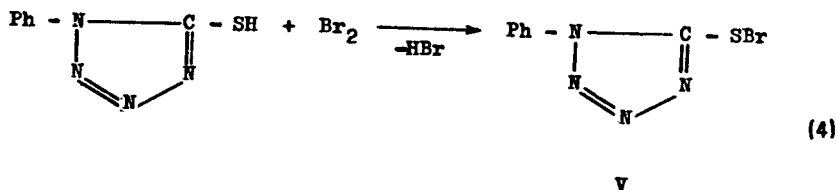
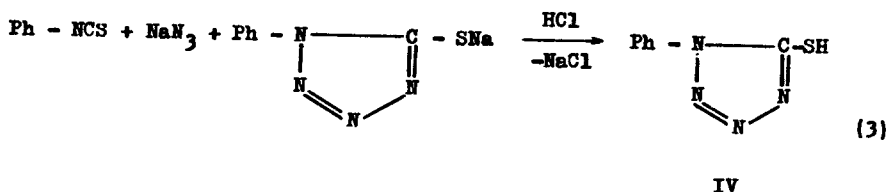
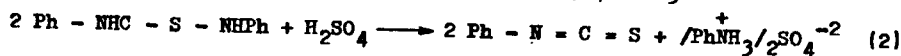
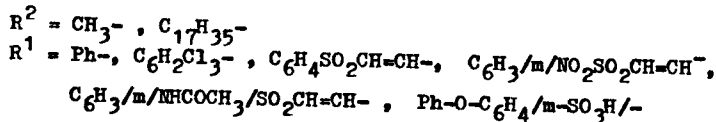
Celem badań było otrzymanie pochodnych pirazolin-5-onu o ogólnym wzorze I podstawionych w położeniu 4 grupą tiotetrazolową oraz zbadanie ich właściwości.



Syntezę prowadzono według następującego schematu:



gdzie:



2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Widma ^{13}C -NMR zarejestrowano spektrofotometrem Tesla BS-567A. Widma ^1H -NMR zarejestrowano spektrofotometrem Tesla BS-487C. Przesunięcia chemiczne /ppm/ wyznaczono względem TMS jako wzorca wewnętrznego. Widma IR 1


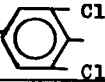

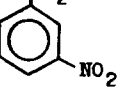
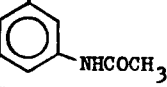
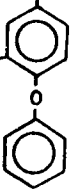
UV-Vis rejestrowano na spektrofotometrze VEB Zeiss Jena odpowiednio M-80 i M-40. Widma masowe wykonano spektrofotometrem Varian MAT 711.

O t r z y m y w a n i e p o c h o d n y c h 1 - a r y l o - 3 - a l - k i l o p i r a z o l i n - 5 - o n ó w /III a - f/

W kolbie rozpuszczono 0,01 m pochodnej hydrazyny /II/ w 20 cm³ rozpuszczalnika i wkropiono 0,011 m alkilooctanu etylu i katalizatora. Mieszanie reakcyjną ogrzano do temperatury wrzenia i w tej temperaturze reakcję kontynuowano przez 1 godzinę. Wydzielony osad 1-arylo-3-alkilopirazolin-5-onu krystalizowano z metanolu. Właściwości otrzymanych pochodnych zebrano w tablicy 1.

T a b l i c a 1

Parametry otrzymanych pochodnych 2-pirazolin-5-onu III a-e R² = CH₃;
III f R² = C₁₇H₃₅

Nr zw. III	Nazwa związku	R ¹	Wzór sumaryczny	Masa molowa	t.t °C
a	1-fenyl-3-metylopirazolin-5-onu		C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O	174,2	127
b	1-/2,4,6-trichlorofenyl-/-3-metylopirazolin-5-on	Cl  Cl	C ₁₀ H ₇ N ₂ OCl ₃	277,5	173-174
c	1-/fenylosulfonylowinylo/-3-metylopirazolin-5-on	SO ₂ -CH=CH- 	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ SO ₃	264,3	160-162
d	1-/3-nitrofenylosulfonylowinylo/-3-metylopirazolin-5-on	SO ₂ -CH=CH-  NO ₂	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ SO ₅	309,3	167-169
e	1-/3-/N-acyloamino/-fenylosulfonylowinylo/-3-metylopirazolin-5-on	SO ₂ -CH=CH-  NHCOCH ₃	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ SO ₄	321,3	236-237
f	1-/3-sulfo-4-fenoksyfenyl-/-3-heptadecylopirazolin-5-on	SO ₃ H 	C ₃₂ H ₄₆ N ₂ SO ₅	570,8	289-291

O t r z y m y w a n i e i z o t i o c y j a n i a n u f e n y l u

Do 10 cm³ wody dodano 5,5 cm³ kwasu siarkowego. Następnie wdosowano 11 g difenyliotiomocznika i ogrzewano do wrzenia. Mieszanina reakcyjna rozdzieliła się na dwie warstwy. Warstwa górna zawierała izotiocyanian fenylu. Oddzielony izotiocyanian fenylu suszono nad bezwodnym siarczanem sodowym i poddano destylacji próżniowej. Otrzymano 4 g produktu, wydajność 61,4%, $n_D^{23} = 1,644$.

O t r z y m y w a n i e 1 - f e n y l o - 5 - t i o t e t r a z o l u

Do 67 cm³ wody dodano 43 g węgla sodowego i 50 g azydku sodowego i ogrzano do temperatury 60°C. Następnie wkroplono roztwór 102 g izotiocyanianu fenylu w 190 cm³ etanolu. Mieszanież reakcyjną utrzymywani w temperaturze wrzenia przez 3 godziny. Następnie dodano węgla aktywnego. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej odsączono całość i do przesączu wkroplono 85 cm³ kwasu solnego w 85 cm³ wody. Wydzielony bezbarwny osad odsączono i przemyto wodą. Surowy tiotetrazol krystalizowano z etanolu. Otrzymano 95,0 g, wydajność 70,6%, t.t. 144-146°C.

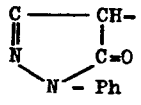
O t r z y m y w a n i e p o c h o d n y c h 1 - a r y l o - 3 - a l - k i l o - 4 - / 1 - f e n y l o t e t r a z o l i o - 5 - / - p i r a z o l i n - 5 - o n u / I a - f /

Do zawiesiny 0,035 m 1-fenyl-5-tetrazolu w 50 cm³ chloroformu wkroplono 0,035 m bromu w 25 cm³ chloroformu. Do tak przygotowanego bromotiotetrazolu wprowadzono zawiesinę 0,035 m 1-R₁-3-R₂-2-pirazolin-5-onu w 100 cm³ chloroformu. Mieszanież reakcyjną ogrzano do temperatury wrzenia i utrzymywano w tej temperaturze przez 2 godziny. Następnie ochłodzono do temperatury pokojowej i jeśli wydzielił się osad, odsączono go, a przesącz odparowano na wyparce próżniowej do całkowitego odparowania rozpuszczalnika. Wydzielony olej lub kryształy przekrystalizowano z metanolu. Właściwości otrzymanych pochodnych zebrano w tabelicy 2.

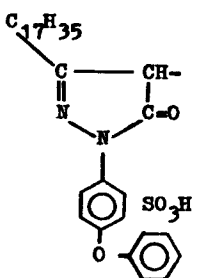
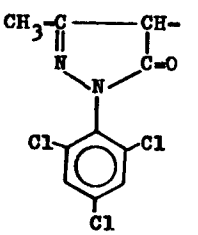
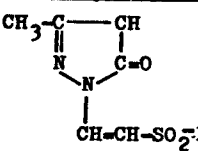
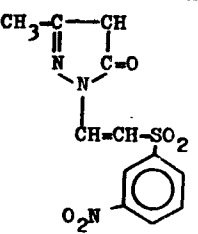
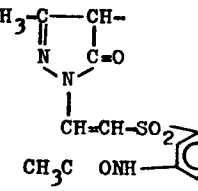
T a b l i c a 2

Parametry otrzymanych pochodnych 1-arylo-3-alkilo-4/1-fenylotetrazolotio-5/pirazolin-5-onów R¹ - S - C - N - Ph



Nr zw.	Nazwa związku	R ₁	Wzór sumaryczny	Masa molowa	t.t °C
1	2	3	4	5	6
Ia	1-fenyl-3-metylo-4/1-fenylotetrazolotio-5/-pirazolin-5-on	CH ₃ - 	C ₁₇ H ₁₄ N ₆ SO	350,4	184-184,5

o.d. t a b l i c y 2

1	2	3	4	5	6
Ib	1-/3-sulfo-4-fenoksyfenilo/-3-heptadecylo-4-/1-fenylotetrazolotio-5-pirazolin-5-on	 <p>Chemical structure showing a pyrazolin-5-one ring system with a heptadecyl group (C₁₇H₃₅) attached to the 4-position and a 4-phenylphenoxy group attached to the 1-position.</p>	C ₃₉ H ₅₀ N ₆ S ₂ O ₅	747,0	174-175
Ic	1-/2,4,6-trichlorofenilo/-3-metylo-4-/1-fenylotetrazolotio-5-pirazolin-5-on	 <p>Chemical structure showing a pyrazolin-5-one ring system with a methyl group (CH₃) attached to the 3-position and a 2,4,6-trichlorophenyl group attached to the 1-position.</p>	C ₁₇ H ₁₁ N ₆ SOCl ₃	453,7	186-186,5
Id	1-/fenylosulfonylowinylo/-3-metylo-4-/1-fenylotetrazolotio-5-pirazolin-5-on	 <p>Chemical structure showing a pyrazolin-5-one ring system with a methyl group (CH₃) attached to the 3-position and a phenylsulfonylethynyl group (CH=CH-SO₂-Ph) attached to the 1-position.</p>	C ₁₉ H ₁₆ N ₆ S ₂ O ₃	440,5	79-82
Ie	1-/3-nitrofenylosulfonylowinylo/-3-metylo-4-/1-fenylotetrazolotio-5-pirazolin-5-on	 <p>Chemical structure showing a pyrazolin-5-one ring system with a methyl group (CH₃) attached to the 3-position and a 3-nitrophenylsulfonylethynyl group (CH=CH-SO₂-C₆H₄-NO₂) attached to the 1-position.</p>	C ₁₉ H ₁₅ N ₇ S ₂ O ₅	485,5	87-91
If	1-/3-N-acyloamino/fenylosulfonylowinylo/-3-metylo-4-/1-fenylotetrazolotio-5-pirazolin-5-on	 <p>Chemical structure showing a pyrazolin-5-one ring system with a methyl group (CH₃) attached to the 3-position and an N-acylphenylsulfonylethynyl group (CH=CH-SO₂-C₆H₄-NH-CO-CH₃) attached to the 1-position.</p>	C ₂₁ H ₁₉ N ₇ S ₂ O ₄	497,5	82-85
Ih	p-fenylotiotetrazol	H	C ₇ H ₆ N ₄ S	178,2	144-146

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

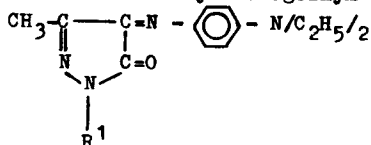
Badane pirazolony /III a-f, tab. 1/ otrzymano w reakcji hydrazyny z alkilooctanem etylu /reakcja 1/. Jako katalizatory stosowano HCl, CH₃COONa lub CH₃ONa. Pirazolonotiotetrazole /I a-f/ otrzymano w reakcji pirazolonu z 1-fenilo-5-bromotiotetrazolem, który otrzymano zgodnie z przedstawionym schematem reakcji [2], [3], [4]. Otrzymane związki zidentyfikowano przy pomocy UV, IR, NMR oraz widma masowego.

