

11-197
АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КАЗАНСКИЙ ФИЛИАЛ

**ИЗВЕСТИЯ
КАЗАНСКОГО ФИЛИАЛА
АКАДЕМИИ НАУК
СССР**

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

4



КАЗАНЬ 1957

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КАЗАНСКИЙ ФИЛИАЛ

ИЗВЕСТИЯ
КАЗАНСКОГО ФИЛИАЛА
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

4



КАЗАНЬ

1957

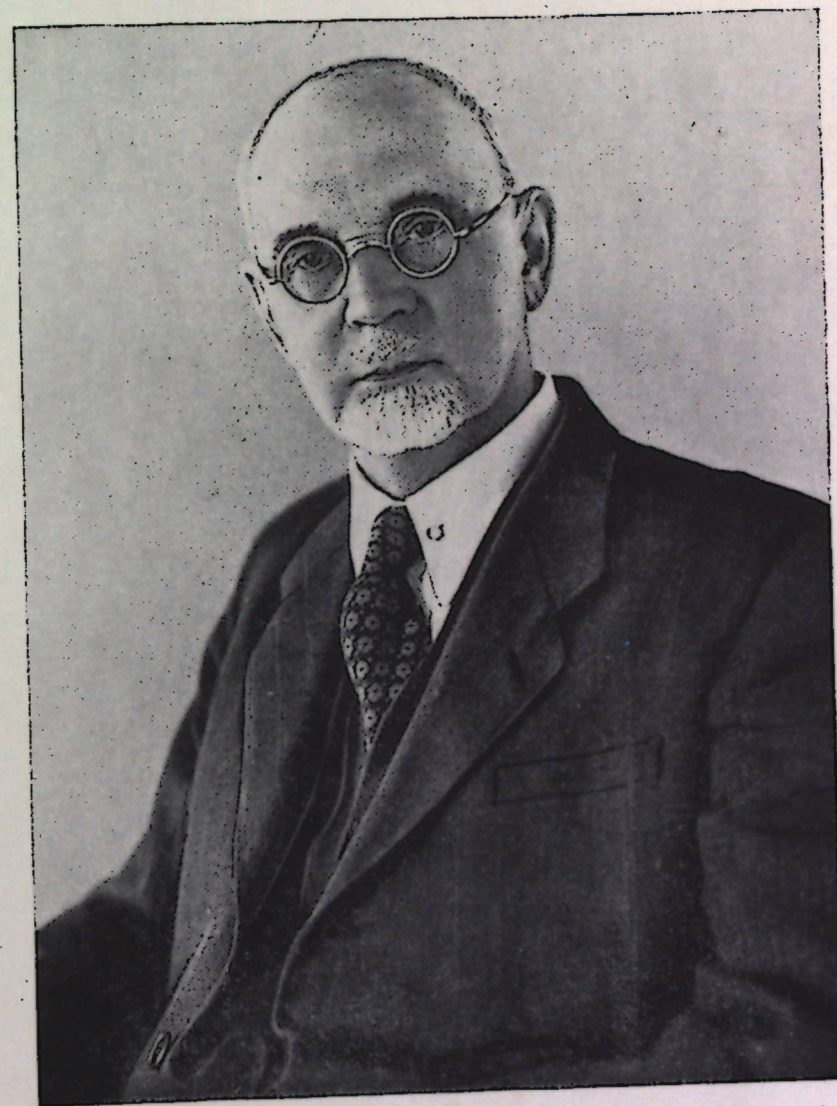
Посвящается академику
АЛЕКСАНДРУ ЕРМИНИНГЕЛЬДОВИЧУ
АРБУЗОВУ
в связи с 80-летием
со дня рождения

Ответственный редактор Г. Х. Камай

п 23646

ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. Н. Киргесская

Ученый секретарь
Института истории естествознания
и техники
Академии наук СССР
А. И. Арбузов



Академик
Александр Ерминингельдович АРБУЗОВ

Глубокоуважаемый Александр Ерминингельдович!

Коллектив сотрудников Химического института им. А. Е. Арбузова Казанского филиала АН СССР приветствует Вас в связи с 80-летием со дня рождения и поздравляет со славным юбилеем Вашей научной, педагогической и общественной деятельности.

В Вашем лице мы приветствуем старейшего и выдающегося химика-органика нашей страны, достойного продолжателя славных традиций великих русских химиков — Зинина, Бутлерова.

Ваши многочисленные исследования в области фосфорорганических соединений явились огромным вкладом в органическую химию и способствовали развитию советской химической науки.

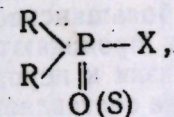
Желаем Вам, Александр Ерминингельдович, здоровья и дальнейших творческих успехов в научной деятельности.

И. Д. НЕКЛЕСОВА

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ИНСЕКТИЦИДЫ

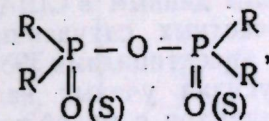
Пионером в деле изучения и применения фосфорорганических соединений в качестве инсектицидных препаратов является Г. Шрадер (Германия), который в 1947 г. опубликовал результаты своих исследований более тысячи фосфорорганических соединений.

С 1934 года в его лаборатории изучаются токсические свойства фосфорорганических соединений по отношению к вредным насекомым, растениям и теплокровным животным в зависимости от изменения химической структуры. В результате комплексного исследования были найдены соединения для практического применения в качестве мощных инсектицидов как контактного, так и системного действия, а также сделан вывод, что все эфиры фосфорной, фосфиновой и тиофосфорной кислот, обладающие инсектицидными свойствами, имеют общую формулу



где R — алкил-, алкилокси- или алкиламиногруппы, прочно связанные с центральным атомом фосфора, а X — остаток органической или неорганической кислоты.

Инсектицидные эфиры пиропосфорной, тио- и дитиопиропосфорной кислот имеют следующую общую формулу



где R — также алкилокси- или алкиламиногруппы. Радикалы R могут быть одинаковыми или различными [120—122].

Эта схема, предложенная Г. Шрадером, подтвердилась на большом фактическом материале. Было испытано огромное количество фосфорорганических соединений подобного строения. Большинство из них обладают сильным инсектицидным действием. Они выгодно отличаются от других ядохимикатов быстротой своего действия на вредителей, большой универсальностью и с успехом заменяют дорогостоящие инсектициды растительного происхождения — азабазин и никотин.

Фосфорорганические инсектициды могут быть разделены на контактно-кишечные и «системные».

Контактно-кишечные инсектициды убивают вредителей при непосредственном попадании на кожные покровы последних или вследствие попадания яда в желудок во время еды.

„Системные“ или хемотерапевтические проникают в растения через листву или через корневую систему, распространяются по сосудистой системе и сообщают растению токсические свойства.

Растения, обработанные такими соединениями, в течение нескольких недель или месяцев токсичны для насекомых, питающихся ими [5, 6, 10—12, 17—19, 46—48, 50, 54, 55, 68, 105—107, 115—116, 120—123].

Внешние симптомы отравления фосфорорганическими соединениями напоминают те, которые вызываются физостигмином.

Почти немедленно после инъекции яда у *Periplaneta americana* развиваются гиперактивность и перевозбудимость, вслед за чем наступает повышение тонуса, мышечная потеря координации, клонические и тонические судороги [49].

Большинство сильных фосфорорганических инсектицидов одновременно высоко токсичны для человека и домашних животных, что делает их либо непригодными для практических целей, либо весьма опасными.

Токсичность наиболее широко применяемых фосфорорганических соединений весьма высока: LD_{50} , выраженная в мг/кг, колеблется между 0,8—40 (таблица 1).

Только сравнительно небольшое количество фосфорорганических соединений, нашедших себе применение в последние три года, мало токсичны для теплокровных. Сюда нужно отнести диазинон — LD_{50} 220—270, диптерекс — 450, хлортион — 1500, малатион — 1400.

Отравление фосфорорганическими инсектицидами может быть вследствие попадания соединения в желудок, на неповрежденную кожу, слизистые оболочки и через дыхательные пути [4, 8, 9, 15, 24, 41, 51, 57, 60—65, 78]. При этом большинство фосфорорганических соединений чрезвычайно быстро проникают в организм через кожу; кожные смертельные дозы близки к пероральным. Смертельная кожная доза пирофоса для кролика составляет 1 мг/кг, при пероральном введении — 0,5 мг/кг (Сазонова). При пероральном введении тетраэтилдитиопирогенфосфата морским свинкам в дозе 15 мг/кг погибало одно животное из шести взятых в опыт, подобная смертность при нанесении соединения на кожу наблюдалась от 50 мг/кг [15].

Возможность отравления через кожу и дыхательные пути делает фосфорорганические инсектициды особенно опасными. Достаточно сказать, что по официальным данным в США с 1948 по 1951 г. было зарегистрировано 1383 несчастных случаев при авиаобработках сельскохозяйственных культур инсектицидами [93].

Естественно, что все усилия ученых направлены на получение высокоэффективных инсектицидов с малой токсичностью по отношению к теплокровным животным. Получение подобного инсектицида возможно лишь при одновременном изучении механизма действия данной группы соединений на вредных насекомых и теплокровных животных.

Как объяснить такую широту действия фосфорорганических соединений, их высокую активность как для беспозвоночных, так и для позвоночных животных?

Большинство авторов считают, что основной и ведущей причиной смерти как насекомых, так и теплокровных животных под действием фосфорорганических соединений является подавление холинэстераз.

Действительно, из огромного фактического материала следует, что фосфорорганические инсектициды уже в ничтожных количествах

Таблица 1

Соединение	Известные в литературе названия	Вид животного	Токсичность LD_{50} мг/кг			
			под-кожно	интра-перитонеально	per os	внутри-венно
$\begin{array}{c} \text{изо-C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{изо-C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{F} \end{array}$	Дизонпропилфторфосфат, DFP, ДФФ, дифлос	кролики				0,3
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C}_2\text{H}_5$	Тетраэтилпирогенфосфат, ТЕРР, ТЭП	крысы, мыши	0,7	0,73—0,82	0,85	
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C}_2\text{H}_5$	Тетраэтилмоногенопирогенфосфат, пирогенфосарбин	мыши, морские свинки, кролики, кошки, крысы	0,45		между 1 и 2 между 0,2 и 0,5 между 0,25 и 0,5 между 0,5 и 1	между 0,0005 и 0,001 < 0,01
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{C}_2\text{H}_5$	Тетраэтилдитиопирогенфосфат, сульфотепл, дидион, дитно	мыши, кошки, морские свинки	5—8		20 18	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{C}_2\text{H}_5$	Диметилдитиопирогенфосфат	мыши	30			

Соединение	Известные в литературе названия	Вид животного	Токсичность LD_{50} мг/кг			
			под-кожно	интра-перитонеально	per os	внутри-венно
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \text{—} \langle \text{—} \text{NO}_2 \rangle$	Диэтилпараинтро-фенилфосфат, параоксон, E-600	крысы		1,2	3,5	
$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_3\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{O} \text{—} \langle \text{—} \text{NO}_2 \rangle$	Диэтилпараинтро-фенилтиофосфат, паратион, E-605, тиофос, НИУИФ-100	крысы мыши кошки кролики	14		4 7	$LD_{100} = 7,5$ < 50
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{O} \text{—} \langle \text{—} \text{NO}_2 \rangle$	Метафос	мыши крысы	35 25			
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \text{—} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{N}(\text{CH}_3)_2$	Октаметилтетра-амидпиррофосфат, октаметил, шрапан, Пестокс III, ОМПА	морские свинки мыши крысы собаки		10 17 8—8,5	10—18	5—10
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	Меркаптофос, систокс, внуран, деметон S	мыши крысы кролики	8 4			10
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$		кролики				$LD_{100} = 2-2,5$

Продолжение табл. 1

Соединение	Известные в литературе названия	Вид животного	Токсичность LD_{50} мг/кг			
			под-кожно	интра-перитонеально	per os	внутри-венно
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	M-74	кролики				$LD_{100} = 3,5$
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	M-80	кролики				$LD_{100} = 5-5,5$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	M-81	кролики				$LD_{100} = 20$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	M-82	кролики				$LD_{100} = 22-25$
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_7$	M-85	кролики				$LD_{100} = 5$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{S} \text{—} \text{CH} \text{—} \text{COOC}_2\text{H}_5$	O,O-диметил-(1,2-ди-карбоксиметил)-дитио-фосфат, малатон, карбофос	крысы мыши кошки кролики		750	1400—5800 500—4059 350	1000

Соединение	Известные в литературе названия	Вид животного	Токсичность LD ₅₀ мг/кг			
			под-кожно	интра-перитонеально	per os	внутренно
	Диметил-3-Cl-4-нитро-фенилтиофосфат, хлортион	крысы		750	1500	
	2-изопропил-4-метил-пиримидил-6-диметил-тиофосфат, диазинон, C 24480	мыши крысы морские свинки кролики			96 235 320 130	
	Байер L 13/59, диптерекс, хлорофос	крысы самки самцы мыши	400	225 500	450	
	Диметилфенилтиофосфат, диметилпаратион, метафос	мыши крысы кролики			35 25	200

способны подавлять холинэстеразы. Так, по данным различных авторов ТЕРР подавляет активность истинной холинэстеразы на 50% в концентрации $1,2 \cdot 10^{-10}$ — $3,2 \cdot 10^{-8}$ М, DFP — $4 \cdot 10^{-9}$ М, дитио — $1,7 \cdot 10^{-8}$ М. Так как холинэстеразы распространены во всем животном царстве и подавление этих ферментов на 90—80% несовместимо с жизнью, то становится понятной универсальность действия этих соединений.

Холинэстеразы находятся во всех органах и тканях животных, нервная ткань особенно богата ими. Физиологическая роль холинэстеразы заключается в расщеплении ацетилхолина, роль которого огромна.

С давних времен исследователей интересовал вопрос передачи нервного возбуждения с нерва на исполнительный орган, каким путем происходит переход возбуждения с одной клетки на другую там, где нет анатомического слияния между двумя пограничными клетками. Благодаря исследованиям, среди которых выдающуюся роль сыграли работы советских ученых, стало известно, что передача возбуждения с нервных окончаний как вегетативной, так и центральной нервной системы на иннервируемые ими органы происходит благодаря особым химическим веществам, которые вырабатываются в окончаниях нервов при их возбуждении. Эти вещества получили название медиаторов, или посредников. К их числу относится ацетилхолин. Химические медиаторы вступают в реакцию с реактивными биохимическими системами иннервируемых клеток, участвуя тем самым в возникновении возбуждательного или тормозного процесса. Ацетилхолин освобождается при возбуждении из связанного недействительного состояния в ничтожных количествах порядка миллиардных долей грамма. Свободный ацетилхолин соединяется с рецептивным белком в постсинаптической мембране, что приводит к ускоренному проникновению ионов через мембрану и происходит раздражение данной структуры. Затем ацетилхолин реагирует с холинэстеразой, которая гидролизует его на холин и соль уксусной кислоты. Физиологическая активность холина в 1000 раз слабее, чем ацетилхолина и поэтому при гидролизе последний практически теряет свою активность. Все это должно закончиться в продолжение рефрактерного периода возбужденной ткани. В последнее время высказана гипотеза, согласно которой истинная холинэстераза сама является рецептивным белком [134]. Если бы ацетилхолин быстро не разрушался, то каждое возбуждение имело бы чрезвычайно длительное последствие, и изолированных и кратковременных нервных влияний не могло бы быть вообще. Следовательно, для нормального осуществления ацетилхолинового обмена необходима определенная активность холинэстеразы.

В животных организмах найдено несколько типов холинэстераз, способных гидролизовать ацетилхолин [13, 33, 104, 107, 123, 127].

1. Истинная холинэстераза, или ацетилхолинэстераза, которая обладает сродством к ацетилхолину большим, чем к другим известным эфирам. При избытке ацетилхолина данный фермент инактивируется. Он находится в большом количестве в нервной ткани как у позвоночных, так и беспозвоночных животных, а также в эритроцитах и мышцах.

2. Ложная холинэстераза, которая гидролизует холиновые эфиры значительно быстрее, чем нехолиновые, и которая не может быть инактивирована избытком ацетилхолина. Она найдена в сыворотке, печени, почках, кишечнике, сердце.

3. Алиэстеразы, которые неспособны гидролизовать холиновые эфиры, жиры, но гидролизуют эфиры глицерина и простейших органических кислот: трибутирин, метилбутират, триацетин. Выключение алиэстераз у высших животных не влечет за собой развитие пато-

логических изменений, в то время как у микроорганизмов и некоторых растений приводит к гибели. Данные ферменты присущи всем живым клеткам.

В настоящее время накоплено большое количество фактов, доказывающих, что главная причина биологического действия фосфорорганических инсектицидов зависит от их способности подавлять активность холинэстераз. Можно привести огромное количество примеров, из которых вытекает, что с увеличением ингибиторской силы фосфорорганических соединений токсичность соединений также возрастает [20, 25, 27, 81, 105]. Ряд симптомов отравления фосфорорганическими соединениями также находится в зависимости от антихолинэстеразной активности данных соединений. Nachmansohn и Feld [108] наблюдали прямую зависимость между степенью подавления истинной холинэстеразы и уменьшением потенциала действия нерва под действием DFP, при этом с увеличением дозы уменьшался и потенциал действия. Данные авторы при введении DFP наблюдали полное подавление активности или находили только следы холинэстеразы мозга погибших кроликов; у выживших животных всегда сохранялась активность не ниже 10% от исходной. Maskworth и Webb [97] отмечали полное соответствие между степенью подавления активности холинэстеразы под действием алкилфторфосфатов и их миотической силой. Нами наблюдалась подобная зависимость в ряду смешанных эфиров пирфосфорной, моно- и дитиопирфосфорной кислот.

В работе Семенова и Фруентова установлена прямая зависимость между способностью тормозить истинную холинэстеразу и вызывать спазм бронхов (1957).

Самыми первыми признаками отравления высших животных, в том числе и человека, предшествующими видимым симптомам, является подавление активности ложной и истинной холинэстеразы [4, 9, 39, 81, 89]. По мере подавления активности фермента до 60–80% начинают появляться первые симптомы отравления как результат подавления холинэстераз в различных областях тела.

Впервые картину действия фосфорорганических соединений на человека описали Lange и Krueger [92], несколько позднее — Mc. Comble и Saunders [103], Mazur и Bodansky [102].

Уже первые авторы отмечали чрезвычайную токсичность фторфосфатов для человека.

Ряд последующих исследователей установили многообразие действия фосфорорганических соединений.

Было установлено, что признаки отравления есть результат воздействия на постганглионарные холинэргические нервы (мускариновый эффект), что выражается в появлении слабости и тошноты, рвоты, спазмов в животе, усиленном потоотделении, слюнотечении. В некоторых случаях отравления развивается понос, тенезмы, непроизвольное мочеиспускание и дефекация, бледность, сужение зрачков, потеря аккомодации, усиленная бронхиальная секреция, респираторная одышка, отек легкого.

Фосфорорганические соединения одновременно воздействуют на вегетативные ганглии, преганглионарные и моторные нервы, т. е. обладают никотиноподобным действием; действие их распространяется и на центральную нервную систему. Никотиновый эффект выражается в подергивании век и языка, фасцикуляции мышц лица и шеи, общем подергивании всех мышц, слабости, затрудненном дыхании.

При вовлечении центральной нервной системы появляется головокружение, ощущение тревоги, утомляемость, головная боль, обширная атаксия, тремор, сонливость, ослабление психики, затруднение речи, резкие клонические и тонические судороги. Непосред-

ственной причиной смерти является остановка дыхания. Сердце переживает дыхание на 2–3 минуты. Остановка дыхания может быть следствием спастического сужения бронхов, в результате нервно-мышечного блока, рефлекторного воздействия с каротидных синусов на дыхательный центр или вследствие непосредственного воздействия на него [1, 4, 8, 9, 14, 24, 51, 52, 57, 58, 60–67, 71–75, 81, 98, 108].

Быстрота действия соединений, степень вовлечения периферической или центральной нервной системы зависит от физических и химических свойств данных соединений, к чему мы вернемся позднее.

Имеется много данных, говорящих за то, что механизм действия фосфорорганических соединений на теплокровных и насекомых тождествен.

Высокотоксичные фосфорорганические соединения для теплокровных животных как ТЕРР, паратион, DFP, шрадан, систокс одновременно являются и чрезвычайно токсичными для самых разнообразных видов насекомых. Картина отравления фосфорорганическими инсектицидами у теплокровных напоминает таковую от физостигмина, что также верно и для насекомых. Атропин является противоядием при отравлении фосфорорганическими соединениями как для теплокровных, так и для насекомых [105, 107]. Фосфорорганические инсектициды чрезвычайно быстро проникают в тело насекомых через их кутикулу. Metcalf и March [105] отмечают, что контактные летальные дозы паратиона и его окисленных гомологов для мух и тараканов почти совпадают с дозами инъекцируемыми. Через цервикальные мембраны ТЕРР и паратион также проникают очень быстро. У *Periplaneta americana* 50–80% вводимой дозы уже через 5 минут поступают в тело. Однако, сравнительно нетоксичная диэтилортофосфорная кислота и тетраформальный бутиловый пирфосфат проникают в тело насекомых так же быстро, как и высокотоксичные соединения. Это доказывает, что медленное поступление фосфорорганических соединений в тело насекомых не есть фактор инсектицидной неактивности.

Токсичность фосфорорганических инсектицидов для насекомых также находится в прямой зависимости от подавления холинэстеразы [86, 105, 107]. Системные инсектициды (шрадан), которые сами по себе являются очень слабыми ингибиторами холинэстеразы ($I_{50} = 2 \cdot 10^{-2} M$), обладают малым контактным действием для большинства насекомых и только после того, как в организме растения происходит превращение шрадана в сильного ингибитора холинэстеразы, инсектицидные свойства последнего становятся ярко выраженными [46, 115]. Metcalf и March [105] наблюдали, что ТЕРР является одинаково токсичным как для мух, белых мышей, так и для медоносных пчел, в то время как паранитрофенилдиизопропилтиофосфат нетоксичен по отношению к пчелам и мышам и высокотоксичен по отношению к мухам. Это находится в полной согласованности с свойствами соединений подавлять холинэстеразу этих животных. Концентрации паранитрофенилдиизопропилтиофосфата, вызывающие 50%-ное подавление холинэстеразы мозга пчелы или мыши, приблизительно в 1000 раз больше, чем это необходимо для равного подавления эстеразы домашней мухи.

Данные авторы также установили, что при местной аппликации ТЕРР и паратиона медоносные пчелы находятся в состоянии страсти в том случае, когда подавление холинэстеразы достигает 90% и погибают, когда инактивация фермента в нервной системе почти полная.

Однако само значение ацетилхолина для насекомых не так ясно,

Таблица 2

Препарат	LD_{50} для холинэстеразы мозга пчел	LD_{50} для холинэстеразы мозга мух	LD_{50} при нанесении препаратов на покровы в γ	
			пчела	муха
TEPP $(C_2H_5O)_2P(=O)-O-P(=O)(OC_2H_5)_2$ параинитрофенилдиизопропилаиофосфат	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$7,5 \cdot 10^{-10}$	1,2	0,7
изо-(C_3H_7O)₂P(=O)-O- $\text{—} \langle \text{—} \text{—} \text{—} \text{—} \text{—} \text{—} \rangle \text{—} NO_2$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5}$	1000	4,2

как это представляется для теплокровных животных. При исследовании было обнаружено, что ацетилхолин и холинэстераза находятся в центральной нервной системе насекомых в очень больших количествах. Richards и Cutkomp [114] обнаружили, что нервная ткань таракана и пчелы активно гидролизует ацетилхолин. Tobias и сотрудники [124] определили огромное количество ацетилхолина в нервной цепочке таракана (45 γ на грамм нервной ткани), который подобно ацетилхолину позвоночных животных разрушается при нагревании и щелочном растворе, вызывает сокращение прямой мышцы живота лягушки и защищается от разрушения эзеринем. При отравлении ДДТ наблюдается возрастание ацетилхолина на 210% против нормы.

Один грамм мозга домашней мухи гидролизует в течение одного часа около двух граммов ацетилхолина, т. е. в 50—100 раз больше, чем мозг теплокровных; его активность близка к активности холинэстеразы электрического органа *Electrophorus electricus* (самый высокий источник холинэстеразы [105, 113]).

Но с другой стороны обнаружена поразительная нечувствительность насекомых к самому ацетилхолину, что видно из данных Tobias и сотрудников [124].

Соединения	<i>LD</i> <i>P. americana</i> (инъекции) мг/кг	<i>LD</i> ₅₀ , крысы, подкожно мг/кг
Ацетилхолин	10 000	250
Ацетил-β-метилхолин . .	20 000	750
Карбохолин	1 000	4

Этот факт быстрой инактивации ацетилхолина наводит на мысль, что синаптическим медиатором у насекомых может быть нехолиновый эфир, но который, подобно ацетилхолину, вызывает сокращение прямой мышцы живота лягушки, гидролизуетс^я энзимом, способным гидролизовать ацетилхолин, и быстро подавляется соединениями, подавляющими холинэстеразу.

Однако, при изучении биохимических свойств холинэстераз, выделенных из насекомых, не удалось обнаружить специфичности действия этих ферментов. По данным Nachmansohn и Wilson холинэстераза головного мозга *Apis mellifera*, *Musca domestica*, *Peripla-*

* I_{50} — молярная концентрация, вызывающая 50%-ное подавление холинэстеразы.

neta americana и *Dacus dorsalis* отвечает всем признакам истинной холинэстеразы [110]. Metcalf и March [106] также установили, что холинэстеразы мозга медоносных пчел, домашних мух и белых мышей очень сходны. Roan и Maeda [117] обнаружили в эстеразе плодовой мухи все свойства, присущие истинной холинэстеразе. Однако было обнаружено некоторое различие в свойствах холинэстеразы мозга различных насекомых. Так, *Musca domestica* и *Dacus dorsalis* гидролизуют ацетил- β -метилхолин очень медленно, в то время как *Periplaneta americana* — очень быстро, даже при высоких концентрациях. Нехолиновые эфиры мозг этих насекомых гидролизует также быстро (ацетилизоамил, ацетил-3,3-диметилбутил, ацетилфенил). Lord и Poffer наблюдали подобное явление с другими насекомыми [95]. На основании этих данных можно предположить, что ткани насекомых, подобно человеческой крови, содержат два или больше эстеразных фермента с различным предпочтением к субстрату.

Некоторые авторы высказывают сомнения в ведущей роли подавления холинэстеразы в картине отравления фосфорорганическими соединениями. В частности Lord неоднократно [94—96] указывал на то, что возможно подавление других ферментов, например, фермента, гидролизующего ацетилфенил, который более необходим, т. к. экстракты из различных насекомых гидролизуют этот субстрат значительно быстрее, чем ацетилхолин [96]. Он же указывает на то, что овицидное действие ТЕРР проявляется на самых ранних стадиях развития яйца, когда еще нет ацетилхолина, но когда яйцо содержит ацетилфенил. В последнее время против вышеописанной теории неоднократно выступал в печати Perkow [111, 112]. По его мнению, кажется невероятным, что как токсичность по отношению к теплокровным, так и инсектицидные свойства зависят единственно и исключительно от подавления холинэстеразы. В качестве достаточно убедительного примера он сумел привести только диазинон [112], который наряду с высокими инсектицидными свойствами и малой токсичностью по отношению к теплокровным животным (LD_{50} — 75—300 мг/кг), является сильным ингибитором холинэстеразы. Однако, большое количество работ говорит за то, что токсический эффект фосфорорганических соединений связан, главным образом, с подавлением холинэстеразы.

Это не исключает возможности прямого холинометического действия и подавления других ферментов, а лишь объясняет различие токсического эффекта фосфорорганических антихолинэстераз [22, 53]. При изучении действия фосфорорганических инсектицидов на другие ферменты с эстеразным действием была установлена их ингибиторская способность по отношению к химотрипсину [84], трипсину [85], липазе молока [128], трибутириназе [104], β -эстеразе [29] и ароматическим эстеразам, гидролизующим фенилацетат насекомых и их яиц [96].

Теория фосфорилирования холинэстеразы фосфорорганическими инсектицидами

В настоящее время существует теория, согласно которой фермент холинэстераза вступает в взаимодействие с фосфорорганическими инсектицидами, как с нормальными субстратами. Образуется новое соединение (комплекс энзим — ингибитор), которое не может быть реактивировано ни путем разведения, ни путем диализа, как это имеет место при воздействии эзерина [10].

К данному выводу пришли постепенно, накапливая все больше и больше знаний о механизме действия этой группы соединений на ферменты.

Первые опубликованные исследования об антихолинэстеразных свойствах фосфорных ингибиторов принадлежат Hottinger и Block [82]. Однако Gross уже в 1938 году знал об антихолинэстеразных свойствах ТЕРР [122]. Позднее в Англии Adrian и Feldberg опубликовали данные об антихолинэстеразных свойствах DFP для различных тканей. Du Bois и Mangun [60] подтвердили результаты предшествующих исследователей *in vivo*, показав действие ТЕРР и НЕРР на истинную холинэстеразу теплокровных животных. Nachmansohn и Feld [108] опубликовали данные об антихолинэстеразном действии DFP *in vivo*. Эти свойства фосфорорганических соединений были в дальнейшем подтверждены многочисленными исследованиями различных авторов.

Почти одновременно Brauer [41] при изучении свойств ТЕРР, НЕРР и Nachmansohn с сотрудниками [109] при изучении DFP установили, что имеется прямая зависимость между степенью подавления холинэстеразы и концентрацией ингибитора. Отклонение от строгой степени пропорциональности наблюдается только в высокой степени подавления (выше 80%). На основании этих данных авторы пришли к выводу о эквимолекулярном характере реакции между энзимом и ингибитором. Уже первые исследователи указывали на необратимость этого процесса, т. к. даже 24-часовой диализ не приводил к реактивации фермента [41].

Было обнаружено, что эзерин *in vitro* обладает защитным действием по отношению к диизопропилфторфосфату [33]. Koelle и Gilman [91] наблюдали защитное действие эзерина *in vivo*. Профилактическое введение малых доз эзерина (0,1 мг/кг) предупреждает смерть кошек от последующего введения трехкратной смертельной дозы диизопропилфторфосфата, т. к. эзерин образует с холинэстеразой обратимое комплексное соединение, которое защищает энзим от необратимой инактивации.

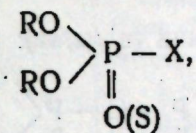
Дальнейшими исследованиями [26, 27, 34, 35, 44, 45, 117] было установлено, что сам ацетилхолин (субстрат) защищает холинэстеразу от воздействия ингибитора, поэтому в том случае, если субстрат добавлять прежде ингибитора или одновременно, необходимо концентрацию последнего увеличить, чтобы получить ту же степень подавления, какая возникает при добавлении субстрата после ингибитора. Эти исследования дали право утверждать, что фосфорорганические соединения конкурируют с ацетилхолином за один и тот же активный центр фермента. Для подавления холинэстеразы необходим избыток ингибитора в 25—3000 раз, при этом токсический эффект наблюдается при инактивации фермента между 66—95%, т. к. холинэстераза, подобно всем ферментам, присутствует в значительном избытке [109]. Начавшееся подавление холинэстеразы быстро нарастает от незначительного увеличения концентрации ингибитора, так Augustinsson и Nachmansohn [35] указывают, что подавление истинной холинэстеразы в пределах 27—82% происходит от следующих концентраций ТЕРР: $6,9 \cdot 10^{-7}$ — $2,76 \cdot 10^{-6}$ М. Этот факт делает фосфорорганические соединения особенно опасными для теплокровных животных, в том числе и для человека. Aldridge высчитал силу связи между ферментом и ингибитором (в комплексе фермент—ингибитор) и нашел ее равной 14 kcal/mol , что гораздо больше, чем это могло быть в силу физической адсорбции [30].

Мысль о фосфорилировании холинэстеразы была высказана впервые Brauer [41]. В работах Aldridge, Wilson, Hobbiger она получила дальнейшее развитие.

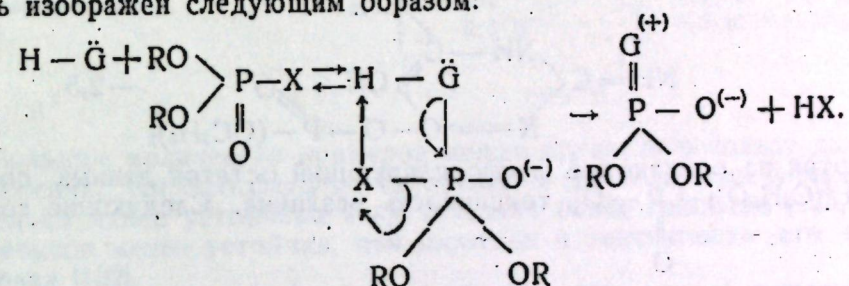
В настоящее время принято считать, что ингибиторская реакция

фосфорорганических соединений заключается в фосфорилировании энзима.

Активная поверхность холинэстеразы содержит эстеразную часть, имеющую в себе кислотную группу (Н) и основную (G), которая способна к нуклеофильной атаке карбоксильных эфиров (ацетилхолин). Происходит перемещение ацильного радикала на энзиматическую поверхность. Образуется непрочный комплекс, который быстро гидролизует на уксусную кислоту и активный фермент. С фосфорными ингибиторами происходит фосфорилирование основной группы энзима. Если ингибитор изобразить общей формулой:



а холинэстеразу НG, где Н изображает кислотную часть, G — электропреремещающую группу, то процесс фосфорилирования может быть изображен следующим образом:

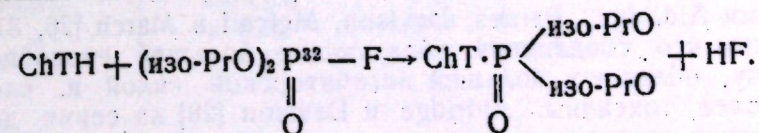


Первая ступень ведет к образованию обратимого комплекса энзим—ингибитор, который содержит ковалентную связь между основной группой энзима и электрофильным фосфорным атомом ингибитора. Вслед за этим следует перемещение протона из кислотной группы на кислород или атом галлонда, причем одновременно основная часть холинэстеразы атакует фосфорный атом, так что эфир расщепляется электронным и протонным движением. В результате образуется фосфорилированная холинэстераза и соответствующая органическая или неорганическая кислота: при воздействии DFP — фторводородная, при воздействии паранитрофенилдиэтилхлорфосфатом (параоксон) — паранитрофенол [30, 80, 129—124].

Химическими методами и с применением ингибиторов, содержащих радиоактивный P^{32} и C^{14} было найдено, что с одной молекулой холинэстеразы реагирует один фосфорилирующий остаток $[(\text{RO})_2\text{P}-]$

ингибитора [30, 80, 129—133].

Jansen и сотрудники в результате взаимодействия химотрипсина с диизопропилфторфосфатом (DFP) получили недействительный фермент в кристаллическом состоянии, который не содержал фтора и на одну активную группу фермента содержал две изопропиловые группы и атом фосфора, т. е. химотрипсин был фосфорилирован продуктом отщепления DFP:



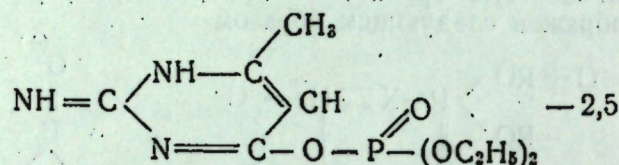
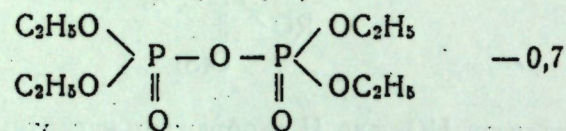
Summersohn распространил эти исследования на тетраэтилпирофосфат, а Hartley и Kilby — на диэтилпаранитрофенилфосфат [76].

Aldridge и Davison пришли к выводу, что процесс инактивации для всех фосфорорганических ингибиторов идентичен. В любом случае при одинаковом значении R образуется один и тот же фосфорилированный фермент [31].

Это однако не означает, что токсичность и фармакологическое действие всех соединений, имеющих один и тот же фосфорилирующий остаток $[(RO)_2-P-]$ одинаковы. Например, LD_{50} для белых



мышей при подкожном введении (в мг/кг):

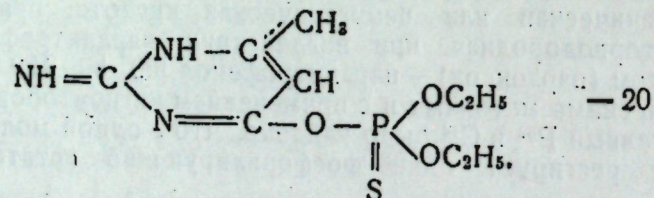
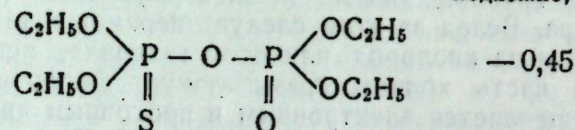


Несмотря на одинаковый фосфорилирующий остаток данных соединений $[(C_2H_5O)_2-P-O]$, токсичность различна. Следующие соеди-



нения также имеют одинаковый фосфорилирующий остаток и различную токсичность:

LD_{50} , белые мыши,
подкожно, мг/кг



Согласно теории фосфорилирования на токсичность соединения оказывает влияние как кислотный остаток (X), так и характер радикалов R, находящихся при центральном атоме Р.

Связь между группами X и Р является первичной точкой воздействия холинэстеразы на фосфорный эфир, и от прочности этой связи зависит быстрота фосфорилирования энзима. Последующая токсичность соединения есть результат прочности комплекса ингибитор—холинэстераза.

Работами Aldridge, Barnes, Davison, Metcalf и March [26, 31, 105] установлено, что соединения, обладающие большей способностью к гидролизу, обладают большей ингибиторской силой и, следовательно, более токсичны. Aldridge и Davison [28] на серии диэтилфенилфосфатов показали, что существует прямая зависимость между

величиной константы гидролиза фениловых эфиров и их ингибиторской силой. Авторы делают вывод, что энзиматический гидролиз ингибитора есть часть ингибиторского процесса, при этом подобно неэнзиматическому гидролизу происходит разрыв между фосфором и кислородным атомом.

Таблица 3

Ингибитор	Быстрота реакции ингибитора с холинэстеразой $K(\text{мин}^{-1}, \text{моль}^{-1})$	Быстрота гидролиза ингибитора в фосфатном буфере, рН 7,6 при 37° $K(\text{мин}^{-1})$
Диэтил-парахлорфенилфосфат	$1,1 \cdot 10^2$	$7,2 \cdot 10^{-7}$ (4,2%)
Диэтил-ортохлорфенилфосфат	$2,1 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^{-6}$ (7,9%)
Диэтил-паранитрофенилфосфат	$1,1 \cdot 10^6$	$3,9 \cdot 10^{-5}$ (65%)
Диэтил-ортонитрофенилфосфат	$1,6 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^{-5}$ (78%)
Диэтил-метанитрофенилфосфат	$7,7 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-5}$ (45%)
Диэтилфенилфосфат	6,1	$1,6 \cdot 10^{-7}$ (2,9%)
TEPP	$3,3 \cdot 10^6$	$6,0 \cdot 10^{-3}$ (100%)

Большое количество примеров можно привести в пользу данного положения. Пирофосфаты по сравнению с дитиопирофосфатами значительно менее устойчивы и значительно более токсичны [125, 126]. Параоксон менее устойчив, чем паратион и токсичность его более высокая [122].

Однако в ряду алкилпирофосфатов подобная строгая закономерность отсутствует (таблица 4). Тетраэтилпирофосфат более прочное соединение, чем тетраметилпирофосфат, но токсичность его более чем вдвое больше.

Таблица 4*

R	R ₁	K гидролиза при 25° мин ⁻¹	I_{50} M		LD_{50} мг/кг мышь инга- перитон- ально
			сыворотка человека	мозг мышь	
CH ₃	CH ₃	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	1,9
"	C ₂ H ₅	$7 \cdot 10^{-3}$	—	$8 \cdot 10^{-9}$	1,4
"	n.-C ₃ H ₇	$5,7 \cdot 10^{-3}$	—	—	1,9
"	изо-C ₃ H ₇	$6,9 \cdot 10^{-3}$	—	$2 \cdot 10^{-7}$	3,0
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-9}$	0,82
"	n.-C ₃ H ₇	$1,05 \cdot 10^{-2}$	—	—	1,6
"	изо-C ₃ H ₇	$2,2 \cdot 10^{-4}$	—	—	2,8
"	n.-C ₄ H ₉	$6 \cdot 10^{-4}$	—	—	2,1
n.-C ₃ H ₇	n.-C ₃ H ₇	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	—	9,5
n.-C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—	—	17,0
изо-C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	$3 \cdot 10^{-5}$	—	$1,4 \cdot 10^{-6}$	13,3
"	n.-C ₄ H ₉	$4,6 \cdot 10^{-5}$	—	—	8,4
n.-C ₄ H ₉	n.-C ₄ H ₉	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	—	14,2

* Metcalf, 1955.

По теории фосфорилирования токсичность соединения зависит не только от фосфорилирующей способности ингибитора, но и от прочности комплекса фермент — ингибитор. Это является одной из главных причин, обуславливающих токсичность соединения. Aldridge показал, что с увеличением константы гидролиза ингибитора увеличивается константа гидролиза комплекса фермент — ингибитор. Поэтому в ряде случаев быстрое фосфорилирование не приводит к повышению токсичности, например: диизопропилхлорфосфат более эффективный фосфорилирующий агент, чем DFP, однако его токсичность значительно меньше ввиду непрочности фосфорилированного комплекса.

По данным Wilson и Hobbiger фосфорилирование происходит в две фазы. Первая фаза протекает почти мгновенно, при этом в этой стадии фермент можно реактивировать простым разведением и диализом. В дальнейшем происходит необратимая инактивация фермента. Переход от первой фазы ко второй с различными ингибиторами происходит в различный промежуток времени.

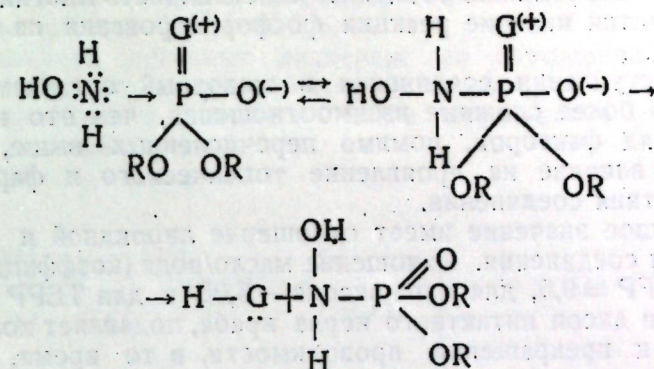
Уже в 1949 году Nachmansohn отметил, что действие TEPP как ингибитора проявляется чрезвычайно быстро. Через две минуты после инкубации фермента ингибиторская сила TEPP проявляется полностью (дальнейшее удлинение инкубации не изменяет степени подавления) и при этом уже необратимо. Для выявления полного действия DFP необходима инкубация фермента в течение 15 минут.

В последующих работах было также установлено, что при инактивации холинэстеразы электрического органа карпа табуном, паратионом, диизопропоксифосфорилфторидом и TEPP введение фосфорилфосфатазы (активатор истинной холинэстеразы) через 15 минут после начала воздействия ингибитора приостанавливает процесс инактивации от всех ингибиторов, исключая TEPP. Однако если инактивация фосфорорганическими соединениями достигала максимума, то фосфорилфосфатаза не производит реактивации фермента [36]. На прочность комплекса ингибитор — холинэстераза влияет значение радикалов R, расположенных у центрального атома фосфора.

Было установлено, что в ряду пирозфосфатов с удлинением углеводородного радикала комплекс ингибитор — фермент становится более прочным. Дефосфорилирование *in vivo* при R = MeO идет сравнительно быстро [67]. Следовательно, представление о необратимости действия фосфорорганических ингибиторов не вполне правильно. Wilson показал, что нуклеофильные соединения способны дефосфорилировать энзим, при этом соединения, содержащие четвертичный азот, наделены этой способностью в большей степени, чем соединения с третичным азотом [132, 133].

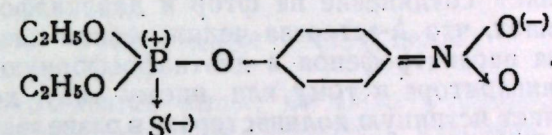
R	Ингибитор	Реактиватор при 24° 0,1 M	Время в часах	% реак- тивации
Этил	TEPP (экспозиция 24—48 ч.)	гидроксиламин	0,5	40
		метнодит гидроксамовой кислоты	0,25 1	63 91
Изопропил	DFP (экспозиция 1 ч.)	гидроксиламин	4	17
			24	19
		метнодит гидроксамовой кислоты	4	50
			24	96

Процесс реактивации под действие гидроксилламина можно представить следующим образом:

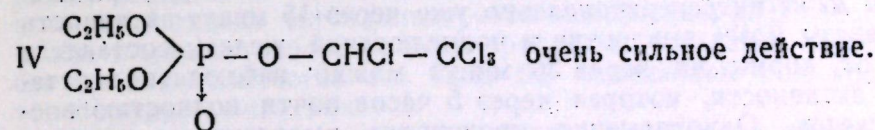
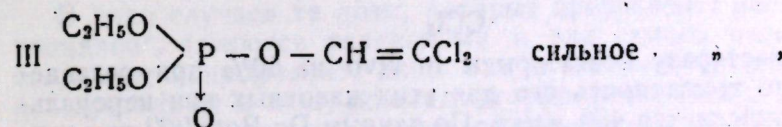
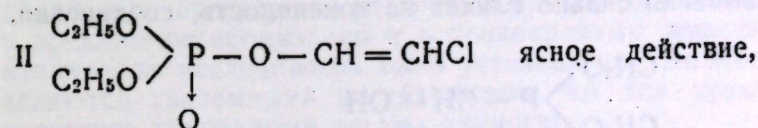
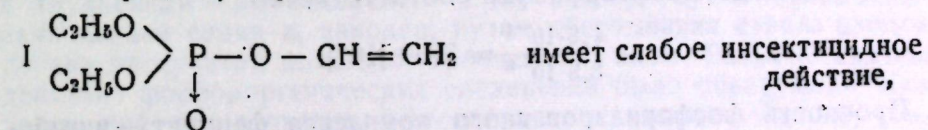


В последнее время Perkow [112] выступает с критикой теории фосфорилирования, утверждая, что предпосылкой токсического действия фосфорорганических соединений является наличие сходного и характерного распределения зарядов в самом ингибиторе, а фосфорилирование эстераз является вторичным процессом. Решающей для биологической активности является группировка P—O—C, которая содержит кислородный мостик с повышенной плотностью электронов, тогда как соседние с ним P и C имеют совершенно ничтожную плотность заряда.