Pochodne pirazolonu /III a-f/ i pirazolonotiotetrazolu /I a-f/ zgodnie z metodą opisaną przez J. Gacę i wsp. [6] przeprowadzono w odpowiednie barwniki azometinowe /tab. 3/. Stwierdzono identyczność barwników otrzymywanych z pirazolonu i pirazolonotetrazolu, w którym był ten sam pirazolon, co potwierdza budowę otrzymanych pirazolonotetrazoli.

Widma UV i Vis w metanolu pirazolonów /tab. 4/ i otrzymanych barwników azometinowych /tab. 3/ wykazują, że wprowadzenie układu sulfowinyloвого powoduje przesunięcie λ_{\max} w kierunku fal dłuższych, co świadczy o dodatkowym sprzężeniu grupy sulfowinylowej z pierścieniem pirazolonowym. Jednocześnie wraz ze zwiększeniem sprzężenia obserwuje się zmniejszenie niekorzystnej absorpcji ubocznej w stosunku do absorpcji zasadniczej /małe $\frac{A_1}{A_2}$ /, bez zasadniczej zmiany molowego współczynnika absorpcji.

T a b l i c a 3

Widma barwników azometinowych o ogólnym wzorze



R ¹	λ_1	A ₁	λ_2	A ₂	tgE	A ₁ /A ₂	λ_3
Ph	440,0	0,322	528,0	0,9220	4,59	0,3492	248,0
Cl ₃ C ₆ H ₂	433,7	0,1377	543,0	0,5193	4,62	0,1651	-
Ph SO ₂ CH=CH	436,8	0,1104	547,8	0,5496	4,61	0,2008	273,4
mNO ₂ PhSO ₂ CH=CH	438,3	0,1259	553,0	0,7627	4,63	0,1650	278,0

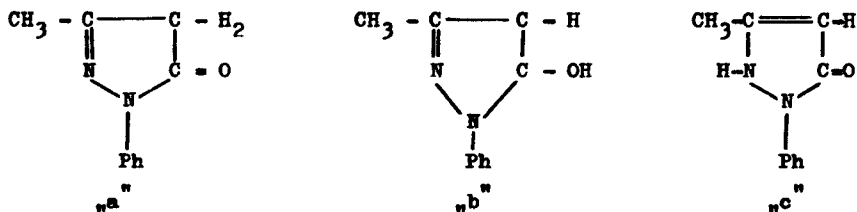
T a b l i c a 4

Widma UV pirazolin-5-onów /III/ pirazolonotiotetrazoli /Ia-f/ w metanolu

$\lambda_{\max}/\text{nm}/$		$\lambda_{\max}/\text{nm}/$	
III a	243,9	I a	228,0 245
b	-	b	254,9
c	285,1	c	-
d	287,4	d	-
e	287,4	e	244,9
f	255,1	f	297,3

Podobny wpływ układu sulfowinylowego obserwuje się w przypadku pochodnych pirazolonotietrazoli /I a-f, tab. 4/. Szczególnie dalekie przesunięcie λ_{\max} w I f wskazuje na możliwość dodatkowego sprzężenia nie rejestrowanego w innych pochodnych.

Widma ^{13}C -NMR w DMSO /tab. 5/ wykazują, że z badanych pochodnych pirazolonu jedynie w 1-fenyl-3-metylo-2-pirazolin-5-onie /III a/ stwierdza się istnienie trzech tautomerycznych form pirazolonu a, b, c, którymi zgodnie z badaniami Zeigana i wsp. [10] są:



Zdaniem w/w autorów istnienia tych form dowodzi między innymi przesunięcie chemiczne C-4, które w tautomerach „a”, „b”, „c” wynosi odpowiednio 43,0 ; 89,0 ; 92,3 ppm. W przypadku widm ^{13}C -NMR pozostałych pirazolonów w DMSO nie obserwowano przesunięć chemicznych C-4 wskazujących na obecność trzech tautomerów. Potwierdzeniem tego są również widma ^{13}C -NMR i ^1H -NMR w CDCl_3 . Badania Okafora [8] wykazały, że 1-Ph-3-Me-pirazolin-5-on w CDCl_3 występuje tylko w postaci jednego tautomeru „a”. Potwierdzeniem tego jest między innymi widmo ^{13}C -NMR w CDCl_3 i ^1H -NMR w CDCl_3 , w których obserwuje się tylko jedno przesunięcie dla C-4 oraz brak pasm -CH= w widmie ^1H -NMR.

Nasze badania /tab. 5/ wykazały, że pochodne nie zawierające grupy sulfowinylowej w CDCl_3 charakteryzują się przesunięciem chemicznym węgla C-4 w obszarze 43 do 40 ppm, podczas gdy widma ^{13}C -NMR pochodnych pirazolonu z grupą sulfowinylową takiego pasma nie zawierają. U tych ostatnich można zaobserwować nie zmieniające zasadniczo swego położenia w różnych rozpuszczalnikach, szerokie pasmo C-4, $\lambda = 55$ ppm w DMSO i $\lambda = 58$ ppm w CDCl_3 oraz pasmo C-5 = 24 ppm /H-C-O/, które wskazywałoby na wymianę protonu pomiędzy C-4 i C-5. Do podobnych wniosków dochodzi się analizując widma ^1H -NMR w DMSO, CDCl_3 i CD_3OD .

Badania ^{13}C -NMR i ^1H -NMR pirazolonotietrazoli /I/ wykazały, że występują one w postaci jednej formy tautomerycznej „b”, bez względu na to, czy znajdują się w CDCl_3 , czy w DMSO.

Widma masowe badanych pirazolonotietrazoli potwierdziły budowę otrzymanych związków i wykazały, iż charakteryzują się one tym, że głównym jonem fragmentacyjnym jest jon C_6H_5^+ [$e/m = 77$], co było zgodne z wynikami prac Wildego i wsp. [9].

Stwierdziliśmy, że wprowadzenie podstawnika R_1 / trójchlorofenyłowego lub sulfowinyłowego zwiększa jedynie natężenie jonu PhN_2 [$e/m = 105$] /nie powodując zasadniczych zmian w przebiegu fragmentacji/.

T a b l i c a 5

Widma NMR ^{13}C i ^1H badanych pirazolonów III i pirazolonotetrazoli I

Numer związku	R ¹	^{13}C /ppm/						^1H /ppm/					
		w DMSO			w CDCl ₃			w DMSO			w CDCl ₃		
		C - 4	CH ₃	C - 4	CH ₃	-CH	-CH ₂	-CH ₃	-CH	-CH ₂	-CH ₃		
III a	Ph.	41,9 89,1 88,1	16,5 13,8 10,7	43,0 -	16,9 -	3,35	3,34	2,18	-	-	2,71	1,67	
III b	-C ₆ H ₂ Cl ₃	86,6	14,0	40,8	17,2	-	3,43	2,18	-	-	2,73	1,72	
III c	-SO ₂ CH=CHPh	55 szer.	10,6 11,9	58,3 szer.	15,9 12,2	5,13 5,26	3,20 szer.	2,27	5,70 5,82	2,70	1,70		
III d	-SO ₂ CH=CHC ₆ H ₄ /mNO ₂ /	55,1 szer.	10,7 12,2	58,2 szer.	15,7 12,3	5,20 5,31	3,30 szer.	2,25	5,51 5,63	2,69	1,72		
III e	-C ₆ H ₄ /mSO ₃ H/-O-Ph	87,2	13,9	42,0	16,2	-	3,51	2,19	-	2,72	1,69		
I a	Ph-	80,5	12,5	81,2	14,2	-	-	2,31	-	-	1,75		
I c	-C ₆ H ₂ Cl ₃	82,1	10,5 12,2	82,7	15,1	-	-	2,33	-	-	1,70		

Badania pozaemulsyjnego otrzymywania barwników azometinowych z pirazolotetrazoli metodą opisaną przez K.Kozłowskiego i wsp. [5] wykazały, że we wszystkich przypadkach obok barwników azometinowych tworzy się 1-fenyl-5-tiotetrazol, związek stosowany do stabilizacji emulsji fotograficznej.

LITERATURA

- [1] Barr C.R., Thirtle J.R., Vittum P.W.: *Photographic Science and Engineering* 1969, 13, 214-218
- [2] Barr C.R., Thirtle J.R. and Vittum P.W.: *Photographic Science and Engineering* 1969, 13, 74-80
- [3] Gaca J., Kozłowski K., Trzcicka M.: *Journal f.Prakt.Chem.* 1981, 2, 188-198
- [4] Giebelhunsen J.: *Fernsuch und Kino-Technik* 1974, 28, 279
- [5] Kozłowski K., Gogolin R., Gaca J., Bojańczyk B.: *Prace Wydz. Nauk Techn. BTN* 1985, seria A, 15, 55-60
- [6] Okafor E.C.: *Spectrochimia Acta* 1984, 40 A, 5, 397-401
- [7] Patent USA 3 227 554, 1966
- [8] Thiel W.: *Fernsuch und Kino-Technik* 1974, 28, 273
- [9] Wilde H., Herzsuh R., Lepom P., Mann G.: *Journal f.Prakt.Chem.* 1981, 323, 14-20
- [10] Zeigan D., Kleinpeter E., Wilde H., Mann G.: *Journal f.Prakt. Chem.* 1981, 2, 188-198

INVESTIGATIONS ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 1-ARYL-3-ALKYL-4
/1-PHENYLTHIOTETRAZOL-5/ 2-PYRAZOLIN-5-ONE-DERIVATIVES

Summary

The paper presents a synthesis and properties of 1-aryl-3-alkyl-2-pyrazolin-5-one and its thiotetrazol derivatives. $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra were used for obtaining the structure of synthesized derivatives. The influence of substituents on the quality of azomethine dyes was studied as well.

ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕЗА И ИСХОДНЫХ СВОЙСТВ 1-АРИЛ-3-АЛКИЛ-4/ФЕНИЛТЕТРИЗО-
ЛОННО - 5/2 - ПИРАЗОЛИН - 5 - ОНА

Резюме

В работе представлены исследования синтеза 1-арил-3-алкил-2-пиразолин-5-она и его тиотетризоило производных. С помощью ЯМР ^1H и ^{13}C -ЯМР определена структура полученных соединений. Исследовано влияние заместителей на качество полученных азометиновых красителей полученных из этих производных.

Henryk Masłowski
Bogusław Czupryński
Kazimierz Kozłowski

PIANKI POLIURETANOWO-POLIIZOCYJANUROWE Z SUROWCÓW KRAJOWYCH

Oceniono przydatność surowców krajowych do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. Opracowano receptury pianek charakteryzujących się dobrymi właściwościami użytkowymi.

1. WSTĘP

Sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe /PPU-PI/ ze względu na niski współczynnik przewodnictwa cieplnego /tab. 1/, znalazły głównie zastosowanie jako izolacje termiczne w ciepłownictwie i budownictwie. Można je stosować na izolacje pracujące w sposób ciągły w temperaturach do 423 K /150°C/, a krótkotrwale nawet do 453 K /180°C/. W stosunku do sztywnych pianek poliuretanowych /PPU/ PPU-PI wykazują obniżoną palność oraz wyższą odporność termiczną. Wyższą odporność termiczną PPU-PI zapewnia, rosnący wraz ze wzrostem stosunku równoważnikowego poliizocyjanianu do polioliu, udział wiązań posiadających wyższe temperatury rozkładu /tab.2/. PPU w porównaniu ze sztywnymi piankami poliizocyjanurowymi charakteryzują się korzystniejszymi właściwościami fizyko-mechanicznymi, PPU-PI stosowane na izolacje termiczne mają temperaturę mięknięcia ok. 473 K /200°C/ i wyższą oraz możliwość zachowania właściwości mechanicznych w temperaturze rzędu 423 K /150°C/, gdy sztywne PPU posiadają temperaturę mięknięcia ok. 418 K /145°C/ i możliwość zachowania właściwości mechanicznych w temperaturze do 393 K /120°C/ [1]. Do wytwarzania sztywnych PPU-PI stosuje się powszechnie techniczny diizocyjanian difenylometanu, który nie jest w Polsce produkowany. Krajowa baza surowcowa z punktu widzenia potrzeb omawianych pianek jest niewystarczająca. Zakłady Chemiczne „Organika-Zachem” w Bydgoszczy produkują poliizocyjaniany, które są pochodnymi toliilendiizocyjanianu, oraz poliestrole. Natomiast polieterole produkują Nadodrzańskie Zakłady Przemysłu Organicznego „Organika-Rokita” w Przegu Dolnym. Praktycznie w Polsce nie produkuje się środków pomocniczych dla pianek, takich jak: środki powierzchniowo-czynne, spieniające, zmniejszające palność, jak też katalizatorów poza niewielką produkcją doświadczalną [9].

T a b l i c a 1

Współczynnik przewodnictwa cieplnego materiałów izolacyjnych

[1], [10]

Lp.	Materiał izolacyjny	Współczynnik przewodnictwa cieplnego w W/(m.K)
1	Pianka poliuretanowo-poliizocyanurowa	0,023 - 0,025
2	Polistyren	0,035
3	Wełna szklana	0,040
4	Korek	0,040
5	Pianka szklana	0,056
6	Azbest	0,157

T a b l i c a 2

Temperatury rozkładu wiązań występujących w PPU-PI [2]

Wiązanie	Temperatura rozkładu K, °C	
alofanianowe	ok. 379	ok. 106°C
biuretowe	403-418	130-145°C
uretanowe	ok. 473	ok. 200°C
polioksypropylenowe	483-503	210-230°C
karbodiimidowe	513	240°C
mocznikowe	523	250°C
estrowe	ok. 533	ok. 260°C
izocyjanurowe	ok. 573	ok. 300°C
eterowe	ok. 623	ok. 350°C

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W zakładzie Technologii Organicznej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ATR przeprowadzono badania nad otrzymywaniem zmodyfikowanych systemów dwukomponentowych dla sztywnej PPU-PI z wykorzystaniem istniejącej w kraju bazy surowcowej. W badaniach oprócz stosowanych już wcześniej polieteroli wykorzystano przede wszystkim poliizocyjaniany o nazwie handlowej Izocyn TSA-1 i Izocyn TSA. Wymienione Izocyny są to kompozycje poliizocyjanianowe zawierające oligomeryczne produkty uboczne powstające podczas produkcji Izocynu T-80 /mieszanki 80% izomeru 2,4 i 20% izomeru 2,6-tolilendiizocyjanianu/. Właściwości stosowanych surowców podstawowych przedstawiono w tabelicy 3. Jako katalizatory stosowano: Kalpur IK - produkt doświadczalny Zakładów Chemicznych „Orzanika-Zachem” w Bydgoszczy, Dabco TMR-2, Dabco 33LV i Dabco WT - firmy Houdry Huls z RFN oraz bezwodny octan potasu i bezwodny węgiel potasu - PPH Polskie Odczynniki Chemiczne Gliwice.

T a b l i c a 3

Właściwości surowców podstawowych

Lp.	Surowce	Właściwości
1	Izocyn TS Zakłady Chemiczne „Organika-Zachem”	Zawartość 36,7% grup -NCO, całkowita zawartość chloru 0,4%, lepkość w 293 K /20°C/ 269 mPa.s i gęstość w 293 K /20°C/ 1270 kg/m ³
2	Izocyn TSA „Zachem”	26,8% grup -NCO, całk. zaw. chloru 9,3%, fosforanu tri/2-chloroetylowego/27,0%, lepkość 427 mPa.s, gęstość 1290 kg/m ³
3	Izocyn TSA - 1 „Zachem”	33,4% grup -NCO, całk. zaw. chloru 2,13%, fosforanu tri/2-chloroetylowego/ 5%, lepkość 130 mPa.s i gęstość 1275 kg/m ³
4	Rokopol RF - 33 Nadodrzańskie Zakłady Przem. Organ. „Organika-Rokita”	polioksypropylenowana sacharoza, liczba hydroksylowa L _{OH} = 490 mgKOH/g, liczba kwasowa L _{kw.} = 0,1 mgKOH/g, zawartość wody 0,1%, lepkość 33000 mPa.s
5	Rokopol TG - 500 „Organika-Rokita”	polioksypropylenowana gliceryna L _{OH} = 300 mgKOH/g, L _{kw.} = 0,1 mgKOH/g, zawartość wody 0,1%, lepkość 450 mPa.s
6	Rokopol G - 1000 „Rokita”	polioksypropylenowana gliceryna L _{OH} = 160 mgKOH/g, L _{kw.} = 0,08 mgKOH/g, zawartość wody 0,1% i lepkość 260 mPa.s
7	Rokopol T „Rokita”	polioksypropylenowana mieszanina toliłeno-diamin z trietanolaminą L _{OH} = 460 mgKOH/g, L _{kw.} = 0,1 mgKOH/g, zawartość wody 0,1% i lepkość w 293 K /20°C/ 960 mPa.s
8	Poles 220/T	poliestrol otrzymany przez kondensację kwasu adypinowego z alkoholami wielowodorotlenowymi L _{OH} = 220 mgKOH/g, L _{kw.} = 4 mgKOH/g, zawartość wody 0,1%, lepkość 600 mPa.s

Kalpur IK jest 56% roztworem 2-/2-metyloimidazolilo/propionanu potasu w glikolu dietylenowym. Dabco TMR-2 jest efektywnym katalizatorem reakcji trimeryzacji. Natomiast Dabco 33LV jest to 33% roztwór tritetylenodiaminy w glikolu dipropylenowym, a Dabco WT jest katalizatorem o „opóźnionym” działaniu. Bezwodny octan potasu stosowano w postaci 33% roztworu w glikolu dietylenowym, a bezwodny węglan potasu w postaci 50% roztworu wodnego.

Jako stabilizator struktury pianek stosowano polisiloksanopolioksyal-kilenowy środek powierzchniowo-czynny Silicone L-5340 /Union Carbide Grp/. Podstawowym czynnikiem porotwórczym był monofluorotrichlorometan Freon 11 /Hoechst/. Zawartość katalizatorów w recepturze podano w procentach wagowych w stosunku do Izocynu. Natomiast środka powierzchniowo-czynnego i środka spieniającego w procentach wagowych od sumy zawartości Izocynu , polioli i pozostałych środków pomocniczych.

S p o s ó b s p i e n i a n i a P P U - P I

Sztywne PPU-PI otrzymywano metodą jednostopniową w skali laboratoryjnej. Komponent A sporządzano przez dokładne wymieszanie polieteroli , katalizatorów, środka powierzchniowo-czynnego i środka spieniającego. Komponentem B był poliizocyjanian. Oba komponenty mieszano w odpowiednim stosunku wagowym przy szybkości obrotów mieszadła do 1800 obr./min i wylewano do otwartej formy prostopadkościennej. Spienione pianki termostutowano 4 godziny w 393 K /120°C/ i sezonowano 48 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie oznaczano ich podstawowe właściwości fizyko-mechaniczne wg obowiązujących norm. Każdą recepturę poddawano dwukrotnemu spienieniu kontrolnemu.