Например



Положительно заряженный фосфор приобретает роль биологического активного центра. Аналогичное расположение зарядов обнаружено в группе винил-фосфатов, при этом с уменьшением плотности зарядов углерода усиливается инсектицидная активность.



Perkow считает, что подобное специфическое распределение плотности электронов не служит только для расшатывания группировки P—O—C, необходимое для облегчения отщепления фосфорилирую-

щего остатка [111, 112]. Первой предпосылкой для действия соединения в качестве инсектицидов является структура целых молекул. Иначе почти невозможно объяснить селективность многих ядов. Этим не исключается наличие реакции фосфорилирования на более поздней стадии.

При поступлении соединения в животный организм создаются несравнимо более сложные взаимоотношения, чем это имеет место *in vitro*. Ряд факторов, помимо перечисленных выше, оказывают различное влияние на проявление токсического и фармакологического действия соединения.

1. Большое значение имеет отношение липоидной и водной растворимости соединения. Отношение масло/вода (коэффициент распределения) DFP = 9,5, для пара-оксона — 3,35 и для TEPP — 0,14. DFP проникает в аксон интактного нерва краба, подавляет холинэстеразу, что ведет к прекращению проводимости, в то время, как TEPP, который является более сильным ингибитором, не способен проникать в аксон и действует только на синапсы [108].

2. Устойчивость соединения к энзиматической детоксификации ароматическими эстеразами, фосфатазами, а также к неэнзиматическому гидролизу (ОН). С помощью соединений, содержащих радиоактивный P^{32} , было показано, что паратион, параоксон, TEPP, тетра-нормальный бутиловый пирогосфат, диптерекс чрезвычайно быстро разрушаются до нетоксичных продуктов. Mazur [107] демонстрировал быструю детоксификацию диалкилфторфосфатов энзимом, находящимся в человеческой и кроличьей печени, почках и плазме кролика, который расщепляет соединение на фтор и диалкилфосфорную кислоту. Aldridge нашел, что А-эстераза человеческой плазмы гидролизует параоксон на паранитрофенол и диэтилфосфорную кислоту.

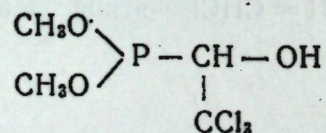
3. Сродство ингибитора к тому или иному типу холинэстеразы. Параоксон подавляет истинную холинэстеразу в разведении $4,2 \cdot 10^{-7} M$, ложную — $1,4 \cdot 10^{-7} M$.

$$\frac{4,2 \cdot 10^{-7}}{1,4 \cdot 10^{-7}} = 2,9.$$

Бисмоноизопропиламинофторфосфат соответственно

$$\frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{3,8 \cdot 10^{-8}} = 3950 [107].$$

4. Прочность фосфорилированного комплекса фермент — ингибитор *in vivo* чрезвычайно сильно влияет на токсичность соединения. Диптерекс

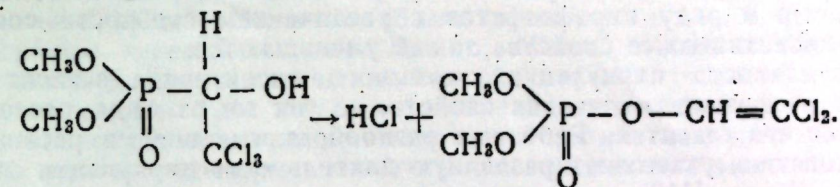


подавляет холинэстеразу мозга крысы *in vivo* на 50% при разведении $2 \cdot 10^{-6} M$, но токсичность его для этих животных при пероральном введении исчисляется 450 мг/кг. По данным Du Bois [67] при введении 120 мг/кг интраперитонеально уже через 15 минут активность холинэстеразы мозга сыворотки и подчелюстной железы составляла 10—15% от нормы, но через 30 минут можно наблюдать восстановление активности, которая через 5 часов почти полностью восстанавливается. Одновременно происходит выделение с почками как измененного, так и неизмененного соединения. Чем более прочен комплекс ингибитор — холинэстераза, тем, естественно, более выражено кумулятивное свойство соединения и, следовательно, воз-

можность отравления небольшими количествами при ежедневном их поступлении.

5. Большое значение имеет энзиматическое превращение соединения в живом организме.

Избирательность действия диптерекс по отношению к мухам объясняется тем, что в организме мухи происходит дегидрохлорирование соединения, в результате чего токсичность соединения значительно увеличивается:



Способность к отщеплению хлороводорода различна для различных насекомых, повидимому, отчасти с этим связана меньшая широта действия диптерекса по сравнению с TEPP и паратионом. Хорошо известно, что превращение октаметилтетраамидпирогосфата (октаметила) из слабого ингибитора холинэстеразы в чрезвычайно сильный внутри растительного и животного организма приводит к усилению его токсичности. Чистый паратион, метил- и изопропилпаратион почти неактивны, как антихолинэстеразы *in vitro*, в то время как в живом организме превращаются в сильнейших ингибиторов холинэстеразы [59, 61, 105, 46].

Системные инсектициды

Как уже было сказано выше, из числа фосфорорганических соединений найдены инсектициды системного действия.

Интоксикация растений типичными системными инсектицидами может быть достигнута самыми разнообразными путями: путем полива растения, когда системный яд поступает в организм через корневую систему, путем опрыскивания растения водными растворами и эмульсиями — яд поступает через листву, путем предпосевного замачивания семян и, наконец, путем обертывания ствола плодового дерева матерчатой повязкой, пропитанной ядом. Впервые системное действие фосфорорганических соединений было обнаружено Кюкенталем при исследовании β-фторэтилового спирта. Однако, данное соединение превращало растение в чрезвычайно токсичное не только к вредным насекомым, но и к теплокровным животным. При систематическом исследовании было установлено, что многие соединения являются системными инсектицидами, но для практических целей оказались пригодными весьма немногие.

В ряде случаев те дозы, которые превращают растение в „инсектицидное“, являются токсичными и для самого растения (диметиламидодиэтилпирогосфат, либо оно становится слишком токсичным и непригодным в пищу (диамидофторфосфаты, [122]). Быстрое разрушение соединения также является нежелательным качеством системного инсектицида (метиламидтриэтилпирогосфат, [87]). Необходимо, чтобы к моменту сбора урожая, продукты последнего не содержали бы яда или количества его были бы минимальны и не вредны для теплокровных животных.

Для проявления системного действия соединение должно адсорбироваться и распространяться по растению. При этом растворимость соединения в воде не является обязательным свойством. Хорошо известный системный инсектицид систокс нерастворим

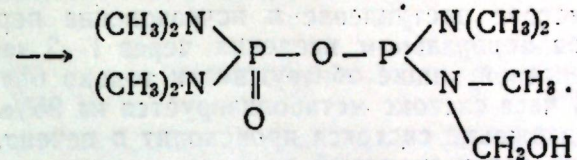
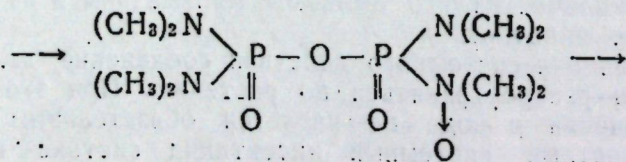
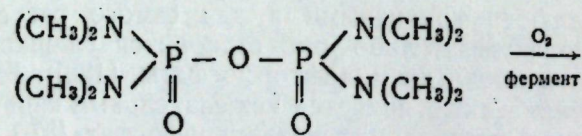
в воде. Тетразилдитиопирофосфат, диметилдиэтилпирофосфат, диметиламидтриэтилмонотиопирофосфат также нерастворимы в воде, однако системное действие их ясно выражено [18].

Ряд фосфорорганических соединений обладают как контактными, так и системными свойствами, при этом в ряде случаев в силу малой устойчивости соединения, системное действие кратковременно и поэтому оно имеет слишком незначительное практическое значение. На основании работы Покровского [18], Johansen [87] можно сделать вывод, что в ряду пирогосфатов с увеличением стойкости соединения инсектицидные свойства также уменьшаются.

Длительность циркуляции системного инсектицида зависит не только от физико-химических свойств, но так же от вида растения и стадии его развития. Работая с разнообразными видами растений, исследователи указывают различную длительность циркуляции октаметила. Ripper [116] отмечает наибольшее содержание октаметила до 4 недель, Chao-Seng-Tsi [50] при замачивании семян гороха раствором октаметила наблюдал токсические свойства растения в течение 2 месяцев, Изотова и сотрудники обнаруживали следы октаметила до 60 дней [6], Митрофанов [12] указывает на токсичность цитрусовых растений по отношению к комплексу сосущих вредителей в течение 3 месяцев. Метаболизм октаметила в молодых растениях происходит быстрее [17, 116].

К типичным системным инсектицидам относят октаметил и систокс, которые в животном и растительном организмах претерпевают энзиматические изменения, усиливающие их токсичность. Эти соединения, нанесенные на какую-либо часть растения, передвигаются во все его части, обуславливая длительную интоксикацию растения.

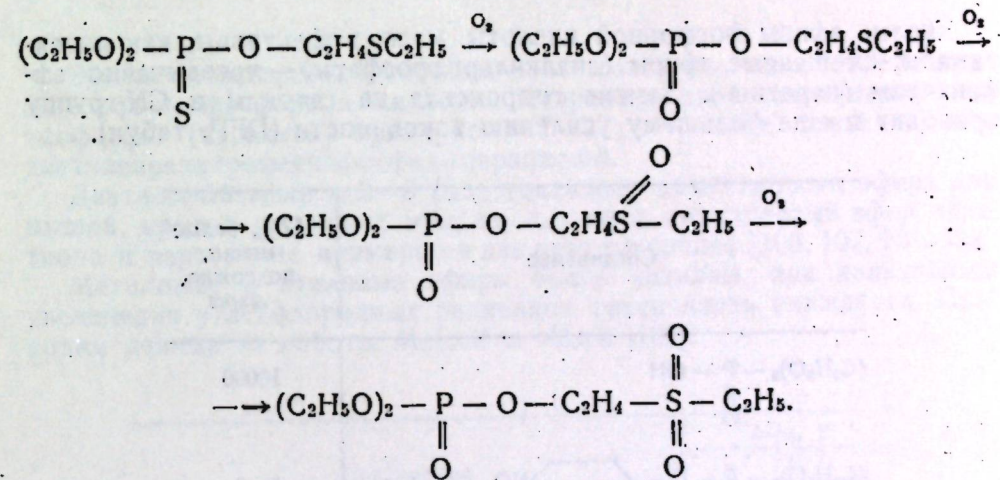
Ряд авторов указывают на слабое антихолинэстеразное действие октаметила *in vitro* и чрезвычайно сильное *in vivo* [46, 47, 63, 115, 116]. Это навело на мысль о том, что внутри животного организма происходит активация соединения. Работами вышеуказанных авторов было найдено, что процесс активации как в растительном, так и в животном организме один и тот же и заключается в образовании амидооксидных групп. Du Bois и сотрудники [63] доказали, что активация в организме теплокровных животных происходит в печени и носит окислительный характер. Подобную активацию возможно произвести *in vitro* с помощью обычных окислителей [47, 56]. Октаметил очень устойчив в водной среде. При pH растений гидролиз его должен протекать десятками лет, в то время как он разлагается до нетоксичных продуктов в течение недель и месяцев [46, 47, 76, 90]. Это указывает на ферментативное превращение данного яда. Hartley, Casida и Kilby предлагают следующую схему активации октаметила:



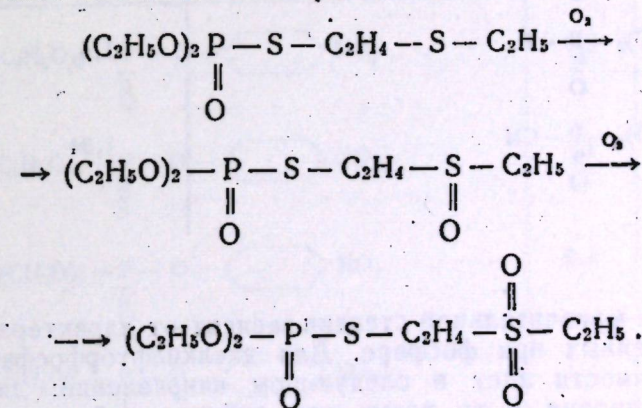
Данная активация происходит постепенно, чем и объясняется замедленность нарастания токсичного действия у животных [62, 63] и растений [55, 116]. Растение, обработанное октаметилом, становится токсичным через 7—8 дней. Fukuto, Metcalf, March и Maxon [68] изучали механизм превращения систокса в растительном и животном организме. Ими было установлено, что системное действие систокса обусловлено продуктами метаболизма тионового и тиолового изомера, которые токсичны для насекомых и теплокровных животных.

С применением меченых атомов (P^{32}) и метода хроматографии на бумаге было доказано, что процесс метаболизма, происходящий в растениях и животных, тождествен и носит окислительный характер.

Окисление тионового изомера систокса:



Окисление тиолового изомера:



Тиоловый изомер метаболизируется в растениях в 5—10 раз быстрее, чем тионный изомер и значительно более токсичен для насекомых и теплокровных животных. В листьях апельсиновых деревьев тиоловые изомеры находятся от 18 до 30 дней, тионные изомеры — 8—20 дней. При введении изомеров систокса белым мышам было

обнаружено быстрое поступление и исчезновение первоначального соединения. При пероральном введении через 1—2 часа в желудке и двенадцатиперстной кишке обнаруживали только 6% от вводимой дозы. Через 24 часа систокс метаболизируется на 95%. Наибольшая активация и разложение систокса происходит в печени.

Как тиоловый, так и тионовый изомеры гидролизуются в Р—О или Р—S связи на алкоголь и диэтилтио-, диэтилфосфорную кислоты.

Связь химической структуры с токсическим действием

При обзоре обширных литературных данных можно сделать вывод, что для каждого класса фосфорорганических соединений существуют собственные взаимоотношения, влияющие на токсичность соединения.

Производные фосфорной, тиофосфорной и дитиофосфорной кислот

Кислые эфиры фосфорной кислоты мало эффективны, как инсектициды; смешанные эфиры (диалкиларилфосфаты) — чрезвычайно эффективны (паратион). Замена гидроксильной на галогенную и CN-группу приводит к еще большему усилению токсичности (DFP, табун).

Соединение	LD ₅₀ , белые мыши, подкожно, мг/кг
$(C_2H_5O)_2-P(=O)-OH$	10000
$(C_2H_5O)_2-P(=O)-O-C_6H_4NO_2$	1—2
$(C_2H_5O)_2-P(=O)-F$	1,4
$(C_2H_5O)_2-P(=O)-CN$	1,34

Токсичность в значительной степени зависит от характера радикалов, расположенных при фосфоре. Для диалкилфторфосфатов увеличение токсичности идет в следующем направлении: диметил < диэтил < диизопропил, в то время как дибутиловый и диизоамиловый фторфосфаты мало токсичны. Однако, дициклогексилфторфосфаты также очень токсичны [51, 52, 103]. Подобная закономерность имеется в ряду эфиров цианфосфорной кислоты. Замена алкильных групп на метиламидные радикалы увеличивает токсичность, а на этиламинные — уменьшает.

Соединение	LD ₅₀ , мыши, подкожно, мг/кг
$C_2H_5O > P(=O)-CN$ C_2H_5O	1,3
$(CH_3)_2N > P(=O)-CN$ C_2H_5O	0,6
$(C_2H_5)_2N > P(=O)-CN$ C_2H_5O	4,0

(Holmstedt, [81]).

Эфиры тиофосфорной кислоты менее токсичны, чем соответствующие эфиры фосфорной кислоты. Например: диэтилпаранитрофенилтиофосфат (паратион) примерно в 2—3 раза менее токсичен, чем диэтилпаранитрофенилфосфат (параоксон).

Диэтиловый эфир в 2—3 раза токсичнее диметилового эфира для мышей, крыс и домашних мух, но для пчел диметиловый эфир паратиона и параоксона примерно в два раза токсичнее [105, 107, 121, 122].

Метилловые и этиловые эфиры более активны, при дальнейшем увеличении углеводородных радикалов токсичность снижается. Приводим данные из работы Metcalf и March [105].

Соединение	LD ₅₀ , γ	
	пчелы	мухи
$(C_2H_5O)_2-P(=O)-O-C_6H_4NO_2$	0,6	0,5
$(C_2H_5O)_2-P(=S)-O-C_6H_4NO_2$	3,5	0,9
$(CH_3O)_2-P(=O)-O-C_6H_4NO_2$	0,3	1
$(CH_3O)_2-P(=S)-O-C_6H_4NO_2$	1,7	1
$[CHO(CH_3)_2]_2-P(=O)-O-C_6H_4NO_2$	5	10

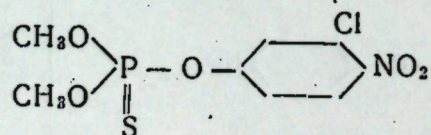
Соединение	LD ₅₀ , γ	
	пчелы	мухи
$[\text{CHO}(\text{CH}_3)_2]_2-\text{P}(=\text{S})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	1000	4,2
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2-\text{P}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	1000	500
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2-\text{P}(=\text{S})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	>1000	500

Максимальная эффективность сочетается с нитрогруппой в пароположении.

Если удалить нитрогруппу или заменить ее на атом хлора, то получается соединение с ничтожным инсектицидным действием [122].

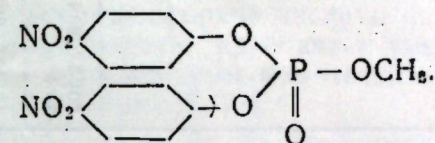
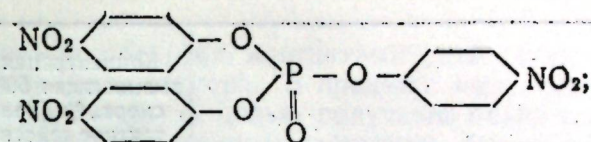
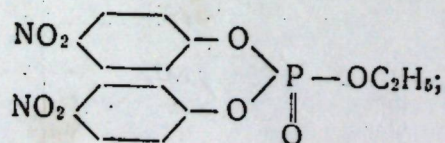
Соединения	Тля		Смертельная доза для мышей подкожно
	концентрация, %	гибель, %	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2-\text{P}(=\text{S})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	0,001	100	18
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2-\text{P}(=\text{S})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	0,2	60	500
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2-\text{P}(=\text{S})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	0,2	0	500

Однако у *o,o*-диметил-3-хлор-4-нитрофенил-тиофосфата (хлортион) об-

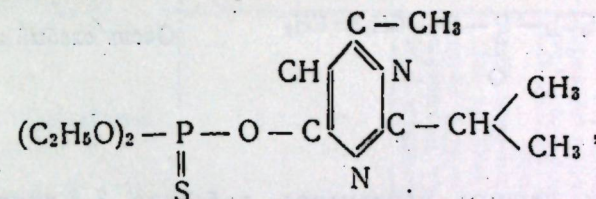


наружили наряду с малой токсичностью для теплокровных (1400 мг/кг) удовлетворительные инсектицидные свойства [69].

Замена одной или двух алкилоксигрупп на арильные приводит к резкому снижению токсичности [88]. Следующие соединения по отношению к тле и амбарному долгоносику нетоксичны.

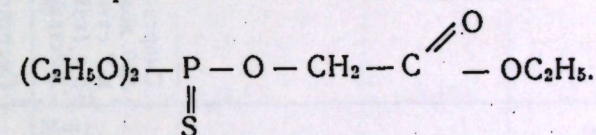


Замена нитрофенолового остатка на 2-изопропил-4-метил-пиримидил привела к созданию интересного соединения — диазинона

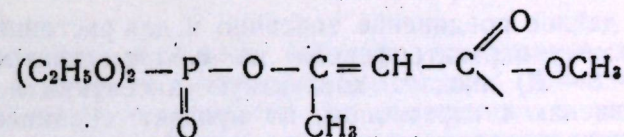


которое наряду с инсектицидными свойствами по отношению к различным сосущим и грызущим вредителям сельскохозяйственных культур обладает относительно малой токсичностью по отношению к теплокровным (96—320 мг/кг [69, 119]).

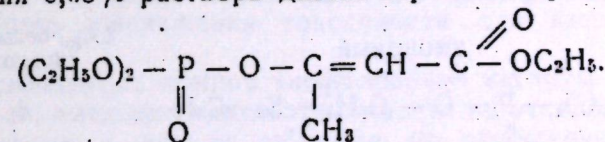
Замена радикала паранитрофенила на карбоэтоксиметил уменьшает токсичность соединения. Диэтилпаранитрофенилфосфат (параоксон) примерно в 80 раз токсичнее диэтилкарбоэтоксиметилтиофосфата [21]:



Замена паранитрофениловой группы на остаток метилового и этилового эфира энольной формы ацетоуксусной кислоты не уменьшает инсектицидных свойств соединения. Schrader [122] указывает на хорошие инсектицидные свойства следующего соединения:



Мы наблюдали 100% смертность амбарного долгоносика к 3 суткам от применения 0,05% раствора диэтил-карбоэтоксипропен-2-фосфат.



Данные соединения [83] обладают системным действием, но в тех дозах, в которых они оказывают инсектицидное действие, токсичны для растений.

Виниловый эфир диэтилфосфорной кислоты очень слабый инсектицид, в то время как β,β-дихлорвиниловый эфир диэтилфосфорной кислоты обладает сильным инсектицидным свойством [48, 83].

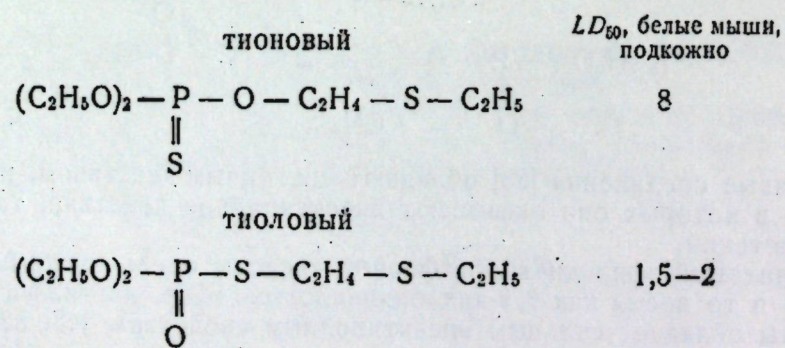
Соединения	Концентрация, вызывающая 50% смерт., % (контактное действ.)			LD ₅₀ , мг/кг	
	гороховая тля	двухточечный клещ	мухи	мыши	крысы
$(C_2H_5O)_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{P}} - O - CH = CCl_2$	0,09	0,05	0,02	30,5	7,0
$(C_2H_5O)_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{P}} - O - CH_2 = CH_2$	Очень слабый инсектицид				

По нашим данным контактное действие β,β-дихлорвинилового эфира диамидфосфорной кислоты незначительное, в то время как системное действие ясно выражено.

Соединение	Смертность (%) амб. долгоносика к 7 суткам, 0,5% р-р (контактное действие)	Смертность (%) хризантем. тли, опрыскивание 0,05% (системное действие)	LD ₅₀ , мг/кг, белые мыши
$\begin{matrix} (CH_3)_2N \\ (CH_3)_2N \end{matrix} > \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{P}} - O - CH = CCl_2$	32	100	150

Однако данное соединение токсично и для растения, вызывая его гибель. Замена паранитрофенола на алкилмеркаптоалкоксигруппу (—OC₂H₄—S—R) снижает контактную инсектицидность соединения по сравнению с паратионом, но придает соединению свойства типичного системного инсектицида (систокс).

Известно два изомера систокса:



Тиоловый изомер обладает контактным действием и значительно токсичнее тионового изомера. В продажу выпускается систокс, содержащий два изомера. С целью получения менее токсичного соединения, обладающего системным действием, был получен ряд аналогов систокса.

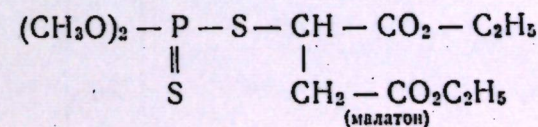
Замена остатка диэтилфосфорной кислоты на диметилфосфорную кислоту и диэтилтиофосфорную приводит к уменьшению токсичности по отношению к теплокровным животным, не уменьшая инсектицидных свойств соединения [7, 79].

Замена этоксильных групп на метоксильные в о,о-диэтил-β-этилмеркаптоэтилдитиофосе (М-74) привела к созданию соединений менее токсичных для теплокровных животных [7].

Соединение	Концентр. р-ра (%), вызывающ. 95—100% гибель мучнистых червецов (конт. действие)	Смертность (%) клопов вредной черепашки на 7 сутки от 0,6% р-ра (системное действие)	LD ₅₀ , мг/кг, кролик внутривенно
$(C_2H_5O)_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{P}} - S - C_2H_4 - S - C_2H_5$			2—2,5
$(C_2H_5O)_2 - \underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{P}} - S - C_2H_4 - S - C_2H_5$ М-74	0,005	85	3—3,5
$(CH_3O)_2 - \underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{P}} - S - C_2H_4 - S - C_2H_5$ М-81	0,025	82,5	20
$(CH_3O)_2 - \underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{P}} - S - C_2H_4 - S - CH_3$ М-82	0,015	87,5	22—25

Из приведенного материала явствует, что замена кислорода в производных фосфорной кислоты на атом серы приводит к значительному снижению токсичности по отношению к теплокровным животным и к незначительному снижению активности против вредных насекомых. Смешанные эфиры дитиофосфорной кислоты (М-74, М-80, М-82) оказались еще менее токсичными для теплокровных животных, при этом степень уменьшения токсичности для насекомых была меньшей.

Из числа смешанных эфиров тиофосфорной кислоты были получены соединения, имеющие малую токсичность по отношению к теплокровным животным и весьма активные по отношению к вредным насекомым. Сюда нужно отнести дикарбоэтоксиэтил-о, о-диметилдитиофосфат и дикарбоэтоксиэтил-о, о-диметилдитиофосфат (малатон, карбофос).

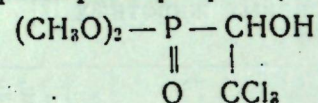


Данное соединение токсично против тлей, паутиных клещей, мух [19, 24, 86].

Токсичность для теплокровных животных мала: LD_{50} для белых мышей при подкожном введении 930 мг/кг, для крыс — 1400 [8, 66, 81]. С увеличением углеводородных радикалов, расположенных как при карбоксильной группе, так и при атоме фосфора, происходит снижение инсектицидной активности (Швецова-Шиловская, 1953).

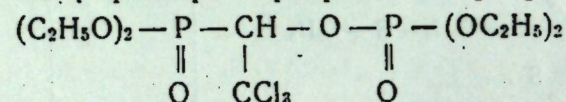
Однако нужно отметить, что широта действия карбофоса значительно уже, чем паратиона, ТЕРР, дитио.

В последнее время большое внимание привлек к себе *о,о*-диметил- α -гидрокси- β , β , β -трихлорэтилфосфин (диптерекс, Байер L 13/59)



По данным Babers и Militina [37] наибольшая инсектицидная активность (*P. americana*) ассоциирует с двумя метоксигруппами, расположенными при атоме фосфора: метиловый гомолог токсичнее этилового, пропилового, изопропилового, бутилового.

Замена водорода гидроксила на остаток диалкиловых эфиров фосфорной кислоты резко усиливает токсичность соединения. Например: *о, о*-диэтил- α -окси- β -трихлорэтилфосфин-диэтилфосфат



в 120 раз токсичнее, чем диптерекс. Соединения подобного типа обладают контактным и системным действием по отношению к сосущим и грызущим насекомым [18].

Замена водорода гидроксила в диптерексе на ацилы карбоновых кислот приводит к значительному снижению токсичности по отношению к теплокровным животным.

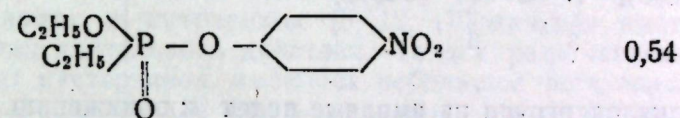
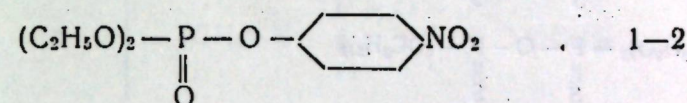
Соединение	LD_{100} белые мыши подкожно, мг/кг	Смертность амбарного долгоносика (%) к 7 суткам от концентрации (%)		Смертность комнатных мух (%) от концентраций, % (приманка с сахаром)	
		0,05	0,1	0,05	0,1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} - \text{CHON} \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{CCl}_3$	600	95	98	100	100
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 - \text{P} - \text{CH} - \text{O} - \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{CCl}_3 \quad \text{O}$	5	100			
$(\text{CH}_3\text{O})_2 - \text{P} - \text{CH} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{CCl}_3$	800	86	98	97,5	100
$(\text{CH}_3\text{O})_2 - \text{P} - \text{CH} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{CCl}_3$	300	72	97		70

Два последних соединения вызывают ожоги растений.

Эфиры фосфиновой кислоты токсичнее соответствующих эфиров фосфорной кислоты.

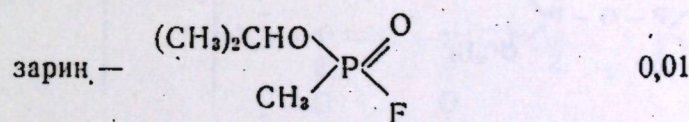
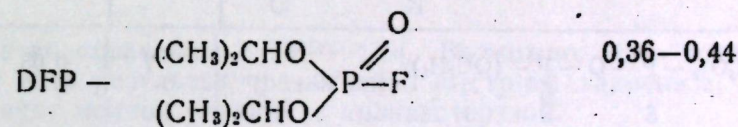
Этил паранитрофенилэтил фосфиновой кислоты в 2—3 раза токсичнее диэтилпаранитрофенилфосфата, при этом и ингибиторская сила и миотическое действие его выражены также сильнее [1].

LD_{50} ,
белые мыши,
мг/кг



Зарин токсичнее DFP примерно в 30 раз.

CS_{50} ,
г/м³,
10-минут. экспозиция



В силу своей высокой токсичности данные соединения не нашли себе применения в качестве инсектицидных препаратов.

Производные пирофосфорной, монотио- и дитиопирофосфорной кислот

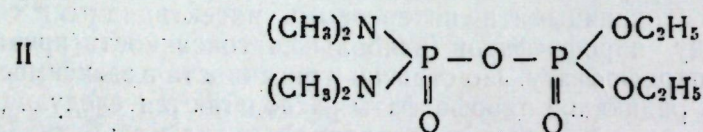
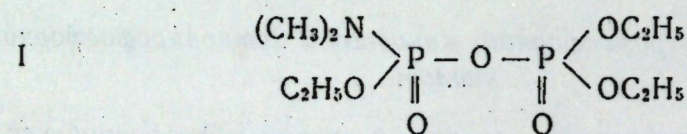
Эфиры пирофосфорной, монотио- и дитиопирофосфорной кислот являются весьма токсичными и интересными инсектицидными соединениями. В ряду пирофосфатов наибольшая токсичность принадлежит тетраэтилпирофосфату. По степени токсичности в зависимости от расположения радикалов пирофосфаты располагаются следующим образом: этил > метил > пропил > изопропил > бутил > изобутил (см. табл. 3). Подобная закономерность также наблюдается в ряду моно- и дитиопирофосфатов.

Соединение	LD ₅₀ , белые мыши, подкожно, мг/кг
$\begin{array}{c} (C_2H_5O)_2 - P - O - P - (OC_2H_5)_2 \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ S \quad \quad O \end{array}$	0,45
$\begin{array}{c} (CH_3O)_2 - P - O - P - (OCH_3)_2 \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ S \quad \quad O \end{array}$	1,8
$\begin{array}{c} (C_2H_5O)_2 - P - O - P - (OC_2H_5)_2 \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ S \quad \quad S \end{array}$	7
$\begin{array}{c} (C_4H_9O)_2 - P - O - P - (OC_4H_9)_2 \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ S \quad \quad S \end{array}$	1400

Замена алкилокси групп на амидные ведет к понижению активности по отношению к насекомым и теплокровным животным [3, 24].

Соединение	LD ₅₀ , белые мыши, подкожно	Токсичность для амбарного долгоносика при опрыскивании	
		кон-центр. %	гибель к 7 суткам, %
$\begin{array}{c} (C_2H_5O)_2 - P - O - P - (OC_2H_5)_2 \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ S \quad \quad S \end{array}$	7	0,05	100
$\begin{array}{c} (CH_3)_2N > P - O - P < \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{array} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ C_2H_5O \quad S \end{array}$	30	0,05	70

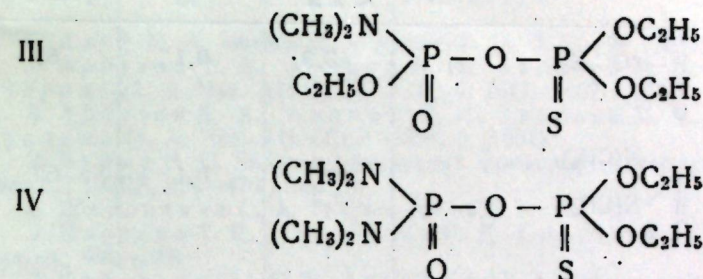
Введение амидных групп придает соединению системные свойства. По данным Johansen это зависит, главным образом, от увеличения стойкости соединения. В своей работе (1956) он доказывает, что сила как системного, так и контактного действия соединения I больше II (октаметил).



Но продолжительность действия октаметила значительно больше, чем соединения I, в силу большей его устойчивости.

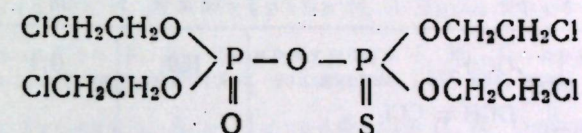
При внимательном рассмотрении работ Покровского [18] можно сделать подобный вывод и по отношению к монотиопирофосфатам, хотя сам автор подобных выводов не делает.

Системное действие соединения III сильнее, но менее продолжительное, чем IV.



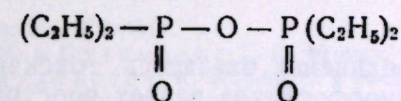
Данный вывод имеет практическое значение, т. к. если для защиты хлопка и citrusовых [5, 12, 17] выгодно иметь системный инсектицид длительного действия, то для ряда плодовых деревьев и ягодных кустарников, имеющих небольшой вегетационный период, длительная циркуляция яда может привести к значительной интоксикации плодов, а следовательно и к отравлению.

Хлорирование углеводородных радикалов приводит к уменьшению токсичности. Например: токсичность соединения

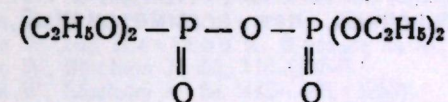


ничтожна по сравнению с ТЕРР [16]. Возможно, что потеря токсичности есть результат чрезвычайно быстрого гидролиза, который препятствует полной реакции с холинэстеразой.

Замена алкоксигрупп на алкильные снижает инсектицидные свойства. Так,



даже в 0,5% концентрации при испытании его на амбарном долгоносике дает 18%-ную смертность к 7 суткам, в то время как



при 0,005% концентрации дает 96%-ную гибель.

Все производные дитиопирофосфорной кислоты значительно менее токсичны соответствующих производных монотиопирофосфорной кислоты.

Замена кислородного мостика в пирофосфатах на азотный приводит к снижению токсичности по отношению к насекомым и теплокровным животным [3, 24]. При этом введение в боковое положение диметиламидных групп уменьшает токсичность соединения по отношению к насекомым и теплокровным животным.

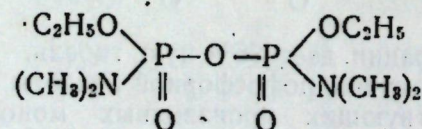
Соединение	LD ₅₀ , белые мыши, под-кожно	Токсичность для амбарного долгоносика при опрыскивании	
		концентр., %	гибель к 7 суткам, %
$(C_2H_5O)_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{P}} - \underset{C_2H_5}{\underset{ }{N}} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{P}} - (OC_2H_5)_2$	13,9	0,1	80
$(C_2H_5O)_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{P}} - \underset{C_2H_5}{\underset{ }{N}} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{P}} \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}$	109	0,1	60

Введение хлора в углеводородный радикал подобного типа соединений приводит к еще большему снижению токсичности по отношению к теплокровным животным.

Соединение	LD ₅₀ , белые мыши, под-кожно	Токсичность для амбарного долгоносика при опрыскивании	
		концентр., %	гибель к 7 суткам, %
$\begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{P}} - \underset{C_2H_5}{\underset{ }{N}} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{P}} \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OCH = CCl_2 \end{matrix}$	150	0,1	31
$\begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{P}} - \underset{C_2H_5}{\underset{ }{N}} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{P}} \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ OCH = CCl_2 \end{matrix}$	200	0,1	46

Два последних соединения оказались токсичными для растений. На токсичность пирофосфатов влияет пространственное расположение радикалов [65,87]. Токсичность смешанных эфиров и эфиромидов пирофосфорной кислоты симметричных и несимметричных различна.

Johansen [87] отмечает, что симметричный диэтилдиметиламидпирофосфат менее токсичен, чем асимметричный, по отношению к хризантемной тле.



По отношению к амбарному долгоносику симметричный диэтилдиметилпирофосфорный и монотиопирофосфорный эфиры более токсичны, чем несимметричные. Однако по отношению к теплокровным животным эти взаимоотношения обратные.

Из вышеизложенного вытекает, что при комплексном и систематическом исследовании фосфорорганических соединений возможно обнаружить и в дальнейшем соединения с новыми и желательными для нас инсектицидными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

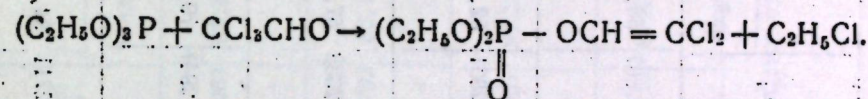
1. Алуф М. А. Фармакол. и токсикол. 18, 2, 21—27 (1955).
2. Арбузов Б. А., Алимов П. И., Зверева М. В., Неклесова И. Д., Кудрина М. А. Изв. АН СССР ОХН, 6, 1047—1052 (1954).
3. Арбузов Б. А., Алимов П. И., Зверева М. В., Неклесова И. Д., Кудрина М. А. Изв. АН СССР ОХН, 6 (1954).
4. Бурый В. С. Химия и применение фосфорорганических соединений. Москва, изд. АН СССР, 464—476 (1957).
5. Журавская С. А. Там же, 464—476.
6. Изотова Т. Е., Неклесова И. Д., Горюшин В. А. и Кудрина М. А. Там же, 491—503.
7. Кабачник М. И., Мاستрюкова Т. А., Шостаковский М. Ф., Прилежаева Е. Н., Пайкин Е. М., Шабанова М. П. и Гампер Н. М. ДАН СССР, 109, 4, 777—780 (1956).
8. Каган Ю. С. Фармак. и токсикол. 2, 49—52 (1956).
9. Каган Ю. С. Химия и применение фосфорорганических соединений. Москва, Изд. АН СССР, 384—396 (1957).
10. Мельников Н. Н. Успехи химии, 22, 3, 253—278 (1953).
11. Митрофанов П. И. Труды Казанского филиала АН СССР, серия хим. и., 2, 57—62 (1956).
12. Митрофанов П. И. Химия и применение фосфорорганических соединений. Москва, изд. АН СССР, 450—458 (1957).
13. Михельсон М. Я. Успехи совр. биологии, 25, 3, 321—344 (1948).
14. Михельсон М. Я. Химия и применение фосфорорганических соединений. Москва, 285—300 (1953).
15. Неклесова И. Д. и Кудрина М. А. Труды КФАН СССР, серия хим. и., 2 (1956).
16. Никоноров К. В., Винокурова Г. М., Сперанская З. Г. Химия и применение фосфорорганических соединений. Москва, изд. АН СССР, 223—232 (1957).
17. Покровский Е. А. и Митрофанов П. И. Органические инсектофунгициды. Москва, Госхимиздат, 75—81 (1955).
18. Покровский Е. А. и Седых А. С. Химия и применение фосфорорганических соединений. Москва, изд. АН СССР, 438—448 (1957).
19. Попов П. В. Справочник по ядохимикатам. Москва, Госуд. научно-техн. изд. хим. литературы (1957).
20. Разумов А. И., Мухачева О. А., Законникова И. В. Химия и применение фосфорорганических соединений. Москва, изд. АН СССР, 205—212 (1957).
21. Реут Н. А. Там же, 313—317.
22. Турпаев Т. М. и Путинцева Т. Г. Фармак. и токсик., 2, 22—28 (1957).
23. Швецова-Шилова К. Д. Синтез и инсектицидные свойства эфиров дитиофосфорной кислоты. Автореферат диссертации, Москва (1953).
24. Шугаев Б. Б. Химия и применение фосфорорганических соединений. Москва, изд. АН СССР, 301—312 (1957).
25. Adrian E. D., Feldberg W. and Kilby B. A. Brit. J. Pharm. a. Chemother. 2, 56 (1947).
26. Aldridge W. N. Biochem. J., 46, 451—460 (1950).
27. Aldridge W. N. and J. M. Barnes. Natura, 169, 4296, 345—347 (1952).
28. Aldridge W. and Davison A. Biochem. J., 21, 1, 62—70 (1952).
29. Aldridge W. Biochem. J., 53, 110 (1953).
30. Aldridge W. Biochem. J., 54, 442—448 (1953).
31. Aldridge W. N. and Davison A. N. Biochem. J. 55, 5, 763—765 (1953).
32. Allen B., Lemmon J. Citrus Leav. 29, 7, 6—7 (1949).
33. Augustinsson K. B. Acta Physiol. Scand. 15, Suppl. 52. (1948).
34. Augustinsson K. B. and D. Nachmansohn. Science 110, 98—99 (1949).
35. Augustinsson K. B. and Nachmansohn J. Biol. Chem., 179, 2, 543—559 (1949).
36. Augustinsson K. B. and Heimbürger G. Acta Chem. Scand., 9, 2, 310—318 (1955).
37. Babers F. H. and N. Miltin. J. Econ. Ent. 48, 4, 430—431 (1955).
38. Barnes J. M. Brit. J. Pharmacol. and Chemother. 8, 2, 208—211 (1953).
39. Barnes J. M. and Denz P. A. Brit. J. Industr. Med. 11, 11—19 (1954).
40. Boursnell J. C. and E. C. Webb. Nature (L) 164, 875 (1949).

41. Brauer R. W. J. Pharmac. s; Exper. Therap., 92, 2, 162—172 (1948).
42. Brauer R. W. and R. L. Pesotti. Science 110, 395—396 (1949).
43. Bullock T. H., Grundfest H. Nachmansohn D., Rothenberg M. A. J. Neurophysiol. 10, 1, 63—78 (1947).
44. Burgen A. S. V. Brit. J. Pharm. Chemother. 4, 3, 219—228 (1949).
45. Burgen A. S. V. and Hobbiger F. Brit. J. Pharm. Chemother., 6, 593—605 (1951).
46. Casida J. E. J. Econ. Entom. 45, 4, 568—577 (1952).
47. Casida J. E., Allen T. C., Stahmann M. A. Nature (L), 172, 4371, 243—245 (1953).
48. Casida. Science (Washington) 122, 597 (1955).
49. Chadwick L. E. and D. L. Hill. J. Neurophysiol., 10, 3, 235—246 (1946).
50. Chao-Seng-Tsi. Nature, 166, 909 (1950).
51. Chapman N. and Saunders. J. Chem. Soc., 1010 (1948).
52. Cook H., B. Saunders and F. Smith. J. Chem. Soc., 635—638 (1949).
53. Cohen J. A. and Tosthumus C. H. Acta physiol. pharmacol. neerl. 4, 1, 17—36. (1955).
54. Coates H. J. Econ. Entom. 42, 5, 721—728 (1949).
55. David W. A. L. and B. A. Kilby. Nature (L), 164, 4109, 522—528 (1949).
56. Davison A. N. Bioch. J. 61, 2, 203—209 (1955).
57. Dayrit C., Manry C. H. and Severs M. H. J. Pharm. and Exper. Therap. 92, 2, 173—186 (1948).
58. Decandole C. A., Douglass W. W., Ewans C., Holmes R., Spenser K., Torrance R., Wilson K. Brit. J. Pharmacol., 8, 4, 466—475 (1953).
59. Diggle W. N. and Gage J. C. Biochem. J. 49, 491 (1951).
60. Du Bois K. P. and Mangun G. H. Proc. Soc. Exper. Biol. and Med. 64, 137 (1947).
61. Du Bois K. P., Doull J., Salerno P. K. and Coon J. M. J. Pharmacol. Exper. Therap. 95, 79 (1949).
62. Du Bois K. P., Doull J. and Coon J. M. J. Pharmacol. Exper. Therap. 99, 3, 376—393 (1950).
63. Du Bois K. P., Doull J. and Coon J. M. J. Pharmacol. 99, 3, 376—393 (1950).
64. Du Bois K. P. and Coon J. M. Arch. Indust. Hyg. 6, 9 (1952).
65. Du Bois K. P., Doull J., Okinaka A. and Coon J. M. J. Pharmacol. 107, 4, 404—474 (1952).
66. Du Bois K. P., Doull J., Deroin J., Cummiqs O. K. Arch. Industr. Hyg. and Occupat. Med. 8, 4, 350—358 (1953).
67. Du Bois K. P., Hadys J., Cotter B. A. Archiv. Industr. Health. 11, 53—57 (1955).
68. Fukuto T. R., Metcalf R. L., March R. B. and M. G. Maxon. J. Econ. Entom. 48, 4, 347—354 (1955).
69. Gasser R. L. Zeitschr. Naturf. 8b, 225—232 (1953).
70. Grob D., Lillenthal J., Harvey A. M. and Jones. Bull. John. Hopkins. Hosp. 81, 217—247 (1947).
71. Grob D., Lillenthal J. L. and Harvey A. M. Bull. John. Hopkins. Hosp. 81, 245—256 (1947).
72. Grob D., Harvey A. M., Langworthy O. R., Lillenthal J. L. Bull. John. Hopkins. Hosp. 81, 257—266 (1947).
73. Grob D., Harvey A. M. Bull. John. Hopkins. Hosp. 84, 532—567 (1949).
74. Grob D. Bull. John. Hopkins. Hosp. 87, 2, 55—105 (1950).
75. Grob D. a. Harvey A. Amer. J. Med. 15, 5, 695—709 (1953).
76. Hartley G. S. a. Kilby. Nature (L), 166, 784—785 (1950).
77. Hartley G. S. Nature (L) 172, 944—946 (1953).
78. Halleton L. W. and Holland E. G. Arch. Industr. Hyg. 8, 399 (1953).
79. Henglein, G. Schrader. Zeitschr. Naturfor. 106, 12 (1955).
80. Hobbiger F. Brit. J. Pharmacol. 9, 159—165 (1954).
81. Holmstedt B. Acta Physiol. Scand. 25, suppl. 90 (1951).
82. Hottinger A. and Block H. Helv. Chim. Acta, 26, 142 (1943).
83. Jvy E. E. Agr. Chem. 8, 4, 47—50 (1953).
84. Jansen E. A., Crul and A. Ballis. J. Biol. Chem. 190, 557 (1951).
85. Jansen E. and Ballis J. Biol. Chem. 194, 721 (1952).
86. Johnson G. A., J. H. Fletcher, K. G. Nolan and J. Cassaday. J. Econ. Entomol. 45, 2, 279—283 (1952).
87. Johansen C. J. Econ. Entomol. 49, 5, 645—652 (1956).
88. Ketelaar A. A. a. H. R. Gersmann. J. Am. Chem. Soc., 72, 5777 (1950).
89. Klendshoj N. C., Feldstein M. J. Med. 53, 22, 2667—2669 (1953).
90. Kilby B. A. Chem. Industr. 33, 856—861 (1953).
91. Koelle G. B. and Gilman A. J. Pharmacol. 95, 4, 166—216 (1949).
92. Lange W. and Krieger G. Ber., 65, 1598—1601 (1932).
93. Lieben J. Arch. Industr. Hyg. a. Occupat. Med. 8, 6, 533—534 (1953).
94. Lord K. A. and Poffer. Nature (L) 166, 893 (1950).
95. Lord K. A. and Poffer C. Ann. Appl. Biol. 38, 495 (1951).
96. Lord K. A. and Poffer C. Nature (L) 172, 10, 679—681 (1953).
97. Mackworth J. and E. Webb. Biochem. J. 42, 91—95 (1948).
98. Mangun G. H. a. Du Bois K. P. Fed. Procc. 6, 353 (1947).
99. March R. B., R. L. Metcalf, T. R. Fukuto and M. G. Maxon. J. Econ. Entom. 48, 4, 355—364 (1955).
100. Martin H. Annals. Appl. Biol. 36, 153—155 (1949).
101. Matthes K. J. Physiol. LXX, 4, 338—348 (1930).
102. Mazur A. and Bodansky O. J. Biol. Chem. 163, 261—276 (1946).
103. Mc. Combie, H. and B. C. Saunders. Nature (L) 157, 9, 287—289 (1946).
104. Mendel B., Myers D. K., Uyldert J. E., Rugs A. C. de Bruyn W. M. Brit. J. Pharmacol. 8, 2, 217—224 (1953).
105. Metcalf R. L. a. R. B. March. J. Econ. Entomol. 42, 5, 721—728 (1949).
106. Metcalf R. L. a. R. B. March. J. Econ. Entomol. 43, 670—676 (1950).
107. Metcalf R. L. Monogr., L. Organic insecticides, 1955.
108. Nachmansohn D. and E. A. Feld. J. Biol. Chem. 171, 715—724 (1947).
109. Nachmansohn D., Rothenberg M. A. and Feld E. A. J. Biol. Chem., 174, 247—256. (1948).
110. Nachmansohn D. a. J. Wilson (1951), цитировано по Metcalf (104).
111. Perkow W. Z. Naturf. 11 b, 389 (1956).
112. Perkow W. Z. Naturf. 12, 33—37 (1957).
113. Praff J. a. F. Babers. J. Econ. Entom. 46, 864 (1953).
114. Richards A. G. and Cutkomp. J. Cell. a. Compar. Physiol. 26, 57—61 (1939).
115. Ripper W. E., Ph. D., R. M. Greenslade, Ph. D. and G. S. Hartley D. Sc. Bullet. Entomol. Research. 40, 4, 487—501 (1950).
116. Ripper W. E., R. M. Greenslade and G. S. Hartley. J. Econ. Entom. 44, 4, 448—459 (1951).
117. Roan C. C. and S. Maeda. J. Econ. Entomol. 46, 775—779 (1953).
118. Roeder K. D., Kennedy N. K. and Sainson E. A. J. Neurophys. 10, 1—10 (1947).
119. Schoof H. F. and J. W. Kilpatrick. J. Econ. Entom. 50, 24—27 (1957).
120. Schrader G. Final Rep. Brit. Intel. Object. Sub-Conun. 714. Intem 8, London (1947).
121. Schrader G. Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor und Phosphor-Verbindungen. Monographie (1951).
122. G. Schrader. Успехи химии, XXII, 6, 712—761 (1953).
123. Stedman E., Stedman E. a. Easson L. H. Biochem. J. 26, 2056 (1932).
124. Tobias J. M., J. J. Kollros and J. Savit. J. Cell. and Compar. Physiol. 28, 159—182 (1946).
125. Toy, A. D. T. J. Am. Chem. Soc., 70, 3882 (1948).
126. Toy, A. D. F. J. Am. Chem. Soc., v. 73, 10, 4670—74 (1951).
127. Whittaker V. P. Physiol. rev. 31, 3, 312—343 (1951).
128. Webb E. C. Bioch. J. 42, 1, 96—98 (1948).
129. Wilson J. B. a. E. Bergmann. J. Biol. Chem. 185, 2, 479—489 (1950).
130. Wilson J. B. J. Biol. Chem. 190, 1, 111—117 (1951).
131. Wilson J. B. J. Biol. Chem. 199, 1, 113—120 (1952).
132. Wilson J. a. E. Meislich. J. Amer. Chem. Soc., 75, 4628—4629 (1953).
133. Wilson J. B., S. Ginsburg and E. K. Meilich. J. Amer. Chem. Soc., 77, 16, 4286—4281 (1955).
134. Zupancic A. O. Acta Physiol. Scand. 29, 1, 63—71 (1953).

П. И. АЛИМОВ, И. В. ЧЕПЛАНОВА

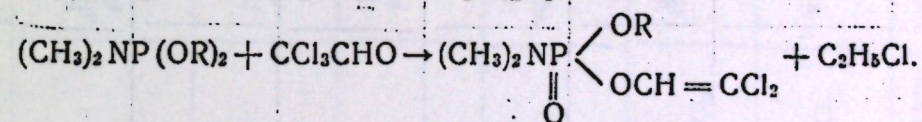
МОНО-ДИХЛОРВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ НЕКОТОРЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТЫ ФОСФОРА И ИХ СВОЙСТВА

В 1950 г. А. Е. Арбузовым и одним из нас впервые была описана реакция взаимодействия хлораля с триэтилфосфитом [1]. Предполагалось, что эта реакция должна протекать по типу перегруппировки Арбузова с образованием эфира фосфиновой кислоты. Позднее, в 1954 г., в работе Перкова [2] было показано, что хлораль реагирует с триэтилфосфитом аномально и образует смешанный эфир фосфорной кислоты, диэтил-2, 2-дихлорвинилфосфат

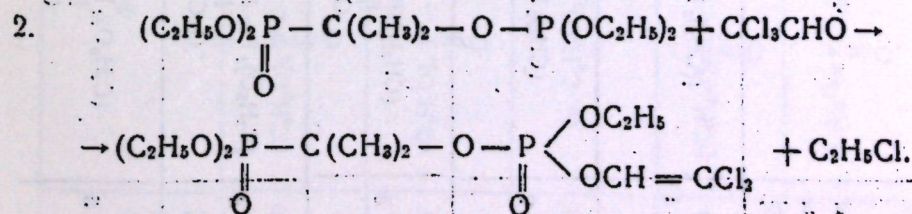
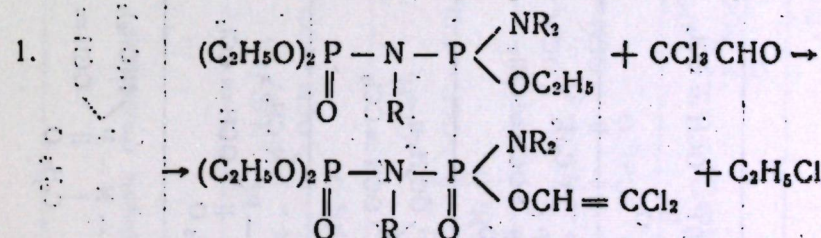


В последующих работах на большом экспериментальном материале была подтверждена последняя схема реакции для α-галондированных альдегидов или кетонов с триалкилфосфитами [3].

С целью изучения свойств, в том числе и инсектицидных, мы синтезировали некоторые амидоэфиры фосфорной кислоты, содержащие дихлорвинилокислородные группы. Соединения были получены взаимодействием хлораля с эфирами фосфористой кислоты



Указанным способом были получены и другие производные фосфора этого вида из соединений, синтезированных нами ранее [4]:



Формулы соединений	Т-ра кип. в °С, n_D^{20} в мм рт. ст.	d_4^{20}	MR		Содержание P в %		Выход в %	Токсичность для амбарного долгоносика при опрыскивании * концентрация в % к 7 суткам	
			найдено	вычисл.	найдено	вычисл.			
1 $[(CH_3)_2N]_2P(=O)OCH=CCl_2$	89,5–90° (1)	1,4785	1,2607	55,51	55,56	12,65; 12,60	12,55	60,7	0,5 32
2 $(CH_3)_2NP(=O)(C_2H_5)OCH=CCl_2$	90–91,5 (3)	1,4580	1,2801	52,84	53,36	12,68; 12,61	12,5	42,7	—
3 $(CH_3)_2NP(=O)(OC_2H_5)_2OCH=CCl_2$	103–104° (2)	1,4580	1,2333	57,95	57,98	12,06; 11,8	11,8	56,3	—
4 $(C_2H_5O)_2P(=O)(N(CH_3)_2)CH_3OCH=CCl_2$	148–149 (1)	1,4700	1,2947	79,52	79,76	16,75; 16,55	16,8	40	—
5 $(C_2H_5O)_2P(=O)(N(CH_3)_2)C_2H_5OCH=CCl_2$	145–145,5 (1)	1,4715	1,2711	84,30	84,38	16,72; 16,63	16,19	51,2	0,5 63

Продолжение

Формулы соединений	Т-ра кип. в °С, n_D^{20} в мм рт. ст.	d_4^{20}	MR		Содержание P в %		Выход в %	Токсичность для амбарного долгоносика при опрыскивании * концентрация в % к 7 суткам	
			найдено	вычисл.	найдено	вычисл.			
6 $(C_2H_5O)_2P(=O)(N(CH_3)_2)C_2H_5OCH=CCl_2$	154–155 (1,5)	1,469	1,2263	93,34	93,61	15,48; 15,63	15,1	25	—
7 $(C_2H_5O)_2P(=O)(OC_2H_5)_2OCH=CCl_2$	164–165 (2)	1,4610	1,2792	82,18	82,37	15,75	16,14	70,4	0,5 57
8 $(n-C_3H_7O)_2P(=O)(N(CH_3)_2)C_2H_5OCH=CCl_2$	160–162,5 (1)	1,4580	1,1951	97,25	96,03	14,61; 15,1	14,55	36,4	—
9 $(C_2H_5O)_2P(=O)C(CH_3)_2OC(=O)P(=O)(OC_2H_5)_2OCH=CCl_2$	162–164 (1)	1,4580	1,2716	85,57	85,12	15,8; 15,56	15,54	51,7	0,1 54 0,5 97
10 $(C_2H_5O)_2P(=O)C(CH_3)_2OC(=O)P(=O)(N(CH_3)_2)C_2H_5OCH=CCl_2$	Разлагается при перегонке								—

* Испытание инсектицидных свойств соединений производилось И. Д. Неклесовой и М. А. Кудриной в токсикологической лаборатории при химическом институте им. А. Е. Арбузова.

Формулы полученных веществ, их константы и токсичность некоторых из них для амбарного долгоносика приведены в таблице.

Полученные вещества представляют бесцветные, подвижные жидкости с эфирным запахом, легко растворимые в органических растворителях и трудно — в воде.

Из неполных данных таблицы об инсектицидной активности препаратов видно, что только соединение № 9 — (о,о-диэтил-α-оксизопропилфосфон)-этил-2, 2-дихлорвинилфосфат, по отношению к амбарному долгоносику показал хорошие результаты по сравнению с № 1, 5 и 7. Токсической дозой этого препарата для белых мышей является 100 мг/кг подкожно.

Соединения № 1, 5 и 7, содержащие амидные группы, а также, по-видимому, и другие, приведенные в таблице, в качестве контактных инсектицидов не представляют интереса. Системное действие веществ № 1 и 5 было испытано на тле, посаженной на листья гортензии после опрыскивания последних водными растворами препаратов в концентрациях 0,1 и 0,5%. Препараты дают полную гибель тли, но одновременно вызывают ожоги листьев растения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение этил-2,2-дихлорвинилового эфира диметиламида фосфорной кислоты (№ 2)

К 14,7 г (0,1 мол) хлораля из капельной воронки было прибавлено 16,5 г (0,1 мол) диметиламида диэтилфосфористой кислоты (темп. кип. 48—52°/11 мм). Ввиду чрезвычайно энергичной реакции колба охлаждалась снегом с солью. После прибавления всего количества эфираамида, реакционная масса перемешивалась некоторое время при комнатной температуре, а затем температура бани, обогревающей колбу, постепенно доводилась до 130°. Конец реакции определялся по прекращению выделения хлористого этила и по убыли веса жидкости.

Сырой продукт в количестве 24 г фракционировался в вакууме из колбы Арбузова:

фр. 1 — темп. кип. 83—90° при 4 мм — 1 г,
фр. 2 — темп. кип. 90—99° при 4 мм — 12,7 г.

Из фракции 2 после перегонки получено чистого продукта 10,6 г (42,7%) с темп. кип. 90—91,5° при 3 мм.

2. Получение N-этиламида диэтилфосфорной и диметиламидодихлорвинилфосфорной кислот (№ 5)

К 7,37 г (0,05 мол) хлораля при температуре 25—30° (необходимо хорошее охлаждение) и при перемешивании постепенно прибавлялось 15 г (0,05 мол) N-этиламида диэтилфосфорной и диметиламидоэтилфосфористой кислот (темп. кип. 120—126°/3,5 мм). Реакция заканчивалась нагреванием смеси при 120°.

При перегонке сырого продукта выделены фракции:

фр. 1 — темп. кип. 90—144° при 2—1,5 мм — 2,5 г,
фр. 2 — темп. кип. 144—148° при 1,5—1 мм — 11,8 г,
остаток 4,5 г.

Из фракции 2 при перегонке получено 9,8 г (51,2%) вещества с темп. кип. 145—145,5° при 1 мм.

3. Получение (о,о-диэтил-α-оксизопропилфосфон)-этил-2, 2-дихлорвинилфосфата (№ 9)

19,9 г (0,063 мол) (о,о-диэтил-α-оксизопропилфосфон)-диэтилфосфита (темп. кип. 123—129°/3 мм) было прибавлено к 9,28 г (0,063 мол) хлораля при температуре не выше 50°. После прибавления фосфита температура бани, обогревающей реакционную колбу, доводилась до 110° и эта температура поддерживалась в течение 5 минут.

Получено сырого продукта 25,2 г (100%).

При перегонке выделены фракции:

фр. 1 — темп. кип. 85—160° при 1 мм — 1 г,
фр. 2 — темп. кип. 160—165° при 1 мм — 19,7 г.

Получено чистого продукта 13 г (51,7%) с темп. кип. 162—164° при 1 мм.

Выводы

1. Взаимодействием хлораля с некоторыми эфирамиамидами фосфористой кислоты приготовлены и охарактеризованы соответствующие монодихлорвиниловые эфиры амидофосфорных кислот, обладающие слабыми системными инсектицидными свойствами.

2. Синтезирован инсектицид контактного действия (о,о-диэтил-α-оксизопропилфосфон)-этил-2, 2-дихлорвинилфосфат.

ЛИТЕРАТУРА

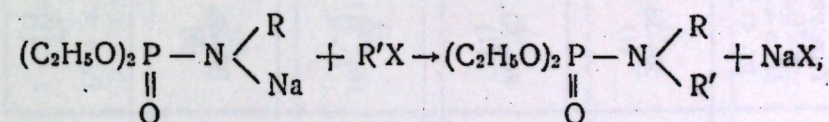
1. А. Е. Арбузов, П. И. Алимов. Известия КФАН СССР, № 1, 1950, 31—37. См. также Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 1951, 531—534.
2. W. Perkow. Ber. 87, 755 (1954).
3. W. F. Barthel, B. H. Alexander, P. A. Giang, S. A. Hall. J. Am. Chem. Soc. 77, 2424—7 (1955).
- W. Perkow, E. W. Krockow, K. Knoevenagel. Chem. Ber. 88, 662—5, (1955).
- I. F. Allen, O. H. Jonson. J. Am. Chem. Soc. 77, 2871—5, 1955.
- M. S. Kharash, G. S. Bengelsdorf. J. Org. Chem. 20, 1356 (1955).
- А. Н. Пудовик, Н. М. Лебедева. ДАН СССР, 101, 889—92 (1955); ЖОХ, 25, 2235 (1955).
4. Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, О. Н. Федорова. Изв. АН СССР, ОХН, № 8, 1956, 932—938.
- П. И. Алимов, О. Н. Федорова. Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 1955, 844—851.

П. И. АЛИМОВ, О. Н. ФЕДОРОВА, И. В. ЧЕПЛАНОВА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СМЕШАННЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ ДИАЛКИЛФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

В предыдущих сообщениях нами были описаны различные N-замещенные амиды фосфорорганических кислот [1]. Некоторые представители этого вида соединений являются физиологически активными и с этой стороны могут представлять интерес для дальнейших исследований [1, 2].

В настоящем сообщении описываются амиды диалкилфосфорных кислот, в которых водороды аминогрупп замещены на различные алкилы, аралкилы, алкил-ацилы. Для их синтеза был применен способ, использованный нами прежде и основанный на взаимодействии соответствующих галондсодержащих соединений с натриевыми производными моноалкил-(фенил)-амидов диэтилфосфорной кислоты.

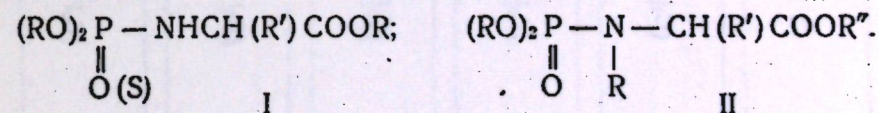


где R — C₂H₅, C₆H₅,
R' — алкилы, ацилы и др.,
X — галонд.

Все реакции проводились в бензине, в котором натриевые производные амидофосфатов легко растворимы. Формулы и константы синтезированных веществ приведены в таблице 1.

Полученные вещества представляют бесцветные жидкости со слабым эфирным запахом, хорошо растворимые в органических растворителях и мало растворимые в воде.

С целью выяснения условий синтеза и изучения свойств, нами были получены еще два вида смешанных замещенных амидов диалкилфосфорных кислот, содержащих в аминогруппах остатки эфиров карбоновых кислот



По одному представителю каждого из этих видов соединений, N-метилкарбэтоксиметиламид и N-карбэтоксиметиламид диэтилфосфорной кислоты, были синтезированы нами ранее, в 1954 г. [3].

№ п.п.	Формулы соединений	Т-ра кип. в °С (Р в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR*		Содержание Р в %		Выход в %
					найдено	вычисл.	найдено	вычисл.	
1	$(C_2H_5O)_2P(=O)N\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix}$	56-58 (1)	1,4210	1,0239	48,29	48,71	15,81; 15,82	15,9	48,5
2	$(C_2H_5O)_2P(=O)N\begin{matrix} CH_2-OCH_3 \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix}$	80-80,5 (1)	1,4260	1,0599	54,39	54,97	13,85; 13,64	13,77	44
3	$(C_2H_5O)_2P(=O)N\begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix}$	109 (0,5)	1,4871	1,0745	72,55	72,82	11,57; 11,73	11,4	44,2
4	$(C_2H_5O)_2P(=O)N\begin{matrix} C_3H_7 \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix}$	97-98 (5)	1,4260	0,9963	57,37	57,95	13,87; 14,16	13,9	41,7
5	$(C_2H_5O)_2P(=O)N\begin{matrix} CH_2-CH=CH_2 \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix}$	78 (1)	1,4349	1,0136	56,88	57,48	13,97; 14,01	14,0	61,8

4*

Продолжение табл. 1

№ п.п.	Формулы соединений	Т-ра кип. в °С (Р в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR *		Содержание Р в %		Выход в %
					найдено	вычисл.	найдено	вычисл.	
6	$(C_2H_5O)_2P(=O)N\begin{matrix} C_2H_5 \\ \diagup \\ C_4H_9 \end{matrix}$	93-94 (2)	1,4286	0,9891	61,72	62,57	13,19; 13,27	13,08	51
7	$(C_2H_5O)_2P(=O)N\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix}$	109-111 (1)	1,5020	1,1216	63,95	63,57	12,93; 12,94	12,8	52,8
8	$(C_2H_5O)_2P(=O)N\begin{matrix} CH_2-CH=CH_2 \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix}$	120-122 (1)	1,5030	1,0992	72,36	72,34	11,34; 11,46	11,52	60
9	$(C_2H_5O)_2P(=O)N\begin{matrix} CO-OCH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix}$	86-87 (1)	1,4330	1,1318	54,88	54,99	13,5; 13,39	12,97	67,8
10	$(C_2H_5O)_2P(=O)N\begin{matrix} COC_6H_5 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix}$	135-128 (1)	1,5055	1,1452	—	—	—	—	—

* Для соединений № 1-2 и № 4-6 найденные MR меньше вычисленных в среднем на 0,6 при атомной константе азота, равной 2,74.

5*

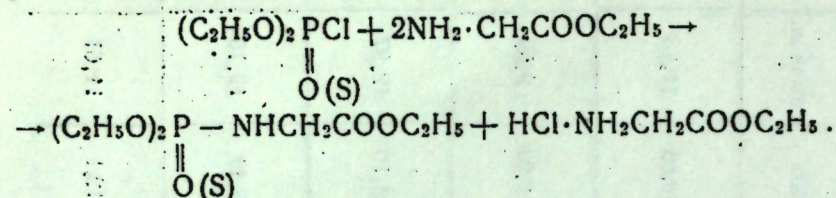
№ п. п.	Формулы соединений	Т-ра кип. в °С (Р в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR*		Содержание Р в %		Выход в %
					найдено	вычисл.	найдено	вычисл.	
1	$(C_2H_5O)_2P-N-CH_2COOC_2H_5$ O CH ₃	112-114 (3)	1,4295	1,1048	59,1	59,60	12,26; 12,47	12,25	31
2	$(C_2H_5O)_2P-N-CH_2COOC_2H_5$ O C ₂ H ₅	106-107 (1)	1,4340	1,0903	63,76	64,22	11,5; 11,51	11,61	23,7
3	$(C_2H_5O)_2P-N-CH_2-CH_2COOCH_3$ O C ₂ H ₅	124-125 (1)	1,4390	1,1023	63,71	64,22	11,56; 11,77	11,61	26,9
4	$(C_2H_5O)_2P-N-CH_2-CH(CH_3)COOCH_3$ O C ₂ H ₅	121-122 (2)	1,4375	1,0911	68,16	68,84	11,34; 11,40	11,03	21,21
5	$(C_2H_5O)_2P-N-CH_2-CH(CH_3)COOC_2H_5$ O C ₂ H ₅	130-131 (2)	1,4365	1,0644	72,54	73,47	10,8; 10,9	10,51	25,4

Продолжение табл. 2

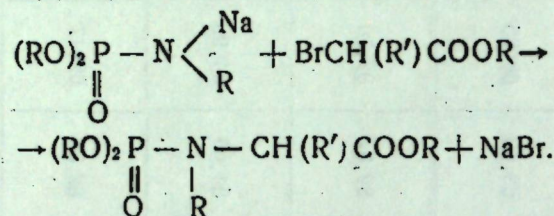
№ п. п.	Формулы соединений	Т-ра кип. в °С (Р в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR*		Содержание Р в %		Выход в %
					найдено	вычисл.	найдено	вычисл.	
6	$(нзо-C_2H_5O)_2P-N-CH_2COOC_2H_5$ O CH ₃	107-108 (1)	1,4266	1,0591	68,06	68,85	10,93; 10,86	11,03	52,87
7	$(нзо-C_4H_9O)_2P-N-CH_2COOC_2H_5$ O C ₂ H ₅	134-135 (1,5)	1,4320	1,0208	82,07	82,70	9,92; 9,93	9,60	52,03
8	$(C_2H_5O)_2P-NH-CH_2COOC_2H_5$ O	135,5 (1)	1,4390	1,1495	54,69	54,99	13,15; 13,16	12,97	74
9	$(C_2H_5O)_2P-NH-CH_2COOC_2H_5$ S	116 (1)	1,4720	1,1451	62,35	62,47	12,33; 12,49	12,15	66
10	$(C_2H_5O)_2P-NH-CH-COOC_2H_5$ O C ₂ H ₅	129-130 (1)	1,4360	1,1103	63,45	64,22	11,84; 12,1	11,61	60

* При вычислении молекулярных рефракций атомная константа азота принята равной 2,74. Для соединений № 1-7 найденные MR меньше вычисленных в среднем на 0,59.

Монозамещенные амиды диэтил-(тио)-фосфорной кислоты (I) с выходами до 74% были получены при взаимодействии диэтилхлор-(тио)-фосфата с эфирами аминокарбоновых кислот по схеме



Образование смешанных N-замещенных амидофосфатов (II) происходило при реакциях эфиров бромкарбоновых кислот с натриевыми производными моноалкиламинов диалкилфосфорных кислот



В таблице 2 даны формулы синтезированных соединений, их константы и выходы.

Монозамещенные амиды диэтил-(тио)-фосфорной кислоты (I) являются довольно токсичными соединениями. Так, смертельной дозой соединения № 8 (табл. 2), установленной на белых мышах, является 5 мг/кг подкожно. В отличие от них амидофосфаты (II) в сотни раз менее токсичны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение N-этилметоксиметиламида диэтилфосфорной кислоты (табл. 1, № 2)

К 2,8 г (0,122 г-атом) натрия в виде небольших кусочков, залитого 100 мл бензина (температура кипения 70—120°), в течение 40 мин. прибавлялось 18,1 г (0,1 моль) N-этиламида диэтилфосфорной кислоты (температура кипения 105—105° при 2 мм). После этого смесь нагревалась в бане, имеющей температуру 60—70°, около двух часов (до прекращения выделения пузырьков водорода). По охлаждении смеси избыток натрия извлекался. К полученному раствору натриевого производного N-этиламида диэтилфосфорной кислоты было прибавлено 8,04 г (0,1 моль) хлорметилового эфира. Реакция сопровождалась повышением температуры смеси и выделением осадка хлористого натрия. Для окончания реакции масса перемешивалась в течение двух часов при нагревании в бане, температура которой поддерживалась при 60—70°.

После удаления осадка хлористого натрия центрифугированием и отгонки растворителя при небольшом вакууме сырой продукт в количестве 19 г (84,4%) фракционировался из колбы Арбузова. При перегонке выделены фракции:

фр. 1 — темп. кип. до 80° при 1 мм — 2,5 г,
фр. 2 — темп. кип. 80—80,5° при 1 мм — 11 г,
остаток — 3,5 г.

Выход чистого продукта с температурой кипения 80—80,5° при 1 мм составляет 11 г или 48,8% от теоретического.

2. Получение N-этилбензиламида диэтилфосфорной кислоты (табл. 1, № 3)

К натриевому производному N-этиламида диэтилфосфорной кислоты, полученному из 18,1 г (0,1 моль) амида и 2,3 г (0,1 г-атом) натрия в растворе 100 мл бензина прибавлено 12,7 г (0,1 моль) хлористого бензила. После этого смесь нагревалась в бане, температура которой поддерживалась при 80—90°, в течение трех часов при механическом перемешивании.

Получено сырого продукта 23 г (84,8%).

При перегонке в вакууме выделены фракции:

фр. 1 — т. кип. до 95° при 2 мм — 1 г,
фр. 2 — т. кип. 95—132° при 2 мм — 18 г,
остаток — 2 г.

Фракция 2, т. кип. 95—132°/2 мм, при перегонке разделилась на следующие:

фр. 1 — т. кип. до 109° при 0,5 мм — 3 г,
фр. 2 — т. кип. 109° при 0,5 мм — 12 г,
остаток — 1,5 г.

Выход чистого N-замещенного амидофосфата с т. кип. 109° при 0,5 мм составляет 12 г или 44,2% от теоретического.

3. Получение N-этилаллиламида диэтилфосфорной кислоты (табл. 1, № 5)

К раствору натриевого производного N-этиламида диэтилфосфорной кислоты, полученного из 18,1 г (0,1 моль) указанного амида и 2,3 г (0,1 г-атом) натрия, в бензине при механическом перемешивании прибавлено 12,1 г (0,1 моль) бромистого аллила. При этом происходило небольшое разогревание смеси и выделение осадка бромистого натрия. Для завершения реакции смесь нагревалась в бане, имеющей температуру 60—70°, в течение двух часов. После удаления осадка бромистого натрия и растворителя получено сырого продукта 17,9 г (80,9%).

При перегонке в вакууме из колбы Арбузова выделен чистый амидофосфат с т. кип. 78° при 1 мм с выходом 61,8% от теоретического.

Аналогично были получены соответствующие ди-N-замещенные амидофосфаты при действии иодистого метила, бромистого пропила и бромистого бутила на натриевое производное N-этиламида диэтилфосфорной кислоты (табл. 1, № 1, 4 и 6).

4. Получение N-метилфениламида диэтилфосфорной кислоты (табл. 1, № 7)

Из 22,9 г (0,1 моль) N-фениламида диэтилфосфорной кислоты, 2,3 г (0,1 г-атом) натрия в 100 мл сухого бензола получен раствор натриевого производного фениламидофосфата и к нему прибавлен иодистый метил в количестве 14,2 г (0,1 моль).

Выделение осадка иодистого натрия происходило при нагревании смеси в бане при температуре 80—90°. Смесь нагревалась при указанной температуре в течение трех часов. Получено сырого продукта 21 г (91%).

При перегонке выделены фракции:

фр. 1 — т. кип. до 114° при 1 мм — 1,2 г,
фр. 2 — т. кип. 114—117° при 1 мм — 14,2 г,
остаток — 3,6 г.

После перегонки фр. 2, т. кип. 114—117°/1 мм, получен чистый амидофосфат с т. кип. 109—111° при 1 мм. Выход составляет 12,1 г или 52,8% от теоретического.

Аналогично был получен N-фенилаллиламид диэтилфосфорной кислоты (табл. 1, № 8).

5. Получение N-этилметилкарбоамида диэтилфосфорной кислоты (табл. 1, № 9)

7 г (0,074 мол) метилового эфира хлоругольной кислоты было прибавлено к натриевому производному N-этиламида диэтилфосфорной кислоты, приготовленному из 13,4 г (0,074 мол) N-этиламидофосфата и 1,7 г (0,074 г-атом) натрия в растворе бензина. Реакция протекала с сильным разогреванием смеси и поэтому колба с содержимым охлаждалась водой.

Реакция заканчивалась нагреванием смеси в бане при температуре последней 60—70° в течение 1,5 часа. Получено сырого продукта 15,3 г (86,3%).

При перегонке выделен чистый ди-N-замещенный амид с т. кип. 86—87° при 1 мм в количестве 12 г или 67,8% от теоретического.

6. Получение N-этилкарбметоксиэтиламида диэтилфосфорной кислоты (табл. 2, № 3)

К раствору натриевого производного N-этиламида диэтилфосфорной кислоты, приготовленному из 18,1 г (0,1 мол) амида и 2,3 г (0,1 г-атом) натрия, в 100 мл бензина прибавлен метиловый эфир β-бромпропионовой кислоты в количестве 6,7 г (0,1 мол). При этом температура раствора повысилась от комнатной до 40°.

Для завершения реакции смесь нагревалась в течение двух часов в бане, имеющей температуру 60°, при механическом перемешивании. После удаления осадка бромистого натрия центрифугированием и отгонки растворителя получено сырого продукта 22,8 г (85,4%).

При перегонке в вакууме из колбы Арбузова выделены фракции:

фр. 1 — т. кип. 50—114° при 3 мм — 5,9 г,
фр. 2 — т. кип. 114—135° при 3—4 мм — 12,9 г,
остаток — 3 г.

Перегонка фр. 2, т. кип. 114—135°/3—4 мм, производилась из колбы с небольшим дефлегматором Видмера:

фр. 1 — т. кип. 85—123° при 1 мм — 4,3 г,
фр. 2 — т. кип. 124—125° при 1 мм — 7,2 г,
остаток — 1 г.

Выход чистого ди-N-замещенного амидофосфата с т. кип. 124—125° при 1 мм составляет 7,2 г или 26,9% от теоретического.

Полученное вещество представляет бесцветную, подвижную жидкость, с очень слабым эфирным запахом, легко растворимую в бензине, эфире, бензоле и мало растворимую в воде.

Аналогично описанному были получены и другие соединения, приведенные в табл. 2 (№ 1, 2, 4, 5, 6 и 7).

7. Получение N-карбэтоксиметиламида диэтилфосфорной кислоты (табл. 2, № 9)

К раствору этилового эфира аминокусусной кислоты 20,6 г (0,2 мол) в бензине (120 мл) прибавлен из капельной воронки хлорангидрид диэтилтиофосфорной кислоты 18,8 г (0,1 мол) при комнатной температуре. Для завершения реакции смесь нагревалась в бане при 50° в течение 1,5 часа при механическом перемешивании.

После удаления соли амина и растворителя получено сырого продукта 23,1 г (90,5%).

При перегонке выделены фракции:

фр. 1 — т. кип. 55—116° при 1 мм — 3,2 г,
фр. 2 — т. кип. 116° при 1 мм — 17 г,
остаток — 2 г.

Фр. 2, т. кип. 116°/1 мм, представляет моно-N-замещенный амид диэтилфосфорной кислоты. Выход 17 г или 66% от теоретического.

Аналогично были получены соединения № 8 и 10, приведенные в табл. 2.

Этиловый эфир аминокусусной кислоты, с выходом 69% от теоретического и т. кип. 61—62° при 26 мм, был получен при действии сухого газообразного аммиака на суспензию хлористоводородной соли указанного амина в хлороформе при —5 + 10°.

Выводы

1. Исследованы реакции некоторых галоидных алкилов, хлористых ацилов, эфиров бромкарбоновых кислот с натриевыми производными моноалкил-(фенил)-диалкилфосфорных кислот. Получены и охарактеризованы соответствующие смешанные N-замещенные амидофосфаты.

2. Взаимодействием хлорангидридов диэтил-(тио)-фосфорной кислоты с этиловыми эфирами аминокарбоновых кислот получены соответствующие N-монозамещенные амидо-(тио)-фосфаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, М. А. Зверева, И. Д. Неклесова, М. А. Кудрина. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 1047—1052.
Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, М. А. Зверева. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 1042—1046.
Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, О. Н. Федорова. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 932—938.
2. Б. Б. Шугаев. Химия и применение фосфорорганических соединений. (Труды первой конференции, 1955). Изд. АН СССР, Москва, 1957, стр. 301—313.
И. А. Франков. Там же, стр. 366—372.
3. Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, М. А. Зверева. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 1042—1046.

Г. М. ВИНУКUROVA, К. В. НИКОНОРОВ

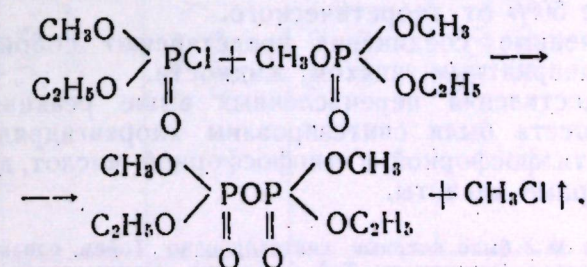
СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ЭФИРОВ ПИРОФОСФОРНОЙ, МОНОТИОПИРОФОСФОРНОЙ И ДИТИОПИРОФОСФОРНОЙ КИСЛОТ

В настоящее время внимание русских и иностранных исследователей все больше уделяется синтезу и изучению свойств разнообразных фосфорорганических соединений и, в частности, производных пиродосфорной кислоты. Этот интерес объясняется прежде всего тем, что многие из соединений этого типа обладают сильным физиологическим, в том числе и инсектицидным действием. Так, широкую известность в качестве высокоэффективных инсектицидов получили: тетраэтилпиродосфат (ТЭПД) [1], тетраэтилдитиопиродосфат (дителифос) [2], октаметилтетраамидпиродосфат (октаметил) [3]. Мощным инсектицидом контактного действия и одновременно превосходным лекарственным препаратом для лечения глаукомы оказался тетраэтилмонотиопиродосфат (пиродос, фосарбин) [4]. Однако указанные выше соединения являются довольно токсичными препаратами для теплокровных животных [1, 5]. Последнее обстоятельство создает ряд затруднений при их широком применении.

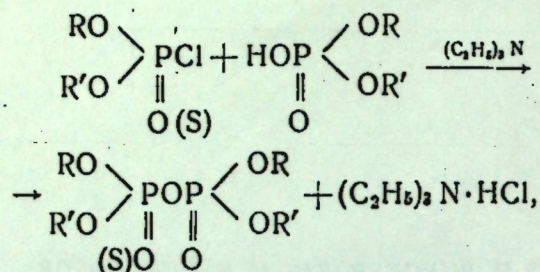
В данной работе описывается получение различных смешанных метилэтиловых эфиров пиродосфорной кислоты и ее серосодержащих аналогов и на основании изучения инсектицидных и токсичных свойств их делается попытка проследить изменение физиологической активности этого ряда соединений в зависимости от замены одних радикалов на другие [6].

Полученные эфиры и некоторые их константы представлены в таблице 1.

Симметричный диметилдиэтилпиродосфат (№ 1, табл. 1) синтезирован нагреванием метилэтилхлорфосфата с четырехкратным избытком диметилэтилфосфата по уравнению:

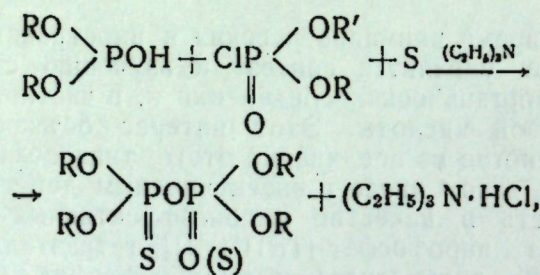


Этот метод позволяет получить вещество с 50% выходом. Соединения, указанные в таблице 1 под номерами 2, 3, 4, 5, 6, 7, были синтезированы взаимодействием диалкилхлорфосфатов или диалкилхлортиофосфатов с соответствующими диалкилфосфорными кислотами в присутствии триэтиламина* [7]:



где R = CH₃, C₂H₅; R' = C₂H₅.

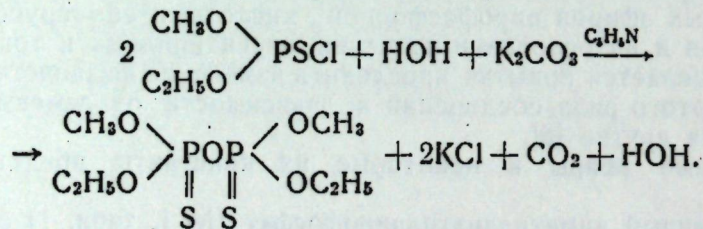
Синтез соединений 8, 9, 11 (табл. 1) осуществлен реакцией между диалкилхлорфосфатом или диалкилхлортиофосфатом, диалкилфосфористой кислотой, серой и триэтиламином по уравнению:



где R = C₂H₅; R' = CH₃.

Данный способ позволяет получить соединения с небольшим выходом 11–24%.

Симметричный диметилдиэтилдитиопирофосфат (№ 10) получен действием воды на метилэтилхлортиофосфат в присутствии поташа и небольшого количества пиридина по уравнению:



Эта реакция проводилась путем перемешивания исходных веществ при 38–40° в течение 12–14 часов. Выход чистого продукта несколько выше 50% от теоретического.

Все полученные соединения представляют собой бесцветные, обладающие неприятным запахом, жидкости.

Для осуществления перечисленных выше реакций в качестве исходных веществ были синтезированы хлорангидриды и этиловые эфиры метилэтилфосфорной и тиофосфорной кислот, диметил- и метилэтилфосфорные кислоты.

* Соединение № 3 было впервые синтезировано Тойем, однако в чистом виде оно не было выделено. Очистку его Той ограничил молекулярной перегонкой [7].

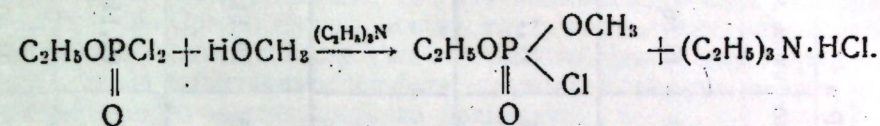
Таблица 1

Формула	Тем-ра кипения в °C, P в мм рт. ст.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MRD		P в %		Выход, %
				найден.	вычисл.	найден.	вычисл.	
1	115/0,05	1,2676	1,4170	51,98	52,26	23,59	23,66	50
2	115–116/0,02	1,2241	1,4180	56,82	56,87	22,57	22,4	79,7
3	112–113/0,02	1,2579	1,4160	52,27	52,27	23,63	23,66	72,6
4	108–109,8/0,025	1,3054	1,4150	47,57	47,64	25,19	25,0	79,6
5	114,5/0,3	1,2194	1,4495	64,29	64,27	21,18	21,23	40,5

№ п. п.	Формула	Тем-ра кипения в °С, Р в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Р в %		% в выход
					найден.	вычисл.	найден.	вычисл.	
6	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OCH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{S} \end{array}$	120—121/1	1,2439	1,4490	59,94	59,75	22,28	22,3	15,2
7	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OCH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{S} \end{array}$	117—118/0,7	1,2181	1,4470	64,05	64,37	21,33	21,23	32
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OCH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{S} \end{array}$	109—110/0,5	1,2909	1,4500	54,96	55,14	23,64	23,48	11,4
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$	105—106/0,02	1,2615	1,4495	59,16	59,75	22,58	22,3	24,4
10	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OCH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{S} \end{array}$	115—116/1	1,2537	1,4820	67,12	67,24	20,96	21,08	52
11	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{S} \end{array}$	109—111/0,25	1,2205	1,4862	72,49	71,86	20,14	20,12	18,9

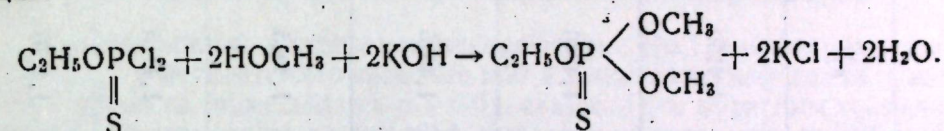
Константы исходных соединений приведены в таблице 2.

Метилэтилхлорфосфат (№ 1, табл. 2) был получен с 84,3% выходом действием этилдихлорфосфата на метиловый спирт в присутствии триэтиламина:



Метилэтилхлортиофосфат (№ 2, табл. 2) ранее был синтезирован Н. Н. Мельниковым с сотрудниками [8] взаимодействием этилдихлортиофосфата и метилового спирта в водно-щелочной среде. Нами этот хлорангидрид получен реакцией между этилдихлортиофосфатом и метиловым спиртом в присутствии триэтиламина*. Данный способ позволяет получить метилэтилхлортиофосфат с выходом около 70% от теоретического.

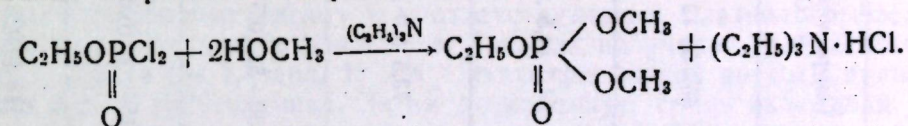
Диметилэтилтиофосфат был получен из этилдихлортиофосфата, метилового спирта и едкого кали по следующему уравнению реакции:



Выход диметилэтилтиофосфата составляет 75% от теоретического.