3. WYNIKI DOŚWIADCZEŃ I DYSKUSJA

Skład surowcowy oraz podstawowe właściwości mechaniczne otrzymywanych PPU-PI prezentują tablice 4 i 5. W tablicy 6 prezentowane są właściwości pianek spienionych w skali ówierétechnicznej przy pomocy aparatu dozująco-mieszającego Trusioma z przeznaczeniem na otuliny izolacyjne . Skład ilościowy układu katalitycznego dla każdego zestawu surowcowego optymalizowano na podstawie specjalnych serii spieniń kontrolnych. Tablice 4 i 5 prezentują skład i właściwości atrakcyjniejszych PPU-PI otrzymanych w poszczególnych seriach doświadczeń. W niniejszej pracy prezentowane są wyniki badań z zastosowaniem układów katalitycznych zawierających składnik z importu [4]. Wyniki te dotyczą fragmentu obszerniejszych badań obejmujących również otrzymywanie PPU-PI w obecności katalizatorów importowanych [5] oraz układów katalitycznych składających się tylko z surowców krajowych [6]. W prezentowanych piankach czas startu zawarty jest w przedziale 5 - 18 sek., a czas wzrostu i żelowania poniżej 300 sek. Analiza otrzymanych pianek metodą spektroskopii w podczerwieni techniką bromku potasu potwierdziła obecność pasm charakterystycznych dla podstawowych wiązań: izocyjanurowych 1710-1690 i 1410 cm^{-1} , uretanowych 1740-1700 i karbo-diimidowych 2120 cm^{-1} . Właściwości PPU-PI zestawiono w tablicy 2, wskazu-

T a b l i c a 5

Podstawowe właściwości mechaniczne PPU-PI

Nr pianki	Gęstość pozorna PN-72/C-89046	Wytrzymałość na ściskanie zgodnie z kierunkiem wzrostu pianki PN-73/C-89071	Kruchość ASTM C-421-61	Wskaźnik tlenowy PN-76/C-89020	Temperatura mięknięcia DIN 53421		Zmiana wymiarów liniowych zgodnie z kierunkiem wzrostu po 48 h w 393 K
					K	°C	
	kg/m ³	kPa	%	%	K	°C	%
1	44,08	258,90	36,9	26,3	518	245	-0,10
2	43,24	250,86	48,6	29,5	502	229	-0,70
3	41,03	247,13	41,9	26,3	500	227	-0,40
4	42,45	285,00	14,9	31,4	508	235	0,00
5	35,37	270,28	41,8	23,8	476,7	203,6	-0,45
6	44,72	380,91	16,0	25,1	462	189	-0,63
7	55,53	356,96	17,9	29,9	479	206	-0,40
8	55,36	396,19	17,1	29,9	481	208	-0,65
9	59,84	455,03	19,6	30,9	484	211	-0,87

T a b l i c a 6

Właściwości mechaniczne PPU-PI spienionych jako płyty warstwowe

Lp.	Rodzaj badań	Jednostka	Numer pianki		
			6	7	9
1	Gęstość pozorna PN-72/C-89046	kg/m ³	54,6	71,69	67,62
2	Wytrzymałość na ściskanie zgodnie z kierunkiem wzrostu pianki PN-73/C-89071	kPa	374,6	487,4	415,8
3	Wytrzymałość na ściskanie ASTM C 273-61	kPa	212,8	189,3	180,4
4	Wytrzymałość na rozciąganie ASTM C 227-61	kPa	236,7	240,3	240,3
5	Kruchość ASTM C 421-61	%	10,0	10,9	14,6
6	Wskaźnik tlenowy PN-76/C-89020	%	25,5	22,9	30,9

ją na możliwość otrzymania pianek o dobrych właściwościach w oparciu o dostępne w kraju surowce. Otrzymane PPU-PI posiadają właściwości mechaniczne porównywalne z właściwościami podobnych pianek otrzymywanych w oparciu o techniczny diizocyjanian difenylometanu [3] [7]. W PPU-PI otrzymanych z technicznego diizocyjanianu difenylometanu i z Izocynu T-80 nie stwierdzono istotniejszych różnic w temperaturze do 550 K /277°C/ w odporności termicznej [8]. Izocyn TSA i Izocyn TSA-1 zawierają fosforan tri/2-chloroetylowy/ w ilości odpowiednio około 27 i 5% wagowych, który rozpoczyna migrację z tworzywa poniżej temperatury rozkładu tworzywa. Ze stosowanych izocynów ze względu na odporność termiczną PPU-PI najprzydatniejszym do wytwarzania jest Izocyn TS. Jednak pianki o najniższej palności otrzymuje się przy zastosowaniu Izocynu TSA. Wyniki uzyskane /tab.6/ w przeprowadzonych próbach ówierótechnicznych potwierdzają możliwość przetwórstwa aparaturowego opracowanych systemów. Przetwórstwo na urządzeniu dozująco-mieszającym przebiegało bez zakłóceń i potwierdziło możliwość formowania kształtek o nieskomplikowanym profilu.

Korzystne właściwości mechaniczne uzyskanych w oparciu o Izocyny pianek nie powinny przesłaniać faktu, że przydatniejszym do otrzymywania sztywnych PPU-PI i mikroporowatych elastomerów poliuretanowych ze względu na niższą cenę, niższą toksyczność oraz lepsze właściwości mechaniczne produktów, jest techniczny diizocyjanian difenylometanu. Brak krajowego poliizocyjanianu tego typu ogranicza rozwój zastosowań tego typu tworzyw oraz w przypadkach koniecznych zmusza do jego importu z drugiego obszaru płatniczego. Produkowane w kraju polieterole dla pianek sztywnych sprawdziły się zarówno podczas spieniania pianek z technicznym diizocyjanianem difenylometanu, jak również z produkowanymi w „Zachemie” Izocynami.

Do chwili obecnej nie produkuje się w kraju polisiloksanowych środków powierzchniowo-czynnych i środków spieniających. Uboga jest również krajowa baza katalizatorów do poliuretanów [9]. Skromne krajowe próby wypełnienia tych luk praktycznie nie przeszły jeszcze etapu produkcji doświadczalnej.

T a b l i c a 4

Skład surowcowy zoptymalizowanych receptur dla PPU-PI

surowce	Jednostka	Numer pianki												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9				
Rokopol T	równoważnik	1	0,5	0,5	0-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rokopol WG-500	równoważnik	-	0,5	0,5	-	-	-	0,3	0,3	-	0,3	0,3	-	0,3
Rokopol G-1000	równoważnik	-	-	-	-	0,4	-	-	0,4	0,4	-	-	-	-
Rokopol RF-33	równoważnik	-	-	-	-	0,6	-	0,7	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7
Poles 220/T	równoważnik	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Silicone L-5340	% wagowy	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	1,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Kaipur IK	% wagowy	1,0	0,5	0,5	1,0	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Dabco TWR - 2	% wagowy	0,5	0,75	0,75	1,5	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-
Octan potasu 33% roz.	% wagowy	-	-	-	-	3,76	-	1,8	3,07	3,07	1,4	1,4	1,2	1,2
Dabco 33 IV	% wagowy	-	-	-	-	2,86	-	1,2	4,3	4,3	1,6	1,6	-	-
Darco WF	% wagowy	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5
Węglan potasu 50% roz.	% wagowy	-	-	-	-	0,9	-	0,4	0,9	0,9	0,4	0,4	0,4	0,4
Monofluorotrichlorometan	% wagowy	7,0	7,0	3,5	7,0	10,0	7,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Chlorek metylenu	% wagowy	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Izocyn TS	równoważnik	5,0	-	-	-	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Izocyn TSA	równoważnik	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	3	3
Izocyn TSA-1	równoważnik	-	5	5	5	-	5	-	-	-	-	-	-	-

LITERATURA

- [1] Becker R.: Polyurethane, VEB Fachbuchverlag Leipzig 1973, 178
- [2] Behrendt G., Joel D.: SYSpur Reporter. 1975, 5, 17-25
- [3] Kozłowski K., Masłowski H., Czupryński B., Bobińska M., Szczepkowski L.: pat. PRL 97 741 /1978/
- [4] Masłowski H., Kozłowski K., Czupryński B.: pat. PRL 114 623 /1982/
- [5] Masłowski H., Czupryński B., Kozłowski K.: praca w druku
- [6] Masłowski H., Czupryński B., Kozłowski K., Jeszke Z.: Polimery tworzyw wielkocząstecz. 1984, 29, 3, 118-120
- [7] Masłowski H., Kozłowski K., Czupryński B., Michalak A., Papiński A.: pat. PRL 101 798 /1980/
- [8] Masłowski H., Kozłowski K., Czupryński B.: Prace Wydz. Nauk Techn. Bydg. Tow. Nauk. 1980, A, nr 14, 55-60
- [9] Michalak A., Nowakowski W., Papiński J., Szczepkowski L.: Opakowanie 1981, nr 5-6, 4-5
- [10] Polyurethane - IT Scholten Resina Chemie Starch Based Polyurethanes 1975, 10
- [11] Zitinkina A.K., Tarakanow O.G., Tołstych N.A., Denisow A.B., Miedwied Z.N.: Sintez i fizyko-chimija polimerow, Naukowa Dumka Kiev 1977, wyp. 21, 3

POLYURETHANE-POLYISOCYANURATE FOAMS FROM DOMESTIC RAW MATERIALS

Summary

The suitability of domestic raw materials for the manufacture of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams was evaluated. Recipes of foams exhibiting good useful properties were presented.

ПЕНОПОЛИУРЕТАНО-ПОЛИИЗОЦИАНУРОВЫЕ ПЕНОПЛАСТЫ ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ

Резюме

Оценена пригодность отечественного сырья для производства жестких полиуретано-полиизоциануратовых пенопластов. Разработаны рецептурные составы пенопластов характеризующихся хорошими эксплуатационными свойствами.

Jerzy Jaworski
Zygmunt Kin
Zygmunt Świtała

OCENA PRZYDATNOŚCI HEMILIGNIN OTRZYMYWANYCH Z HYDROLIZATU BUKOWEGO JAKO NAPEŁNIACZY MIESZANEK GUMOWYCH

Omówiono badania nad zastosowaniem lignin jako napełniaczy mieszanek gumowych. Stwierdzono, że mieszanki gumowe napełniane hemiligniną wykazują własności wytrzymałościowe porównywalne z własnościami mieszanek napełnianych sadzą aktywną SAO. Lignina siarczanowa i hemilignina nadają mieszanekom gumowym właściwości przeciwstarzeniowe.