Диметилэтилфосфат (№ 4, табл. 2) впервые был синтезирован в 1883 году Вегером [9], затем в 1891 г. Лозеном и Келером [10]. В 1953 году это соединение было получено Достровским и Гальмауном [11] из диметилфосфорной кислоты и этилового спирта.

Нами диметилэтилфосфат синтезировался по реакции между этилдихлорфосфатом, метиловым спиртом с триэтиламином для связывания хлористого водорода.



Синтез метилэтилфосфорной и диметилфосфорной кислот (№ 5 и 6, табл. 2) осуществлялся методом Тоя [12] гидролизом тетраметил- или соответственно диметилдиэтилпирофосфатов при 55—60° в течение 16—20 часов. При этом выходы продуктов были 45,9% и 78,5%.

Синтезированные нами смешанные эфиры пирофосфорной кислоты и ее серусодержащие аналоги, как и ожидалось, оказались физиологически активными веществами. Инсектицидная активность испытывалась на амбарном долгоносики. В зависимости от строения соединений, а именно — от замены кислорода, связанного с фосфором двойной связью, на серу инсектицидность их менялась следующим образом: наиболее активными оказались монотиопирофосфаты, затем следовали дитиопирофосфаты, и наконец, пирофосфаты. Токсичность на теплокровных животных (испытание проводилось на белых мышах) изменялась несколько иначе. В этом случае самыми токсичными также оказались монотиопирофосфаты. Замена серы на кислород сопровождалась небольшим, а введение второй серы в молекулу — значительным понижением токсичности.

Замена этиловых радикалов на метиловые во всех случаях, как в ряду пирофосфатов, так и монотиопирофосфатов и дитиопирофосфатов

* С пиридином реакция идет плохо.

Таблица 2

№ п.п.	Формула	Тем-ра кипения в °C	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Р в %		Выход %, п.п.
					найдено	вычисл.	найдено	вычисл.	
1	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{POCl}$	50—53 (2 мм)	1,2586	1,4150	31,54	31,63	19,69	19,56	84,3
2	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{PSCl}$	54,5 (4,5 мм)	1,2487	1,4740	39,29	39,13	17,91	17,7	62,8
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{POC}_2\text{H}_5$ S	73,5 (10 мм)	1,1461	1,4525	39,99	40,15	—	—	75
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{POC}_2\text{H}_5$ O	50—52 (0,5 мм)	1,1507	1,4015	32,55	32,67	20,35	20,13	60,9
5	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{POOH}$	115—116 (0,03 мм)	1,2472	1,4115	27,9	27,93	22,27	22,14	78,5
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{POOH}$	113 (0,023 мм)	1,3225	1,4070	23,45	23,28	24,27	24,60	45,91

сопровождалась понижением токсичности для теплокровных. Инсектицидная активность при этом не менялась. Наибольшее изменение токсичности для теплокровных при замене этиловых радикалов наблюдалось в ряду дитиопирофосфатов. Если тетраэтилдитиопирофосфат имел LD_{100} 8 мг/кг, то диэтилдиметилдитиопирофосфат — 40 мг/кг [13]. Сравнительно малая токсичность для теплокровных и высокая инсектицидность как системного, так и контактного действия тетраэтилдитиопирофосфата позволяет рекомендовать его в качестве нового инсектицидного препарата.

Инсектицидная оценка и исследование физиологических свойств указанных выше веществ выполнена в токсикологической лаборатории КФАН СССР. Подробнее результаты этой работы изложены в статье И. Д. Неклесовой [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез смешанных эфиров пирофосфорной, моно- и дитиопирофосфорных кислот

1. Получение смешанных тетраалкилпирофосфатов

Симметричный диметилдиэтилпирофосфат (№ 1, табл. 1) был получен из 7 г метилэтилхлорфосфата и 27,2 г диметилэтилфосфата. Смесь этих веществ, помещенных в колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, медленно нагревалась до 113—115°, а в конце реакции до 125°. При температуре 105° обычно начиналось выделение хлористого метила, ток которого становился постоянным при 113°. Реакция продолжалась в течение двух часов. Окончание ее определялось по прекращению выделения хлористого метила. Полученный сырой продукт реакции разгонялся в вакууме из колбы Арбузова. Выделено 5,5 г чистого диметилдиэтилпирофосфата.

Несимметричные тетраалкилпирофосфаты (№№ 2, 3, 4, табл. 1) получались аналогично друг другу, путем взаимодействия диэтил- или диметилфосфорных кислот с соответствующими диалкилхлорфосфатами в присутствии триэтиламина. Так, для получения триэтилметилпирофосфата (№ 2, табл. 1) к 8 г диэтилфосфорной кислоты прибавляли 5,24 г триэтиламина. Затем реакционную смесь охлаждали до —3—0° и к ней при перемешивании прикапывали 8,2 г метилэтилхлорфосфата. После этого охлаждение убиралось, содержимое колбы перемешивалось еще 2 часа при комнатной температуре, а последние 15 мин. при нагревании до 35°. По окончании реакции осадок разбавлялся абсолютным эфиром, отфильтровывался, фильтрат разгонялся. После двух вакуумных перегонки выделено 11,4 г чистого вещества.

2. Получение смешанных тетраалкилмоно- и дитиопирофосфатов

(№ 5—9, табл. 1)

Смешанные тетраалкилмоно- и дитиопирофосфаты получались двумя путями. Одни (№№ 5, 6, 7, табл. 1) — взаимодействием соответственно диэтил- и этилметилфосфорных кислот с метилэтил- и диэтилхлортиофосфатами в присутствии триэтиламина. Другие (№№ 8, 9, табл. 1) — присоединением серы к диалкилфосфористой кислоте в присутствии триэтиламина с последующим действием на полученную диалкилтиофосфорную кислоту соответствующего диалкилхлорфосфата.

Так, синтез триэтилметилмоно- и дитиопирофосфата осуществлялся следующим образом: к 8,1 г диэтилфосфорной кислоты прибавлялся триэтиламин 5,3 г и при 40—42° к полученной соли диэтилфосфорной

кислоты прикапывался метилэтилхлортиофосфат 9,1 г. Реакционная смесь перемешивалась при этой температуре в течение 10 часов. Полученный сырой продукт реакции промывался ледяной водой, сушился в вакууме и разгонялся. Выделено 6,2 г чистого соединения (№ 5, табл. 1). Подобным образом получены соединения №№ 6, 7 (табл. 1). Для получения диметилдиэтилмонотиопирофосфата (№ 9, табл. 1), к смеси, состоящей из 13,8 г диэтилфосфористой кислоты и 10,1 г триэтиламина, присыпалась мелкорастертая сера 3,2 г. Присоединение серы происходило при нагревании (60°) и перемешивании в течение 1—2 часов. Затем реакционная смесь охлаждалась и при 35—38° к ней прибавлялось 14,4 г диметилхлорфосфата. Перемешивание при этой температуре продолжалось 8 часов. После завершения реакции осадок отфильтровывался, промывался абсолютным эфиром и разгонялся. Получено 6,3 г чистого продукта.

3. Получение симметричного диметилдиэтилдитиопирофосфата (№ 10, табл. 1)

В колбу помещалось 42,2 г метилэтилхлортиофосфата, 17 г поташа и 17,7 г воды. При этом требовалось периодическое охлаждение водой. При 30° к полученной смеси добавлялось 1,2 г пиридина и все перемешивалось при 38—40° в течение 14 часов. Затем продукт реакции отмывался сначала 5% раствором соляной кислоты, затем водой, 5% раствором двууглекислой соды и снова водой. Выделившийся маслянистый тяжелый слой высушивался при нагревании до 70—80° в вакууме 10 мм и перегонялся из колбы Арбузова в вакууме 1 мм. Выделено 19,5 г чистого продукта.

4. Получение метилтриэтилдитиопирофосфата (№ 11, табл. 1)

Метилтриэтилдитиопирофосфат синтезировался аналогично соединениям №№ 8, 9 (табл. 1), с той лишь разницей, что продукт реакции отмывался ледяной водой. Так из 13,8 г диэтилфосфористой кислоты, 3,2 г серы, 7,9 г пиридина и 17,4 г этилметилхлортиофосфата было получено 6 г чистого соединения.

Синтез исходных соединений

1. Получение метилэтилхлорфосфата, метилэтилхлортиофосфата и диметилэтилфосфата (№№ 1, 2, 4, табл. 2)

Синтез проводился в растворе абсолютного эфира при температуре —5—0° и энергичном перемешивании. Для получения метилэтилхлорфосфата смесь, состоящая из 4,7 г метилового спирта и 14,8 г триэтиламина, приливалась по каплям к 24 г этилдихлорфосфата и содержимое реакционной колбы перемешивалось в течение двух часов при комнатной температуре. Затем осадок солянокислого триэтиламина отфильтровывался, промывался абсолютным эфиром, а фильтрат разгонялся из колбы Арбузова. В результате двух перегонок было выделено 19,4 г чистого метилэтилхлорфосфата (№ 1, табл. 2). Аналогично были получены метилэтилхлортиофосфат (№ 2) и диметилэтилфосфат (№ 4).

2. Получение диметилэтилтиофосфата

127 г этилдихлортиофосфата обрабатывались спиртовой щелочью (79,4 г едкого кали в 120—150 мл абсолютного метилового спирта) при 10—15°, а затем реакционная смесь перемешивалась сначала при комнатной температуре в течение 6 часов, а затем при 30° в течение часа. После окончания реакции осадок хлористого калия и избыток метилового спирта отмывались холодной водой, а выделившийся при этом маслянистый продукт сушился хлористым кальцием и перегонялся. Получено 90 г чистого соединения (№ 3, табл. 2).

3. Получение диалкилфосфорных кислот

Для получения диметилфосфорной кислоты 18,2 г тетраметилпирофосфата смешивались с 3,5 г воды, и смесь нагревалась до 55—60° в течение 16—20 часов. Далее избыток воды удалялся нагреванием в вакууме 1—2 мм до 60—65°. Остаток разгонялся в вакууме 0,02—0,03 мм. После двух разгонок выделено 9 г чистой диметилфосфорной кислоты (№ 6, табл. 2). Метилэтилфосфорная кислота (№ 5, табл. 2) получена аналогично гидролизом диметилдиэтилпирофосфата.

Выводы

1. Осуществлен синтез 11 смешанных метилэтиловых эфиров пирофосфорной, монотиопирофосфорной и дитиопирофосфорной кислот.
2. Установлено, что все полученные эфиры являются физиологически активными препаратами, причем активность их меняется как от замены кислородов, соединенных двойной связью с фосфором, на серу, так и в зависимости от замены этиловых радикалов на метиловые.
3. Синтезированы метилэтилхлорфосфат, диметилэтилтиофосфат и метилэтил- и диметилфосфорные кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schrader. Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen, Weinheim, 1951.
2. М. М. Мельников. Успехи химии, т. XXII, вып. 3, 1953 г.
3. Е. А. Покровский. Труды КФАН СССР, II, 37, 1956.
4. Н. И. Митрофанов. Труды КФАН СССР, II, 57, 1956.
5. Н. Н. Алейникова, Т. Е. Изотова, Н. М. Утробина. Труды КФАН СССР, II, 63, 1956.
6. Е. Н. Козлова. Химия и применение фосфорорганических соединений. (Труды первой конференции, 1955). Изд-во АН СССР, 459, 1957.
7. С. А. Журавская. Химия и применение фосфорорганических соединений. (Труды первой конференции, 1955). Изд-во АН СССР, 464, 1957.
8. В. А. Боголюбова, М. Р. Стемпневская. Химия и применение фосфорорганических соединений. (Труды первой конференции, 1955). Изд-во АН СССР, 476, 1957.
9. Л. М. Устищенко. Вестник офтал. 2, 11, 1956.
10. Robert L. Metcalf. Organic Insecticides their Chemistry and mode of action, New-Jork—London, 1955, 251.
11. Carl Johansen. J. Econ. Entom. 49, 5 (1956).
12. К. В. Никоноров, Г. М. Винокурова, З. Г. Сперанская. Химия и применение фосфорорганических соединений. (Труды первой конференции, 1955). Изд-во АН СССР, 1957, 223.
13. Н. Н. Мельников, Мандельбаум. ЖОХ, № 9, 2577 (1956).
14. Weger. Ann. 221, 61 (1883).
15. Losen, Köhler. Ann., 262, 209 (1891).
16. I. Dostrovsky, M. Haimann. J. Chem. Soc. 2, 502 (1953).
17. A. Toy. J. Amer. Chem. Soc. 70, 3882 (1948).
18. И. Д. Неклесова. Известия КФАН СССР.

Гильм КАМАЙ, Н. А. ЧАДАЕВА

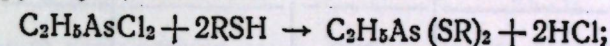
О ПОЛУЧЕНИИ И СВОЙСТВАХ НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ ЭТИЛТИОАРСИННОЙ КИСЛОТЫ

Тиоэфиры кислот мышьяка принадлежат к мало изученным соединениям [1]. Эфиры алкилтиоарсинной кислоты за исключением метилового, фенилового и пара-толилового эфиров метилтиоарсинной кислоты в литературе не описаны [2].

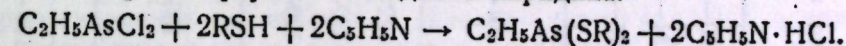
Настоящая работа имеет своей целью получить гомологический ряд новых алкильных эфиров этилтиоарсинной кислоты общего вида $C_2H_5As(SR)_2$ и изучить их физико-химические свойства.

Для синтеза этих тиоэфиров мы воспользовались следующими тремя путями:

1) действием этилдихлорарсина на соответствующие меркаптаны и путем удаления из реакционной среды выделяющегося хлористого водорода струей углекислоты:

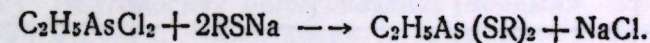


2) взаимодействием этилдихлорарсина и соответствующего меркаптана в среде эфира и безводного пиридина:



При этой реакции более чистые препараты получаются, если фильтрат после отделения солянокислой соли пиридина быстро промыть ледяной водой;

3) реакцией между этилдихлорарсином и соответствующим меркаптидом:



Некоторые константы полученных нами тиоэфиров по указанным выше способам приведены в таблице 1.

Синтезированные тиоэфиры представляют собой бесцветные жидкости, обладающие неприятным навязчивым запахом. Они хорошо растворимы в органических растворителях. Гидролиз алкильных эфиров этилтиоарсинной кислоты на холоду протекает сравнительно медленно с выделением белого осадка. При нагревании н.-бутилового эфира этилтиоарсинной кислоты с водой нами выделена этиларсиновая кислота.

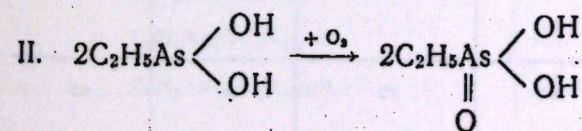
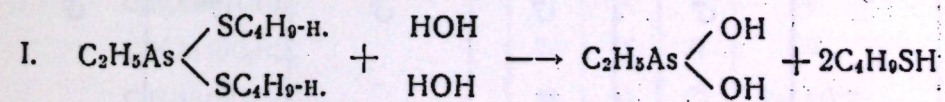


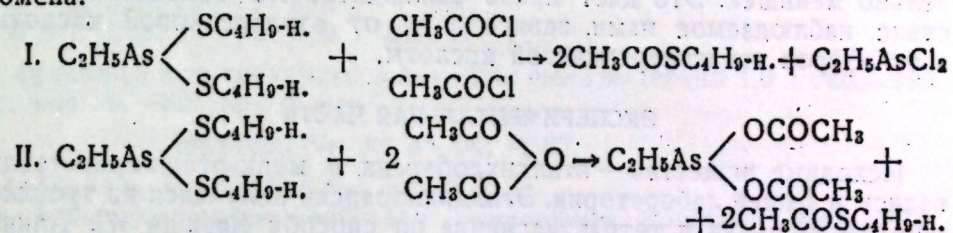
Таблица 1

№ п. п.	Формула	Способ	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	M_p найд.	AR_{25+As}	ARD мышьяка	% AS		% S		Выход в %
									найд.	выч.	найд.	выч.	
1	$C_2H_5As(SC_2H_5)_2$	I	80—82/2	1,2555	1,5750	59,54	28,53	10,41	33,51	33,11	28,65	28,35	30,4
		II	81—82/2	1,2593	1,5747	59,34	28,33	10,21	32,93	33,11	—	—	35,5
		III	75—77/1,5		1,5749								41,9
2	$C_2H_5As(SC_3H_7)_2$ -н.	I	101—102/2	1,1906	1,5565	68,70	28,46	10,34	29,38	29,45	25,58	25,22	40,3
3	$C_2H_5As(SC_4H_9)_2$ -н.	I	122—123/2	1,1402	1,5442	78,19	28,73	10,69	26,61	26,53	23,26	22,71	54,7
		II	122—123/2	1,1374	1,5441	78,37	28,89	10,77	26,12	26,53	22,96	22,71	59,4
		IIa	120—123/2	1,1396	1,5442	78,23	28,75	10,63	26,38	26,53	22,51	22,71	43,5
4	$C_2H_5As(SC_3H_{11})_2$ -н ₃₀	I	135—136/2	1,0957	1,5324	87,83	29,11	10,99	24,07	24,14	20,99	20,66	43,2
5	$C_2H_5As(SC_6H_{13})_2$ -н.	II	163—164/1,5	1,0778	1,5280	96,62	28,67	10,55	21,84	22,13	18,78	18,95	31,3

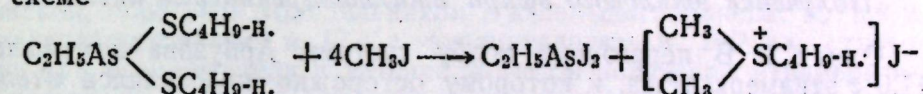
Уотерс и Вильямсон [2] считают, что гидролиз эфиров метилтиоарсинистой кислоты — обратимая реакция и протекает по схеме I.

Из таблицы видно, что сумма атомных рефракций мышьяка и двух атомов серы, по нашим экспериментальным данным, равняется в среднем 28,68. Если принять для серы AR_D равной 9,06, принятой М. И. Кабачником [3] для аналогичных соединений фосфора, то атомная рефракция мышьяка в выделенных нами тиоэфирах будет равна 10,56. Эта цифра сравнительно близка к нашим ранее полученным данным [4] для эфиров моноалкиларсинистых кислот — $AR_D = 10,46$.

Далее нами изучалось действие хлорангидрида и ангидрида уксусной кислоты на н.-бутиловый эфир этилтиоарсинистой кислоты. Как и в случае эфиров мышьяковистой и алкиларсинистых кислот [5] при этой реакции взаимодействия также имеет место реакция двойного обмена:



Наши опыты показали, что н.-бутиловый эфир этилтиоарсинистой кислоты медленно реагирует при комнатной температуре с иодистым метилом с образованием иодистого диметилбутилсульфония, вероятно по схеме



При нагревании эта реакция идет, видимо, более сложно и выделить индивидуальных продуктов нам не удалось.

В литературе накоплен огромный материал по испытанию фосфорорганических соединений в качестве инсектицидных препаратов. По испытанию мышьякорганических соединений имеются лишь единичные работы. В частности, токсичность этиларсинистой кислоты испытывалась на южном проволочнике и вредителях хлопка [6].

Синтезированные нами алкильные эфиры этилтиоарсинистой кислоты были испытаны на их токсичность по отношению к амбарному долгоносику. Долгоносики опрыскивались водными эмульсиями различной концентрации. Наблюдения проводились в течение 7 дней.

Таблица 2

Соединения	Концентрация %			
	0,05	0,1	0,2	0,5
	смертность амбарного долгоносика, %			
$C_2H_5AsO(OH)_2$	—	—	—	38
$C_2H_5As(SC_2H_5)_2$	26	43	77	100
$C_2H_5As(SC_3H_7)_2$ -н.	48	44	95	100 через 2 суток
$C_2H_5As(SC_4H_9)_2$ -н.	100	100	100	100 через сутки
$C_2H_5As(SC_6H_{13})_2$ -н.	38	91	99	100 через 3 суток

Как видно из таблицы 2, *n*-бутиловый эфир этилтиоарсинистой кислоты является высоко токсичным и к 7 суткам смертность жуков от 0,05% раствора достигает 100%. Надо отметить, что данные соединения действуют значительно медленнее, чем фосфорорганические инсектициды. Однако уже через сутки жуки, опрыснутые 0,05% раствором *n*-бутилового эфира этилтиоарсинистой кислоты, были почти неподвижны, а смертельный исход наблюдался только к 4 суткам*.

n-Бутиловый эфир был испытан на токсичность по отношению к белым мышам. При подкожном введении LD_{100} около 30 мг/кг.

Все вышеуказанные тиоэфиры быстро разрушаются с образованием этиларсиновой кислоты, однако при испытании данной кислоты при одинаковых условиях опыта токсичность ее оказалась значительно меньшей. Это дает право заключить, что токсическое действие, наблюдаемое нами, зависело не от этиларсиновой кислоты, а от эфиров этилтиоарсинистой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества — этилдихлорарсин и меркаптаны приготавливались в нашей лаборатории. Этилдихлорарсин получался из треххлористого мышьяка и тетраэтилсвинца по способу Караша [7]. Алкилмеркаптаны были получены из соответствующих спиртов и тиомочевины по способу Франка и Смита [8].

Получение этилового эфира этилтиоарсинистой кислоты

Опыт I. В перегонную колбу системы Арбузова помещалось 11,0 г этилмеркаптана, к которому осторожно прибавлялся этилдихлорарсин в количестве 14,5 г. Выделяющийся хлористый водород вытеснялся из реакционной колбы струей сухого углекислого газа в течение 5 часов при температуре 20—22°, а затем при постепенном нагревании до температуры масляной бани 170° С. По охлаждении смеси производилась перегонка в вакууме. Были выделены следующие фракции:

I — т. кип. 35—87° при 11 мм;

II — т. кип. 87—111° при 11 мм — 12,5 г.

После двух повторных перегонок из фракции II было выделено 5,7 г вещества с т. кип. 80—82° при 2 мм, которое анализировалось.

Найдено %: As 33,51; S 28,65.

$C_6H_{15}AsS_2$. Вычислено %: As 33,11; S 28,35.

По данным анализа выделенное вещество является этиловым эфиром этилтиоарсинистой кислоты. Оно представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, обладающую запахом, напоминающим запах этилмеркаптана. Хорошо растворимо в органических растворителях. При стоянии на воздухе постепенно выделяет белые кристаллы этиларсиновой кислоты.

n_D^{20} 1,5750; d_4^{20} 1,2555. Найдено MR_D 59,54. Выход 30,4% теории.

Опыт 2. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и трубкой для пропускания углекислого газа, помещалось 10,0 г этилмеркаптана и 12,7 г пиридина, растворенных в 200 мл абсолютного эфира.

* Испытания токсичности проводились в лаборатории токсикологии КФАН СССР И. Д. Неклесовой.

К смеси при температуре 10—12° и при размешивании прикапывалось 14,0 г этилдихлорарсина. Кристаллический осадок солянокислой соли пиридина выделялся от первых же капель $C_2H_5AsCl_2$. По прибавлении всего взятого в реакцию этилдихлорарсина реакционная смесь нагревалась при размешивании на водяной бане в течение 1 часа, а затем оставлялась при комнатной температуре до следующего дня. Перед фильтрованием смесь охлаждалась до температуры —10° и солянокислая соль пиридина быстро отфильтровывалась через стеклянный фильтр. Осадок дважды промывался небольшими порциями охлажденного до —10° сухого эфира. Растворитель отсасывался в вакууме, причем было выделено еще некоторое количество солянокислого пиридина. Оставшаяся жидкость перегонялась в вакууме:

I — т. кип. 25—74° при 7—2 мм;

II — т. кип. 75—82° при 2 мм, вес 11,8 г.

Из фракции после трехкратной разгонки было выделено 7,0 г вещества с т. кип. 81—82° при 2 мм.

Найдено %: As 33,04; 32,82.

$C_6H_{15}AsS_2$. Вычислено %: As 33,11.

По своим физическим свойствам выделенный этиловый эфир этиларсинистой кислоты идентичен с соединением, полученным в опыте 1.

n_D^{20} 1,5747; d_4^{20} 1,2593. Найдено MR_D 59,34.

Опыт 3. В круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, из 3,9 г металлического натрия и 12,4 г этилмеркаптана в 200 мл сухого эфира при размешивании в течение 20 часов получался этилмеркаптит натрия. К нему при энергичном размешивании и охлаждении водой прикапывалось 14,7 г этилдихлорарсина. По прибавлении последнего смесь нагревалась на водяной бане в течение 14 часов. По охлаждении осадок отфильтровывался через плотный стеклянный фильтр, дважды промывался небольшими порциями абсолютного эфира, растворитель отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме.

I фр. т. кип. 35—55° при 11 мм; вес — 1,9 г,

II фр. т. кип. 96—108° при 10 мм; вес — 1,2 г,

III фр. т. кип. 108—113° при 10 мм; вес — 13,5 г.

Из фракции III после двух дополнительных перегонок было выделено 7,95 г (или 41,9% теории) этилового эфира этилтиоарсинистой кислоты с т. кип. 75—77° при 1,5 мм, n_D^{20} 1,5749.

Найдено %: As 33,28; 33,20; S 28,96; 28,94.

$C_6H_{15}AsS_2$. Вычислено %: As 33,11; S 28,35.

Получение *n*-пропилового эфира этилтиоарсинистой кислоты

При взаимодействии 12,9 г *n*-пропилмеркаптана и 12,25 г этилдихлорарсина аналогично вышеописанному опыту 1 был синтезирован *n*-пропиловый эфир этиларсинистой кислоты. Т. кип. 101—102° при 2 мм. Выход 11,0 г (40,3%).

Найдено %: As 29,20; 29,57; S 25,57; 25,62.

$C_8H_{19}AsS_2$. Вычислено %: As 29,45; S 25,22.

Полученный эфир — прозрачная маслянистая жидкость, обладающая неприятным запахом, напоминающим запах меркаптана.

d_4^{20} 1,1906; n_D^{20} 1,5565. Найдено MR_D 68,70.

Получение *n*-бутилового эфира этиларсинистой кислоты

Опыт 1. Аналогично вышеописанным синтезам из 20,4 г этилди-хлорарсина и 21,0 г *n*-бутилмеркаптана был получен *n*-бутиловый эфир этилтиоарсинистой кислоты. Т. кип. 122—123° при 2 мм. Выход 19,0 г (54,7 %).

Найдено %: As 26,79; 26,44; S 23,19, 23,34.

$C_{10}H_{22}AsS_2$. Вычислено %: As 26,53; S 22,71.

Он представляет собой бесцветную жидкость с запахом, напоминающим запах бутилмеркаптана.

d_4^{20} 1,1402; n_D^{20} 1,5442; MR_D 78,19.

Опыт 2. Из 18,0 г *n*-бутилмеркаптана, 15,5 г пиридина, растворенных в 300 мл абсолютного эфира и 17,0 г этилди-хлорарсина аналогично синтезу этилового эфира этиларсинистой кислоты (опыт 2) получался *n*-бутиловый эфир этиларсинистой кислоты.

Солянокислая соль пиридина отделялась фильтрованием осадка при —10°. При разгонке фильтрата после удаления растворителя были выделены фракции:

I фр.—т. кип. 70—111° при 2—1,5 мм—вес 3,0 г,

II фр.—т. кип. 111—118° при 1,5 мм—вес 0,6 г,

III фр.—т. кип. 118—120° при 1,5 мм—вес 18,85 г.

После двухкратной перегонки из фракции III было выделено 16,3 г (59,4%) вещества с т. кип. 122—123° при 2 мм.

d_4^{20} 1,1374; n_D^{20} 1,5441; MR_D 78,37.

Найдено %: As 26,12; 26,11; S 22,96.

$C_{10}H_{22}AsS_2$. Вычислено %: As 26,53; S 22,71.

Выделенный *n*-бутиловый эфир этиларсинистой кислоты содержал следы пиридина (проба по Лассеню на азот).

Опыт 2а. *n*-Бутиловый эфир этилтиоарсинистой кислоты синтезирова- лся аналогично вышеописанному из 13,0 г *n*-бутилмеркаптана, 12,0 г пиридина в 200 мл абсолютного эфира и 13,6 г этилди-хлорарсина. В отличие от опыта 2 фильтрат, полученный после отделе- ния солянокислой соли пиридина, быстро промывался 20 мл ледя- ной воды. После удаления остатка влаги в вакууме при нагревании до 40°, производилась перегонка:

I фр.—т. кип. 76—124° при 2 мм,

II фр.—т. кип. 124—128° при 2 мм—вес 13,2 г.

После повторной перегонки из фракции II было выделено 9,5 г (43,5%) *n*-бутилового эфира этиларсинистой кислоты с т. кип. 120—123° при 2 мм, d_4^{20} 1,1396, n_D^{20} 1,5442, MR_D 78,23.

Найдено %: As 26,38; S 22,51, 22,21.

$C_{10}H_{22}AsS_2$. Вычислено %: As 26,52; S 22,71.

Полученный в этом опыте *n*-бутиловый эфир этилтиоарсинистой кислоты азота не содержит и по своим константам более близок к эфиру, полученному по способу I.

Получение изо-амилового эфира этилтиоарсинистой кислоты

При взаимодействии 21,2 г изоамилмеркаптана и 17,5 г этилди-хлорарсина, аналогично вышеописанным условиям опыта I, был по- лучен изо-амиловый эфир этилтиоарсинистой кислоты. Т. кип. 135°

при 2 мм. Выход 13,4 г (43,2%). d_4^{20} 1,0957; n_D^{20} 1,5324; MR_D 87,83.

Найдено %: As 24,00; 24,07; S 21,07; 20,99.

$C_{12}H_{27}AsS_2$. Вычислено %: As 24,14; S 20,66.

Получение *n*-гексилового эфира этилтиоарсинистой кислоты

Из 11,8 г *n*-гексилмеркаптана, 7,9 г пиридина, растворенных в 100 мл абсолютного эфира и 8,75 г этилди-хлорарсина аналогично условиям опыта 2 предыдущих синтезов, был получен *n*-гексиловый эфир этиларсинистой кислоты. Т. кип. 163—164° при 1,5 мм, d_4^{20} 1,0778; n_D^{20} 1,5280; MR_D 96,62. Выход 5,3 г (31,3%).

Найдено %: As 21,98; 21,70; S 18,78.

$C_{14}H_{31}AsS_2$. Вычислено %: As 22,13; S 18,95.

Омыление *n*-бутилового эфира этилтиоарсинистой кислоты

В маленькую фарфоровую чашку помещалось 5,6 г *n*-бутилового эфира этилтиоарсинистой кислоты и 25 мл воды. Смесь нагревалась на водяной бане. По мере упаривания в чашку трижды добавлялось по 20—25 мл воды. Выделившийся белый кристаллический осадок был отфильтрован, отжат между листами фильтровальной бумаги и высушен на воздухе. Получено 2,4 г белых кристаллов, хорошо растворимых в воде, в спирте и нерастворимых в эфире. Т. пл. 99—100°.

Найдено %: As 48,56; 48,91.

$C_2H_5AsO(OH)_2$. Вычислено %: As 48,65.

Выделенное вещество является этиларсиновой кислотой.

Действие иодистого метила на *n*-бутиловый эфир этилтиоар- синистой кислоты

В склянке из темного стекла с притертой пробкой, предвари- тельно заполненной углекислым газом, смешивалось 11,5 г *n*-бутилово- го эфира этилтиоарсинистой кислоты и 7,5 г иодистого метила. Смесь встряхивалась несколько раз и оставлялась при комнатной температуре на 13 суток. Выделившиеся кристаллы были отфиль- трованы, дважды промыты сухим эфиром. После двухкратной пере- кристаллизации из абсолютного спирта было выделено 1,3 г белых шелковистых кристаллов с т. пл. 78—80°, хорошо растворимых в воде и спирте и нерастворимых в эфире и бензоле.

Найдено %: C 29,6; 29,5; H 6,19; 6,14; S 12,4; J 50,99.

$C_6H_{13}SJ$. Вычислено %: C 29,27; H 6,142; S 13,03; J 51,56.

По данным анализа выделенный продукт является иодистым три- метилбутилсульфонием $[(CH_3)_3C_4H_9S^+J^-]$

Действие хлористого ацетила на *n*-бутиловый эфир этилтиоарсинистой кислоты

В перегонную колбу помещалось 5,5 г *n*-бутилового эфира этил- тиоарсинистой кислоты и к нему через капельную воронку прибав- лялось 3,1 г хлористого ацетила; при этом температура реакцион- ной смеси повышалась от 20° до 33°. Затем содержимое колбы нагревалось до 160° в течение четырех часов. Разделить реакцион- ную смесь при перегонке в вакууме не удалось: все содержимое

колбы перегналось при 89—94° при давлении 75 мм. Видимо, образуется азеотропная смесь $C_2H_5AsCl_2$ и $CH_3COSC_4H_9$.

Смесь нагревалась с 5 г прокаленного поташа и 1 мл воды в течение 1 часа до прекращения выделения CO_2 . Затем осадок отфильтровывался, промывался 5 мл сухого эфира, растворитель отгонялся, а оставшаяся жидкость перегонялась в вакууме.

I фр.: 90—92° при 75 мм; n_D^{20} 1,4589; вес 2,5 г;

II фр.: 135—145° при 10 мм; n_D^{20} 1,5625;

III фр.: 145—147° при 10 мм, n_D^{20} 1,5762, вес 1,6 г.

Фракция I промывалась насыщенным раствором бикарбоната, затем водой, сушилась прокаленным поташем и перегонялась.

Выделено 1,3 г вещества с т. кип. 89° при 74 мм; d_4^{20} 0,9441; n_D^{20} 1,4598.

Найдено %: S 24,25; 24,09.

$CH_3COSC_4H_9$. Вычислено %: S 24,26.

Выделенный S-бутиловый эфир тиоуксусной кислоты представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с резким запахом, напоминающим запах бутилацетата. Хорошо растворяется в органических растворителях, с водой не смешивается.

Фракция с т. кип. 145—147° при 10 мм анализировалась без дополнительной перегонки.

Найдено %: As 59,54; 59,73.

C_2H_5AsO . Вычислено %: As 62,44.

Выделенное вещество является загрязненной окисью этиларсина.

Действие уксусного ангидрида на н.-бутиловый эфир этилтиоарсинистой кислоты

В перегонную колбу взято 13,0 г н.-бутилового эфира этилтиоарсинистой кислоты с 10 г уксусного ангидрида. Смесь нагревалась при 140—150° в течение 18 часов. При вакуум-перегонке получены следующие фракции:

1-я — 71—192° при 75 мм, n_D^{20} 1,4171 — 6,1 г;

2-я — 90—145° при 14—10 мм, n_D^{20} 1,5100;

3-я — 145—152° при 10 мм, n_D^{20} 1,5318.

Остаток — почти черная густая масса, 2 мл.

Фракция 1-я трижды промывалась насыщенным раствором бикарбоната натрия, сушилась поташем и после двухкратной перегонки было выделено 1,5 г вещества с т. кип. 87° при 70 мм, d_4^{20} 1,9547; n_D^{20} 1,4592.

Найдено %: S 25,26; 24,93.

$C_6H_{12}OS$. Вычислено %: S 24,26.

Выделенное вещество является загрязненным S-бутиловым эфиром тиоуксусной кислоты. Оно представляет собой маслянистую жидкость с резким специфическим запахом, напоминающим бутилацетат. Выделить в чистом состоянии $C_2H_5As(OCOSH_2)_2$ не удалось.

Выводы

1. Синтезированы и изучены некоторые алкильные эфиры этилтиоарсинистой кислоты.

2. При омылении алкильных эфиров этилтиоарсинистой кислоты нами получена этиларсиновая кислота.

3. Установлено, что хлорангидрид и ангидрид уксусной кислоты вступают в реакцию с н.-бутиловым эфиром этилтиоарсинистой кислоты с образованием S-бутилового эфира уксусной кислоты.

4. Показано, что н.-бутиловый эфир этилтиоарсинистой кислоты на холоду медленно реагирует с нодистым метилом с образованием нодистого диметил-н.-бутилсульфония.

5. Установлено, что алкильные эфиры этилтиоарсинистой кислоты обладают некоторой инсектицидной активностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. P. Classon. Bull. Soc. chim., (2) 25; 185 (1876); R. Klement und R. Reuber. Ber., 68 (6) 1761 (1935); H. J. Bielig, G. Lützel und A. Reidies, Ber., 89, 3, 775 (1950); Ewald Urbschat U. S. 2.644.005, June 30, 1953; C. A. 48, 5879 e (1954); Soshu Matsui and Michio Sato, Japan, 24 (5), Jan., 9; C. A. 47, 3443 e (1953); Ernst A. H. Friedcheim, Brit. 655. 435 July. 18. 1951; C. A., 47, 144 (1953); Leon A. Sweet and Edward W. Tillitson. U. S. 2. 566. 382 (1951); C. A. 46, 2576 (1952); Такахаши, Уэда; Пат. США, 2701812, 8.02.55. РЖ(хим.) 1956, 14, 10777П.
2. William A. Waters and J. H. Williams, J. Chem. Soc., 18—19 (1950).
3. М. И. Кабачники и Т. А. Матрюкова. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 436 (1954).
4. Г. Х. Камай, И. М. Старшев. ДАН СССР, 96, № 5, 997 (1954).
5. Г. Х. Камай, Н. А. Чадаева. ЖОХ, 26, 2468 (1956); Г. Х. Камай, Н. А. Чадаева, ДАН СССР, 95, 81 (1954); Г. Х. Камай, З. Л. Хисамова. ЖОХ, 20, 411 (1956).
6. J. D. Early and J. H. Cochran. J. Econ. Entom. 49, № 2, 239 (1956).
7. M. S. Kharasch, V. Jensen and S. Weinhaus. J. Org. Chem., 14, № 3, 429 (1949).
8. R. L. Frank, R. V. Skuith. J. Am. Chem. Soc., 68, 2103 (1946).

Гильм КАМАЙ, Л. А. ХИСМАТУЛЛИНА

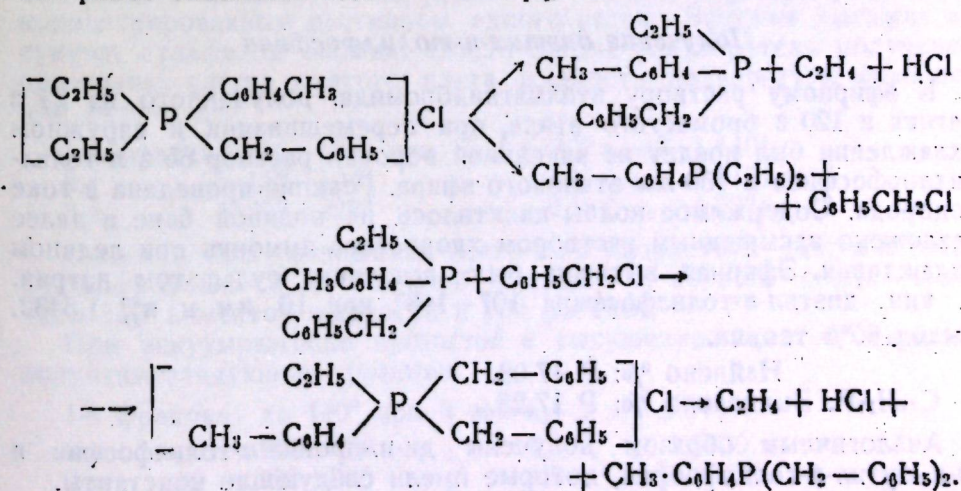
О ПОЛУЧЕНИИ НОВЫХ АСИММЕТРИЧЕСКИХ ФОСФИНОВ

Настоящая небольшая работа является дальнейшим развитием и продолжением наших исследований в области асимметрических четырехвалентных фосфониевых соединений типа $abcdPHal$ [1]. Здесь мы задались целью синтезировать некоторые новые асимметрические фосфины и фосфониевые соединения, содержащие *n*-толил-ный радикал.

При действии *n*-толилдихлорфосфина на соответствующие алкил-магниибромиды нами были получены следующие фосфины: диэтил-*n*-толилфосфин, ди-*n*-пропил-*n*-толилфосфин и ди-*n*-бутил-*n*-толилфосфин.

Выделенные третичные фосфины представляют собой бесцветные с характерным неприятным запахом жидкости, идентичные по своим физическим константам ранее описанным в литературе препаратам [2].

При нагревании равномолекулярных количеств диэтил-*n*-толилфосфина и хлористого бензила и последующей продолжительной обработки нам удалось выделить в кристаллическом состоянии хлористый диэтил-*n*-толилбензилфосфоний. Однако попытки получить кристаллические соли из хлористого бензила и ди-*n*-пропил-*n*-толилфосфина или ди-*n*-бутил-*n*-толилфосфина не увенчались успехом. Таким же результатом закончились опыты получения бромистого ди-*n*-бутил-*n*-толил-β-фенилэтилфосфония. Во всех случаях были выделены сиропообразные вещества. Этил-*n*-толилбензилфосфин нами был получен термическим разложением хлористого диэтил-*n*-толилбензилфосфония при высокой температуре по следующей, аналогичной ранее описанной одним из нас [1], схеме:



Термическим разложением сиропообразного вещества, полученного при взаимодействии ди-н.-бутил-*n*-толилфосфина и хлористого бензила нами был выделен н.-бутил-*n*-толилбензилфосфин.

Данные о полученных асимметрических фосфинах сведены в таблице 1.

Таблица 1

Формула	Т. кип.	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		% P	
				найд.	выч.	найд.	выч.
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 / \end{array} \text{P}$	150—153°/3 мм	1,0247	1,5901	79,71	79,79	12,96	12,84
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 / \end{array} \text{P}$	196—204°/3 мм	0,9920	1,5653	88,67	89,22	11,83	11,79

Однако наши попытки получения асимметрических фосфониевых солей в кристаллическом состоянии через реакцию взаимодействия этил-*n*-толилбензилфосфина или н.-бутил-*n*-толилбензилфосфина с бромистым аллилом или соответственно с бромуксусным эфиром не увенчались успехом.

Наши опыты показывают, что введение в фосфониевую группу толильного радикала вместо фенильного значительно ухудшает кристаллизационную способность фосфониевых солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным веществом для работы служил *n*-толилдихлорфосфин. Пара-толилдихлорфосфин получен по методу Михаэлиса и Дая [2] нагреванием в токе углекислоты в течение четырех часов смеси 1980 г треххлористого фосфора, 330 г толуола и 630 г треххлористого алюминия и последующим разложением полученного комплекса $\text{C}_7\text{H}_7\text{PCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ 760 г хлороксида фосфора.

Получено 350 г *n*-толилдихлорфосфина с температурой кипения 112—113° при 13 мм.

Получение диэтил-*n*-толилфосфина

К эфирному раствору этилмагнийбромида, полученного из 24 г магния и 120 г бромистого этила, при перемешивании и наружном охлаждении был прилит из капельной воронки раствор 65 г *n*-толилдихлорфосфина в 150 мм этилового эфира. Реакция проведена в токе водорода. Содержимое колбы кипятилось на водяной бане и далее разложено насыщенным раствором хлористого аммония при ледяном охлаждении. Эфирная вытяжка была высушена сульфатом натрия. Т. кип. диэтил-*n*-толилфосфина 107—108° при 10 мм и n_D^{20} 1,5432. Выход 80% теории.

Найдено %: P 17,08.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{P}$. Вычислено %: P 17,23.

Аналогичным образом получены ди-н.-пропил-*n*-толилфосфин и ди-н.-бутил-*n*-толилфосфин, которые имели следующие константы.

Таблица 2

Формула	Т. кип.	d_4^{20}	n_D^{20}	% P		MRD	Выход в %
				найд.	выч.	найд. выч.	
1. $\text{C}_7\text{H}_7\text{P} (\text{C}_3\text{H}_7)_2$	136—137/13 мм	0,9228	1,5315	14,67	14,90	—	70%
2. $\text{C}_7\text{H}_7\text{P} (\text{C}_4\text{H}_9)_2$	165—166°/17 мм	0,9097	1,5245	13,28	13,14	79,44 79,38	67%

При нагревании эквимолекулярного ди-н.-пропил-*n*-толилфосфина и хлористого бензила было получено некристаллизующееся вещество.

При взаимодействии ди-н.-бутил-*n*-толилфосфина с хлористым бензином, а также с β -фенилэтилбромидом получены некристаллизующиеся продукты присоединения.

Получение хлористого диэтил-*n*-толилбензина фосфония

39,5 г диэтил-*n*-толилфосфина и 28 г хлористого бензила нагревались в токе углекислоты на водяной бане около 2 часов. В реакционной колбе образовалась стекловидная масса, которая по истечении нескольких дней закристаллизовалась полностью. Т. пл. кристаллов после перекристаллизации из этилметилкетона 104—105°. Выход 70% теории.

Найдено %: P 9,93, 9,81; Cl 11,69.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{PCl}$. Вычислено %: P 10,11; Cl 11,58.

Хлористый диэтил-*n*-толилбензилфосфоний представляет собой белоснежные кристаллы, хорошо растворимые в метиловом, этиловом спиртах, диоксане, горячем ацетоне, метилэтилкетоне, трудно — в бензоле и нерастворимы в эфире.

Получение этил-*n*-толилбензилфосфина

Этил-*n*-толилбензилфосфин получен аналогично ранее описанным асимметрическим фосфинам термическим разложением хлористого диэтил-*n*-толилбензилфосфония.

Опыт 1. Для разложения взято 22 г хлористого диэтил-*n*-толилбензилфосфония и 2,5 г диэтил-*n*-толилфосфина. Получено 21 г частично кристаллизовавшейся желтой жидкости и 1800 мл газа. Выделенная жидкость для удаления хлороводорода промывалась концентрированным раствором едкого натра. Эфирная вытяжка высушена сульфатом магния. После отгона растворителя полученная прозрачная слегка желтого цвета жидкость подвергнута фракционной перегонке:

1-я фракция 120—133° при 15 мм 3,7 г, n_D^{20} 1,5401,
2-я " 153—194° " 4,1 г, " 1,5771,
3-я " 202—222° " 2,1 г, " 1,5978.

Опыт 2. Для разложения взято 22 г хлористого диэтил-*n*-толилбензилфосфония и 3,5 г первой фракции от первого опыта. Получено 22,7 г желтой жидкости и 700 мл газа.

При вакуумразгонке промытой и высушенной желтой жидкости получены следующие фракции:

1-я фракция до 140° при 3 мм 6,4 г, n_D^{20} 1,5440,
2-я " 150—170 " 6,1 г, " 1,5880,
3-я " 199—209 " 1,0 г, " 1,6057.

Первые фракции в основном содержат диэтил-*n*-толилфосфин. При вторичной разгонке двух объединенных вторых фракций получено свыше 5 г вещества с т. кип. 150—153° при 3 мм; d_4^{20} 1,0247; n_D^{20} 1,5901; MR_D 79,71; выч. 79,79.

Найдено %: Р 13,04; 12,96.

$C_{16}H_{19}P$. Вычислено %: Р 12,81.

Этил-*n*-толилбензилфосфин — бесцветная жидкость с характерным неприятным запахом, растворимая во всех органических растворителях.

Третьи фракции подробно нами не изучались.

При взаимодействии этил-*n*-толилбензилфосфина с бромистым аллилом и бромуксусным эфиром были получены сиропообразные вещества, которые не кристаллизовались при продолжительном хранении.

Получение *n*-бутил-*n*-толилбензилфосфина

Термическим разложением сиропообразного вещества, полученного при взаимодействии 25,5 г ди-*n*-бутил-*n*-толилфосфина и 13 г хлористого бензила было выделено 450 мл газа и 27,1 г желтой, частично кристаллической жидкости. В результате фракционной перегонки под вакуумом из промытой щелочью и высушенной желтой жидкости выделено вещество с т. кип. 196—200° при 4 мм. d_4^{20} 0,9920; n_D^{20} 1,5653. MR_D 88,67; выч. 89,22.

Найдено %: Р 11,83.

$C_{18}H_{23}P$. Вычислено %: Р 11,49.

Бутил-*n*-толилбензилфосфин — бесцветная с неприятным запахом жидкость. При взаимодействии *n*-бутил-*n*-толилбензилфосфина с бромистым аллилом было получено сиропообразное вещество, которое не кристаллизовалось по истечении трех лет.

Выводы

1. Впервые синтезированы и изучены новые асимметрические фосфины: этил-*n*-толилбензилфосфин, *n*-бутил-*n*-толилбензилфосфин.

2. Установлено, что введение толильной группы в фосфониевые основания не улучшает кристаллизационной способности последних, а наоборот, по сравнению с фенильным радикалом резко ухудшает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гильм Камай. ЖОХ 2, 524 (1932); Гильм Камай и Л. А. Хисматуллина. ДАН АН СССР 92, 69 (1953).
2. G. M. Kosalaroff. Organophosphorus Compounds, 34—35 (1950).
3. A. Michaelis. Lieb. Ann. 181, 283 (1876); W. T. Dye. J. Am. Chem. Soc. 70, 2595 (1948).

И. Д. НЕКЛЕСОВА, М. А. КУДРИНА

ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СМЕШАННЫХ ЭФИРОВ ПИРОФОСФОРНОЙ И ТИОПИРОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

В 1932 году Lange и Kueger обнаружили чрезвычайную токсичность диалкил-фтор-фосфатов. Это открытие привлекло внимание биологов различных специальностей к фосфорорганическим соединениям.

Обнаружилась возможность использования эфиров фосфорной, пирофосфорной, моно- и дитиопирофосфорной кислот в качестве инсектицидных препаратов, как контактного, так и системного действия [21, 22]. Фосфорорганические эфиры нашли себе применение в медицине как фармакологические препараты при лечении различных заболеваний [1, 4, 6, 8, 9, 10, 16, 24]. Поэтому изучение физиологических свойств смешанных эфиров пиро-, тιο- и дитиопирофосфорных кислот представляет значительный интерес.

Установление связи между химическим строением и фармакологическим действием является главной теоретической задачей фармакологов настоящего времени.

Эфиры, исследованные нами, отличаются друг от друга небольшими изменениями радикалов, что дало возможность последовательно проследить, как влияет изменение химической структуры на физиологические свойства.

Все нижеприведенные соединения были испытаны на токсичность по отношению к амбарному долгоносику, а также на токсичность по отношению к белым мышам.

При испытаниях употреблялись свежеприготовленные растворы (от момента приготовления раствора до его применения проходило 5—6 минут), чтобы исключить влияние гидролиза на результаты опытов.

Опыты поставлены на большом количестве животных (100—80 животных на каждое соединение).

Как видно из таблицы 1, все исследованные эфиры — высокоэффективные контактные инсектициды.

По нашим данным, смешанные эфиры тιοпирофосфорной кислоты оказались более эффективными, чем соответствующие эфиры пирофосфорной кислоты.

Токсичность для теплокровных животных у моно- и тιοпирофосфатов также оказалась выше, чем у пирофосфатов. Следовательно, замена в пирофосфате кислорода, связанного двойной связью с фосфором, на серу приводит к повышению токсичности соединения. В этом отношении наши данные расходятся с литературными [22].

Однако условия проведения опытов (гидролиз был исключен),

№ п.п.	Соединения *	Концентрация, %			Белые мыши, мг/кг		$I_{50} M^{**}$ сыворотки	$I_{50} M$ эритро- цитов	Концен- трации р-ров, вы- зывающие полный мнот	
		0,005	0,01	0,05	смертность амбарного долгоносика, %	LD_{100}				LD_{50}
1		74	96	100	0,7	0,5	$1,58 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	1 : 40000	
2		22	24	100	1,25	0,9	$3,4 \cdot 10^{-8}$		1 : 10000	
3		2	4	94	1,4	1	$3,8 \cdot 10^{-8}$		1 : 5000	
4		22	50	96	1,6	1,2	$6,1 \cdot 10^{-8}$		1 : 5000	
5		10	20	68	1,8	1,25	$6,4 \cdot 10^{-8}$		1 : 2000	

Продолжение табл. 1

№ п.п.	Соединения *	Концентрация, %				Белые мыши, мг/кг		$I_{50} M^{**}$ сыворотки	$I_{50} M$ эритро- цитов	Концен- трации р-ров, вы- зывающие полный мнот
		0,005	0,01	0,05	смертность амбарного долгоносика, %	LD_{100}	LD_{50}			
6		100	—	—	0,5	0,45	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$7,7 \cdot 10^{-9}$	1:50000	
7		100 через 1 сутки	—	—	0,65	0,5	$7,1 \cdot 10^{-9}$	$9,0 \cdot 10^{-9}$	1:20000	
8		100	—	—	0,85	0,6	$8,5 \cdot 10^{-9}$		1:10000	
9		98	100	—	0,9	0,65	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$7,6 \cdot 10^{-9}$	1:7000	
10		84	96	100	0,7	0,55	$8,8 \cdot 10^{-9}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$	1:25000	

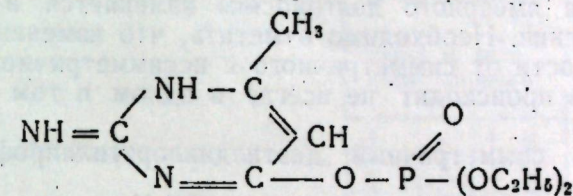
№ п. №	Соединения *	Концентрация, %			Белые мыши мг/кг		I_{50} M сыворотки	I_{50} M эритро- цитов	Концен- трации р-ров, вы- зывающие полный миоз
		0,005	0,01	0,05	LD ₁₀₀	LD ₅₀			
11		100	—	—	0,85	0,65			
12		100	—	—	0,9	0,6	$1,37 \cdot 10^{-8}$		1 : 6000
13		26	88	100	8	7	$1,51 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	1 : 1000
14		62	100	—	9,5	8	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	1 : 1000
15			96	100	40	30	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	1 : 200

* Все соединения синтезированы в лаборатории органической химии Химического института им. академика А. Е. Арбузова КФАН СССР.
 ** I_{50} M — молярная концентрация, вызывающая 50% подавление холинэстеразы.

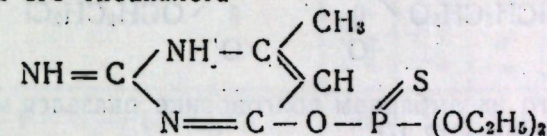
закономерность данного явления на целом ряде монотиопирфосфатов подтверждают правильность полученных результатов.

На примере других кислородных и соответственно тиоаналогов фосфорных соединений мы наблюдали обратное явление.

Например, LD_{50} имидометилурацила



— 2,5 мг/кг, а его тиоаналога



— 20 мг/кг.

Все исследованные нами смешанные эфиры пирфосфорной и монопирфосфорной кислот высоко токсичны для теплокровных животных (LD_{50} 0,45—1,25 мг/кг), поэтому употребление их в качестве инсектицидных препаратов опасно не только для здоровья, но и для жизни человека.

Смешанные метилэтиловые эфиры дитиопирфосфорной кислоты оказались также высокоэффективными инсектицидами, при этом токсичность их по отношению к теплокровным животным значительно снижается и колеблется от 7 до 30 мг/кг по LD_{50} .

При сравнении токсичности в ряду пирфосфатов, моно- и дитиопирфосфатов во всех случаях наблюдается понижение токсичности по мере введения в соединение все большего числа метильных групп. При этом наиболее резкое падение токсичности при введении метильных радикалов наблюдается у дитиопирфосфатов, затем у пирфосфатов и, наконец, у монопирфосфатов.

В литературе существует представление о том, что с увеличением скорости гидролиза увеличивается токсичность фосфорорганических соединений [11, 12, 18, 21].

Мы не получили подобной закономерности во всех случаях. Эфиры монопирфосфорной кислоты гидролизуются значительно быстрее, чем эфиры дитиопирфосфорной кислоты, и они соответственно более токсичны. Однако пирфосфаты несмотря на способность к чрезвычайно быстрому гидролизу [11, 23], оказались менее токсичными, чем монопирфосфаты, которые являются более стойкими соединениями. Как хорошо известно, замена метильных радикалов на этильные приводит к увеличению скорости гидролиза в ряду пирфосфатов и монопирфосфатов, однако, по нашим данным, токсичность соединений уменьшилась. Это согласуется с литературными данными, полученными при исследовании смешанных эфиров пирфосфорной кислоты [21].

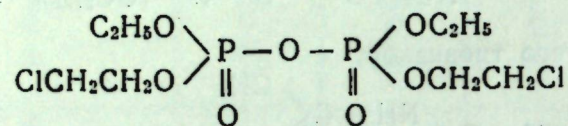
Таким образом на токсичность соединения изменение химической структуры радикалов при фосфоре может оказывать большее влияние, чем изменение скорости гидролиза. По-видимому, в данном случае уменьшение токсичности связано с тем, что образовавшийся комплекс ингибитор — холинэстераза менее прочен.

Из нашего материала, а также на основе наших предыдущих исследований и исследований зарубежных ученых вытекает, что на

физиологические свойства соединений значительное влияние оказывает пространственное расположение радикалов [7, 15, 18].

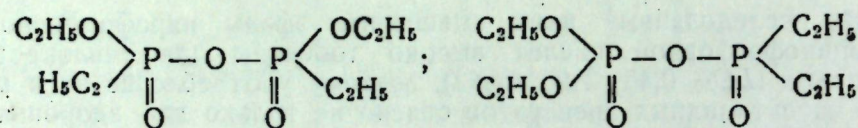
Симметричные диметилдиэтиловые эфиры как пиррофосфорной, так и монопиросфосфорной кислот менее токсичны для теплокровных животных, чем соответствующие несимметричные эфиры. Токсичность для амбарного долгоносика изменяется в противоположном направлении. Необходимо отметить, что изменение токсичности в зависимости от симметричного и несимметричного расположения радикалов происходит не всегда в одном и том же направлении.

В частности, симметричный диэтилдихлорэтилпиррофосфат



при испытании его на амбарном долгоносике оказался менее токсичным, чем несимметричный [7].

Для соединений



эти взаимоотношения обратные.

Как инсектицидный препарат, обращает на себя внимание диметилдиэтилдитиопиррофосфат (соединение 15). Первичными испытаниями было установлено, что данное соединение обладает значительной широтой действия. В качестве контактного препарата он был испытан против тли, пресноводных моллюсков и получил хорошую оценку.

Данное соединение обладает также и системным действием, приближающимся по своей силе к октаметилу (таблица 2).

Повторность опыта двукратная. Опрыскивание проведено 4 июля. Тля подсажена 4/VII через час после опрыскивания и 14/VII через 10 дней после опрыскивания.

Наличие эффективных инсектицидных как контактных, так и системных свойств и относительно малая токсичность для теплокровных животных позволяют рекомендовать диметилдиэтилдитиопиррофосфат в качестве нового инсектицидного средства.

Картина отравления вышеописанными соединениями типичная для фосфорорганических соединений. Тонические и клонические судороги были резко выражены.

Как хорошо известно, в механизме действия фосфорорганических соединений главную роль отводят их способности подавлять холинэстеразы теплокровных животных [1—3, 6, 11, 13, 14, 17, 21].

Определение ингибиторской силы соединений, испытанных нами, было произведено манометрическим методом в аппарате Варбурга при температуре 37,5° в атмосфере азота.

В качестве источника ложной холинэстеразы брали нормальную неразведенную человеческую сыворотку, истинной холинэстеразы — отмытые эритроциты человека.

Дефибрированную кровь центрифугировали в течение 5 минут при 3000 оборотах. Плазму отсасывали, заменяли физиологическим раствором, сохраняя прежний объем крови. Вновь центрифугировали, отсасывали физиологический раствор, проводя отмывание эритро-

Таблица 2*

Результаты испытания препаратов октаметила и диметилдиэтилдитиопиррофосфата в концентрации 0,1% по чистому препарату на гороховой тле

№ п.п.	Соединение	Количество живой тли в садках при учете					
		через 10 дней после опрыскивания			через 15 дней после опрыскивания		
		число подсаженной тли	среднее по двум повторностям	в % к контролю	число подсаженной тли	среднее по двум повторностям	в % к контролю
1	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{P}(\text{O})\text{O})_2[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$	100	12	6,2	100	44	19,3
2	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P}(\text{S})\text{O}(\text{P}(\text{S})\text{O})_2 \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	100	9	4,8	100	56	24,5
3	Контроль	100	193	100	100	228	100

цитов 4 раза. Затем физиологический раствор заменяли бидистиллированной водой. Активность холинэстеразы сывороток, употребляемых нами, выраженная количеством мг ацетилхолинхлорида, расщепленного 100 мл сыворотки за 1 час ($K_{\text{х}}$), выражалась в следующих цифрах: 203—236. $K_{\text{х}}$ эритроцитов, употребляемых нами, был равен 324—406.

В качестве субстрата для воздействия холинэстеразы употребляли раствор ацетилхолинхлорида в разведении 1:2000 в щелочной жидкости Аммона, следующего состава: 0,9% NaCl — 100 мл; 1,26% NaHCO_3 — 30 мл; 1,2% KCl — 0,2 мл; 1,76 CaCl_2 — 2 мл. pH жидкости Аммона при употреблении холинэстеразы сыворотки — 8,5; pH жидкости при употреблении холинэстеразы эритроцитов — 7,8. Холинэстераза инкубировалась с ингибитором до добавления ацетилхолинхлорида. Инкубация, включая и время, необходимое для выравнивания температуры после погружения сосудов в водяную баню, проводилась в течение 40—50 минут.

Ингибитор и холинэстераза помещались в боковую часть сосуда и переводились в общую часть, в которой находился раствор ацетилхолинхлорида, после выравнивания температуры. Показания манометров снимались через каждые десять минут в течение одного часа.

Активность холинэстеразы (за вычетом спонтанного распада ацетилхолинхлорида) без ингибитора брали за 100% и соответственно этому вычисляли процент подавления холинэстеразы при воздействии на нее ингибитора.

Тестом воздействия на M холинореактивные системы являлось миотическое действие данных соединений, для чего водные растворы

* По материалам кандидата биологических наук Т. Е. Изотовой.

соединений различной концентрации вводили в конъюнктивальный мешок правого глаза кролика, левый глаз служил контролем.

В таблице 1 приведена молярная концентрация растворов, вызывающая 50%-ное подавление истинной и ложной холинэстеразы ($I_{50} M$).

Как видно, токсичность по отношению к теплокровным животным и миотическое действие находятся в полном соответствии с ингибиторской силой соединений. Подобную закономерность между токсичностью и миотическими свойствами наблюдали Maskworth и Webb при испытании диалкилфторфосфатов [22].

50%-ное подавления ложной холинэстеразы наступает от меньших концентраций; для 50%-ного подавления истинной холинэстеразы концентрацию необходимо увеличить. При этом в ряду монотиопирофосфатов и пирофосфатов молярные концентрации, вызывающие одну и ту же степень подавления истинной и ложной холинэстеразы, близки. Для пирофосфатов и монотиопирофосфатов отношение

$$\frac{I_{50} M - \text{эритроциты}}{I_{50} M - \text{сыворотка}} = 6,3 - 2,8.$$

Для дитиопирофосфатов это отношение равно 137. В организме всегда находится избыток холинэстеразы, поэтому первые признаки отравления развиваются лишь после подавления ее на 50—80% [24]. Поэтому, те соединения, которые вызывают почти в одной и той же концентрации подавления истинной и ложной холинэстеразы, особенно опасны для применения, т. к. очень быстро после появления первых симптомов отравления наступает смерть.

По данным Augustinsson и Nachmansohn подавление холинэстеразы под действием ТЕРР происходит только в том случае, если молярная концентрация ТЕРР в 35—100000 раз превышает молярную концентрацию холинэстеразы. При этом широта действия препарата небольшая. Работая с высококонцентрированной холинэстеразой ткани электрического органа *Electrophorus electricus* авторы получили подавление холинэстеразы в пределах 27—82% от следующих концентраций ТЕРР: $6,9 \cdot 10^{-7}$ — $2,76 \cdot 10^{-6} M$.

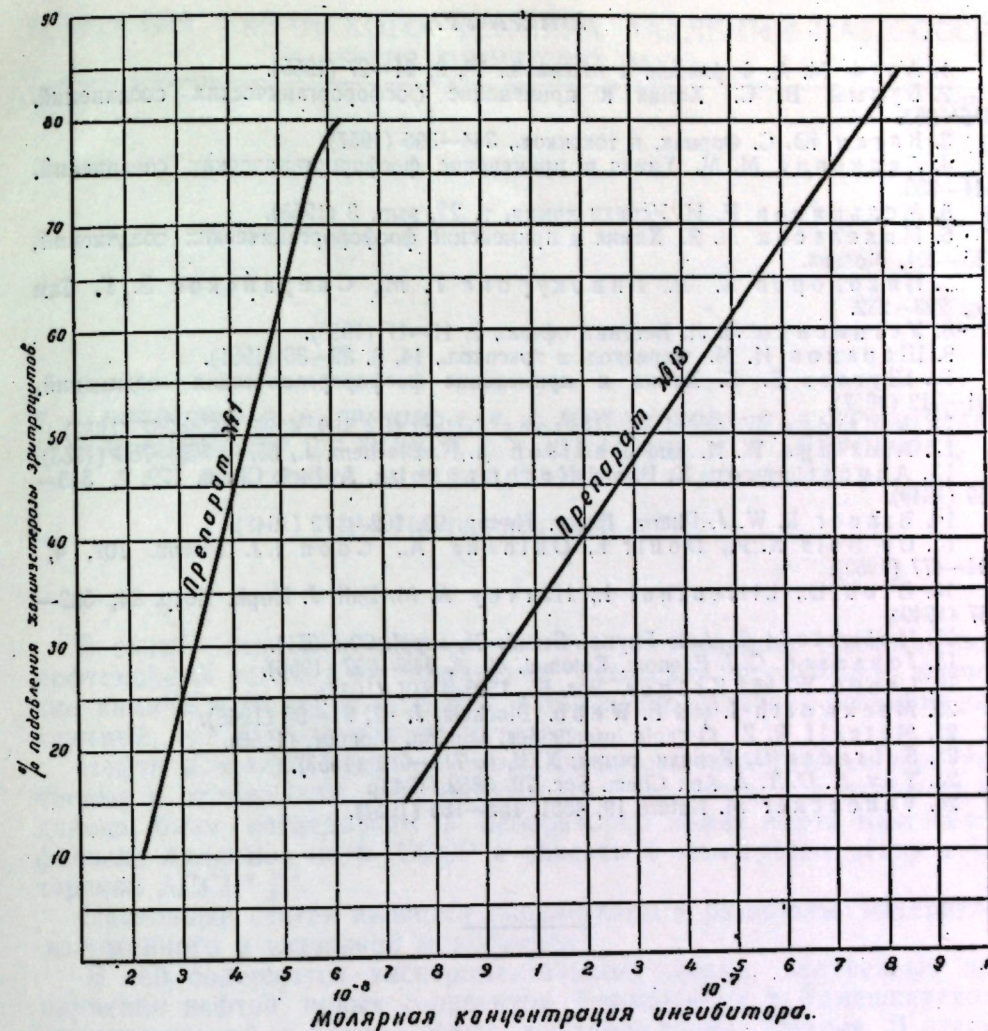
Активность холинэстеразы, применяемой нами, была значительно меньше, чем употребляемая Augustinsson. Подавление холинэстеразы в пределах от 10—80% вызывалось соответственно $2,21 \cdot 10^{-8}$ и $6,2 \cdot 10^{-8}$ молярными концентрациями ТЕРР. Это указывает на то, что после достижения необходимой концентрации ингибитора дальнейшее нарастание отравления происходит очень быстро.

Действительно, смерть животных при введении пирофосфатов и монотиопирофосфатов в дозах, превышающих LD_{50} , следует после появления первых приступов клоникотонических судорог через 50—180 секунд.

В ряду дитиопирофосфатов смертельные исходы наступают значительно медленнее. От препарата № 13 смертельные исходы наступают через 5—12 минут, от соединения № 15 — через 1,5—2 часа.

Если сравнить кривые, показывающие зависимость между степенью подавления холинэстеразы и молярной концентрацией ингибитора, то видно, что диапазон действия дитиопирофосфатов несколько шире (см. график).

Вышеописанные соединения в качестве антихолинэстераз могут быть использованы в медицине. Соединение № 6 (фосарбин) уже с успехом используется в глазной практике [8].



Выводы

1. Смешанные эфиры монотиопирофосфорной кислоты более токсичны, чем соответствующие эфиры пирофосфорной и дитиопирофосфорной кислот.
2. Замена все большего числа этильных групп на метильные в ряду пирофосфатов, монотио- и дитиопирофосфатов приводит к уменьшению токсичности.
3. Симметричные диметилдиэтиловые эфиры как пирофосфорной, так и монотиопирофосфорной кислот менее токсичны для теплокровных, чем соответствующие несимметричные эфиры. Токсичность для амбарного долгоносика изменяется в противоположном направлении.
4. Все исследованные эфиры подавляют истинную и ложную холинэстеразу в разведениях $9,5 \cdot 10^{-4}$ — $2,7 \cdot 10^{-9} M$. Подавление ложной холинэстеразы наступает от меньших концентраций.
5. Токсичность соединений и миотическая сила находятся в полном соответствии с ингибиторской силой соединений.
6. Диапазон действия данных соединений узок; после того как концентрация ингибитора достигает той величины, которая вызывает подавление, дальнейшее увеличение концентрации быстро приводит к полному подавлению энзима.

1. Алуф М. А. Фармакол. и токсикол., 18, 2, 21—27 (1955).
2. Бурый В. С. Химия и применение фосфорорганических соединений, 376—383.
3. Каган Ю. С. Фармак. и токсикол., 384—396 (1957).
4. Ленкевич М. М. Химия и применение фосфорорганических соединений, 344—356.
5. Мельников Н. Н. Успехи химии, т. 22, вып. 3 (1953).
6. Михельсон М. Я. Химия и применение фосфорорганических соединений, 285—301, Москва.
7. Никоноров К. В., Винокурова Г. М., Сперанская З. Г. Там же, 223—232.
8. Устименко Л. Л. Вестник офтал., 2, 11—17 (1956).
9. Шарапов И. М. Фармакол. и токсикол., 14, 3, 32—36 (1951).
10. Шугаев Б. Б. Химия и применение фосфорорганических соединений, 301—312 (1957).
11. Aldridge W. and J. M. Barnes. Nature (L), 169, 4296, 345—347 (1952).
12. Aldridge W. N. and Davison A. N. Biochem. J., 55, 5, 763—766 (1953).
13. Augustinsson K. B. and Nachmansohn J. Biol. Chem. 179, 2, 543—559 (1949).
14. Brauer R. W. J. Pharm. Exper. Therap. 92, 162—172 (1948).
15. Du Bois K. P., Doull I., Okinaka A., Coon I. J. Pharm. 107, 4, 404—477 (1952).
16. Grob D., Lilienthal I., Harvey A. M. Bull. J. Hopk. Hosp. 84, 532—567 (1949).
17. Holmstedt B. Acta Physiol. Scand. 25, suppl. 90 (1951).
18. Johansen C. J. Econom. Entomol. 49, 5, 645—652 (1956).
19. Lange W. and Krüger. Ber. 65, 1598—1601 (1932).
20. Mackworth I. and F. Webb. Biochem. J. 42, 91—95 (1948).
21. Metcalf R. Z. Organic insecticides. London. Monogr. (1955).
22. Schrader G. Успехи химии, XXII, 6, 712—761 (1953).
23. Toy A. D. T. J. Am. Chem. Soc. 70, 3882 (1948).
24. Vandeker M. Nature 19, 4551, 154—155 (1957).

Е. А. РОБИНЗОН, О. Н. ГРИШИНА, Л. А. МУХАМЕДОВА, Ф. А. УРМАНЧЕЕВ,
Р. И. ИЗМАЙЛОВ, ЛЕ БОНЧЕР, С.-Х. Г. КАШАЕВ, Н. Г. АМИРХАНОВА,
В. К. ГОНИК, М. Х. БАЙБУРОВА, М. А. НЕЧАЕВА

НЕФТИ ТАТАРСКОЙ АССР

I

В связи с высокими темпами развития за последние годы мощных нефтеносных районов на территории Татарской республики, изучение химического состава нефтей Татарии представляет большой как научный, так и практический интерес.

Нефти основных промышленных месторождений Татарии, приуроченные к отложениям каменноугольного возраста и к отложениям девона, были исследованы в лаборатории химии нефти Казанского филиала Академии наук СССР и описаны в монографии „Нефти Татарской АССР“ [1].

Настоящая статья является дополнением и развитием материала, изложенного в указанной монографии.

В ней содержатся экспериментальные данные, полученные при изучении нефтей новых горизонтов Бавлинского и Ромашкинского месторождений, а также новых месторождений Татарии. В статье также содержатся данные сравнительной характеристики индивидуального углеводородного состава бензинов нефтей Татарии и характеристики ароматических углеводородов из керосинов этих нефтей.

Этот новый материал позволяет более широко и точно осветить состав и свойства нефтей, расположенных на обширной территории Татарской АССР.

Новые данные по исследованию нефтей Татарии, рассмотренные в настоящей работе, относятся к нефтям Бавлинского месторождения из угленосной свиты (C_1^{2h}), к нефтям Ромашкинского месторождения с площадей: собственно ромашкинской — из угленосной свиты (C_1^{2h}) и из живетского яруса (D_{III}), акташской — из кыновского горизонта (D_0), альметьевской — из двух горизонтов: кыновского (D_0), живетского (D_{III}) и аргуновской площади из пашийской свиты дево-на (D_I).

Исследовались также нефти новых месторождений Татарии, расположенных в некотором отдалении от основных нефтяных районов юго-востока республики: нефть Елабужского месторождения, отстоящего далеко к северу от Ромашкинского, нефть Муслумовского месторождения — к северо-востоку от него и нефти Черемшанского и Нурлатского месторождений, расположенных к юго-западу от Ромашкинского.

Сравнение общей физико-химической характеристики новых нефтей Бавлинского и Ромашкинского месторождений с нефтями, ранее полученными, показывает следующее:

1. Бавлинские и Ромашкинские нефти из отложений карбона резко отличаются от девонских нефтей этих месторождений и в то же время имеют большое сходство с карбоновыми нефтями, открытыми в Шугурове (табл. 1).

2. Новые нефти Акташской и Альметьевской площадей из кыновских слоев (D_0) похожи на нефти, ранее отобранные из этого же горизонта (D_0) на тех же площадях, и также похожи на нефти Ромашкинского месторождения из пашийской свиты девона (D_1).

3. Исследованная нефть Аргуновской площади из пашийских горизонтов девона имеет много общего с пашийскими нефтями Ромашкинского месторождения.

4. Наконец, близкие по своему составу, новые живецкие нефти Ромашкинской и Альметьевской площадей оказались сходными с ранее изученными живецкими нефтями Бавлинского и Ромашкинского месторождений (табл. 1).

Сходство между новыми и ранее изученными нефтями, приуроченными к отложениям одного и того же геологического возраста, и различие между нефтями неодинаковых стратиграфических горизонтов позволили изученные нефти Шугуровского, Бавлинского и Ромашкинского месторождений подразделить на шесть основных групп, в каждой из которых объединены нефти одновозрастных горизонтов, идентичные по своему типу (рис. 1).

К первым трем группам можно отнести нефти каменноугольного возраста из трех горизонтов: из верей-намюрских отложений ($C_2^1 + C_3^1$), из угленосной свиты (C_1^{2h}) и из турнейского яруса (C_1^1) (табл. 1).

В следующих двух группах — нефти пашийской свиты (D_1) с подразделением их на группу облегченных и на группу утяжеленных нефтей. К первой отнесены все нефти бавлинского месторождения, ко второй — нефти ромашкинского месторождения из следующих площадей: собственно ромашкинской, миннибаевской, абдрахмановской, альметьевской, акташской, павловской, сулеево-ташлиярской, аргуновской и азнакаевской. К последней группе относятся ромашкинские нефти, залегающие в кыновских слоях (D_0) (табл. 1).

Наконец в 6-й группе объединены нефти девона, залегающие в отложениях живецкого яруса (D_{III}).

Результаты исследования нефтей Татарии из указанных горизонтов отражены в табл. 1 и рис. 1, в последнем показано полное соответствие между химическим составом дистиллатов, выделенных из нефтей Шугуровского, Бавлинского и Ромашкинского месторождений и компонентным составом самих нефтей.

Как видно из таблицы 1, нефти различных месторождений Татарии — Шугуровского, Бавлинского и Ромашкинского, обладают общими свойствами, присущими именно смолистым, сернистым и парафинистым нефтям. Однако, в зависимости от залегания их в различных стратиграфических горизонтах, они обладают существенными отличительными признаками, свойственными нефтям определенных горизонтов. Удельный вес их колеблется в довольно широком для однотипных нефтей интервале от 0,8447 до 0,9131, вязкость в единицах Энглера (E_{20}) изменяется от 1,78 до 11,0, кислотность в мг КОН (на 1 г нефти) от 0,054—0,063 до 0,216, содержание смол (кислотных) в среднем от 18% до 67%, серы от 0,80 до 3,3%, парафина от 3,4 до 5,2% (без деструкции).

С углублением нефтяных горизонтов — с переходом от нефтей

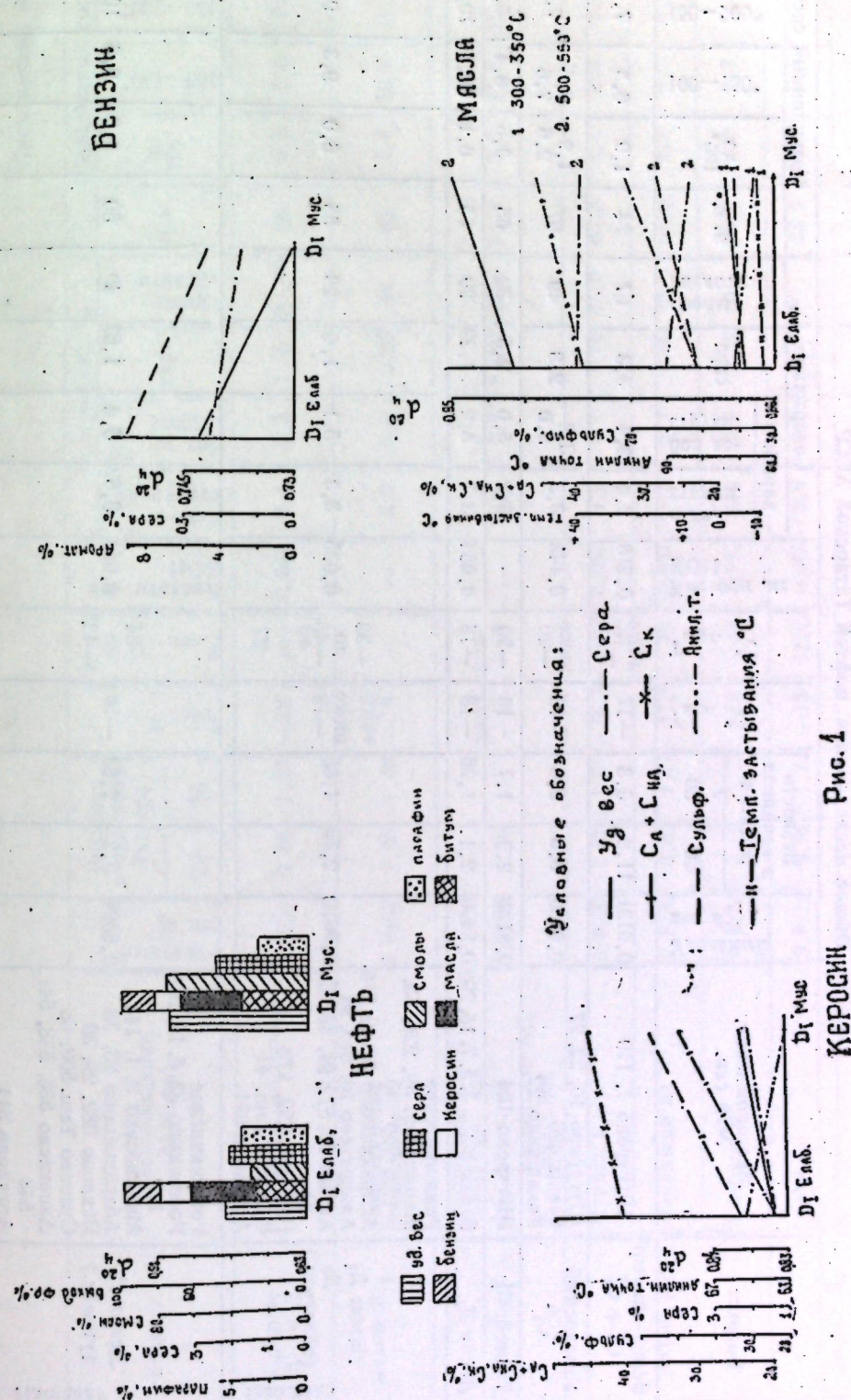


Рис. 1

КЕРОСИН

Общее исследование нефтей Татарской АССР

Отложения	Возраст	Месторождение, №№ скв.	Удельный вес d_{40}^{20}	Вязкость в единицах Энглера		$T_{всп.}^{\circ}C$	$T_{заст.}^{\circ}C$	Кислотн. мг KOH	Содержание, %				Фракционный состав				
				20	50				парафин		сера	смоля- нистые	и. к.	до 100°	100—150°	150—200°	200—300°
									с де- структ.	без де- структ.							
Каменно- угольные	Верей-наюр $C_2^I + C_1^I$	Шугурово 1, 119	0,9131	11,0	3,3	-17	ниже -19	0,216	2,2	3,4	3,3	67	74	1,9	6,5	7,3	19,8
	Углюсний C_{2h}^I	Шугурово 10, 22, 27 Бавлы 426 Ромашкино 22	0,8900	6,5	2,6	-15	ниже -20	0,143	3,5	3,8— 5,0	2,8	49	67	1,9— 2,6	6,5— 7,6	7,7	18,5
	Турней C_1^I	Шугурово 104	0,8701	2,9	1,7	-18	-20	—	3,2	5,0	2,5	32	65	3,5	8,4	7,5	21,2
	Девон D_1^I	Бавлы 1 194, 3, 5, 7, 15, 298, 0, 8490	2,1	1,36	-18	-18	0,054	3,7	5,2	1,23	29	55	6,1	10,5	10,5	22,5	
Плошадн	Девон D_1^I D_0^I (облегчен.)	Ромашкинское Миннибаев. 59, 228, 53, 173, 209 Абдрахманово 32, 19, 716 Альметьево 10, 616, 91 Акташ 93, 572, 94, 48, 53, 55 Павлово 792, 974 Сулеево Таш. 41 Аргуново 691	0,8619	2,53	1,55	ниже -18	-32 до -45	0,035	3,3	5,1	1,43	28	55	6,0	9,3	9,2	20,7
		Ромашкинское Ромашкино 33, 6, 10, 107, 109 Миннибаев 2, 1, 144 Абдрахманово 23, 33 Павлово 382, 29, 30 Сулеево Таш. 533, 66 Азнакаево 536, 538, 541, 543 Аргуново 511	0,8694	3,2	1,63	-18	-34 до -43	0,063	3,5	5,4	1,67	40	60	5,3	9,6	10,1	20,5
Девон (пашинск.) D_1^I	Плошадн																

Отложения	Возраст	Месторождение, №№ скв.	Удельный вес d_{20}^{40}	Вязкость в единицах Энглера		$T_{всп.}^{\circ}C$	$T_{заст.}^{\circ}C$	Кислотн. мг KOH	Содержание, %				Фракционный состав				
				20	50				парафин с де- структ.	без де- структ.	сера	смоля- нистые	и. к.	до 100°	100—150°	150—200°	200—300°
	Среднее D_I и D_0	Ромашкин. месторожде- ние	0,8656	2,86	1,59	-18	-33 до -44	0,049	3,4	5,3	1,55	28—40	58	5,6	9,5	9,6	20,6
	Девон D_{II} (паш.)	Ромашкинское Ромашкино 42	0,8453	2,05	1,40	ниже -19	—	—	3,9	5,0	0,95	19	62	4,4	10,9	11,6	21,5
Девон D_{III} (живетский)	Девон D_{III}, D_{IV}	Ромашкино 42, 63 Бавлы 308, 435 D_{III} Акташ 88 Альметьево 641 D_{IV} Бавлы 308	0,8400	1,76	1,31	ниже -40	ниже -19	—	4,2	5,4	0,90	18,4	55,5	6,8	11,2	11,4	22,2
		Нурлат 1	0,8698	2,99	1,67	-18,5	-33,5	0,057	3,3	5,1	1,56	31,0	60,3	4,8	8,3	9,0	20,8
	Девон D_I	Черемшан 3	0,8733	3,57	1,71	-17,8	-26	0,076	3,3	5,1	1,69	28	57,0	4,9	8,9	8,6	19,9
		Елабуга 15	0,8724	3,19	1,72	-18	-37	0,059	2,9	4,5	2,12	30	50,0	8,6	5,3	8,1	20,5
Девон (пашиск.)	Девон D_I	Среднее	0,8719	3,25	1,70	-18	32,2	0,064	3,2	4,9	1,56— 2,12	30	55,7	6,1	7,5	8,6	20,4
		Муслюмово 34	0,9079	11,0	3,8	-12,5 -18,5	ниже -18,5	—	2,24	3,5	2,53	77	63	3,4	5,9	7,1	19,2

среднего карбона ($C_2 + C_1$) к нефтям угленосной свиты (C_1^{2h}), далее к нефти турнейского яруса (C_1) и от последней к кыновским и пашийским нефтям девона и далее к более глубинным нефтям живетского яруса — происходит постепенное и последовательное изменение их состава и свойств в указанном интервале, а именно: снижение уд. веса и вязкости, снижение кислотности, содержания смол и серы, возрастание содержания парафина.

Как видно из таблицы 2 и рис. 1, одновременно резко изменяется состав бензиновых, керосиновых и масляных фракций.

С переходом от нефтей вышележащих горизонтов к более глубоким постепенно и последовательно возрастает количество бензина, количество в нем серы уменьшается в интервале от 0,43 до 0,036%, содержание ароматических колеблется в пределах от 9 до 6% и даже до 10—12%.

Керосины карбоновых нефтей обладают более высоким удельным весом, чем керосины нефтей девона (0,828—0,837 : 0,8170), они содержат больше серы (2,3 : 0,38%) и сульфидирующихся соединений (31 : 23), последние богаче циклами (содержание углерода в ароматической части фракции в этих крайних типах нефтей соответствует 22 : 17).

Масляные фракции из нефтей различных горизонтов карбона и девона также характеризуются неодинаковыми физико-химическими константами и разным химическим составом.

С переходом от верхних к нижним горизонтам в нефтях всех шести групп происходит последовательное изменение состава и свойств масел — снижение уд. веса с 0,8709 до 0,8520 (в фр. 300—350°) и с 0,9379 до 0,9135 (в фр. 500—550°), повышение анилиновых точек от 70 до 76° в фр. 300—350° и от 82 до 99° в фр. 500—550°, а также соответственно повышается в последней фракции температура застывания от +33° до +45°. Уменьшается содержание сульфидирующихся соединений от 44 до 30% (в I фр.) и от 60 до 39% (в последней фракции), наряду с этим снижается цикличность в ароматической части фракции (количество атомов углерода, выраженное в процентах, уменьшается от 25,5 (в карбоновых) до 20% в нефтях девона).

Гудроны нефтей различных горизонтов характеризуются как различными выходами, так и различными свойствами, которые зависят от химического состава нефтей. Наиболее тяжелые нефти с большим содержанием смол и серы, высокомолекулярных соединений содержат гудрон более твердой консистенции с более высокой температурой каплепадения и более низким числом пенетрации. Напротив, наиболее легкие нефти имеют более мягкий гудрон с большим значением пенетрации (табл. 2).

Таким образом, различие в составе и свойствах дистиллатов и гудронов, выделенных из нефтей Шугуровского, Бавлинского и Ромашкинского месторождений, прослеживается на нефтях всех шести групп в указанном выше порядке.

Физико-химическая характеристика нефтей, перечисленных выше из новых месторождений Татарии (Черемшан, Нурлат, Елабуга, Муслумово) приведены в табл. 1 и на рис. 2, где по аналогии с рис. 1 показана характеристика дистиллатов, выделенных из Елабужской и Муслумовской нефтей.

Все эти нефти приурочены к отложениям одного и того же возраста — к пашийской свите девона (D_1).

Из табл. 1 видно, что Нурлатская и Черемшанская нефти обладают всеми теми свойствами, которые присущи утяжеленным нефтям ромашкинского месторождения из пашийской свиты — к нефтям миннибаевской, абдрахмановской и некоторым нефтям собственно ромашкинской площади. Эти нефти имеют высокий удельный вес

Таблица 2

Химический состав дистиллатов и остаточных продуктов из нефтей ТАССР

Продукт	Темп., пределы выкипания фракций	Физико-химические свойства и состав	Каменноугольный			Девон				
			верей — напор. $C_2 + C_1$	угле- нос. C_1^{2h}	Турней C_1	D_1 и (D_2) Ромаш- кинское	D_1 Бавлин- ское	D_{III} Ромаш- кин. и Бавлин- ское	D_1 Елабуж- ское	D_1 Муслю- мовское
Бензин	Н. К. — 200°	d_4^{20}	0,7449	0,7365	0,7337	0,7376	0,7389	0,7385	0,7434	0,7303
		Сера	0,43	0,37	0,24	0,065	0,054	0,036	0,23	0,14
		Ароматические углеводороды	9,0	8,3	6,0	10,8	12,0	10,3	9,0	4,5
		Нафтеновые	24,0	25	33,5	28,7	27,3	28,3	28,4	27,5
		Парафиновые	67,0	66,7	60,5	60,5	60,7	61,4	62,6	68,0
Керосин	200—300°	d_4^{20}	0,8365	0,8312	0,8277	0,8248	0,8177	0,8171	0,8334	0,8365
		Сера	2,3	1,5	1,32	0,70	0,53	0,38	1,26	2,05
		Анилиновая точка	64	65	64	66	68	70	65	63
		Сульфидирующиеся соединения	31,0	30	27,0	26,6	24,0	23,0	30,4	35,7
		Ароматич. кольца	12	12	11,0	10,9	9,7	—	12,0	13,8
		Нафтеновые	23	21	23,0	22,5	25,0	—	23,8	18,7
		Парафиновые цепи	65	67	66,0	66,6	64,0	—	64,2	67,5
		в парафин. структуре	61	61,4	61,6	63,1	66,2	68,1	60,0	55
		в кольц. структуре	39	38,6	38,4	36,9	33,8	31,9	40,0	39
		в ароматич. части	21	20,5	23,5	19,5	15,8	17,2	20,0	27
		в нафт. параф. части	18	18,1	14,9	17,4	18,0	14,7	20,0	12

Продукт	Темп., пределы выкипания фракций	Физико-химические свойства и состав	Каменноугольный			Девон				
			верей — напор. $C_1^1 + C_2^3 + C_1^3$	Угле- носи. C_1^{2H}	Турней C_1^1	D_1 и (D_6) Ромаш- кинское	D_1 Бавлин- ское	D_{1H} Ромаш- кин. и Бавлин- ское	D_1 Елабуж- ское	D_1 Муслю- мовское
Масла	300—350°	d_4^{20} Анилиновая точка Темп. застывания Сульфидирующиеся соедин.	0,869 70,5 — 43,8	0,8709 70,0 —8 42,0	0,8662 71,0 —11 39,0	0,8607 72,7 —10,7 36,5	0,8556 74,8 +7 32	0,8520 76 —6 30,5	0,8684 71,3 —11 40	0,8777 65,8 —10 41
	500—550°	d_4^{20} Анилиновая точка Температ. застывания Сульфидирующиеся соедин.	0,9379 81,7 — 60,3	0,9374 87 +33,1 53,0	0,9255 92 +34 53,0	0,9264 93,6 +39 46,8	0,9210 99 +45 46	0,9135 99,3 +42 39	0,9325 90,2 +40 52	0,9490 83,0 +39 63
	300—500°	Углерод, % в парафин. структуре в кольц. структуре в ароматич. части в нафтено-парафин. части	61,9 38,1 25,5 12,6	59,7 40,3 25,3 15,0	61,6 38,4 21,1 17,3	61,1 38,9 22,1 16,8	62,6 37,4 20,7 16,7	62,6 37,4 20,2 17,2	61 39 23,3 15,7	55 45 32,0 13
Гудрон		d_4^{20} температура размягчения пенетрации	1,0316 45 88	1,0285— —1,0370 23—53 42—91	0,9822 31 270	1,0024 35—44 146—250	0,9945 23—40 225	1,9815 23—40 165—280	1,0084 40,0 219,0	1,0491 63,5 13,0

(d_4^{20}) — 0,8698—0,8733, высокое значение вязкости E_{20} 2,99—3,57, содержат ок. 1,6% серы, ок. 30% кислотных смол, и парафина — ок. 5,1% (без деструкции).