1. WPROWADZENIE

Podstawowymi napełniaczami stosowanymi w przemyśle gumowym są różne gatunki sadzy oraz napełniacze mineralne [4], [15]. Od dawna zwraca się także uwagę na ligninę jako potencjalny napełniacz mieszanek gumowych [1], [2], [6], [10], [11], [15]. Badania prowadzone przez Iwanienko [3] wykazały, że wzmacniające działanie ligniny pokrywa się z działaniem sadzy aktywnej, oraz że lignina jest skutecznym środkiem przeciw starzeniu kauczuków, zwłaszcza kauczuków butadienowo-styrenowych. Z badań tych wyciągnięto następujące wnioski:

1. Praktyczne znaczenie dla przemysłu gumowego ma tylko alkalityolignina /lignina siarczanowa/, gdyż tylko ona jest aktywnym napełniaczem gumy.
2. Wzmacniające działanie ligniny występuje przy wprowadzeniu ligniny do kauczuku w postaci lateksu.
3. Stwierdzono, że dodawanie ligniny w postaci suchej do kauczuku w trakcie jego obróbki na walcach rozcierających nie zapewnia uzyskania wyrobów gumowych o zadawalających wskaźnikach wytrzymałościowych.

Największą trudność w wykorzystaniu ligniny siarczanowej jako napełniacza do gumy stanowi sposób wprowadzenia jej do kauczuku, umożliwiający zachowanie jej właściwości wzmacniających. Lignina wprowadzona do mieszanki w stanie suchym, ze pomocą zwykłej aparatury, składającej się np. z walcarek, nie wykazuje właściwości wzmacniających gumę [3]. Aby uzyskać wzmocnienie gumy należy ligninę wprowadzić do kauczuku przez jednoczesne wytrącenie kauczuku i ligniny z mieszaniny lateksu. Operacja ta związana

jest z pewnymi trudnościami, z których główna polega na tym, że kauczuk z ligniną jako napełniaczem ma postać bardzo małych cząstek, które trudno oddzielić w trakcie sączenia.

Iwanowa i współpracownicy [8] opracowali dwa sposoby wytrącenia ligniny z roztworów alkalicznych, przy których lignina zachowuje właściwości wzmacniające przy wypełnianiu kauczuku. W pierwszym sposobie ligninę wydziela się w postaci past lignoolejowych. Ligninę o zawartości wody około 60% miesza się z olejem talowym i z mieszaniny odparowuje się wodę w temperaturze 60-70°C. W trakcie suszenia cząstki ligniny są rozproszone w oleju, co zapobiega ich aglomeracji. Otrzymywana pasta lignoolejowa ma postać proszku lub twardych grudek o zabarwieniu ciemnobrązowym lub czarnym, zależnie od ilości i jakości wprowadzonego oleju. Pasta daje się łatwo wprowadzić do kauczuku przy pomocy zwykłej aparatury mieszającej. Mieszanki gumowe napełniane tymi pastami wykazują dużą plastyczność, a ich wytrzymałość na rozciąganie wynosi 1,26 - 1,6 MPa.

Drugi sposób otrzymywania aktywnej ligniny polega na jej wytrącaniu z roztworów alkalicznych w obecności alkoholi, aldehydów, ketonów lub innych substancji emulgujących. Po przemyciu i wysuszeniu chemicznym wytrącona lignina jest aktywnym napełniaczem. Mieszanki gumowe wypełnione taką ligniną wykazują wytrzymałość na rozciąganie do 1,8 MPa.

2. CEL I ZAKRES PRACY

Praca niniejsza zmierza do określenia przydatności hemilignin otrzymanych w procesie Furano jako napełniaczy mieszanek gumowych. Dla jej zrealizowania postanowiono przeprowadzić:

- dehydratację hydrolizatu bukowego po kolumnach odpędowych furfuralu,
- wydzielenie z dehydrolizatu hemiligniny^{m/} i jej przygotowanie do napełniania mieszanek gumowych,
- napełnianie kauczuku przygotowanymi napełniaczami,
- badanie własności otrzymanych mieszanek gumowych.

3. METODYKA PRACY

Surowcem stosowanym do badań był hydrolizat bukowy z kolumn odpędowych furfuralu, pochodzący z Zakładów Celulozy i Papieru w Świeciu n/W. Proces dehydratacji hydrolizatu przeprowadzono według metodyki szczególnie opisanej wcześniej [7], [8], [9].

Przygotowanie hemilignin do napełniania kauczuku przeprowadzono według następującej metodyki: wytrąconą i przemytą do pH 7 hemiligninę od-

^{m/} hemilignina - frakcja ligniny o znacznej reaktywności, przechodząca do roztworu podczas hydrolizy wstępnej drewna.

wirowano w wirówce laboratoryjnej typu TS 1 firmy Janetzki przy $8 \cdot 10^3$ obr./min. Po odwirowaniu hemilignina zawierała 52% substancji suchej. Uzyskaną hemiligninę podzielono na dwie części; jedną część wysuszone na powietrzu do stanu powietrznie suchego /suchość 93,6%/, natomiast drugą część poddano wstępnej obróbce zmiękcaczem. Obróbkę tę przeprowadzono następująco: do hemiligniny o suchości 52% dodano ftalan dwuoktylu w ilości 20% w stosunku do suchej substancji ligniny, po czym mieszaninę dyspergowano w wibratorze Ball Mill GLML-10 firmy Kutesz w czasie 2 godzin. Wymieszaną ze zmiękcaczem hemiligninę wysuszone w laboratoryjnej suszarce próżniowej przy ciśnieniu $-0,01$ MPa i temperaturze 70°C do całkowitego usunięcia wody. Przygotowaną w powyższy sposób hemiligninę oznaczono symbolem „H-20”. W taki sam sposób przygotowano hemiligninę o zawartości 36% ftalanu dwuoktylu i oznaczono symbolem „H-36”.

Celem rozszerzenia skali ocen oraz porównania mieszanek gumowych napełnianych hemiligniną z innymi mieszankami, przygotowano także napełniacz na bazie ligniny siarozanowej bukowej, modyfikowanej ftalanem dwuoktylu, dozowanym w ilości 20% w stosunku do suchej masy ligniny /symbol „LS-20”/.

Przygotowane w powyższy sposób napełniacze posiadały nieco ciemniejszą barwę niż ligniny suche oraz wykazywały brak podatności na pylenie.

Do przygotowania mieszanek gumowych napełnianych modyfikowaną zmiękcaczem hemiligniną i ligniną siarozanową użyto kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego SKN-26 produkcji ZSRR. Wybór tego kauczuku oparto na analizie danych literaturowych, wskazujących na największą zgodność tego typu kauczuku z napełniaczami ligninowymi [2], [5]. Dla porównania wykonano także jedną mieszankę na bazie kauczuku chloroprenowego M-20 produkcji japońskiej.

Do wykonania mieszanek gumowych napełnianych suchą hemiligniną użyto kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego NIPOL N-41 produkcji japońskiej.

Wszystkie mieszanki przygotowano na walcuarce otwartej typu GWL - 200 produkcji NRD o następującej charakterystyce:

- średnica walców 200 mm
- długość walców 450 mm
- liczba obrotów walców:

walca przedniego	20 obr./min.
walca tylnego	25 obr./min.
- frykcja 1 : 1,25
- temperatura walców $60-65^\circ\text{C}$

Do wulkanizacji mieszanek napełnianych hemiligniną oraz ligniną siarozanową użyto siarki oraz przyspieszaczy wulkanizacji: 2-merkaptobenzotiazolu/ przyspieszacz M/ i dwusiarczku czterometylotiuamu / przyspieszacz T/. Jako aktywatory zastosowano biel cynkową /ZnO/ i kwas stearynowy.

Próbki przygotowanych mieszanek wulkanizowano w prasie hydraulicznej ogrzewanej elektrycznie. Temperatura wulkanizacji wynosiła 150°C . Optymalne warunki procesu wulkanizacji dla poszczególnych mieszanek uzyskano z analizy badań wulkanometrycznych przeprowadzonych na wulkanometrze Monsanto, ogrzewając próbkę w temperaturze 150°C i rejestrując zmiany momen-

tu obrotowego w zależności od czasu ogrzewania mieszanki kauczukowej. Z uzyskanych krzywych reometrycznych odczytano:

- M_{min} - moment minimalny
- M_{max} - moment maksymalny
- t_5 - czas podwulkanizacji
- t_{90} - optymalny czas wulkanizacji

Uzyskane na podstawie badań reometrycznych dane pozwoliły na scharakteryzowanie badanej mieszanki, a zwłaszcza jej zdolności przerobowych oraz wyznaczenie podstawowych parametrów procesu wulkanizacji. Badania reometryczne wykonano zgodnie z zalecaną metodyką [5].

Właściwości fizykochemiczne wulkanizatorów, takie jak: wytrzymałość na rozzerwanie, wydłużenie względne i wydłużenie trwałe, twardość metodą Shore'a oraz starzenie w termostacie powietrznym wykonano według odpowiednich norm przedmiotowych [12], [13], [14]. Pęcznienie wulkanizatów badano według warunków technicznych określonych dla gum odpornych na rozpuszczalniki pochodzenia petrochemicznego. Polegało ono na określeniu procentowego przyrostu masy badanej próbki poddanej działaniu roztworu „bb” składającego się z 75% benzyny ekstrakcyjnej i 25% benzolu, w czasie 24 godzin [5].

4. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Skład recepturowy mieszanek gumowych napełnianych modyfikowaną hemiligniną i ligninami siarczanowymi /modyfikowaną i niemodyfikowaną/ oraz ich właściwości reologiczne przedstawiono w tabelicy 1. Na podstawie analizy wykresów reologicznych stwierdzono, że mieszanki gumowe napełniane hemiligniną „H-20” oraz ligniną siarczanową modyfikowaną posiadają mniejszy moment maksymalny. Moment minimalny wzrasta proporcjonalnie do udziału ligniny w badanych mieszankach. Natomiast czas wulkanizacji wydłuża się bez udziału przyspieszacza, jakim jest tiuram.

Analiza właściwości fizykochemicznych badanych mieszanek, napełnianych ligniną siarczanową /tab. 2/ wykazuje, że wraz ze wzrostem zawartości ligniny siarczanowej suchej w badanych mieszankach wzrasta wydłużenie względne, trwałe oraz twardość. Wzrasta także wytrzymałość na zerwanie badanych mieszanek. Maksymalną wytrzymałość na zerwanie /4,6 MPa/ uzyskano dla mieszanki 5, napełnionej 50 częściami wagowymi ligniny siarczanowej na 100 części kauczuku. Znacznie wyższe wytrzymałości na zerwanie /6,2 MPa/ uzyskano dla mieszanki 15, napełnionej 80 częściami wagowymi modyfikowanej ftalanem dwuoktylu ligniny siarczanowej.

Mieszanki napełniane hemiligniną modyfikowaną ftalanem dwuoktylu wykazują wyższą wytrzymałość na zerwanie, zwłaszcza mieszanka 10, której wytrzymałość na zerwanie była równa 12,3 MPa. Wraz ze wzrostem udziału hemiligniny w tych mieszankach następował spadek wydłużenia względnego i trwałego.

T a b l i c a 1
Skład mieszanek gumowych napełnianych modyfikowaną hemiligniną i ligninami siarczanowymi oraz ich właściwości reologiczne

Skład surowcowy	Numer mieszanki														
	Ilość składnika w częściach wagowych na 100 części kauczuku														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Kauczuk SKN 26	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Chloropren M-120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lignina siarczanowa sucha	10	20	30	40	50	-	45	-	-	-	-	-	45	-	-
Lignina siarczanowa LS-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hemilignina H-20	-	-	-	-	-	-	-	45	-	-	-	-	60	-	-
Hemilignia H-36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22	22	-	-	-	-
Sadza aktywna SAO	-	-	-	-	-	45	-	-	36	-	-	-	-	20	-
Ultrasil VH3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22	-	-	-	-
Sierka	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2,5	2,5	2,5
Tiuran	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,3	0,3	0,3
Przyspieszacz M	-	-	-	-	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Plaster dwouktylu	2	2	2	2	2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Kwas stearynowy	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Tlenek cynku	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Biel tytanowa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Czerwień rezaminowa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tlenek magnezu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Właściwości reologiczne															
M _{min}	9	7	10	11	12	13	12	8	8	6	19	12	7,5	7	8
M _{max}	70	50	80	91	92	83	73	50	66	64	35	73	45	70	68
t ₅	4,7	5,1	4,9	5,0	5,2	5	5,2	5	5	4,3	8	3,4	4,7	4,3	3,4
t ₉₀	8,2	10	9,5	12,2	14,3	19,8	20,5	32	25,6	26	30	8	9,3	12,9	5,3

M_{min} - moment minimalny, g
 M_{max} - moment maksymalny, g
 t_5 - czas podwulkanizacji, min.
 t_{90} - optymalny czas wulkanizacji, min.

T a b l i c a 2

Właściwości fizyczne mieszanek gumowych

Numer mie- szanki	Wytrzymałość na zerwanie F_T MPa	Wydłużenie względne %	Wydłużenie trwałe %	Twardość $^{\circ}Sh$	Zmiany wytrzymałości i wydłu- żenia względnego po starzeniu 73 h/343 K		Pęcznienie wagowe %
					F_T	E_T	
1	3,0	300	2	55	3,3	340	24,1
2	3,0	400	4	55	2,9	420	22,3
3	3,3	340	6	60	3,3	340	20,7
4	4,3	380	4	64	4,5	400	18,8
5	4,6	580	16	65	3,8	500	19,2
6	23,2	500	10	69	20,3	420	19,7
7	5,7	840	28	62	5,2	560	19,2
8	5,4	620	20	50	5,0	540	10,9
9	18,1	580	8	59	15,5	439	14,8
10	12,3	660	12	60	12,3	580	18,3
11	11,1	1100	52	53	10,3	960,3	16,6
12	4,0	420	10	65	4,4	440	16,8
13	4,2	520	10	53	4,2	439	15,5
14	4,8	420	8	58	6,7	440	11,5
15	6,2	580	20	68	5,4	419	11,3

Skład recepturowy mieszanek gumowych napełnianych suchą niemodyfikowaną hemiligniną oraz ich właściwości reologiczne przedstawiono w tabelicy 3.

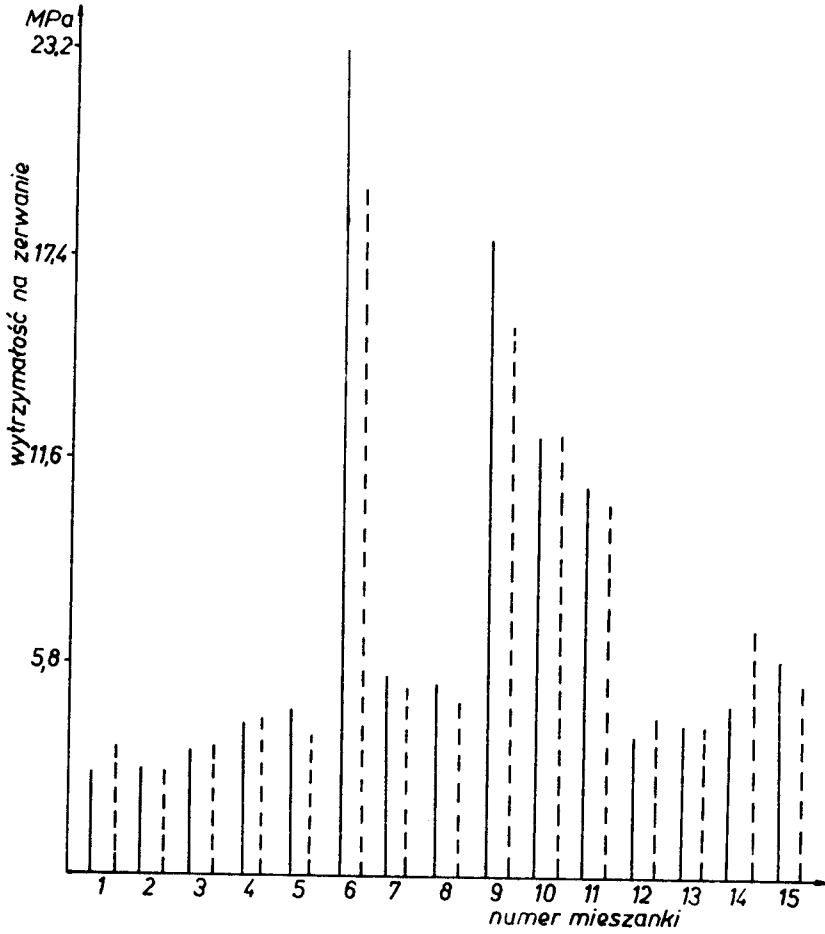
T a b l i c a 3

Skład mieszanek gumowych napełnianych suchą hemiligniną oraz ich właściwości reologiczne

Skład surowcowy	Ilość składnika w częściach wagowych na 100 części wagowych kauczuku			
	numer mieszanki			
	16	17	18	19
Kauczuk NIPOL N-41	100	100	100	100
Hemilignina sucha	22	22	22	44
Sadza SAO	22	22	22	-
Siarka	1,5	1,5	2	2
Przyspieszacz M	0,7	0,7	-	-
Przyspieszacz T	-	-	0,7	0,7
Kwas stearynowy	1,5	1,5	1,5	1,5
Glikol dwuetylenowy	-	4	-	-
Tlenek cynku	5	5	5	5
Wskaźnik	Właściwości reologiczne			
M_{min}	15	13	15	
M_{max}	56	56	67	
t_5	9	5	5,1	
t_{90}	26	19	8,2	

Analiza właściwości wytrzymałościowych mieszanek gumowych napełnianych suchą hemiligniną /tab. 4/ wskazuje, iż mieszanki te wykazują wysoką wytrzymałość na zerwanie. Wytrzymałość ta mieści się w granicach od 12,5 do 13,5 MPa. Optymalnymi właściwościami cechuje się mieszanka 18, której wytrzymałość na zerwanie oraz pozostałe właściwości nie odbiegają od właściwości wytrzymałościowych mieszanki 19, napełnianej sadzą aktywną SAO.

Analiza odporności na starzenie mieszanek gumowych napełnianych ligniną siarczanową i hemiligniną wykazuje, że mieszanki te cechuje nieznaczny spadek, a w niektórych przypadkach /mieszanka 12 i 14, rys. 1/wzrost wytrzymałości na zerwanie po okresie starzenia w termostacie powietrznym.



Rys.1. Zmiany właściwości wytrzymałościowych mieszanek gumowych po 72 godzinach starzenia w temperaturze 70°C.

———— wytrzymałość na zerwanie przed starzeniem
 - - - - - wytrzymałość na zerwanie po starzeniu

T a b l i c a 4
Właściwości wytrzymałościowe mieszanek gumowych napełnianych suchą
hemiligniną

Właściwości	Numer mieszanki			
	16	17	18	19
Wytrzymałość na zerwanie, MPa	12,9	12,5	13,5	14,9
Wydłużenie względne, MPa	660	660	460	480
Wydłużenie trwałe, %	26	28	8	12
Twardość, °Sh	60	60	65	60

5. WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych wyników badań sformułować można następujące wnioski:

1. Właściwości wzmacniające hemiligniny modyfikowanej zmiękczaczem są niższe od właściwości wzmacniających sadzy aktywnej SAO.
2. Spreparowane preparaty ligniny z innymi napełniaczami zapewniają mieszankom gumowym zadawalające właściwości, np. przeciwstarzeniowe. Właściwości te wyróżniają hemiligninę i ligninę siarczanową spośród innych konwencjonalnych napełniaczy.
3. Mieszanki gumowe napełniane hemiligniną niemodyfikowaną /preparat o suchości 93,6%/ wykazują właściwości fizykochemiczne zbliżone z właściwościami mieszanek napełnianych sadzą aktywną SAO.
4. Stosowanie napełniaczy ligninowych w odpowiednich proporcjach z napełniaczem aktywnym, jakim jest sadza SAO ułatwia bezpieczny przerób mieszanki, obniżając jej plastyczność oraz chroniąc ją przed niepożądaną podwulkanizacją.
5. Hemiligninę jako produkt odpadowy można w pełni wykorzystać do napełniania kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego.