Имеются все основания полагать, что и химический состав данных нефтей также близок к составу ранее описанных утяжеленных пашийских нефтей Ромашкинского месторождения (D_1).

Елабужская нефть из скв. 15 по своим свойствам и составу тесно примыкает к группе самых тяжелых нефтей Ромашкинского месторождения (табл. 1 и 2); она характеризуется пониженным содержанием парафина — 4,5% (без деструкции), высоким количеством серы как в самой нефти (2,12%), так и в ее фракциях (в бензине — 0,23%, в керосине — 1,26%). Бензин в этой нефти содержит относительно низкое для пашийских нефтей количество ароматических углеводородов (9%), тогда как высшие масляные фракции отличаются очень большим содержанием сульфидирующихся соединений: в керосине их 30,4%, в маслах от 40% в фракции 300—350° до 52% — в фракции 500—550°. Высокоароматический характер Елабужской нефти нашел яркое отражение в кольцевой структуре углеводородов — в преобладании колец ароматической части этих фракций: процентное содержание углерода в ароматической части фракции значительно выше, чем в нафтено — парафиновой (23,3:15,7).

Полное соответствие между компонентным составом елабужской нефти и химическим составом ее дистиллатов показано на рис. 2.

Нефть Муслюмовская (скв. 34) по своим свойствам является чрезвычайно тяжелой нефтью, чем она и отличается от прочих даже наиболее тяжелых нефтей девона, отдаленных от центра основного нефтеносного района Татарии.

Она характеризуется очень высоким уд. весом (0,9079), высокой вязкостью (E_{20} — 11). Высоко в ней содержание асфальто-смолистых компонентов (77% кислотных смол), а также и серы (2,6%). По содержанию смол она приближается к аксубаевским и шугуровским нефтям среднего карбона, по содержанию серы в нефти и в ее дистиллатах (в бензине — 0,14%, в керосине — 2,05% — к бавлинской и ромашкинской нефтям из нижнего карбона (угленосная свита). Парафина в Муслюмовской нефти меньше, чем в шугуровских нефтях из нижнего карбона (3,5% без деструкции), но одинаково с нефтями из среднего карбона и с бавлинской и ромашкинской нефтью из нижних горизонтов карбона.

Муслюмовская нефть по своему химическому составу резко отличается не только от утяжеленных нефтей девона, но также и от самых тяжелых каменноугольных нефтей Татарии. Так, в широкой бензиновой фракции (60—200°) содержится всего лишь 4,5% ароматических углеводородов. При этом характерным для данной нефти является резкое изменение ее состава с повышением температуры кипения фракций. Так в фр. 200—300° содержание ароматических углеводородов достигает уже 35,7%, а в масляных фракциях оно увеличивается до 41,4% в фр. 300—350° и до 63,2% — в фр. 500—550°. Содержание нафтеновых углеводородов в высших фракциях относительно низко. Об этом можно судить как по низкому содержанию нафтеновых углеводородов в керосине — 12%, так и по кольцевому составу нафтено-парафиновой части фракции, в которой всего лишь 18,7% колец. В данной нефти общее содержание циклов в масляных фракциях выше среднего, содержание углерода в общей кольцевой структуре достигает 45,0% и большая часть его приходится на долю ароматической части фракций — 32%, меньшая — на долю нафтено-парафиновой части — 13,0% циклов. По содержанию углерода в ароматической части масляных фракций данная нефть выше

шугуровских нефтей, хотя последние отличаются очень большим содержанием его, намного превосходящих таковое в других нефтях Татарии.

При сопоставлении данных химического состава высококипящих фракций муслимовской нефти с компонентным составом самой нефти (рис. 2) становится очевидным, что эта нефть, как самая тяжелая по сравнению с девонскими нефтями Татарии, наиболее богатыми смолами и серой, обладает одновременно и наиболее высокой в ароматической части масляных фракций циклическостью молекул, превышающей таковую не только в утяжеленных нефтях девона, но и в карбоновых нефтях шугуровского, бавлинского и ромашкинского месторождений (рис. 2).

Гудрон муслимовской нефти, полученный, как обычно, после отгонки масел от нефти, в количестве ок. 36%, характеризуется очень высоким удельным весом (d_4^{20} 1,0491), в этом его сходство с тяжелыми шугуровскими и аксубаевскими гудронами; он обладает необычно низкой пенетрацией (13), которая не свойственна даже самым твердым гудронам, выделенным из шугуровской и аксубаевской нефтей (45—88). Для данного гудрона характерной является также чрезвычайно высокая температура плавления ($63,5^\circ$), которая превышает таковую в самых высокоплавких гудронах шугуровской и аксубаевской нефтей ($42-45^\circ$).

Свойства и особенности муслимовского гудрона, несомненно, определяются химическим составом самой нефти и находятся в полном соответствии с большим содержанием в ней смолистых компонентов (кислотн. смол 77%), серы (2,53%) и большим содержанием высокомолекулярных соединений ароматического характера, в которых заметно преобладание кольцевых структур именно в ароматической части фракций. Физико-химическая характеристика муслимовской нефти и выделенных из нее дистиллатов и гудрона находится в полном соответствии, что наглядно показано на рис. 2.

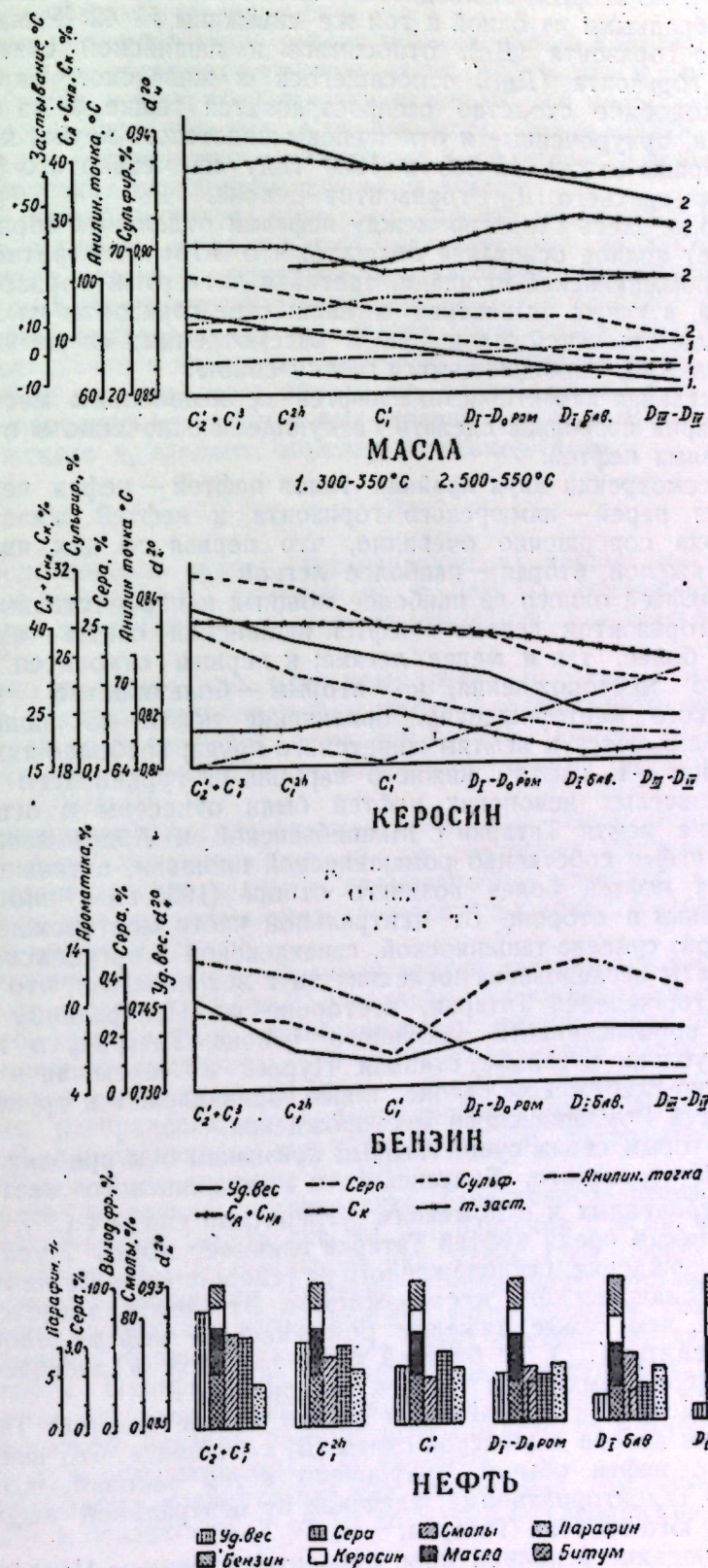
Физико-химические свойства и состав нефтей основных промышленных месторождений Татарской АССР — Шугуровского, Бавлинского и Ромашкинского, а также новых месторождений — Елабужского, Нурлатского, Черемшанского и Муслимовского, позволяют сделать следующие общие выводы:

Во всех нефтях Татарской АССР сочетаются характерные свойства нефтей как смолистых, сернистых, так одновременно и парафинистых.

Все нефти Татарии обладают примерно одинаковым высокопарафинистым характером. Смолистый и сернистый характер выражен у них по-разному. Различны они и по содержанию ароматических углеводородов, и по их структуре.

Нефти верей-намюрского возраста чрезвычайно богаты смолистыми компонентами и серой, высоко в них содержание ароматических углеводородов, имеющих полициклическую структуру. В нефтях угленосной свиты и турнейского яруса постепенно и последовательно снижается количество смолистых веществ и серы, а также и ароматических углеводородов. Нефти турнейского яруса занимают среднее — промежуточное положение между нефтями карбона и нефтями девона из пашинской свиты (D_1). При переходе к различным горизонтам девона от D_1 к D_{III} свойства нефтей изменяются в указанном выше направлении.

Наряду с общей закономерностью, установленной для нефтей различных месторождений Татарской АССР, нельзя не отметить некоторые частные особенности, характерные для нефтей отдельных горизонтов девона: во-первых, установлено большое сходство между



изученными нефтями из кыновских слоев (D_0) и нефтями пашийской свиты (D_1); во-вторых, наблюдается такое же сходство между нефтями, отобранными из одной и той же скважины № 42 (Ромашкино) из второго горизонта (D_{II}), относимого к пашийской свите, и из третьего горизонта (D_{III}), относящегося к живетскому ярусу; в третьих, подобное сходство распространяется также и на бавлинские нефти, приуроченные к отложениям живетского яруса, которые были отобраны из скв. № 308 в 1953 году из четвертого (D_{IV}), в 1954 г. — из третьего (D_{III}) горизонтов девона.

Описанное здесь сходство между нефтями отдельных горизонтов девона дает полное основание полагать, что второй и третий горизонты на ромашкинской площади, третий и четвертый горизонты на бавлинской, а также кыновский и пашийские горизонты на Акташской и Альметьевской площадях в рассмотренных случаях оказались связанными, сообщающимися между собою.

Сравнительная характеристика нефтей промышленных месторождений Татарии позволила сделать следующее заключение в отношении изученных нефтей.

При рассмотрении двух крайних типов нефтей — нефти верхнего карбона из верей — намыурского горизонта и нефтей живетского яруса девона совершенно очевидно, что первая из них является наиболее тяжелой, вторая — наиболее легкой.

Среди нефтей одного из наиболее мощных и перспективных нефтеносных горизонтов девона — нефтей пашийской свиты — имеются нефти как более, так и менее легкие: к первым относятся нефти бавлинского месторождения, ко вторым — большинство нефтей ромашкинского месторождения. Бавлинские нефти из пашийской свиты приближаются к нефтям живетского яруса; наиболее тяжелые, ромашкинские — к нефтям нижнего карбона из турнейского яруса. К группе тяжелых девонских нефтей были отнесены в основном более ранние нефти Татарии с Миннибаевской и Абдрахмановской площадей, нефти собственно ромашкинской площади, а также большая группа нефтей более позднего отбора (1955 г.) с площадей, расположенных в стороне от центральной части месторождения — с павловской, сулеево-ташлиярской, азнакаевской и аргуновской.

Результаты исследования последних двух лет показали, что нефти новых месторождений Татарии, в стороне от Центральной части основного промышленного нефтяного района Татарии, в южной части республики в районе станции Нурлат и Черемшан и нефти в Бондюжско-Елабужском районе, также принадлежат к группе тяжелых нефтей Ромашкинского месторождения.

По некоторым своим существенным признакам они приближаются к нефтям Шугуровского, Бавлинского и Ромашкинского месторождений, приуроченных к отложениям угленосной свиты (C_1^{2H}).

Особое место среди нефтей Татарии занимает нефть Муслюмовского месторождения, расположенного на северо-восток от центральной части Ромашкинского месторождения. Эта нефть является более тяжелой, чем самые тяжелые ромашкинские нефти девона из пашийской свиты (D_1), и близкой к шугуровской и аксубаевским нефтям из верей-намыурских горизонтов карбона.

При рассмотрении описанных в данной статье нефтей Татарии из отложений девона пашийской свиты (D_1) оказалось, что наиболее утяжеленные нефти обычно приурочены к тем районам, которые находятся в территориальном отдалении от центральной нефтеносной области юго-востока Татарии.

Это наблюдение в полной мере относится к нефтям Павловской, Аргуновской, Сулеево-Ташлиярской и Азнакаевской площадей, а так-

же к нефтям Нурлатской и Черемшанской и еще в большей степени к более отдаленным от центра нефтям Елабужского и особенно Муслюмовского месторождений.

В цитированной выше работе по исследованию нефтей Татарской АССР было обращено внимание на то, что состав и свойства нефтей Татарии в известной степени отвечают тем процессам глубоких химических превращений, которые могли происходить с нефтями Татарии в соответствии с условиями их залегания в различных стратиграфических горизонтах карбона и девона.

Не лишено вероятия и то, что сильное обогащение нефтей Татарии смолами, серой и высокомолекулярными продуктами циклического, в основном ароматического характера, происходило за счет вторичных геохимических изменений нефтей в пластах — в условиях глубоких окислительных процессов. Последние могли свободно распространяться на нефти различных стратиграфических горизонтов не только карбона, но в некоторых случаях также и на нефти девона, особенно на нефти новых краевых месторождений — отчасти Елабужского и, главным образом, Муслюмовского.

II

Среди погонов нефтей Татарии одно из первых мест занимает бензино-лигроиновая фракция (к. к. 200°C), содержание которой в нефтях различных горизонтов девона (D_1 и D_{III}) колеблется от 25 до 28%.

Мало отличаясь по удельному весу — в среднем от 0,7376 до 0,7389 — бензино-лигроиновые фракции нефтей девона заметно различаются по содержанию серы, так бензины нефтей из первого горизонта (D_1) содержат в среднем 0,07% серы, из третьего горизонта (D_{III}) — 0,03% [1].

Бензино-лигроиновые фракции описанных выше нефтей Татарии могут быть легко освобождены от сернистых соединений термokatалитическим методом с применением в качестве катализатора глины из муслюмовского месторождения Татарии*; содержание серы снижается до 0,02% [2].

Бензино-лигроиновые фракции нефтей Татарии независимо от глубины их залегания (D_1 и D_{III}) обладают по углеводородному составу общими характерными свойствами: как правило в них преобладают метановые углеводороды — 58—62%, содержание нафтеновых углеводородов соответственно ниже — 28—31%. Ароматические углеводороды распределяются в бензино-лигроиновых фракциях нефтей D_1 и D_{III} неодинаково, так в нефтях D_1 их содержание достигает 11—13%, в D_{III} — не выше 9—10%.

Более детальное исследование бавлинского (нефть скв. 1 D_1) и ромашкинского (нефть скв. 42 D_{III}) бензинов с темп. кип. до 150° , заключающиеся в выделении из них узких 1—3° фракций, в изучении физико-химических констант и группового состава до и после удаления из фракций ароматических углеводородов, показало неоднородность химического состава узких фракций бензина той и другой нефти. Парафиновые углеводороды являются постоянным компонентом во всех фракциях, при том фракция с т. кип. 111—124° в бавлинском бензине состоит почти нацело из метановых углеводородов, в ромашкинском — на 84—87%.

Наибольшая концентрация как нафтеновых углеводородов (от 21 до 72% в бавлинском, и от 10 до 80% в ромашкинском), так и аро-

* Метод разработан в лабораторных условиях в лаборатории КФАН СССР.

матических (от 9,1 до 38,4% в бавлинском и от 4 до 26,9% в ромашкинском) падает на близкие по температуре кипения фракции: около 49°, 73—80°, 100—102° и 130—136° для нафтенных и 67—71, 102—107°, 133—136° для ароматических углеводородов. В промежуточных фракциях между бензолом, толуолом и ксилолом ароматические углеводороды практически отсутствуют [1].

Индивидуальный углеводородный состав бензинов нефтей бавлинского и ромашкинского месторождений исследовался по горизонтам и площадям. Из нефтей бавлинского месторождения были исследованы два бензина: из первого горизонта Д₁ (скв. 15) [3] и третьего горизонта Д_{III} (скв. 435). Из нефтей ромашкинского месторождения исследовались два бензина из нефтей, приуроченных к первому горизонту девона Д₁ (скв. 109, собственно ромашкинская площадь [3], скв. 53, миннибаевская площадь) [4].

Исследование вышеуказанных бензинов проводилось по методу Казанского и Ландсберга [5], в основе которого лежит постепенное упрощение состава смеси входящих в бензиновую фракцию углеводородов, что достигается применением четкой ректификации, хроматографической адсорбции, каталитической дегидрогенизации гидроароматических углеводородов (нафтен) в ароматические и количественного спектрального анализа узких фракций.

Разгонка бензинов на узкие фракции проводилась на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок. В качестве адсорбента для отделения ароматических углеводородов от нафено-парафиновой части служил силикагель марки „ШСМ“ и „АСМ“ дисперсностью 100—200 меш. Каталитическая дегидрогенизация проводилась над железо-платиновым катализатором при 300°С. Оптическое исследование узких фракций осуществлялось методом комбинационного рассеяния света на приборе ИСП-51.

В результате проведенного исследования было выяснено содержание парафиновых, нафтенных и ароматических углеводородов. Все открытые в бензинах углеводороды сведены в таблицу 3, процентное содержание которых дано в весовых процентах на целый бензин (Ц).

Таблица 3

Индивидуальные углеводороды, найденные в бензинах

Наименование углеводородов	Содержание в весовых % на			
	ЦБ	ЦР	ЦМ	ЦБ'
1	2	3	4	5
Парафиновые углеводороды				
н-пентан	5,77	5,37	5,37	5,50
2-метилбутан	2,91	2,67	2,95	3,08
неопентан	—	—	—	—
н-гексан	6,71	5,41	5,18	6,64
2-метилпентан	3,69	4,52	3,61	2,99
3-метилпентан	1,78	2,59	2,88	2,06
2,2-диметилбутан	0,67	0,06	0,05	0,13
2,3-диметилбутан	0,38	0,16	0,25	0,31
н-гептан	7,98	6,79	6,50	7,77
2-метилгексан	2,43	2,53	1,98	1,34
3-метилгексан	3,61	3,65	3,46	2,87
2,2-диметилпентан	0,15	—	0,12	0,09
2,3-диметилпентан	0,35	0,64	0,75	0,90
2,4-диметилпентан	0,15	—	0,12	0,29
3-этилпентан	0,29	0,37	0,31	0,23
н-октан	6,73	5,73	5,93	7,13
2-метилгептан	2,99	3,54	3,38	2,58
3-метилгептан	1,30	1,34	0,89	0,91

Продолжение табл. 3

Наименование углеводородов	Содержание в весовых % на			
	ЦБ	ЦР	ЦМ	ЦБ'
1	2	3	4	5
4-метилгептан	1,74	1,31	1,00	0,74
2,3-диметилгексан	0,91	—	0,60	0,66
2,4-диметилгексан	0,68	0,58	0,59	0,81
н-нонан	2,27	1,81	1,49	1,24
2-метилоктан	0,66	0,72	0,86	0,61
3-метилоктан	0,65	0,81	0,91	1,02
4-метилоктан	0,48	0,73	0,56	0,67
2,3,5-триметилгексан	—	0,49	0,27	0,11
2,6-диметилгептан	0,30	0,70	0,63	0,73
4-этилгептан	—	—	—	0,07
2,3-диметилгептан	—	—	—	0,07
газ (пропан, изобутан, бутан)	6,90	8,38	13,16	12,70 *
Всего	61,82	60,87	63,85	64,25

Циклопентановые углеводороды

циклопентан	0,43	0,28	0,40	0,31
метилциклопентан	1,83	1,56	1,39	1,62
цис-1,2-диметилциклопентан	0,74	0,48	0,32	0,42
тр-1,2-диметилциклопентан	0,99	0,70	0,87	0,69
цис-1,3-диметилциклопентан	0,76	0,44	0,65	0,60
тр-1,3-диметилциклопентан	0,9	0,52	0,52	0,30
этилциклопентан	0,68	0,78	0,59	0,30
1-цис-2-цис-3-цис-триметилциклопентан	—	—	0,10	0,09
1-цис-2-тр-3-цис-триметилциклопентан	0,46	0,78	0,39	0,34
1-цис-2-тр-4-цис-триметилциклопентан	0,24	—	0,39	0,43
1-цис-2-цис-4-тр-триметилциклопентан	—	0,26	0,30	0,25
1-метил-3н-пропилциклопентан	—	—	0,15	0,11
н-пропилциклопентан	0,30	0,31	0,39	0,11
изо-пропилциклопентан	—	0,07	0,23	+
п. т. ц.-1,4-диметил-2-метилциклопентан	—	—	—	+
Всего	6,82	6,18	6,69	5,63

Циклогексановые углеводороды

циклогексан	1,27	1,04	1,09	1,49
метилциклогексан	3,07	2,88	3,34	3,55
1,1-диметилциклогексан	0,15	0,29	0,22	0,19
1,2-диметилциклогексан	0,22	0,31	0,35	0,28
1,3-диметилциклогексан	1,12	1,01	0,98	0,99
1,4-диметилциклогексан	0,25	0,32	0,43	0,43
этилциклогексан	0,74	0,83	0,83	1,13
н-пропилциклогексан	0,10	0,10	0,07	0,10
изо-пропилциклогексан	0,10	0,10	0,06	0,14
1-метил-2-этилциклогексан	0,16	0,15	0,08	0,09
1-метил-3-этилциклогексан	0,29	0,23	0,17	0,28
1-метил-4-этилциклогексан	0,16	0,10	0,08	0,14
1,1,2-триметилциклогексан	0,09	0,10	0,15	0,11
1,1,3-триметилциклогексан	1,04	1,31	1,39	1,34
1,1,4-триметилциклогексан	0,15	0,19	+	0,12
1,1,2,3-тетраметилциклогексан	0,04	0,01	—	—
1,2,3-триметилциклогексан	0,17	0,10	0,10	0,10
1,2,4-триметилциклогексан	0,07	0,06	0,06	0,06
1,3,5-триметилциклогексан	—	—	—	—
Всего	9,19	9,12	9,40	10,58

* Газовая часть ЦБ не исследовалась.

Продолжение табл. 3

Наименование углеводородов	Содержание в весовых % на			
	ЦБ	ЦР	ЦМ	ЦБ'
1	2	3	4	5
Ароматические углеводороды				
бензол	0,67	0,44	0,64	0,63
толуол	1,70	1,62	1,73	1,74
этилбензол	0,62	0,65	0,82	0,79
о-ксилол	0,31	0,29	0,23	0,26
м-ксилол	1,13	1,04	0,94	1,05
п-ксилол	0,29	0,31	0,35	0,52
Всего	4,72	4,35	4,71	4,99
Расшифровано	82,55	80,52	84,65	85,45
Осталось нерасшифрованным	4,91	5,18	4,59	4,48
Остаток в колбе при разгонках	4,19	6,39	3,32	4,64
Потери	8,35	7,91	7,44	5,43

ЦБ — бавлинский бензин (скв. 15),
 ЦБ' — бавлинский бензин (скв. 435),
 ЦМ — ромашкинский (миннибаевский) бензин (скв. 53),
 ЦР — ромашкинский бензин (скв. 109).

Из таблицы 3 видно, что бензины из бавлинского и ромашкинского месторождений содержат 61—64% парафиновых, 16% нафтеновых и около 5% ароматических углеводородов (не расшифровано и потери 15—18% на Ц).

Из нормальных парафинов преобладает во всех четырех бензинах н-гептан; среди разветвленных — 2-метилпентан, 3-метилгексан, 2-метилгептан, то есть углеводороды с одним третичным атомом углерода в цепи.

На долю циклопентановых углеводородов приходится 5,5—7%, из них 1,5—1,8% составляет метилциклопентан. Среди двузамещенных циклопентанов преобладает транс-1,2-диметилциклопентан.

Среди циклогексановых углеводородов преобладает метилциклогексан, из двузамещенных циклогексанов — 1,3-диметилциклогексан. Тoluол составляет ~35% всей ароматической части бензинов; из других ароматических углеводородов преобладает м-ксилол.

Распределение группового состава с учетом в отдельности парафиновых углеводородов нормального и разветвленного строения, а также циклопентановых и циклогексановых углеводородов (без учета газообразных углеводородов) приведено в таблице 4.

Таблица 4
Распределение найденных углеводородов по классам

Наименование классов углеводородов	Содержание в весовых % на			
	ЦБ	ЦР	ЦМ	ЦБ'
Парафины нормальные	29,40	25,11	24,47	28,28
" разветвленные	25,52	27,38	26,22	23,27
Циклопентаны	6,82	6,18	6,69	5,63
Циклогексаны	9,19	9,12	9,40	10,58
Ароматические	4,72	4,35	4,71	4,92

Бензины нефтей бавлинского месторождения, приуроченные к различным горизонтам девона (Д₁ и Д_{III}), мало отличаются один

от другого. Однако для нафтеновых углеводородов имеется различие в соотношении содержания циклопентановых и циклогексановых углеводородов: если для бензина Д₁ отношение суммы циклопентановых углеводородов к сумме циклогексановых составляет 0,74, то для бензина Д_{III} это отношение равно 0,53.

При сравнении же бензинов нефтей различных месторождений Татарии выясняется, что ромашкинский и миннибаевский бензины, как бензины из нефтей одного и того же месторождения (а также одного горизонта) сходны между собой по распределению парафинов нормального и разветвленного строения (см. табл. 4) и несколько отличаются от бензинов из бавлинской нефти. В последних преобладают нормальные парафины, в то время как в бензинах ромашкинской и миннибаевской нефтей содержание нормальных и изопарафинов примерно одинаково с незначительным преобладанием изопарафинов.

Различие между бензинами может быть увязано с общей характеристикой нефтей. Чем легче нефть, тем больше в ее бензиновой фракции нормальных парафинов по сравнению с изопарафинами, напротив, в более тяжелых нефтях изопарафины несколько преобладают над нормальными парафинами, что и было установлено для более легкой бавлинской и более тяжелой ромашкинской нефти.

Содержание нафтеновых углеводородов во всех бензинах примерно одинаково. Но в бензине из нефти Д_{III} в сравнении с бензинами из нефтей Д₁ отмечается некоторое понижение содержания циклопентановых углеводородов и, наоборот, некоторое повышение содержания циклогексановых углеводородов.

Содержание же ароматических углеводородов во всех исследованных бензинах примерно одинаково.

Выводы

1. Бавлинские бензины из нефтей первого (Д₁) и третьего (Д_{III}) горизонтов примерно одинаковы по распределению парафиновых углеводородов — нормальные преобладают над изопарафинами — и несколько различаются по распределению циклопентановых и циклогексановых углеводородов.

2. Бензины из ромашкинской и миннибаевской нефтей (Д₁) сходны между собой и отличаются от бавлинских бензинов примерно одинаковым распределением парафинов нормального и разветвленного строения с некоторым преобладанием последних.

III

Среднее содержание керосина в девонских нефтях Татарии значительно; оно составляет примерно от 14 до 20% по отношению к нефти. Характерной чертой керосиновых фракций татарских нефтей является преобладание в них метановых углеводородов. В керосиновых фракциях девонских нефтей содержится значительное количество ароматических углеводородов, среднее содержание их колеблется от 20 до 28% [1]. Знание их состава имеет большое значение для рационального использования керосиновых фракций в качестве тяжелого топлива. Основные требования, предъявляемые к таким видам топлива, связаны в основном с физико-химическими свойствами, то есть химическим составом этих топлив. Из этих свойств топлива особенно важны температура застывания и упругость паров.

Представляло большой интерес изучение химического состава керосиновых нефтей Татарии. Приступая к исследованию состава керосиновых фракций наиболее перспективных девонских нефтей Татарии —

Бавлинского и Ромашкинского (площадь Миннибаево) месторождений, мы начали с исследования конденсированных ароматических углеводородов ряда нафталина.

Ароматические углеводороды в зависимости от строения очень влияют на физические свойства топлив. Однако, исследование индивидуального состава ароматических углеводородов, несмотря на их высокую реакционную способность, являются сложной задачей, требующей новых эффективных методов исследования.

Татарские нефти характеризуются большим содержанием серы, а известно, что последняя очень затрудняет изучение углеводородов вышеуказанного ряда. Первые работы с сернистыми нефтями дали очень ограниченные результаты [6]. В настоящее время удаление серы из керосиновых фракций путем окисления перекисью водорода в среде ледяной уксусной кислоты дает возможность изучать конденсированные ароматические углеводороды в сернистых нефтях [7].

Путь исследования, избранный в настоящей работе, заключался в постепенном упрощении состава исходной керосиновой фракции.

С этой целью из керосиновой фракции выделялись ароматические углеводороды методом адсорбционной хроматографии на силикагеле марки АСМ и ШСМ с активностью 13—15 (фракция 50—80 и 60—100 меш). Далее ароматические углеводороды тем же адсорбционным методом подвергались разделению на типы по показателю преломления (до 1,51; 1,51—1,53 и выше 1,53) на силикагеле той же марки, но более мелким размером частиц (фракция 100—200 меш).

Для удаления серы из полученных ароматических фракций проводилось окисление их перекисью водорода в среде ледяной уксусной кислоты. Обессеривание легкой части бавлинского керосина достигалось адсорбцией на силикагеле марки ШСМ.

Обессеренные ароматические углеводороды разгонялись на 3—5-градусные фракции на колонке в 37 т. т. Для выделения углеводородов ряда нафталина в виде пикратов каждая фракция обрабатывалась пикриновой кислотой по методу, разработанному Костюгом. Из пикратов нафталиновые углеводороды выделялись путем разложения паром. Для разделения твердых и жидких изомеров гомологов нафталина был довольно успешно применен метод дробного вымораживания при —40, —50°.

Для очистки кристаллических углеводородов проводилась многократная перекристаллизация их из спирта. Для идентификации выделенных углеводородов определялись их физико-химические константы, получались вторичные пикраты, которые в некоторых случаях после очистки многократной перекристаллизацией, подвергались вторичному разложению.

Строение некоторых выделенных углеводородов подтверждалось спектральным анализом. Свойства выделенных углеводородов приведены в таблице 5 и 6.

Сравнивая приведенные в таблице константы выделенных веществ с константами индивидуальных углеводородов, можно сделать следующие заключения:

1. Кристаллическое вещество, выделенное из фракций 176—207° бавлинской и 80—89°/9 мм миннибаевской нефтей, представляет собой нафталин.

2. Углеводороды из фракций 107—139°/21 мм и 96—102°/9 мм обеих нефтей являются β-метилнафталином. Сходство имеется также и между жидкими углеводородами этих фракций. Они состоят из смеси α- и β-изомеров.

3. Кристаллическое вещество, выделенное из 117—126°/11 мм и 117—121°/9 мм соответственно из двух указанных выше нефтей

Таблица 5

Углеводороды ряда нафталина, выделенные из керосина бавлинской нефти

Темп. кип. кер. фрак. в °С	Т. кип. аром. фрак. в °С, мм рт. ст.	Свойства углеводородов, выделенных из пикратов					Т. плав. вторичн. пикрат.
		т. заст. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	С %	Н %	
176—207	—	80—81	—	—	—	—	148—149
207—232	107—139/21	34—33	1,0146	1,6104	92,83; 92,74	7,30; 7,27	114,5 119,5—120,5
233—249	117—126/11 126—138/13	108—109 —50	1,0144	1,6060	92,37	7,68	139,5—140,5 112—114
249—270	116/11— 126/13	70—71 —55	1,0112	1,6082	92,22; 92,34	7,70; 7,68	102—103 115—116 °С
240—270	138—142/13	100,5— 101,5	1,0076	1,6050	91,47; 91,48	8,54; 8,44	130° 114—116°
270—330	124/5— 130/4,5	102— 102,5	—	—	—	—	131
	121/2,5— 123/2,3	107—108	—	1,6060	91,47	8,48	128—130 187
	123—126/2,1	190—191	—	—	91,20	8,62	174—176
	126—128/2,1	116— 116,5	—	1,6050	91,20	8,80	136—138 152—153
	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 6

Углеводороды ряда нафталина, выделенные из керосина миннибаевской нефти

Т. кип. аромат. фрак. в °С, мм рт. ст.	Свойства углеводородов, выделенных из пикратов			Темп. пл. вторичн. пикрат.
	темп. заст. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	
80—89/9	80	—	—	149
96—102/9	34,5—35	—	1,6117	115—116
102—109/9	—	—	—	118—121
117—121/9	110,0—110,3	—	—	141—142
		—	—	113,8—114
		—	—	123—124
121—123/9	103,5—140,5	—	—	
123—126/9	—55 —57	1,0051	1,6065	117,5—118
121—123/9	—	0,9868	1,5945	120—121
135—140/9	—	—	—	129,5
140—144/9	101—101,2	—	—	188—188,5
147—151/9	107,0—107,2	—	—	176—177
Остаток	188—188,5	—	—	

является 2,6-диметилнафталином. Что же касается жидких углеводородов из этих фракций, то в первом случае они близки к 1,6- и 1,7-диметилнафталенам, а во втором случае они подлежат спектральному исследованию.

4. Из фракции 116/11—126°/13 мм бавлинской нефти выделено кристаллическое вещество с т. пл. 70—71°. Спектральный анализ показал, что вещество представляет собой смесь изомеров 2,3- и 2,6-строения.

Жидкий продукт, оставшийся после удаления кристаллов, как показал спектральный анализ, является смесью 1,7- и 1,3-диметилнафталинов с некоторой примесью 1,2-диметилнафталена. Из фракции 121—123°/9 мм и 123—126°/9 мм миннибаевской нефти выделен кристаллический углеводород, по константам хорошо совпадающий с 2,3-диметилнафталином. Жидкое вещество из этой же фракции по своим константам близко к 1,6- и 1,7-диметилнафталенам. Однако без спектрального анализа окончательно установить строение невозможно.

Кристаллическое вещество из фракции 138—142°/13 мм бавлинской нефти является 2,3,6-триметилнафталином.

Из фракции 124/5—130°/4,5 мм той же нефти выделен также 2,3,6-триметилнафталин и смесь жидких изомеров триметилнафталена: 1,2,6; 1,3,8; 1,3,7. По спектральным данным не исключено присутствие и таких изомеров, как 1,2,4; 1,3,6; 1,3,7; 1,2,8; 1,4,5 и 1,2,5.

Из фракции 135—140°/9 мм миннибаевской нефти выделен жидкий продукт, соответствующий по составу триметилнафталину.

Из фракции 140—144°/9 мм выделен 2,3,6-триметилнафталин. Из фракций 121/2,5—123°/2,3 мм и 147—151°/19 мм обеих нефтей выделено кристаллическое вещество с одинаковой т. плавл. и одинаковой т. пл. пикрата. Строение данного углеводорода установить не удалось вследствие ограниченности литературных данных по тетраметилнафталенам.

Кристаллические вещества из фракции 123—136°/2,1 мм бавлинской нефти и из остатка керосиновой фракции миннибаевской нефти по своим константам совпали с 2,3,6,7-тетраметилнафталином. Строение этого углеводорода было подтверждено спектральным анализом.

Жидкий углеводород из той же фракции бавлинской нефти соответствует по элементарному анализу тетраметилнафталину. По т. пл. пикрата близок к пикрату 1,2,5,8-тетраметилнафталена. К сожалению спектр этого изомера тетраметилнафталена не известен.

Из фракции 126—128° (2,1 мм) выделен углеводород с константами, аналогичными 1,2,5,6-тетраметилнафталину. Спектр этого вещества также неизвестен.

Таким образом, из керосиновых фракций бавлинской и миннибаевской нефтей выделены следующие индивидуальные углеводороды ряда нафталена:

- 1) нафталин,
- 2) β-метилнафталин,
- 3) 2,6-; 2,3-диметилнафталин,
- 4) 2,3,6-триметилнафталин,
- 5) 1,2,5,6-; 2,3,6,7-тетраметилнафталины.

Выделены в виде смеси:

- α- и β-метилнафталины,
- 1,6- и 1,7-диметилнафталины,
- три- и тетраметилнафталины.

Спектральным анализом некоторых выделенных веществ подтверждено присутствие α- и β-метилнафталинов, 1,6-; 1,7-; 2,6- и 2,3- диме-

тилнафталинов, 1,2,6-; 1,3,7- и 1,3,8-триметилнафталинов и 2,3,6,7-тетраметилнафталена.

Сопоставление результатов исследования двух нефтей Татарии из отложений девона в отношении содержания углеводородов ряда нафталена указывает на большое сходство между ними. Спектральный анализ проведен научным сотрудником М. В. Шишкиной в институте нефти АН СССР.

Выводы

Статья содержит новые данные по исследованию нефтей Татарской АССР, которые являются существенным дополнением и развитием материала, изложенного в работе „Нефти Татарской АССР“ (труды Химического института КФАН СССР, изд. 1956 г.).

1. Рассмотрение девонских нефтей новых краевых месторождений Татарии показало, что эти нефти отличаются от обычных нефтей девона и по основным признакам являются близкими к нефтям карбона.

Результаты проведенного исследования указывают также на то, что наиболее утяжеленные нефти из девонских отложений обычно приурочены к тем районам, которые находятся в территориальном отдалении от Центральной нефтяной области юго-востока Татарии.

2. Сопоставление исследованных бензинов из нефтей Татарии с другими бензинами из советских нефтей, а также с бензинами из зарубежных, в частности американских нефтей, показывает, что все они состоят в основном из одних и тех же углеводородов, разница лишь в их количественном содержании.

Парафиновые углеводороды представлены углеводородами нормального и изостроения, нафтеновые — пентаметиленовыми и гексаметиленовыми углеводородами, ароматические — бензолом и его ближайшими гомологами, то есть толуолом, этилбензолом и всеми возможными изомерами ксилола.

3. Исследование конденсированных ароматических углеводородов ряда нафталена в керосиновых фракциях бавлинской и миннибаевской нефтей показало, что они представлены нафталином и его метилированными гомологами от моно- до тетраметилнафталинов.

Установлено большое сходство между исследованными нефтями Татарии и нефтями ряда месторождений других районов Союза в отношении содержания в их керосиновых погонах нафталена и его ближайших гомологов.

Примечание. В исследовании состава нефтей принимали участие А. А. Мартынов и Г. М. Русецкая.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Робинзон. Нефти Татарской АССР. Изд. АН СССР, М., 1956.
2. Труды Химического института им. акад. А. Е. Арбузова КФАН СССР, выпуск 2, 1954.
3. Ф. А. Урманчев, Е. А. Робинзон, М. Г. Одинцов, С.-Х. Г. Кашаев, Б. Ле. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 711—718, 1957.
4. Ф. А. Урманчев, Е. А. Робинзон, С.-Х. Г. Кашаев, Б. Ле. Изв. АН СССР, ОХН (в печати).
5. Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 2, 100.
6. С. С. Наметкин, Е. С. Покровская, Т. Г. Степанцева. Тр. Инст. нефти АН СССР, т. 2, 10, 1952.
7. Международный нефтяной конгресс. Гостоптехиздат, т. VI, стр. 16, 1956.

В. А. ДМИТРИЕВ, Е. В. РЖЕВСКАЯ, В. А. ХРИСТОФОРОВ

СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ

Обычно применяемые методы полировки металлов, основанные на использовании абразивных материалов и различных полирующих составов, приводят к существенному изменению структуры поверхностных слоев металла [1].

Совершенно другие результаты могут быть получены при осуществлении процесса полировки электролитическим методом. При электрополировке сьем металла осуществляется без механического воздействия, и поэтому поверхность электрополированного металла свободна от тех напряжений и структурных изменений, которые возникают в результате механической полировки. Этим можно объяснить тот факт, что свойства электрополированной поверхности существенно отличаются от свойств механически полированной поверхности металла. Очевидно, что и структура электрополированной поверхности, в том числе и ее геометрия, будет сильно отличаться от структуры механически полированной поверхности.

На образование структуры электрополированной поверхности могут оказывать влияние самые разнообразные факторы, связанные с природой электролита, свойствами металла и режимом процесса. Например, исследование блеска электрополированной поверхности холоднокатанной и отожженной меди показало, что термическая и холодная обработка исходного металла, в ряде случаев, оказывает существенное влияние на блеск электрополированной поверхности [2].

Предварительная холодная и термическая обработка оказывает также влияние на выход металла при анодном растворении [3].

Представляется интересным рассмотреть те изменения в структуре поверхности металла, которые происходят в процессе его анодного растворения в электрополировочном электролите в зависимости от режима процесса и кристаллографической ориентации.

Опыты проводились на отожженных поликристаллических образцах листовой меди и на монокристаллах меди. Листовая медь марки М1 отжигалась при температуре 860° С в вакууме в течение 4 часов. Монокристаллы меди были получены методом кристаллизации из расплава [4]. Положение кристаллографических плоскостей в монокристаллах определялось рентгенографическим методом. Соответствующая плоскость в монокристалле обнажалась при распиливании кристалла по направлению, которое определялось на основании данных рентгенографического определения ориентации.

На рис. 1 представлены рентгенограммы, которые были сняты после распиливания, шлифовки и полировки монокристаллов по плоскостям куба, октаэдра и ромбододекаэдра.

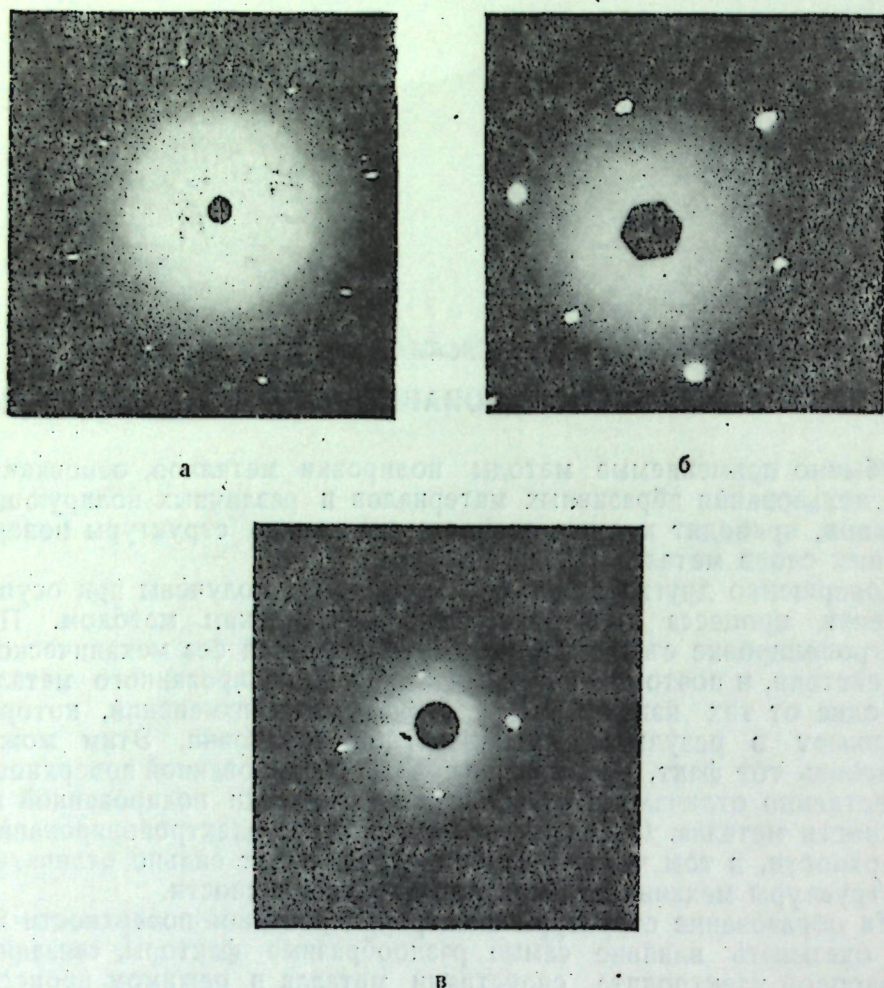


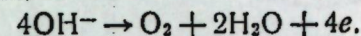
Рис. 1. Рентгенограммы монокристаллов меди:
а) плоскость куба,
б) плоскость октаэдра,
в) плоскость ромбододекаэдра.