LITERATURA

- [1] Bogomołow B.D., Bogusławskij D.B., Daszewskij I.J.: Sowremiennyje metody issledowanija lignina. Archangielsk 1970 s. 6-8
- [2] Czudakow M.I.: Promyszlennyje ispolzowanije lignina. Lesnaja Promyszlennost, Moskwa 1972
- [3] Emelianow D.P.: Chimia Driewiesiny 1, 296-318 /1968/
- [4] Guma - poradnik inżyniera i technika. WNT, Warszawa 1973
- [5] Jaroszyńska D., Gaczyński R., Felczak B.: Metody badań własności fizycznych gumy. WNT, Warszawa 1978
- [6] Kin Z.: Lignina - chemia i wykorzystanie. WNT, Warszawa 1970
- [7] Kin Z.: Połączenie furfuroła, gemilignin i białka iz kubowych gidrolizatow /proces Furano/ w: Materiały Międzynarodowej Konferencji po

chimii i technologii furanowych sojedinenij. Ryga, Zinatne, 168-169 /1978/

- [8] Kin Z., Witkowski Cz.: Sposób otrzymywania furfuralu i drożdży paszowych z hydrolizatu drewna bukowego. Patent PRL Nr 104986 zgł. 17.05. 1977 r., opubl. 31.12.1979 r.
- [9] Kin Z.: Hemicelulozy - chemia i wykorzystanie. PWRiL, Warszawa 1980
- [10] Lurie M.A.: Chimicheskaja Promyslennost, 8, 21 /1950/
- [11] Miszustin I.U.: Kauczuk i Rezina, 9, 39 /1940/
- [12] PN-71/C-04205
- [13] PN-71/C-04238
- [14] PN-72/C-04216
- [15] Żarczyński A., Dmowska A.: Napełniacze mieszanek gumowych. WNT, Warszawa 1970

ESTIMATION OF HEMILIGNIN USEFULNESS OBTAINED FROM BEECH HYDROLIZATE AS FILLER RUBBER MIXTURES

Summary

The application of lignin as rubber filler mixtures is presented in the paper.

It is shown that mixtures of rubber filled with hemilignin demonstrate resistance properties comparable with those of mixtures filled with active smoke black SAO.

Lignin sulphate and hemilignin give rubber mixtures antigoing bad properties.

ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ ГЕМОЛИГНИН ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ БУКОВОГО ГИДРОЛИЗАТА ИСПОЛЬЗУЕМЫХ КАК НАПОЛНИТЕЛИ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Резюме

В работе представлены исследования над применением лигнин как наполнителей смесей. Установлено, что резиновые смеси с добавкой гемелигнин проявляют свойства прочности сравнимые со свойствами смесей наполняемых активной сажей SAO. Сульфатный лигнин и гемелигнин придают резиновым смесям свойства против старения.

Kazimierz Piszczek
Stanisław Zajchowski
Jan Skraga

BADANIA STABILNOŚCI TERMICZNEJ PLASTYFIKATORÓW POLICHLOROWINYLOWYCH

Zbadano stabilność cieplną plastyfikatorów polichlorowinylowych stosując metody statyczne i dynamiczne w aspekcie optymalizacji trójskładnikowej mieszaniny stabilizatorów. Do oceny zmiany barwy próbek poddanych procesowi starzenia zastosowano metodę pomiaru stopnia re-emisji. Stwierdzono, że granice optymalnych składów mieszaniny stabilizatorów dla badań w warunkach statycznych są zbliżone, natomiast dla badań dynamicznych zależą od stosowanej metody przetwarzania plastyfikatorów.

1. WPROWADZENIE

Przetwórstwo i użytkowanie wyrobów z plastyfikowanego poli(chloru) winylu /PCW/ i kopolimerów chloru winylu z octanem winylu /CW-OW/ jest możliwe dzięki stosowaniu stabilizatorów. Właściwy ich dobór i jednoznaczne ustalenie czasu stabilności termicznej mieszanek polichlorowinylowych jest jednym z podstawowych zadań technologa. Wieloletnie badania wykazały, że mechanizm destrukcji i jej szybkość, a także skuteczność działania stabilizatorów zależą od wielkości i rodzaju czynników wywołujących destrukcję [3]. W przypadku destrukcji termicznej istotne znaczenie odgrywa fakt, czy zachodzi ona w warunkach statycznych, czy też dynamicznych. W procesach przetwórstwa, w warunkach dynamicznych czynnikiem ułatwiającym destrukcję termiczną jest jednoczesne działanie naprężeń mechanicznych. W praktyce stabilność termiczną plastyfikatorów polichlorowinylowych bada się najczęściej w warunkach statycznych na próbkach gotowego wyrobu [5]. Na podstawie wyników takich badań określony jest optymalny udział niezbędnych stabilizatorów. Nieuwzględnienie w tych badaniach wpływu rzeczywistych warunków przetwórstwa prowadzi często do nieoczekiwanych zaburzeń procesu technologicznego, a stosowane korekty składu mieszanek powodować mogą nieuzasadniony wzrost zużycia stabilizatorów.

Celem niniejszej pracy było zbadanie skuteczności trójskładnikowego układu powszechnie stosowanych stabilizatorów w warunkach statycznych i dynamicznych.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań stosowano suspensyjny PCW Tarwinył S-68 /Z.A. Tarnów/, kopolimer CW-OW Winicet 70/5 /Z.Ch. Oświęcim/, ftalan dwuoktylu /FDO/ /Z.T.Sz. Sochaczew/ oraz modyfikowany naturalny węgiel wapnia - kredę Omywa EXH₁ /Szwajcaria/. Jako stabilizatory stosowano modyfikowany siarczan ołowiany BS-53 /NRD/, oraz dwuzasadowy stearynian ołowiany DSO i dwuzasadowy stearynian wapnia DSW /Z.T.Sz. Sochaczew/. Właściwości wszystkich stosowanych surowców były zgodne z wymaganiami norm przedmiotowych. Stosowano mieszanki o następującym składzie: PCW - 100 cz.wag., CW - OW - 100 cz.wag., FDO - 60 cz.wag., kreda Omywa EXH₁ - 20 cz.wag., stabilizatory - 4 cz.wag. Składnikami zmiennymi były udziały stabilizatorów, ich sumaryczny udział traktowano dalej jako 100%.

W badaniach stosowano sympleksowe planowanie eksperymentu [1], [3], [7]. Wykorzystano plan eksperymentu trójpoziomowego dla trzech zmiennych /tab. 1/. Obliczenia numeryczne wykonano przy pomocy maszyny cyfrowej Odra 1204. Otrzymane wyniki zestawiono w tabelicy 2 oraz przedstawiono w postaci diagramów Roosebooma. Mieszanki przygotowano w laboratoryjnym mieszalniku szybkoobrotowym, wytłoczono i zgranulowano. Wytłaczanie prowadzono w wytłaczarce typu W 32 PS : obroty ślimaka 70 obr/min., temperatura : I strefa cylindra 398 K /125°C/, II strefa cylindra 403 K /130°C/, I strefa głowicy 418 K /145°C/, II strefa głowicy 393 K /120°C/, ustnik 383K/110°C/. Część granulatu sprasowano na płyty o grubości $1 \pm 0,1$ mm - stosowano prasę hydrauliczną typu PHM - 63 ; temp. prasowania 453 K /180°C/, czas prasowania 5 minut.

T a b l i c a 1

Plan eksperymentu i udział stabilizatorów w mieszankach

Numer mieszanki	Plan eksperymentu części jednostki			Udział stabilizatorów części wagowe		
	x_1	x_2	x_3	BS-53	DSO	DSW
1	1	0	0	4	0	0
2	0	1	0	0	4	0
3	0	0	1	0	0	4
4	0,5	0,5	0	2	2	0
5	0,5	0	0,5	2	0	2
6	0	0,5	0,5	0	2	2

Badania stabilności termicznej plastyfikatów prowadzono w temp. 453 K /180°C/. Stabilność w warunkach statycznych oznaczano metodą czerwieni Kongo [4] - /badano granulaty/ oraz metodą określania zmiany barwy podczas starzenia /badano wypraski/. W celu jednoznacznej oceny zmiany barwy plastyfikatu zastosowano opracowaną wcześniej [6] metodę pomiaru reemisji w

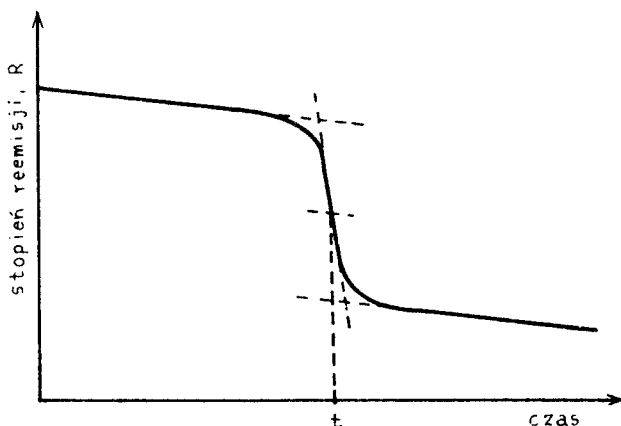
kolorymetrze Specol 32-G-315 wyposażonym w przystawkę R 45/0 /kula Ulbrichta/.

T a b l i c a 2

Wyniki oznaczeń stabilności termicznej badanych plastyfikatów

Numer próbki	Stabilność termiczna			
	warunki statyczne		warunki dynamiczne	
	metoda czerwieni Kongo	metoda pomiaru remisji	metoda plastograficzna	pomiar remisji po walcowaniu
1	159	155	50	49
2	123	130	47	80
3	62	57	24	10
4	135	140	51	84
5	153	149	50	85
6	69	65	38	48

Pomiary prowadzono stosując światło monochromatyczne /500 nm/, jako wzorzec stosowano płytkę pokrytą siarczanem baru. Wyznaczono czas wygrzewania, po którym obserwowano gwałtowne zmniejszenie stopnia remisji R próbki /rys. 1/.



Rys. 1. Sposób wyznaczania stabilności cieplnej na podstawie pomiaru stopnia reemisji

Stabilność termiczną w warunkach dynamicznych wyznaczono na podstawie krzywych plastograficznych [2], [8] oraz zmiany barwy próbek podczas walcowania.

Krzywe plastograficzne otrzymano podczas ugniatania plastyfikatów w zamkniętym gniotowniku /50 cm³/ plastografu Brabendera, do którego każdorazowo wprowadzano po 50 g granulatu. Za czas stabilności termicznej przyjmowano czas t_7 [s], po którym następował ponowny wzrost wartości momentu obrotowego.

Walcowanie próbek prowadzono przy pomocy walcarki laboratoryjnej Bu-
zuluk /długość walcu 500 mm, średnica 250 mm, frykcja 21/26 obr/min.,
szovelina między walcami $1 \pm 0,1$ mm/. Walce ogrzewano parą wodną do temp.
453 K \pm 2 K. Jednorazowo walcowano po 1000 g plastyfikatu.

3. ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

W tabelicy 2 zestawiono wyniki oznaczeń stabilności termicznej badanych plastyfikatów. Analizując dane przedstawione w tabelicy można stwierdzić, że czasy stabilności termicznej oznaczone w warunkach statycznych są zbliżone dla obu metod oznaczania. Czasy te są wyraźnie większe niż czasy uzyskane w warunkach dynamicznych. Jednocześnie stwierdzić można, że czasy uzyskane w warunkach dynamicznych dla tych samych próbek różnią się znacznie w zależności od sposobu ich uzyskania. /Różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami związane są z różnicami składu układu stabilizatorów/. Na podstawie tabelicy 2 obliczono czasy stabilności dla dowolnego składu mieszaniny stabilizatorów i przedstawiono w postaci linii równych wartości na rysunkach 2, 3 i 4.

Analiza diagramów /diagramy uzyskane w warunkach statycznych są prawie identyczne/ wskazuje, że optymalną stabilność cieplną plastyfikowanej mieszaniny PCW - CW-OW w warunkach statycznych uzyskuje się stosując układ stabilizatorów o składzie:

$$70\% \leq \text{BS-53} \leq 90\%$$

$$0\% \leq \text{DSO} \leq 10\%$$

$$10\% \leq \text{DSW} \leq 30\%$$

W warunkach dynamicznych, podczas ugniatania w komorze plastografu Brabendera optymalną stabilność mieszanom nadają układy stabilizatorów o składzie w zakresie:

$$55\% \leq \text{BS-53} \leq 75\%$$

$$10\% \leq \text{DSO} \leq 40\%$$

$$5\% \leq \text{DSW} \leq 25\%$$

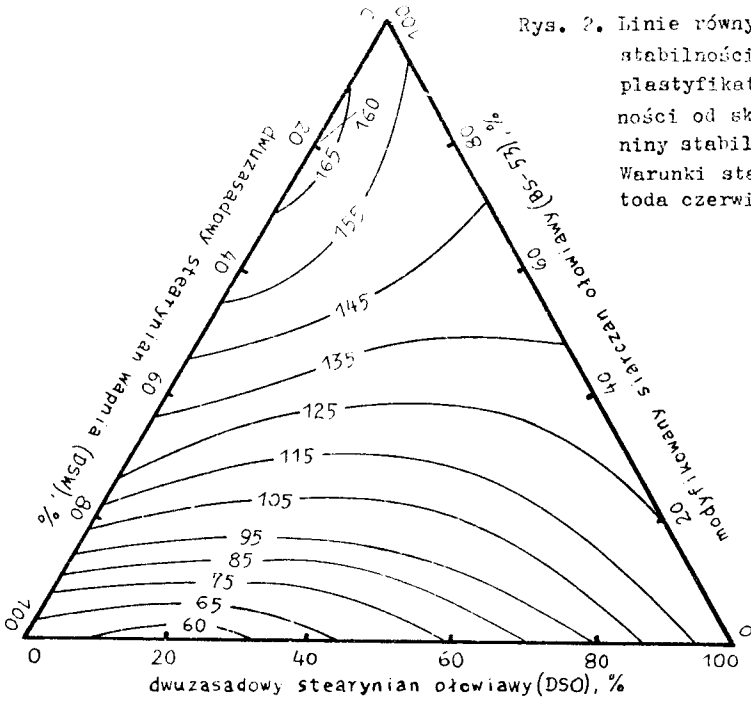
Natomiast podczas walcowania optymalną stabilność cieplną mieszanek zapewniają układy stabilizatorów o składach w zakresie:

$$15\% \leq \text{BS-53} \leq 65\%$$

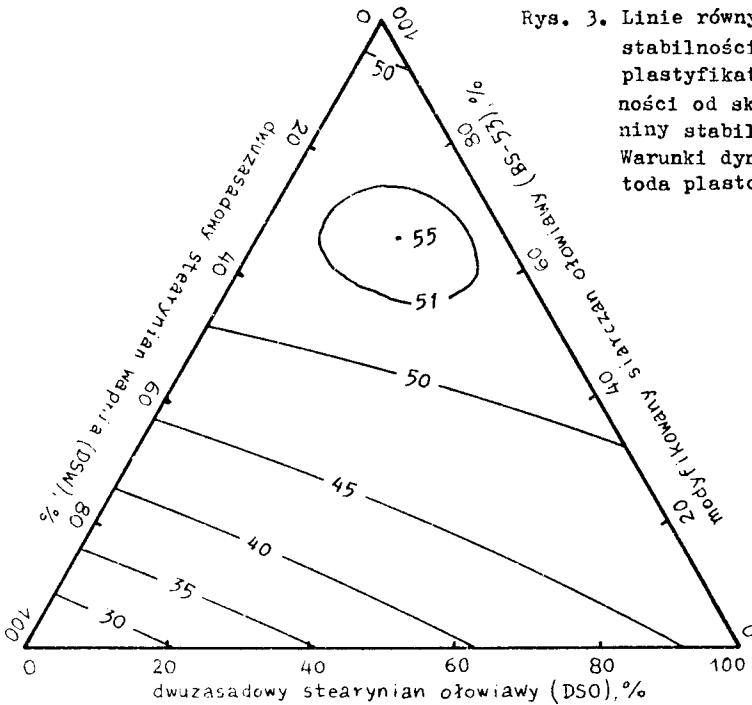
$$0\% \leq \text{DSO} \leq 85\%$$

$$35\% \leq \text{DSW} \leq 85\%$$

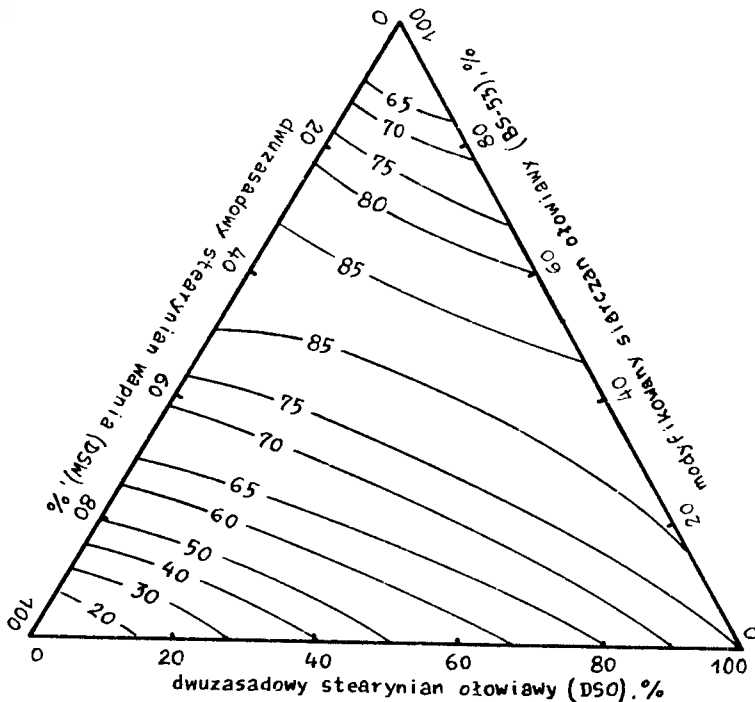
W świetle powyższych danych należy stwierdzić, że charakterystyka stabilności termicznej plastyfikatów polichlorowinyłowych wymaga ścisłego określania warunków jej wyznaczania, zwłaszcza gdy dotyczy to stabilności dynamicznej.



Rys. 2. Linie równych wartości stabilności cieplnej plastyfikatów w zależności od składu mieszaniny stabilizatorów. Warunki statyczne, metoda czerwieni Kongo



Rys. 3. Linie równych wartości stabilności cieplnej plastyfikatów w zależności od składu mieszaniny stabilizatorów. Warunki dynamiczne, metoda plastograficzna



Rys. 4. Linie równych wartości stabilności cieplnej
 plastifikatorów w zależności od składu mieszaniny
 stabilizatorów.
 Warunki dynamiczne, metoda walcowania i pomiaru
 stopnia reemisji

Ustalenie optymalnego składu stabilizatorów dla celów przetwórstwa powinno opierać się na pomiarach w warunkach dynamicznych możliwie zbliżonych do rzeczywistego procesu technologicznego. Należy również stwierdzić, że zastosowana metoda pomiaru reemisji eliminuje konieczność sporządzania wzorców /skali barwnej próbek starzonych/ i umożliwia obiektywne wyznaczenie stabilności cieplnej na podstawie barwy plastifikatorów. Proponowana metoda jest łatwa do zastosowania, umożliwia także bezpośrednią kontrolę przetwarzanego plastifikatu.

LITERATURA

- [1] Mańczak K.: Technika planowania eksperymentu. WNT, Warszawa 1976
- [2] Menges G., Mullez J.: *Plastverarbeiter* 1966, 17, 348
- [3] Minski K.S., Fiedosiejewa G.T.: *Diestrucja i stabilizacja poliwinylchlorida*. Moskwa, 1972
- [4] Polska Norma PN-73/C - 89 291
- [5] Polska Norma PN-73/E - 29200
- [6] Piszczek K.W.: *Badania właściwości fizykomechanicznych, przetwórczych modyfikowanych plastyfikatów polichloroku winylu*.
- [7] Szen J.: *Statystyka matematyczna modelu i zadania*. PWN, Warszawa 1975
- [8] Zajchowski S., Skraga J., Piszczek K.: *Polimery* 1981, 26, 91

INVESTIGATIONS INTO THERMAL STABILITY OF PLASTICIZED POLY/VINYL CHLORIDE COMPOSITIONS

Summary

Thermal stability of plasticized poly/vinyl chloride/ compositions by static and dynamic methods in the aspect of optimization of a ternary heat stabilizers mixture was studied. The measurement of reemission degree for the evaluation of colour changes of samples was used. It was found that the limits of optimal compositions of the heat stabilizers mixture for investigations in static conditions approach, whereas for investigations in dynamic conditions they depend on the method used for processing plasticized compositions.

ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИХЛОРВИНИЛОВЫХ ЦВХ

Резюме

Описаны результаты исследования теплостойкости пластифицированного ЦВХ, применяя метод статистический и динамический в аспекте оптимализации трехкомпонентной системы стабилизаторов. Для оценки изменения цвета образцов подвергнутых тепловому старению, использован метод измерения степени реэмиссии. Установлено, что пределы оптимальных составов смеси стабилизаторов для опытов в статистических условиях имеют приближенное значение, тогда как для динамических опытов они зависят от метода переработки пластика.

Cena zł 145,—

ISSN 0208-6360