Микроскопическое исследование поверхности производилось с помощью оптической части прибора ПМТ-3 при увеличении $\times 480$. Электронно-микроскопическое исследование поверхности производилось на электронном микроскопе ЭМ-3 с применением целлулоидных реплик, оттененных хромом. Электролитом служила фосфорная кислота удельного веса 1,535. Температура электролита во всех опытах 25°C .

Известно [5], что при анодном растворении меди в фосфорной кислоте на поляризационной кривой, построенной в координатах $I-V$, может быть отмечено три стадии процесса (рис. 2).

На участке ab происходит электрохимическое растворение металла по реакции $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++} + 2e$, при этом на поверхности металла выявляется микроструктура. На этой стадии процесса скорость поступления ионов металла в раствор меньше скорости диффузии продуктов растворения в объем электролита. С увеличением плотности

тока скорость поступления ионов металла в раствор постепенно начинает превалировать над скоростью диффузии. В результате около анода накапливаются продукты растворения, потенциал анода постепенно увеличивается до значения, при котором становится возможным новый электрохимический процесс: $\text{Cu} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2e$. Этот процесс соответствует участку bc поляризационной кривой. На этой стадии процесса происходит электрополировка без газовой выделения. При дальнейшем увеличении плотности тока (участок кривой cd) потенциал достигает такого значения, при котором начинается разряд гидроксильных ионов:



Следует отметить, что в начале процесса электрополировки всегда имеет место стадия травления (участок кривой ab). Длительность этой стадии зависит от плотности тока, при которой проводится электрополировка. В том случае, когда она происходит при низкой плотности тока, то есть в отсутствии газовой выделения на аноде, эта стадия процесса длительна. При высокой же плотности тока (при наличии газовой выделения) эта стадия процесса становится кратковременной. В начальный момент электрополировки электродекристаллизационный процесс локализуется на сравнительно крупных микроучастках поверхности, в результате чего выявляется микроструктура. Когда же устанавливается режим процесса, отвечающий участкам кривой bc или cd , наступает новая стадия локального процесса растворения. На этой стадии уже невозможно обнаружить фигуры травления, возникновение которых обусловлено различной кристаллографической ориентацией зерен.

Рассмотрим структурные изменения поверхности металла соответственно указанным трем стадиям процесса. При плотности тока 1 a/dm^2 и напряжении $0,12 \text{ в}$ (одна из точек участка кривой ab) происходит растравливание поверхности поликристаллической отожженной меди с выявлением микроструктуры.

На рис. 3а отчетливо виден различный характер растравливания разных кристаллитов. Характер разрушения кристаллической решетки поликристаллической меди существенно изменяется, если указанную выше растравленную поверхность подвергнуть анодному растворению по режиму, отвечающему одной из точек участка cd поляризационной кривой. Например, при плотности тока 50 a/dm^2 и напряжении $5,5 \text{ в}$ с увеличением продолжительности анодного растворения происходят следующие структурные изменения поверхности металла. Через 10 секунд после начала полировки (рис. 3б) становится заметной „разработка“ границ зерен и двухгранных углов так называемых отрицательных кристаллов, которые возникли на поверхности отдельных кристаллитов во время растворения по режиму травления. Этот процесс разработки — процесс избирательного растворения отдельных участков кристаллита является подтверждением представлений об электродекристаллизационном механизме растворения металла на этой стадии процесса полировки. Через 30 секунд после

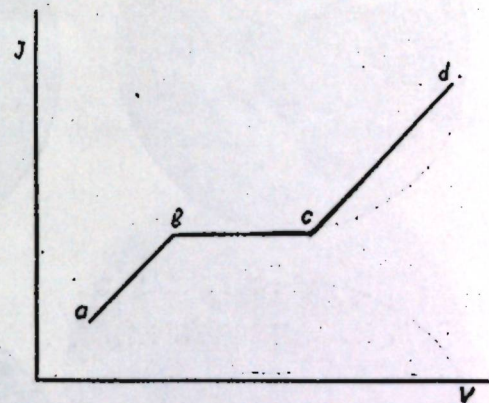


Рис. 2. Зависимость между силой тока и напряжением при анодном растворении меди в фосфорной кислоте.

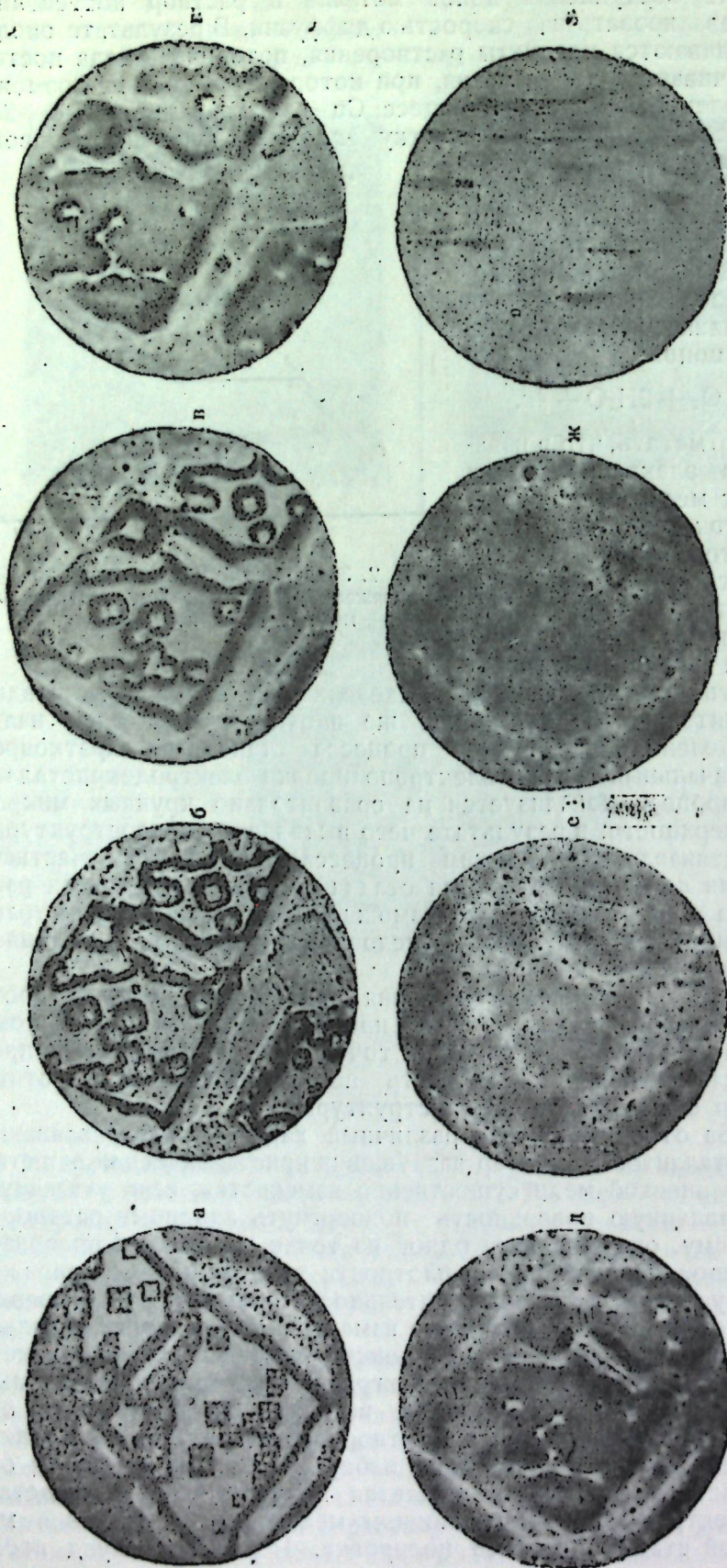


Рис. 3. Микроструктура поликристаллической меди при анодном растворении ее в фосфорной кислоте:

- а) в течение 30 сек. при $D_a = 1 \text{ a/dm}^2$, б) в течение 10 сек. при $D_a = 50 \text{ a/dm}^2$,
 в) в течение 30 сек. при $D_a = 50 \text{ a/dm}^2$, г) в течение 50 сек. при $D_a = 50 \text{ a/dm}^2$,
 д) в течение 1 мин. при $D_a = 50 \text{ a/dm}^2$, е) в течение 1 мин. 40 сек. при $D_a = 50 \text{ a/dm}^2$,
 ж) в течение 2,5 мин. при $D_a = 50 \text{ a/dm}^2$, з) в течение 4,5 мин. при $D_a = 50 \text{ a/dm}^2$.

начала полировки (рис. 3в) становится мало заметным мелкое растравливание на поверхности отдельных кристаллитов. При дальнейшем увеличении продолжительности растворения (рис. 3г, д, е, ж) контуры кристаллитов постепенно исчезают и через 4,5 минуты после начала полировки все признаки микроструктуры полностью устраняются, поверхность становится микроскопически гладкой (рис. 3з).

При растворении индивидуальных плоскостей монокристаллов меди можно наблюдать разный характер их травления. При режиме растворения, отвечающем участку поляризационной кривой *ab* на плоскостях куба, октаэдра и ромбодоэкаэдра образуются специфические, присущие данной плоскости, фигуры травления (рис. 4а, б, в). На-

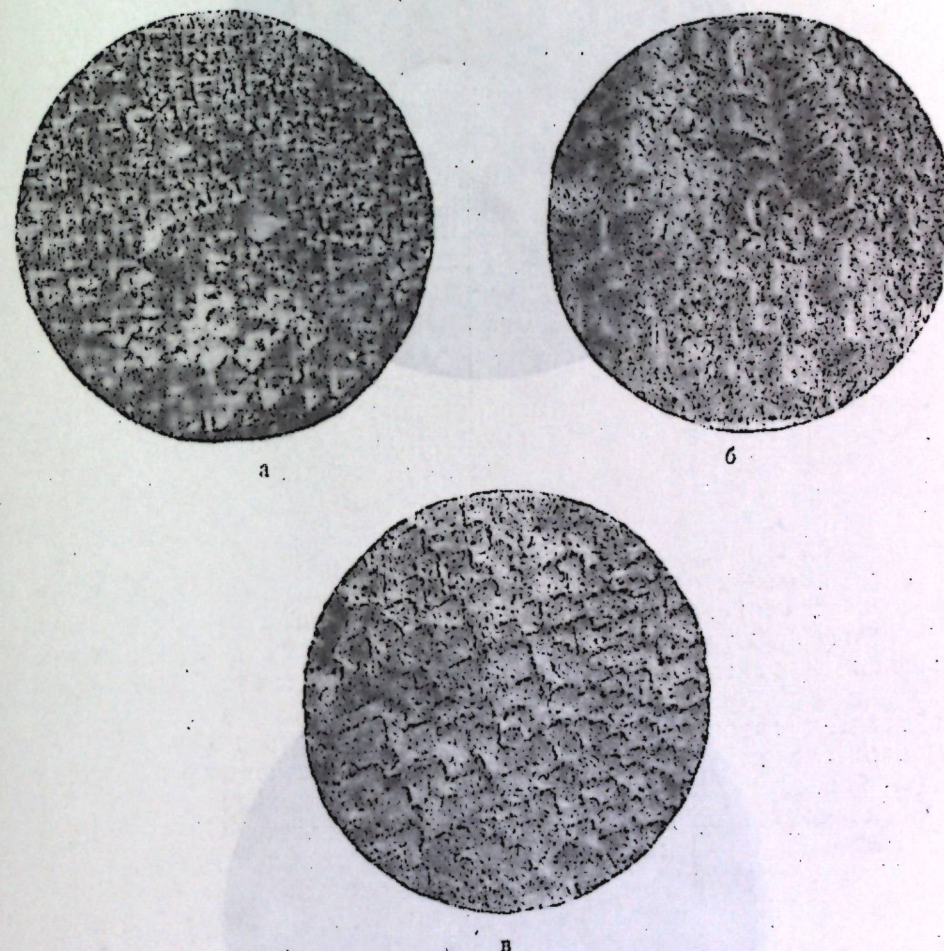


Рис. 4. Микроструктура плоскостей монокристаллов меди при анодном растворении их в фосфорной кислоте:

- а) плоскость куба,
 б) октаэдра,
 в) ромбодоэкаэдра.

личие характерных для каждой плоскости фигур травления свидетельствует, в частности, о том, что даже индивидуальные плоскости реального монокристалла не являются эквипотенциальными, вследствие чего первоочередному растворению подвергаются те участки, атомы которых удерживаются кристаллической решеткой менее прочно. Если продолжить растворение этих плоскостей при режиме, отвечающем горизонтальному участку поляризационной кривой *bc*,

Рис. 5. Микрофотографии электрополированной поликристаллической меди. $\times 23000$.

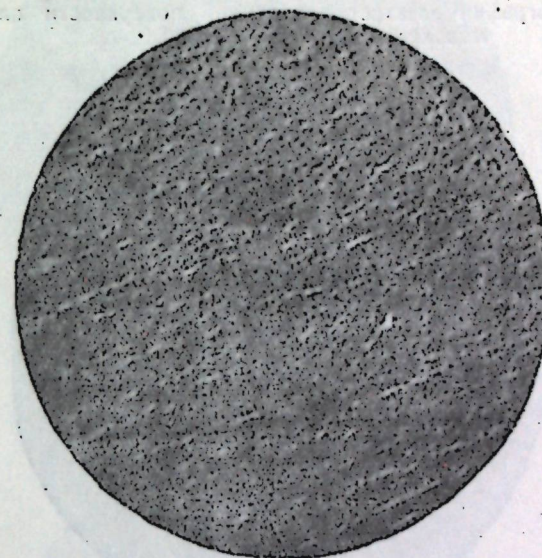
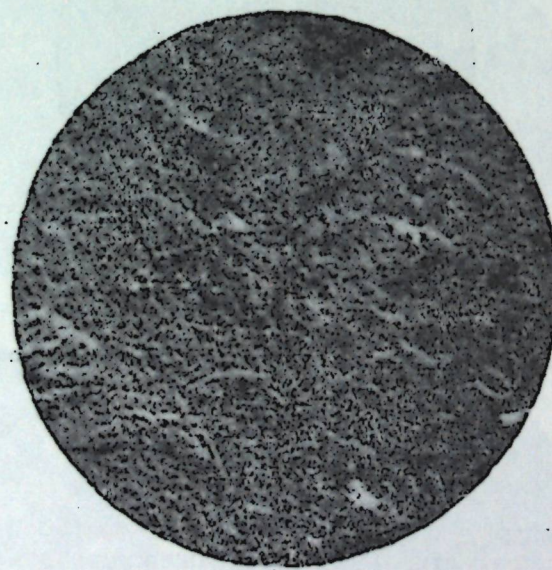
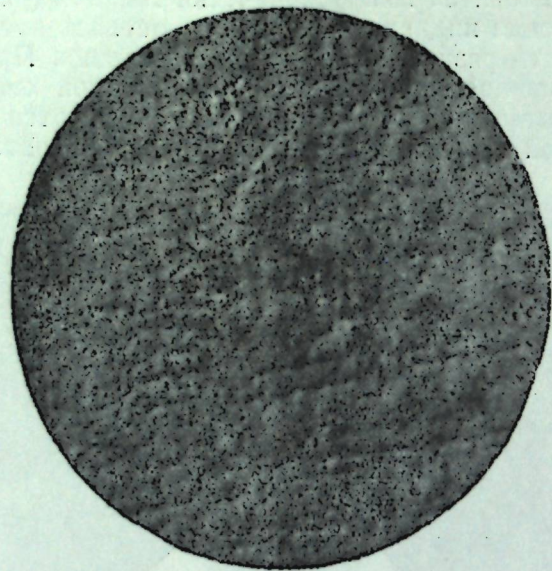


Рис. 6. Микрофотографии электрополированной поверхности плоскости октаэдра монокристалла меди. $\times 23000$.

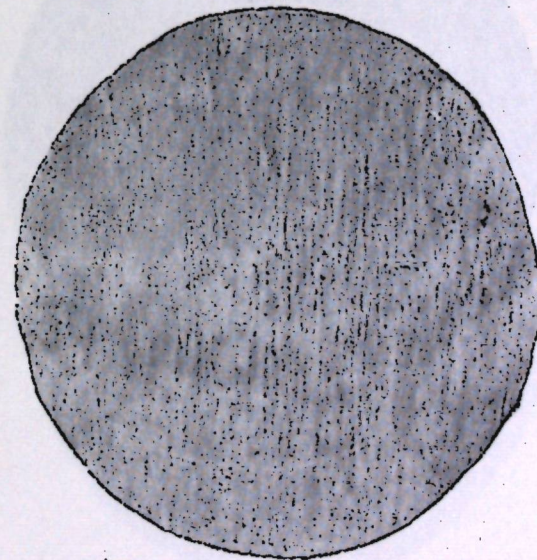
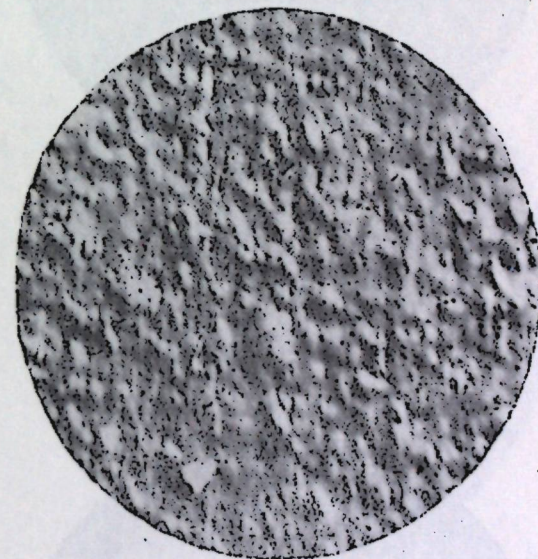
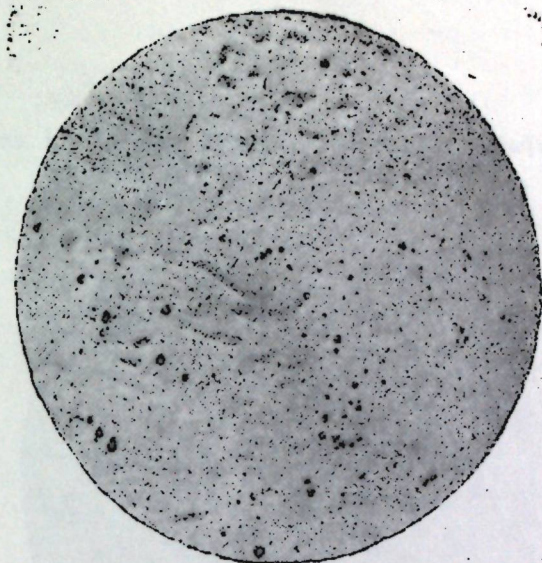
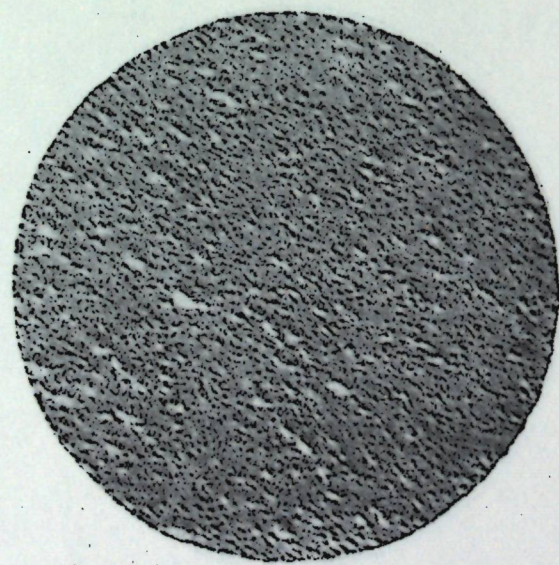
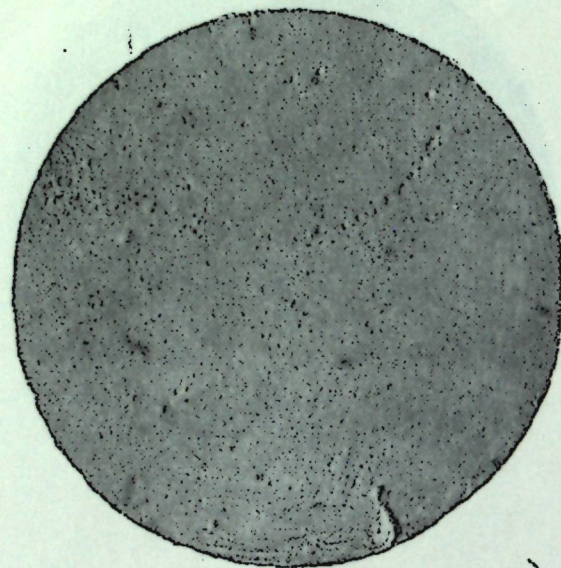
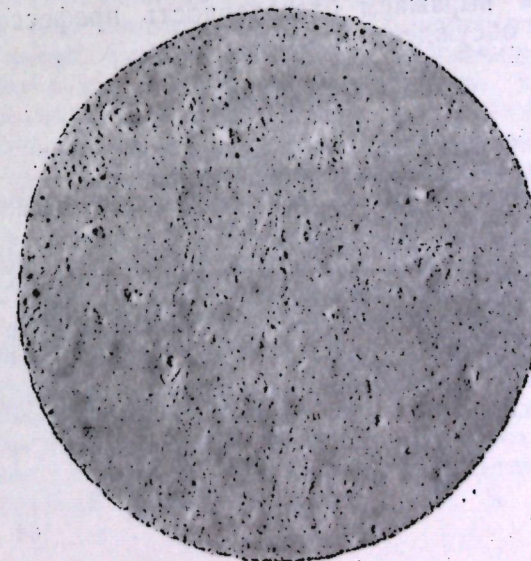
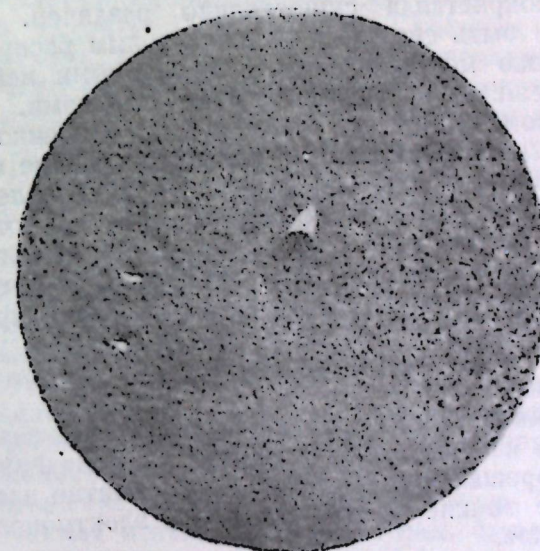
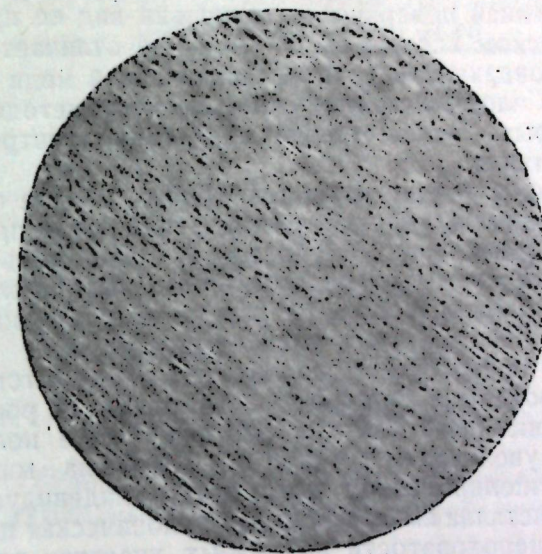
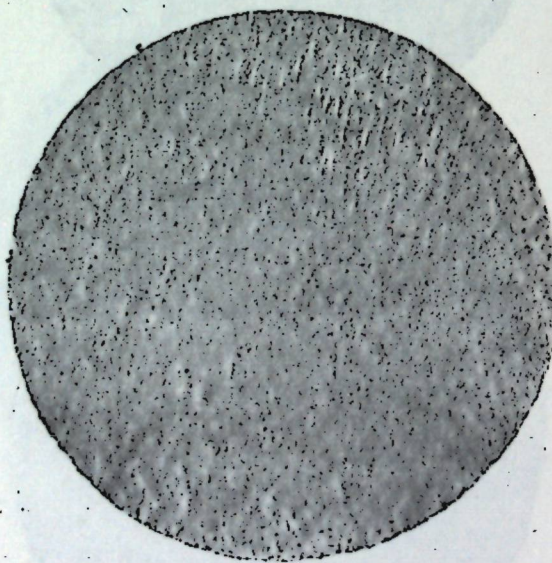
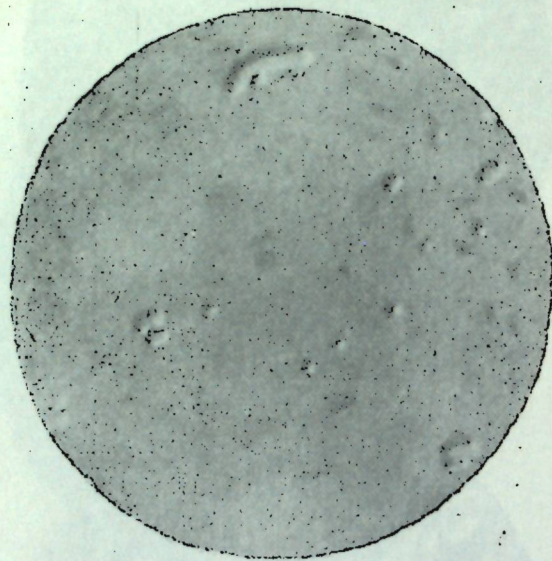


Рис. 7. Микрофотографии электрополированной поверхности плоскости ромбо-
декаэдра монокристалла меди. $\times 20000$.



то во всех случаях в итоге получается микроскопически гладкая электрополированная поверхность. Внешний вид ее при визуальном и микроскопическом исследовании ничем не отличается от электрополированной поверхности поликристаллической меди (рис. 3з).

Применение электронно-микроскопического метода исследования позволило раскрыть более тонкую структуру электрополированной поверхности металла.

На рис. 5 представлены микрофотографии, снятые с электрополированной поверхности поликристаллической меди при увеличении $\times 23000$. Такое увеличение уже позволяет обнаружить своеобразную „субмикроскопическую шероховатость“ на электрополированной поверхности. Эта шероховатость на разных участках поверхности одного и того же образца имеет различный характер.

На рис. 6 и 7 представлены аналогичные микрофотографии, снятые с электрополированных плоскостей октаэдра и ромбододэкаэдра медного монокристалла. Так же, как и в случае поликристаллической меди, при увеличении $\times 23000$ и $\times 20000$, на микроскопически гладкой электрополированной поверхности индивидуальных граней медного монокристалла имеется субмикроскопическая шероховатость. Характер этой шероховатости на разных участках одной и той же плоскости монокристалла существенно различен. Причина этих различий может быть связана с неравномерным распределением примесей по сечению монокристалла, с локальными искажениями кристаллической решетки и другими неоднородностями.

Таким образом, одной из характерных особенностей строения электрополированной поверхности является наличие субмикроскопической шероховатости. Эта шероховатость обусловлена избирательным характером растворения субмикроскопических участков поверхности металла и, как видно из приведенных фотографий, она не отражает каких-либо закономерных кристаллографических форм. Из сравнения микрофотографий разных плоскостей монокристалла видно, что характер субмикроскопической шероховатости не связан с наличием той или иной кристаллографической ориентации в обычно принятом смысле.

Электронно-микроскопическое исследование при значительно большем увеличении по сравнению с данным и применение реплик с более высокой разрешающей способностью вероятно даст возможность раскрыть более тонкие детали строения электрополированной поверхности металла.

В заключение выражаем благодарность профессору Г. С. Воздвиженскому за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Адам. Физика и химия поверхности. ОГИЗ, 1947.
Р. Шмальц. Качество поверхности. ОНТИ, 1941.
2. Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, В. А. Дмитриев. Труды совещания по электрохимии. Москва, 1953, стр. 151.
3. Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская. Анодное растворение меди в фосфорной кислоте в условиях электрополировки. Известия Казанского филиала АН СССР, серия хим. наук, № 2, 45, 1955.
4. Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская. Электродные потенциалы монокристаллов меди в фосфорной кислоте. Журнал физической химии, т. XXIX, вып. 2, 1955, стр. 280.
5. В. И. Лайнер. Электрохимическая полировка и травление металлов. Машгиз, 1947.

Л. Г. БЕРГ, К. Н. МОЧАЛОВ, П. А. КУРЕНКОВА, Н. П. АНОШИНА

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАТИНОБРОМИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Свободная платинобромистоводородная кислота известна в форме девятиводного гидрата $H_2[PtBr_6] \cdot 9H_2O$, который кристаллизуется в довольно крупных, красивых табличках коричнево-красного цвета моноклинной сингонии. Кристаллы весьма гигроскопичны и во влажном воздухе легко расплываются. При повышении температуры этот кристаллогидрат претерпевает ряд превращений, сопровождающихся отщеплением газообразных продуктов, переходом четырехвалентной платины в двухвалентную и заканчивающихся полным разложением вещества.

По литературным данным $H_2[PtBr_6] \cdot 9H_2O$ плавится ниже 100° , причем одновременно происходит потеря воды, HBr и Br_2 [1].

Наши наблюдения за поведением платинобромистоводородной кислоты при нагревании не подтвердили факта выделения брома при столь низкой температуре. Поэтому в целях уточнения начальных стадий разложения $H_2[PtBr_6] \cdot 9H_2O$ и было предпринято описываемое ниже термографическое исследование, проведенное для данного вещества, насколько известно, впервые.

Препарат вещества, подвергавшийся изучению, был синтезирован из химически чистых металлической платины, брома и воды в условиях электрического разряда. Мотивы, побудившие прибегнуть к этому, несколько необычному способу получения, так же как и сама методика получения, непосредственного отношения к поставленной задаче не имеют и могут здесь не обсуждаться.

Многokrратно перекристаллизованный препарат тщательно анализировался на содержание Pt , Br_2 , H_2 , в результате чего было установлено, что его состав действительно отвечает формуле $H_2[PtBr_6] \cdot 9H_2O$. При хранении образцов в запаянных трубках в течение длительного времени состав оставался постоянным. Не происходило заметных изменений также при кратковременном нахождении вещества в сухом воздухе, что избавляло от необходимости применять какие-либо особые меры предосторожности при подготовке к термографированию (измельчение, взятие навески и пр.) и проводить ее в ящике с сухой атмосферой.

Для термографического исследования с одновременной регистрацией количества выделяющихся газов был использован фоторегистрирующий пирометр ПК-52 в сочетании с автоматической самоуравняющейся газовой бюреткой (рис. 1) Б. Я. Тейтельбаума и Л. Г. Берга [2, 3].

Методика проведения опытов состояла в следующем: навеска измельченного вещества, около 0,15 г, помещалась в кварцевую микропробирку 1 (рис. 2) диаметром 5 мм и длиной 25 мм, которая в свою очередь заключалась в реакционный сосуд 2, сделанный из жаростойкого стекла. Туда же вводилась платино-платинородиевая термопара в фарфоровой трубке 8. На противоположный конец трубки термопары надевался стеклянный патрубок 6, который обеспечивал герметический ввод термопары в реакционный сосуд, а резиновый манжет 5 герметически соединял последний с трубкой термопары. В расширенную часть реакционного сосуда, вблизи микропробирки с веществом, помещалась серебряная сетка, а пространство около патрубка 4 заполнялось зерненым гидридом кальция. Серебряная сетка служила для поглощения паров брома, выделяющихся при разложении вещества, а гидрид кальция — для поглощения воды. При взаимодействии паров воды с гидридом выделялся в стехиометрических количествах водород, объем которого измерялся с помощью автоматической газовой бюретки.

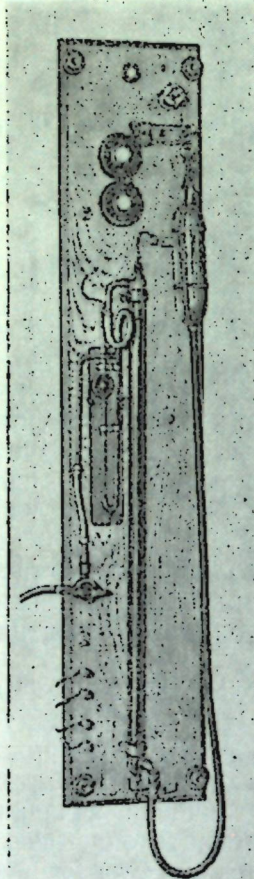


Рис. 1. Самоуравнивающаяся газовая бюретка, общий вид.

Нагревание исследуемого вещества производилось в металлическом блоке, находившемся в трубчатой печи, в который на такую же глубину помещался сосуд с эталоном (Al_2O_3) и вторым спаем дифференциальной платино-платинородиевой термопары. Оба канала блока находились в одной плоскости, что обеспечивало одинаковые условия нагревания вещества и эталона. Наклонное расположение блока в печи предотвращало растекание вещества при его плавлении.

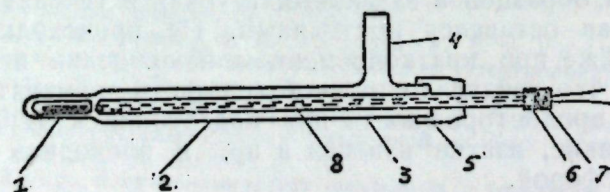


Рис. 2. Реакционный сосуд.

1 — микропробирка, 2 — реакционный сосуд, 3 — расширение реакционного сосуда, 4 — отводная трубка, 5 — манжет, 6 — стеклянный патрубок, 7 — замазка, 8 — фарфоровая трубка.

Во второй серии опытов термограммы снимались при различных низких давлениях в реакционном сосуде. Это позволяло определять температуры диссоциации вещества при заданных давлениях и приблизительно вычислить теплоты разложения при этих температурах.

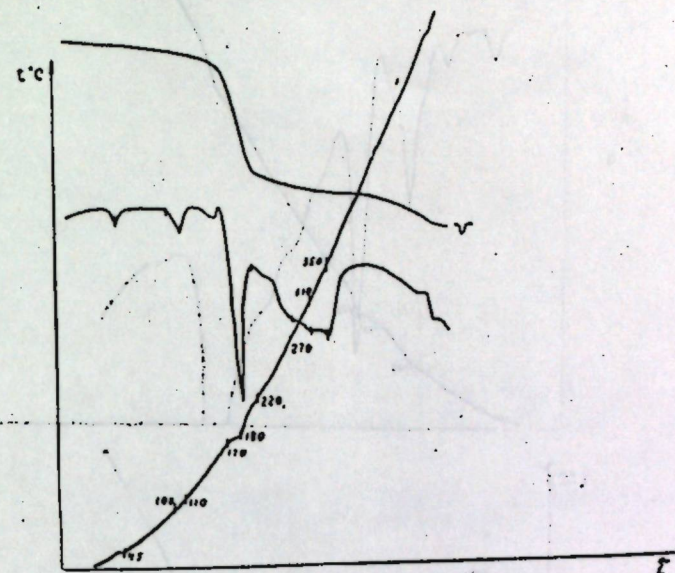


Рис. 3. Термограмма платинобромистоводородной кислоты; v — кривая газовой выделения.

На рис. 3 представлена одна из многих термограмм, полученных в опытах первой серии. Ясно видно, что первые два эндотермических эффекта на кривой нагревания (при 45° и 100°) не связаны с выделением газообразной фазы. Они могут соответствовать или полиморфным превращениям, или разложению на другие твердые фазы, или плавлению. В последнем случае вероятнее всего incongruentное плавление вещества. Тогда третий эффект ($170-180^\circ$) будет соответствовать выкипанию насыщенного водного раствора. Сравнительно высокая температура указывает на большую растворимость остающегося вещества (возможно $H_2[PtBr_6] \cdot 2H_2O$). Дальнейшая потеря воды наступает при 220° и заканчивается при 270° , а начиная с 310° происходит полное разложение комплекса с выделением газообразного брома (и, возможно, HBr).

При термографировании в условиях пониженного давления (вторая серия опытов) применялся такой же реакционный сосуд, как и раньше. Отводная трубка его соединялась с вакуум-насосом, позволявшим создавать желаемое остаточное давление, величина которого измерялась ртутным манометром. Постоянство давления с точностью до 1 мм рт. ст. поддерживалось с помощью буферного сосуда, емкостью 18—20 литров. Нагревание исследуемого вещества производилось, как и раньше, в металлическом блоке. На рис. 4 представлены некоторые из термограмм разложения платинобромистоводородной кислоты, полученные при разных давлениях.

По этим кривым нагревания определялись температуры начала диссоциации исследуемого вещества при различных давлениях. Они сведены в табл. 1.

На рис. 5 графически изображена зависимость давления диссоциации платинобромистоводородной кислоты от температуры в координатах $\lg P - \frac{1}{T} 10^3$.

Рис. 4. Кривые нагревания платинобромистоводородной кислоты при различных давлениях:
а) $P=40$ мм рт. ст.; б) $P=110$ мм рт. ст.; в) $P=214$ мм рт. ст.

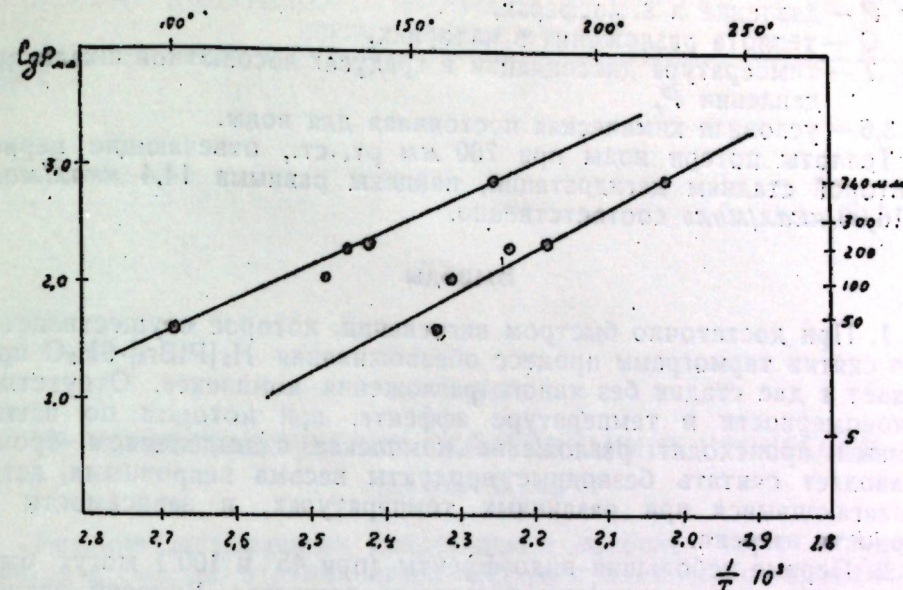
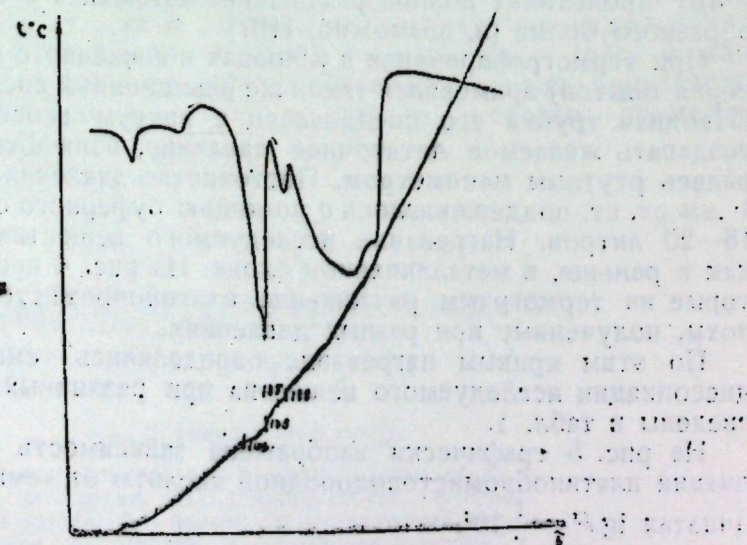
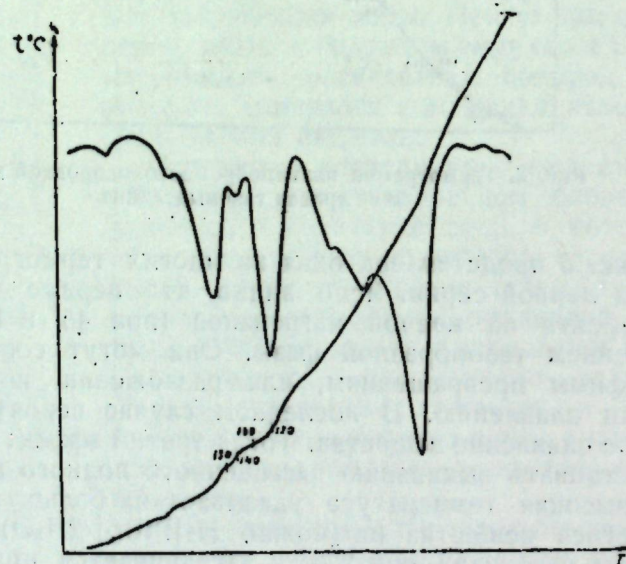
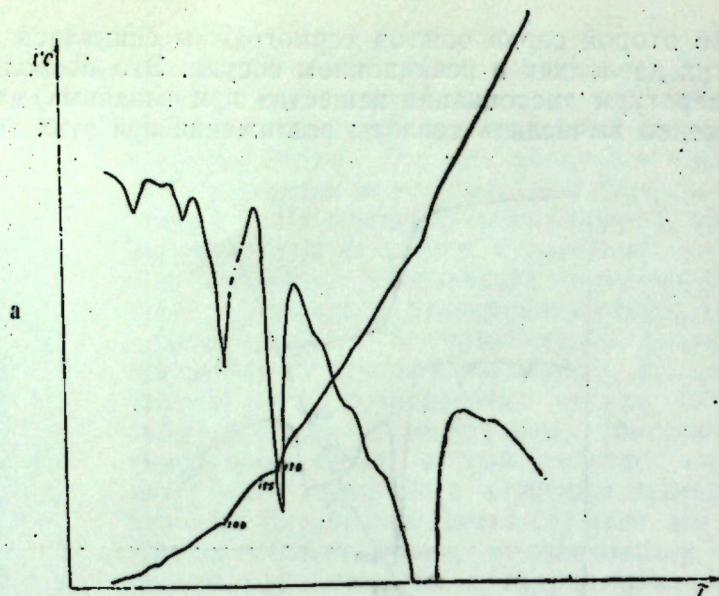


Рис. 5. Зависимость давления диссоциации платинобромистоводородной кислоты от температуры.

Как видно из рис. 5, зависимость $\lg P$ от $\frac{1}{T} 10^3$ носит прямолинейный характер. Зная температуры диссоциации вещества при определенных давлениях, можно, пользуясь приближенным уравнением

Таблица 1
Температуры диссоциации платинобромистоводородной кислоты при различных давлениях

№ п. оп.	Давл. мм рт. ст.	$\lg P$	1-й эффект выделения воды			2-й эффект выделения воды		
			t°	T	$\frac{1}{T} 10^3$	t°	T	$\frac{1}{T} 10^3$
1	40	1,6	100	373	2,68	155	428	2,33
2	110	2,04	130	413	2,48	160	433	2,31
3	195	2,30	135	408	2,45	175	448	2,23
4	214	2,33	140	413	2,42	185	458	2,18
5	760	2,88	170	443	2,25	220	493	2,02

Нернста, подсчитать теплоты разложения при этих температурах по формуле (4):

$$\lg P = -\frac{Q}{4,57 T} + 1,75 \lg T - 0,0025 T + 3,6,$$

где P — давление в атмосферах,
 Q — теплота разложения в калориях,
 T — температура диссоциации в градусах абсолютной шкалы при давлении P ,
3,6 — условная химическая постоянная для воды.

Теплоты потери воды при 760 мм рт. ст., отвечающие первой и второй стадиям дегидратации, найдены равными 14,4 ккал/моль и 16,00 ккал/моль соответственно.

Выводы

1. При достаточно быстром нагревании, которое осуществляется при снятии термограмм процесс обезвоживания $\text{H}_2[\text{PtBr}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ протекает в две стадии без явного разложения комплекса. Отсутствие закономерности в температуре эффекта, при котором по нашим данным происходит разложение комплекса с выделением брома, позволяет считать безводные продукты весьма непрочными, легко разлагающимися при различных температурах, в зависимости от скорости нагрева.

2. Первые небольшие эндоэффекты (при 45° и 100°) могут быть приписаны инконгруэнтному плавлению вещества. Вопреки литературным данным, выделения воды, брома и бромистого водорода при плавлении не наблюдается.

3. Изучена зависимость давления пара от температуры для двух эффектов дегидратации платинобромистоводородной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gmelins. Handbuch der anorganischen Chemie. System-Nummer 68, 96 (1936).
2. Б. Я. Тейтельбаум и Л. Г. Берг. ЖАХ, 8, 152, 1953.
3. Труды I-го совещания по термографии, изд. АН СССР, стр. 108, 1955.
4. Л. Г. Берг и И. С. Рассонская, ИСФХА АН СССР, т. XXII, 140, 1953.

Л. Г. БЕРГ

О ТЕРМОГРАФИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРАТАЦИИ

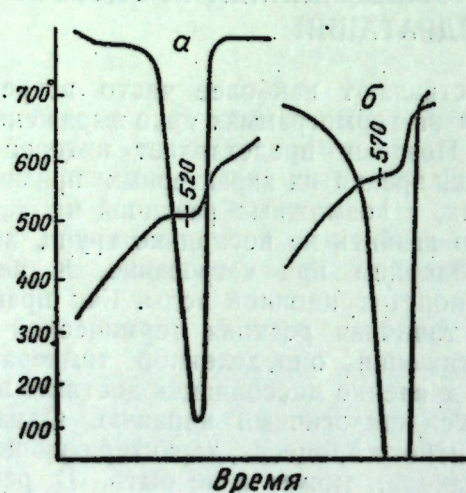
Реакции дегидратации представляют наиболее часто встречающиеся процессы, отражающиеся на термограммах ярко выраженными эндотермическими эффектами. Поэтому представляет интерес рассмотрение этих процессов с точки зрения их характерных признаков, проявляющихся на термограммах, и возможных различий их.

Реакции дегидратации можно разбить на несколько групп, характеризующихся различным поведением при нагревании. К первой группе можно отнести потерю конституционной воды. Как правило, в данных случаях имеет место типичная реакция термической диссоциации: вещество при достижении определенной температуры начинает терять воду, так как давление диссоциации достигло внешнего давления; начался процесс, аналогичный кипению. Однако в ряде случаев строго моновариантного процесса, характеризующегося неизменностью температуры реакции, может и не быть. В результате диссоциации образуется пар и новая твердая фаза. Если этот процесс сопровождается перестройкой кристаллической решетки, то он может иметь ограниченную скорость, вследствие чего при быстром нагреве будет наблюдаться на термограмме не горизонтальный, а наклонный участок простой записи. Если же этот процесс будет протекать без перестройки кристаллической решетки, то в данном случае мы можем считать, что происходит образование твердых растворов продукта обезвоживания с первоначальной фазой (твердые растворы вычитания). Типичным примером дегидратации этого типа может служить разложение гидроокиси магния. На термограмме начало потери воды наблюдается при 375—380°. Затем температура несколько повышается и далее можно наблюдать некоторый горизонтальный участок кривой простой записи [1]. Гораздо резче выражен горизонтальный отрезок на кривой простой записи для гидроокиси кальция при температуре 520° (фиг. 1).

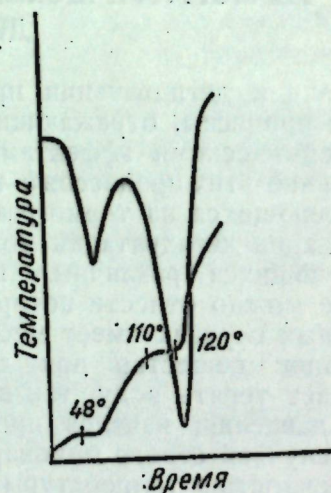
Изменение внешнего давления резко сказывается на температуре дегидратации, так что указанные процессы являются типичными примерами термической диссоциации. К этой группе можно также отнести ряд кристаллогидратов, ведущих себя при нагревании совершенно так же, причем разница заключается лишь в том, что потеря конституционной воды, как правило, протекает при более высоких температурах (выше 350°), а кристаллогидратная вода теряется не выше 350°. Примеров кристаллогидратов, теряющих воду по типу диссоциации, очень много, например, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Термограмма этой соли характеризуется двумя эффектами потери двух молекул воды.

При изменении внешнего давления температуры обоих эффектов изменяются в соответствии с процессами, характерными для диссоциации. Аналогичная картина наблюдается при нагревании $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сингенита ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), кизерита ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), левента ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и др. солей с одной или двумя молекулами воды.

К второй группе можно отнести кристаллогидраты, которые при нагревании сначала плавятся в своей кристаллизационной воде. При этом могут быть два случая: соль плавится конгруэнтно, образуя ненасыщенный раствор. При нагревании раствор закипает, температура непрерывно повышается, пока раствор не достигнет насыщения. Далее раствор кипит при неизменной температуре, пока не останется сухая соль. Примером такого кристаллогидрата может служить гипосульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (фиг. 2). Соль плавится при 48° ,



Фиг. 1. Термограммы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при давлениях: а — 1,0 атм., б — 4,1 атм.



Фиг. 2. Термограмма пентаводного гипосульфата натрия ($P = 750$ мм рт. ст.).

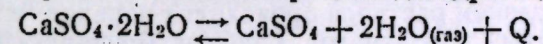
раствор закипает около 110° и окончательное выкипание насыщенного раствора происходит при 120° . Уменьшение внешнего давления приводит к понижению температуры выкипания и при достаточном вакууме (от 28 мм и менее) соль начинает терять воду ниже температуры плавления, т. е. процесс пойдет аналогично диссоциации кристаллогидратов первой группы.

Второй случай соответствует incongruent melting. При этом соль частично плавится, образуя новую твердую фазу — безводную соль или низший гидрат и насыщенный по отношению к новой фазе раствор. Примерами подобных солей являются: мирабилит — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($32,4^\circ$), сульфат меди — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (95°), сульфат кобальта — $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (45°), эпсомит — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (52°), шестиводные хлориды кобальта и никеля и ряд других.

Одним из признаков плавления кристаллогидратов является наличие низкотемпературного эффекта, сопровождающегося очень большим эндотермическим эффектом выкипания раствора. Вообще появление эндотермических эффектов ниже 100° в подавляющем большинстве случаев указывает на процесс плавления кристаллогидрата и реже — на полиморфное превращение.

Отличие плавления от последнего заключается в том, что после плавления гидрата следует большой эффект выкипания раствора. Оба эффекта не зависят от внешнего давления и редко наблюдаются выше 120° . Эффекты выкипания протекают в большинстве случаев в интервале $101\text{--}120^\circ$ и реже могут достигать $150\text{--}190^\circ$ (выкипание насыщенных растворов хлоридов кальция и магния). Очень важным признаком их, как и процессов обезвоживания по типу диссоциации является то, что эти реакции, сопровождающиеся потерей воды в виде пара, не могут быть ниже 100° (при нормальном атмосферном давлении).

Можно выделить и третью группу кристаллогидратов, характеризующихся следующим: при нагревании соли на термограмме наблюдается резко выраженный эндотермический пик, сопровождающийся немедленным понижением температуры (волна перегрева на термограмме). Это явление можно объяснить тем, что процесс обезвоживания наступает только после разложения кристаллогидрата на соль и воду. Однако, в отличие от прежней группы, это разложение наступает выше температуры кипения насыщенного раствора, следовательно, последний немедленно будет выкипать с большой скоростью. При этом давление диссоциации кристаллогидрата при температурах, близких к распаду его, оказывается значительно ниже атмосферного. Примером подобных солей является двуводный гидрат двузамещенного фосфата кальция — $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (фиг. 3), астраханит (превращение в левент). Обезвоживание гипса протекает различно в зависимости, вероятно, от чистоты соли. На некоторых термограммах последнего начало разложения наблюдается при температурах $102\text{--}105^\circ$, после чего происходит небольшое снижение температуры до 100° , т. е. соль ведет себя аналогично фосфату кальция. Образцы более загрязненные начинают обезвоживаться ниже и не имеют волны перегрева. Наконец, очень чистые образцы гипса (оптического) обезвоживаются при более высоких температурах порядка $125\text{--}130^\circ$, с образованием не полуводного гипса, как в предыдущих случаях, а непосредственно безводного продукта. Это находится в соответствии с термодинамическими особенностями гипса, опубликованными в работе Келли, Созерта и Андерсона [2] — при 130° идет предпочтительно процесс дегидратации по уравнению:



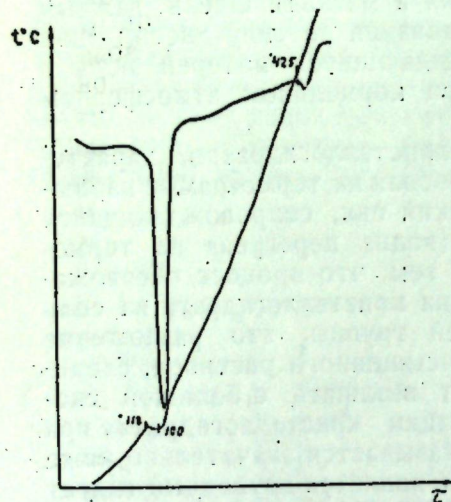
Если к чистой соли добавить примеси, например, 1–2% хлорида натрия, то обезвоживание соли идет по третьему типу, т. е. с плавлением и одновременным выкипанием раствора и образованием полугидрата.

Четвертая группа кристаллогидратов характеризуется тем, что вода не входит в узлы кристаллической решетки, а скорее представляет собой твердый раствор внедрения. Обезвоживание протекает при этом в интервале температур, т. к. процесс является дивариантным, поскольку при этом остается одна твердая фаза — твердый раствор переменного состава. Сюда относится ряд алюмосиликатов — цеолиты, возможно, вода в полугидрате сульфата кальция.

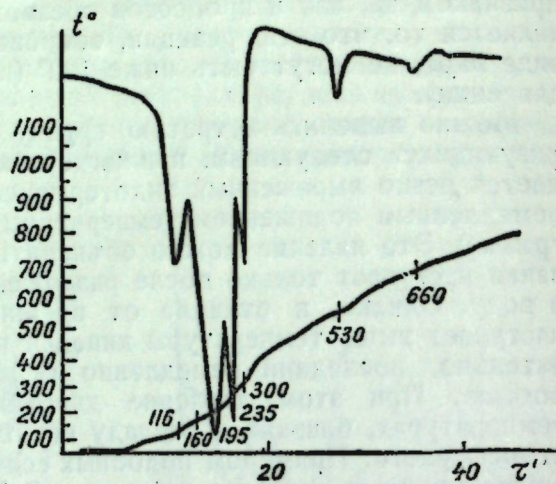
Наконец, можно выделить еще одну группу кристаллогидратов, характеризующуюся тем, что одновременно с потерей воды происходит гидролиз соли и выделение газообразных продуктов разложения. Сюда относятся гексагидрат хлорида магния (бишофит), гексагидраты хлоридов алюминия, хрома, железа и др. аналогичных солей, гидраты большинства нитратов двухвалентных катионов и т. д.

Термограммы этой группы солей очень сложны, имеют много

эффектов и почти не изучены. Наиболее изученным является бишофит. На фиг. 4 приведена термограмма этой соли: первый эндотермический эффект при 116—120° соответствует конгруэнтному плавлению или инконгруэнтному — в зависимости от количества гигроскопической воды, с образованием четырехводного гидрата. Согласно



Фиг. 3. Термограмма двухводного гидрата двузамещенного фосфата кальция.



Фиг. 4. Термограмма бишофита.

данным д'Анса точка плавления соответствует 116,7°. Грубе и Брейнинг [3] отмечают кроме того, что при 121° донная фаза исчезает. При 155° раствор, ставший ненасыщенным, закипает, что также соответствует литературным данным (153° при 760 мм для раствора 70 г соли на 100 г H₂O и 155—158° при 760 мм для раствора 85,5 г на 100 г H₂O [4]). На термограмме заметно, что площадка не горизонтальна, т. е. соответствует повышению концентрации раствора. При 193° раствор становится насыщенным и кипит при неизменной температуре, что ясно видно на термограмме. Повидимому, одновременно с выкипанием раствора происходит переход четырехводного гидрата в двухводный. По данным Грубе и Брейнинга [3] этот процесс происходит при 158,5° при 150 мм; по д'Ансу — при 181,5. Следующий эндотермический эффект при 220—235° соответствует дальнейшей потере воды до одноводного гидрата и одновременному разложению соли (225—240°) [5]. Грубе и Брейнинг [3] считают, что при 242° эндотермический процесс протекает одновременно по трем реакциям:

1. $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$.
2. $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
3. $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} + 2\text{HCl}$.

Като и Тахики для продукта разложения при 265—280° (на термограмме 300°) приписывают формулу $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Безводный $\text{MgCl}_2 \cdot \text{MgO}$ образуется только при 495°. На приведенной термограмме начало последнего эффекта заметно при 530—540°, что отвечает давлению диссоциации в 760 мм рт. ст.

Рассматривая в целом процессы дегидратации, необходимо учесть еще методику термографирования кристаллогидратов. Необходимо заметить, что данные, полученные для одной и той же соли различными методами, часто не совпадают. Мало того, результаты опытов,

проведенных одним и тем же методом, но различными исследователями, часто тоже значительно отличаются друг от друга, в частности, для кривых нагревания. Причиной этого является некоторое различие в методике исследования (главным образом скорость нагревания, величина навески и др.). Однако этого недостаточно, чтобы объяснить все случаи несовпадения результатов.

Каждый кристаллогидрат, как известно, обладает некоторым определенным давлением диссоциации при данной температуре, и, если его поместить в атмосферу с меньшим давлением паров, он начинает терять воду до тех пор, пока парциальное давление водяных паров не станет равным давлению диссоциации кристаллогидрата или пока эта соль не разложится полностью.

Все сказанное относится к равновесным системам, содержащим одновременно с исследуемым гидратом продукт его обезвоживания. Отдельные кристаллы с ненарушенной структурой выдерживают без выветривания иногда очень низкие парциальные давления пара, на что впервые указал Фарадей. Ленгмюр, Хомяков и др. объясняют эти явления ничтожными размерами межфазовой поверхности.

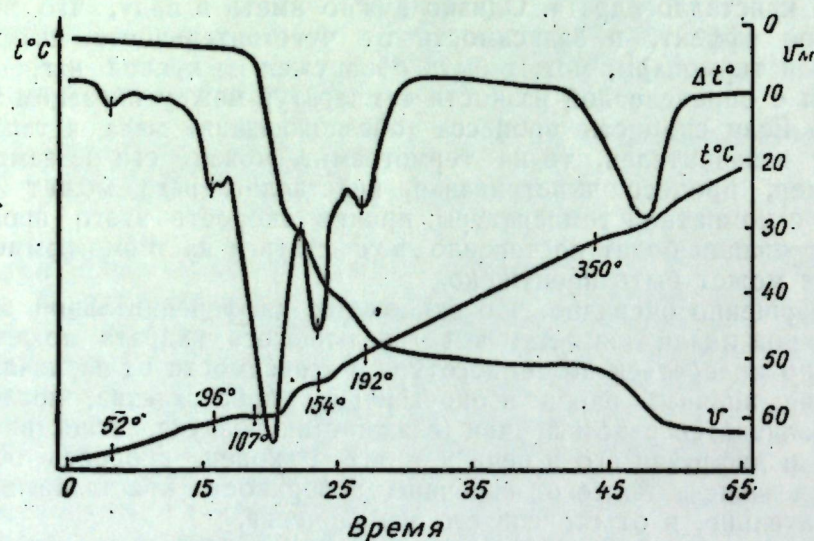
Итак, процесс обезвоживания может наблюдаться при более низких температурах, чем та, которая соответствует давлению диссоциации кристаллогидрата. Однако нужно иметь в виду, что всякий тепловой эффект, в зависимости от чувствительности дифференциальной термпары, может быть обнаружен на кривой нагревания, начиная с определенной разности температур между образцом и эталоном. Если скорость процесса (обезвоживания) мала и тепловой эффект незначителен, то на термограмме можно его не заметить. Например, процесс выветривания кристаллогидрата может начинаться с комнатной температуры, причем скорость этого процесса при нагревании будет постепенно возрастать и на термограмме это явление может быть пропущено.

Совершенно очевидно, что отклонение дифференциальной записи от нулевой линии для легко выветривающегося гидрата может значительно колебаться по температуре в зависимости от парциального давления водяных паров в окружающем пространстве; последнее обусловливается рядом причин (влажностью воздуха, легкостью конвекции и диффузии его в печи и т. д.). Наконец, скорость обезвоживания зависит также от величины поверхности кристаллогидрата, следовательно, и от степени его измельчения.

Из всего сказанного вытекает, что начало отклонения дифференциальной записи на кривой нагревания соли может быть задолго до того, как давление диссоциации станет равным внешнему давлению, и температура эндотермического эффекта может определяться различно. Значительно большего постоянства температур обезвоживания можно достичь, если парциальное давление водяных паров приравнять одной атмосфере, т. е. проводить нагревание гидрата в парах воды. Осуществить это очень просто: достаточно проводить нагрев кристаллогидрата в сосудах Степанова или в достаточно длинных трубках, где газообмен затруднен. При этом первые порции паров воды, выделившихся из гидрата, создадут атмосферу, насыщенную водяными парами. В этом случае дегидратация может начаться только тогда, когда давление диссоциации станет равным внешнему давлению. В некоторый момент давление диссоциации достигнет внешнего давления, и поскольку процесс в этом случае становится моновариантным, то обезвоживание соли будет протекать в изотермических условиях, т. е. на простой записи будут получаться горизонтальные отрезки кривой. В открытых тиглях эти эф-

фекты часто отражаются несколько наклонными отрезками кривой и при более низких температурах.

Итак, поведение кристаллогидратов при нагревании до сих пор не изучено до конца. Для многих солей препаративным путем удалось получить большое число различных кристаллогидратов, причем многие из них являются метастабильными и в процессе нагревания не образуются. Например, эпсомит, семиводный гидрат сульфата магния при нагревании дает семь эндотермических эффектов, однако это не значит, что при этом образуются все известные гидраты. Два первых эффекта соответствуют инконгруэнтному плавлению соли сначала до гексагидрата, затем — до четырехводного или трехводного. Третий эффект соответствует выкипанию насыщенного раствора. Далее уже идет постепенное обезвоживание с образованием двуводного гидрата, затем гидрата с 1,5 молекулами воды, с $\frac{5}{4}$ молекулы и наконец, одноводного гидрата. На фиг. 5 приведена термограмма этой соли с одновременной записью объема выделяющихся водяных паров, позволяющая точно определить состав промежуточных гидратов.



Фиг. 5. Термограмма эпсомита.

С точки зрения термографии все приведенные группы кристаллогидратов характеризуются различными особенностями, на которые здесь необходимо обратить внимание. Так, наблюдаемая рядом исследователей зависимость температур эффектов дегидратации от скорости нагревания, от величины навески может быть отнесена не ко всем эффектам или не ко всем гидратам, так как температуры плавления кристаллогидратов и выкипания насыщенных растворов должны оставаться практически неизменными. Однако в случае смеси веществ, температуры плавления кристаллогидратов могут снижаться, а температуры кипения растворов — повышаться, искажая картину, характерную для кривой той или иной чистой соли. Наоборот, смеси кристаллогидратов, теряющих воду по типу диссоциации, сохраняют температуры эффектов независимо от состава смеси, но при изменении скорости нагрева температуры процессов могут смещаться, если нагрев проводится не в атмосфере паров воды, о чем было сказано выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Берг, И. С. Рассонская и Е. В. Бурис. ИСФХА, 27, 239, 1956.
2. K. K. Kelley, J. C. Sonthard and Anderson. U. S. Bur. of Mines, Techn. Papers, 625 (1941).
3. Grube U. Brauning. Z. Elektrochem., 44, 134 (1938).
4. Gmelin Handb. d. anorg. Chem., 8 Aufl.
5. Kato J., Tachiki K. J. Soc. chem. Ind. Japan Suppl., 31, 1048 (1928).

Б. М. ЗУЕВ

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ПЛАСТМАССЫ ДЛЯ МОДЕЛЕЙ,
ПОДЛЕЖАЩИХ ИССЛЕДОВАНИЮ
ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

СООБЩЕНИЕ I

Краевой эффект термореактивных смол.
Выбор составляющих смолу реагентов

Недеформированные алкидные или арильные пластические массы являются изотропными, как в оптическом, так и в механическом отношении. Однако большинство этих пластмасс при хранении без нагрузки со временем становятся анизотропными. Появляющуюся анизотропность можно обнаружить при просвечивании образца в полярископе: в этом случае у его края появляется интерференционная окраска. Такое явление в фотоупругости получило название краевого эффекта времени. Измерения компенсатором показывают, что краевой эффект в алкидных смолах обусловлен возникновением сжимающих напряжений вдоль края модели.

В фенольноформальдегидных смолах краевой эффект может быть как положительного, так и отрицательного знака. Для изучения причин возникновения этого эффекта проведено ряд исследований на фенольноформальдегидных и глифталевых пластмассах.

Так например, А. К. Прейсс изучал интерференционные явления на крае модели, вызванные поглощением влаги из окружающей среды. Модели изготавливались из пластмассы марки ИМ-44 [1].

Им было обнаружено, что при погружении в воду бакелитовой пластинки на ее краях возникал краевой эффект отрицательного знака. Глубина проникновения краевого эффекта зависела от времени выдерживания образца в воде. С потерей влаги при нагревании в термостате краевой эффект снижался по абсолютной величине, переходил через нулевое значение, а затем становился положительным. Для продления срока хранения модели автор рекомендует изолировать ее от влажности окружающего воздуха путем погружения в сухое масло или нанесения каучуковых пленок на торцы. Указанные способы задерживают развитие интерференционной картины у края на 120—150 часов.

В работе С. П. Шихабалова говорится о возникновении краевого эффекта в бакелите, полученном с применением щелочного катализатора. Это явление автор объясняет испарением свободного фенола с обработанного торца модели [2].

Таким образом, в фенольноформальдегидных пластмассах, по всей вероятности, испарение влаги и свободного фенола являются основными условиями для возникновения краевого эффекта. Не исключена возможность существования и третьего условия, обусловленного продолжающимися процессами полимеризации фенола с формальдегидом. Последний фактор в количественном отношении значительно меньше первых двух.

В алкидных и глифталевых полимерах появление краевого эффекта также связано с продолжением процессов отверждения и склонностью к влагопоглощению.

Однако, имеющиеся экспериментальные данные в настоящее время недостаточно освещают природу этого явления. В частности не было попыток выяснить влияние различных компонентов на образование краевого эффекта времени в алкидных смолах.

Кроме того, не изучен вопрос о возможности сополимеризации фенольноформальдегидных смол с мономерами, способными отверждаться в больших объемах и задерживать развитие краевого эффекта.

Приступая к исследованию алкидных смол, нам казалось интересным продолжить изучение конечных продуктов отверждения с точки зрения их оптико-механических качеств и главным образом проследить процесс возникновения краевого эффекта времени в естественных условиях хранения моделей. Нами исследовались процессы смолообразования глицерина со фталевым ангидридом и различными соотношениями присадок малеиновой и себаценовой кислот. Кроме того изучались смолы, полученные из пентаэритрита и тех же кислот. Количество и состав реагентов изученных пластмасс представлены в таблице 1.

Таблица 1

№ п. п.	Глицерин	Пентаэритр.	Малеин. ангидрид	Малеинов. вая кислота	Себаценов. вая кислота	Фталев. ангидрид	Кислотность	Примечание
1	2	—	—	2,5	—	—	—	Очередность введения реагентов: 1) малеиновая кислота или ангидрид, 2) себаценовая кислота, 3) фталевый ангидрид
2	2	—	—	—	—	3	—	
3	2	—	—	0,5	0,5	2	130	
4	2	—	—	0,75	0,5	1,75	—	
5	2	—	—	0,5	0,75	1,75	—	130
5 ^а	—	—	0,75	—	0,5	1,75	—	
6	2	—	—	—	1	2	—	240
7	—	1	—	2	—	—	—	
8	—	1	—	—	2	—	—	
9	—	1	—	—	—	2	—	

На рис. 1 и 2 приведены диаграммы режимов конденсации и отверждения.

Из предварительных опытов было выяснено, что β -гидроксил глицерина вступает в реакцию при температуре выше 160°C и полностью не замещается. Слабая реакционная способность β -гидроксила наблюдалась в реакции этерификации глицерина и малеиновой кислоты. В этом случае при соотношении компонентов 3:2 смесь нагревалась, равномерно перемешиваясь, до температуры 170° . Процесс конденсации проводился до состояния, близкого к желатинизации. Образовавшуюся смолу заливали в формы и выдерживали в термостате при температуре 130°C . Примерно через 120 часов в смоле

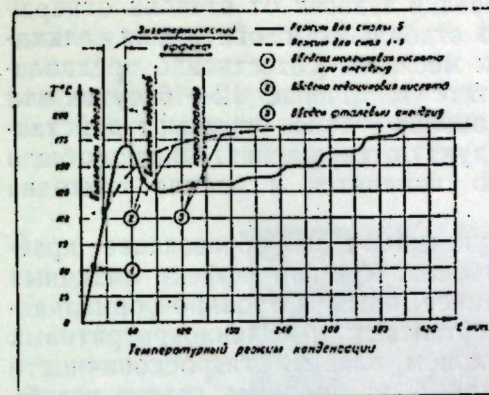


Рис. 1.

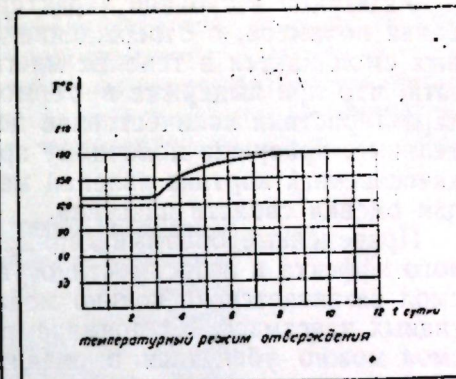


Рис. 2.

наблюдалось образование взвеси в виде белых точек; спустя 50—60 часов блок терял прозрачность. При различном варьировании количеств малеиновой кислоты и глицерина было найдено, что только при соотношении 2,7 : 2 смола оставалась прозрачной и в отвержденном состоянии. Обнаруженная особенность β -гидроксила обусловила также порядок введения кислот в реакцию. Введенные в первую очередь малеиновая и себаценовая кислоты вступали в реакцию с α -гидроксидом глицерина, а введенный позже фталевый ангидрид конденсировался с оставшимися свободными α - и β -гидроксилами.

При синтезе смол из пентаэритрита и дикарбоновых кислот порядок загрузки реагентов устанавливался произвольно.

Из полученных смол для испытания готовились блоки $100 \times 100 \times 10$ мм, из которых препарировались образцы в виде дисков.

Оптико-механические характеристики снимались по способу Пригоровского и Прейса [4], для чего использовался метод замораживания. Замороженная картина полос давала возможность проследить за развитием краевого эффекта времени на фоне данной интерференционной картины. Оптико-механические характеристики полученных алкидных смол сведены в таблице 2.

Общим недостатком этих смол следует считать слабую способность к отверждению в блоках толщиной свыше 15 мм*.

Таблица 2

№ п. п.	Механическая обработ.	E кг/см ²	$\sigma_{(0)}$ кг/см ²	$K = \frac{E}{\sigma_{(0)}}$	Начало краевого эффекта на 0,5 полосы	К. эф. рез. пять суток	Глубина в мм через 5 дней	Прозрачность
1	Удовлетв.	60	0,35	170	через 2 дня	2 пол.	1,2	хорошая
2	Плохая	69	0,58	120	через 1 день	2,5 пол.	1,3	хорошая
3	Плохая	70	0,47	149	через 1—1,5 дня	2,5 пол.	1	хорошая
4	Плохая	70,5	0,44	159	"	2,6 пол.	1,5	удовлетв.
5	Плохая	69,3	0,41	168	"	2,3 пол.	1,5	удовлетв.
6	Хорошая	74	0,26	284	через 3 дня	—	—	удовлетв.
7	Хорошая	70	0,4	175	через 2 дня	2,8—2 пол.	2—2,2	удовлетв.
8	Хорошая	71	0,47	151	через 2—2,5 дня	0,8 пол.	4,1	удовлетв.
9	Удовлетв.	61	0,63	95	через 1,5—2 дня	1—1,5 пол.	2,2	хорошая

* В больших объемах равномерность отверждения этих смол может быть достигнута путем создания высокого внешнего давления.

Указанные в таблице характеристики зависят от степени отверждения полимера, а отверждение до стабильных свойств для алкидных смол длится в течение многих месяцев. Естественно предполагать, что при выдержке в термостате в течение 12—15 суток эти характеристики количественно не вполне точно отражают действительные, присущие конечному продукту отверждения. Однако общая качественная картина явлений мало изменится и вполне пригодна для оценки свойств пластика.

Приведенные опытные данные указывают на образование краевого эффекта в зависимости от времени. Краевой эффект алкидных смол развивается несколько медленнее, чем у фенольно-формальдегидных пластмасс. На примере глифталевых и малеиноэритритовых смол можно убедиться в значительном влиянии гигроскопичности на развитие краевого эффекта, который, не проникая далеко вглубь материала, создает значительное число полос на крае в течение двух-трех суток хранения модели.

Более продолжительное хранение приводит к дальнейшему развитию интерференционной окраски, распространяющейся вглубь образца. Последнее можно объяснить дальнейшими процессами этерификации. Процессам этерификации в отвержденном состоянии способствуют свободные гидроксильные группы, на наличие которых указывают высокие кислотные числа. Очевидно, вследствие большой вязкости смолы, препятствующей сталкиванию реакционно способных групп, скорость этих процессов становится очень небольшой. Кроме того, большая вязкость затрудняет также диффузию и испарение летучих продуктов, возникающих в процессе реакции.

Затруднение диффузии и испарения летучих продуктов в себациноэритритовых смолах является основной причиной образования краевого эффекта. Поглощение влаги из атмосферы играет второстепенную роль.

Описанные явления захватывают довольно глубокие слои пластика, но в количественном отношении вызывают интерференционную окраску, меньшую по сравнению с глифталевыми и малеиноэритритовыми смолами. Наконец, наблюдение показывает, что при благоприятных условиях для диффузии, например, при нагревании в термостате, краевой эффект себациноэритритовых пластиков уменьшается и принимает значение, близкое к нулевому. После такого отжига интерференционное явление на крае появляется снова, через 5—6 суток. Погружение себациноэритритового образца в воду не дает заметно увеличения интерференционной окраски у края.

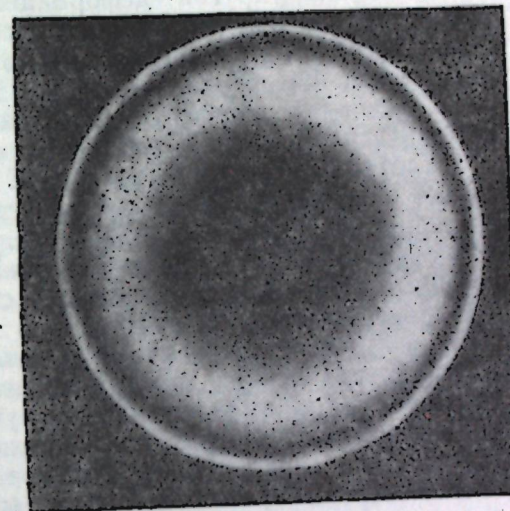
Характерные образцы пентаэритритовых и глифталевых смол, подверженных краевому эффекту, приведены на рис. 3.

Защитные меры, предложенные А. К. Прейссом, могут быть использованы как для глифталевых, так и для малеиноэритритовых смол.

Таким образом, изучение алкидных пластиков, обладающих функциональностью 3:2 и 4:2, показало их подверженность краевому эффекту времени. При этом, чем выше остаточное кислотное число смолы, тем глубже проникновение этого эффекта в тело смолы; чем выше гигроскопичность, тем большее число полос возникает на крае образца. Следовательно, для получения пластика без краевого эффекта необходимо использовать реагенты, способные давать глубокое прохождение реакции этерификации с одной стороны и иметь весьма слабую гигроскопичность — с другой.

Этим условиям наиболее полно отвечают алкидные смолы с функциональностью 2:2. Однако конечный продукт этерификации таких смол представляет собой сиропоподобные массы, не способные

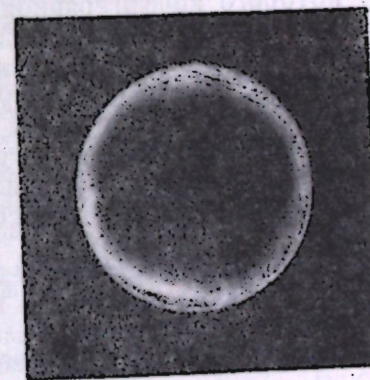
отверждаться. Для перевода их в твердое состояние следует использовать добавки, которые легко сополимеризуются с алкидной основой и дают конечный продукт со стабильными оптико-механическими характеристиками по всему объему. В настоящее время рядом исследователей [3, 4] предложены для моделирования пластики, полу-



а) Диск из себациноэритритовой смолы. Краевой эффект развился за 10 суток.



б) Замороженная картина полос сжатого диска из себациноэритритовой пластмассы. Краевой эффект достиг 0,5 полосы через пять суток хранения.



в) Диск из глифталевой пластмассы. Краевой эффект развился за один сутки.

Рис. 3.

ченные сополимеризацией алкидных смол функциональностью 2:2 со стиролом. Как и следовало ожидать, у этих смол краевой эффект практически отсутствует, а оптико-механические свойства однородны в любом направлении.

Уместно отметить, что все синтезированные полимеры с функциональностью 2:2 пригодны для моделирования только по методу

замораживания. В обычных условиях загрузки такие смолы имеют высокую оптическую постоянную $\sigma_0^{(01)}$ и подвержены явлению оптического крипа.

При изучении напряженного состояния модели оптическим методом измеряется разность хода, пропорциональная действующему напряжению. Напряженное тело упруго деформируется. В аморфных полимерах, кроме мгновенной упругой деформации, существуют запаздывающие упругие явления и полная упругая деформация зависит как от напряжений, так и от времени.

Как показано у Т. Алфрея [5], первым эффектом действующего напряжения является мгновенная упругая деформация за счет перемещения центра тяжести всей молекулы. При этом не происходит изменений в общем характере упаковки молекул. С течением времени, в силу сегментной диффузии, происходит разворачивание полимерных цепей относительно единичных связей С—С. Разворачивание цепей обуславливает конфигурационную деформацию. Эти две деформации вызывают двойное лучепреломление, но ведут себя различным образом. Конфигурационная деформация значительно больше мгновенной и имеет другой, отличный в физическом смысле от мгновенной деформации, упруго-оптический коэффициент. При температурах выше точки хрупкости полимера двойное лучепреломление от конфигурационной деформации следует за напряжением практически мгновенно и по величине превосходит двойное лучепреломление, вызванное перемещением центра тяжести всей молекулы. При загрузке ниже точки хрупкости будет превалировать двойное лучепреломление от перемещения центра тяжести молекулы, а конфигурационная деформация „замораживается“.

Из сказанного следует, что при измерениях двойного лучепреломления в обычных условиях необходим материал для моделирования, у которого конфигурационная фотоупругость мала и не может влиять на результаты исследования. Последним требованиям удовлетворяют глубоко отвержденные пластики с функциональностью 3:2 или 4:2 с трехмерной структурой молекулы. При изучении напряженного состояния методом замораживания, когда фотоупругий эффект пропорционален конфигурационной деформации, могут быть использованы пластики, образованные по схеме 2:2, но сополимеризованные с мономерами, способствующими глубокому отверждению.

Для получения пластиков без краевого эффекта, работающих при температуре замораживания и имеющих высокий коэффициент качества, следует использовать алкидные смолы типа 2:2 с дальнейшей сополимеризацией с эфирами, способными давать трехмерные структуры.

Для глубокого отверждения рационально вводить стирол или метилметакрилат. Может быть использован метод смешанной этерификации эфиров типа 2:2 с эфирами, образованными по схеме 4:2 и дальнейшей сополимеризацией с непредельными мономерами. Смесь эфиров типа 2:2 и 4:2, по всей вероятности, должна быть суммарно несколько ниже эфиров типа 3:2, что позволяет получить конечный продукт с малым кислотным числом. Смешанная этерификация или сополимеризация эфира со смешанными мономерами даст возможность сильно изменять оптико-механические свойства пластмассы. Примером этого служит материал МИХМ-ИМАШ-А, в котором присадка аллилметакрилата значительно повысила коэффициент качества смолы.

Однако не все мономеры с активными связями действуют в сторону улучшения оптико-механических качеств материала.

Использование сшивающих добавок в виде диаллилфталата, триаллилфосфата, аллилгликолькарбоната не дают заметного эффекта в этом направлении [4].

Проведенные нами исследования с сшивающими добавками аллилмаленната, триаллилглицерина и аллилтриэтоксимоносилана также не привели к ожидаемым результатам.

При введении сшивающей добавки, предназначенной для повышения коэффициента качества и других констант, необходимо обращать внимание на склонность присадки к поглощению влаги, реакционную склонность к сополимеризации и кислотное число исходных эфиров. Процессы сополимеризации еще мало изучены и не имеют достаточно развитой теории, в силу чего при выяснении влияния той или иной присадки на конечный продукт следует пользоваться экспериментальными исследованиями.

Для приготовления пластических масс, годных для моделирования по методу замораживания в настоящее время используются реакции этерификации диэтиленгликоля с малеиновой и себаценовой кислотами. Подобный выбор реагентов нами объясняется тем, что смолы, образованные по типу 2:2 с участием малеиновой кислоты имеют некоторую склонность к гелеобразованию. Выбор себаценовой кислоты по-видимому диктовался желанием получить более длинную молекулу сополимера и тем самым увеличить эластичность конечного продукта при достаточно высоком пределе пропорциональности. Однако, сополимеризация этих эфиров со стиролом [3] или их тройная сополимеризация с метилметакрилатом или аллилметакрилатом и со стиролом [4] дает пластмассы с повышенным коэффициентом качества, но с малой упруго-оптической постоянной $\sigma_0^{(01)}$.

Кроме того эти материалы не обладают постоянством интерференционных полос от времени охлаждения „замороженной“ модели. Указанные недостатки затрудняют исследования пространственных задач теории упругости оптическим методом на моделях сложного контура с распределенной нагрузкой.

Проведенные эксперименты и наблюдения позволили предложить два рецепта для изготовления пластмасс, свободных от указанных недостатков. Причем, арильная смола, растворенная в метилметакрилате, пригодна для испытания моделей как при температуре „замораживания“, так и в обычных условиях. Кроме того, эта смола хорошо полимеризуется в больших блоках и имеет высокую прозрачность. Последнее необходимо при измерениях „абсолютной“ разности хода с помощью интерферометра.

Экспериментальная часть

Синтез стирол-алкидной смолы ПДС-54

Стирол-алкидная смола ПДС-54 была получена сополимеризацией стирола с полиэфирами многоатомных спиртов и двухосновных кислот.

Для повышения коэффициента качества пластика вводилась присадка полиэфиров на основе пентаэритрита. Лабораторные исследования позволили нам считать наиболее подходящим рецепт, приведенный в таблице 3.

Лучшим условием для проведения процесса полиэтерификации является одновременная реакция диэтиленгликоля и пентаэритрита с приведенными в таблице 3 кислотами. Только в этом случае удалось получить изотропный промежуточный продукт без свилей. Неудачные попытки придерживаться очередности введения компонентов в реакцию заставили мириться с невозможностью регулировать

Таблица 3

№ п. п.	Название компонента	Кол-во в молях	Темпер. плав. С°	n_{20}^D	Примечание
1	Себацಿನовая к-та	40	133	—	химически чистая
2	Малениновая к-та	80	130	—	химически чистая
3	Диэтиленгликоль	100	—	1,4516	Х. Д. А.
4	Пентаэритрит	10	252	—	химически чистый

направление этерификации. Для сополимеризации эфиров использовался сухой свежеперегранный стирол.

Оптимальные соотношения компонентов сополимеризации выбирались на основании оптико-механических данных и были приняты равными:

$$\frac{\text{полиэфиры}}{\text{стирол}} = \frac{5}{4}$$

Инициатором служила свежеперекристаллизованная из этилового спирта перекись бензоила, которая добавлялась в количестве 0,5% от общего веса смолы. Введенный катализатор тщательно перемешивался, после чего смесь заливалась в формы нужного объема с припуском на обработку. При сополимеризации эфиров со стиролом наблюдалась большая усадка сополимера. Применение стеклянных форм вызывало растрескивание смолы, т. к. в стадии желатинизации силы сцепления ее со стенками формы разрывали блок, что давало большой процент отходов. Некоторый опыт работ по сополимеризации позволил рекомендовать для заливки мягкие формы. Стенки мягких форм весьма легко деформируются и не создают больших натяжений в массе пластика. Наиболее подходящим материалом для изготовления таких форм является алюминиевая или оловянная фольга, которая хорошо удерживает залитую массу и без труда снимается после окончания полимеризации.

Залитые формы помещались в стеклянные емкости с герметичной пробкой, что уменьшало потери стирола от испарения и задерживало проникновение его паров в рабочее помещение. Изолированные таким образом формы загружались в термостат, где поддерживался определенный температурный режим (рис. 4).

Отвержденные блоки имели слабожелтую окраску и хорошую прозрачность с высокой однородностью оптико-механических свойств по всему объему.

Пластмасса хорошо обрабатывается всеми видами резания.

На рис. 5 показан блок оптически-активного материала, полученный описанным способом. Верхняя кромка снята резцом на токарном станке.

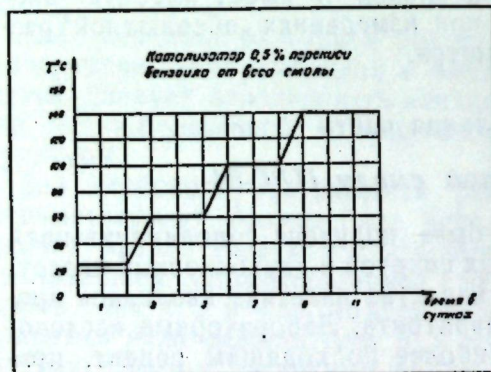


Рис. 4.

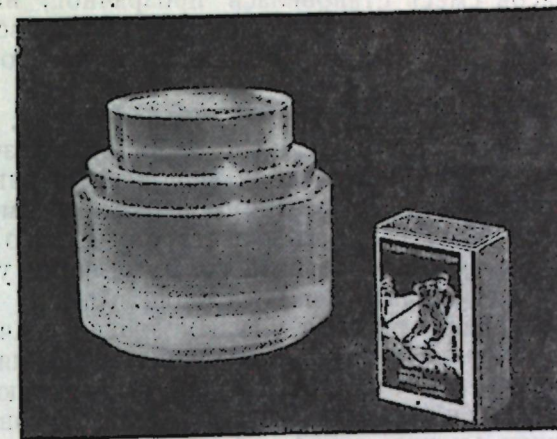


Рис. 5.

На рис. 6 даны кривые, характеризующие оптико-механические свойства материала.

Краевой эффект на контуре модели незначителен и практически не влияет на результаты исследования.

Для получения эфиров в круглодонную четырехгорлую колбу, помещенную в масляную баню, загружалось 202 г себацಿನовой кислоты, 232 г малениновой кислоты, 270 г диэтиленгликоля и 23,1 г

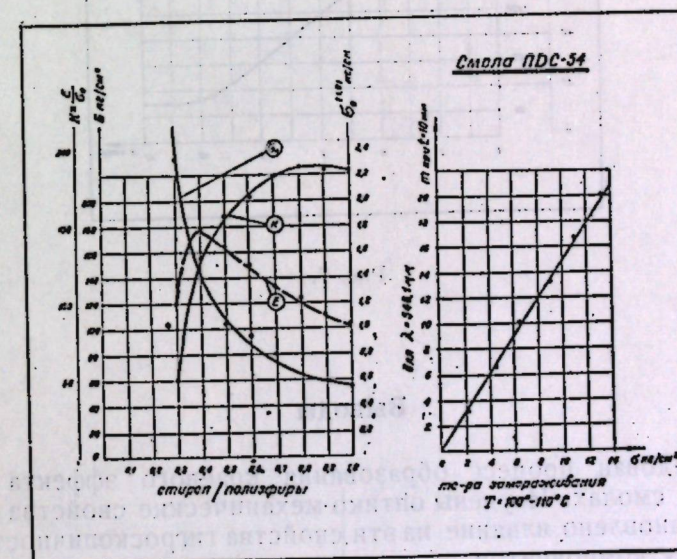


Рис. 6.

пентаэритрита. Смесь тщательно перемешивалась вакуумной мешалкой, укрепленной в средней горловине колбы. В два других горла помещались термометр и капилляр. К четвертой горловине присоединялся холодильник Либиха с форштоссом и приемником для воды.

Конденсация проводилась в вакууме, причем через капилляр подводилась обезвоженная углекислота со скоростью 2—3 пузырька в минуту. Начало реакции отмечалось началом кипения смеси, что соответствовало 130° С. при 100 мм. остаточного давления. По исте-

чении 11—12 часов смесь становилась прозрачной, выделение воды прекращалось. Увеличение времени конденсации приводило к образованию геля, который невозможно использовать при сополимеризации со стиролом.

Полученные эфиры представляли собой тягучие, вязкие массы, растворяющиеся в ацетоне, ксилоле и спирто-бензольной смеси. Кислотное число эфиров после окончания реакции равнялось 40—50 и определялось титрованием раствора навески в смеси этилового спирта и бензола 0,05 N спиртовым раствором едкого кали. Выбранный вакуумный режим способствовал более полному удалению воды и избытка диэтиленгликоля в конце реакции.

Успешное проведение реакции в вязкой среде в значительной мере зависит от интенсивности и полноты перемешивания реакционной смеси. В нашем случае это достигалось с помощью специальной вакуумной мешалки с затвором из двух пришлифованных трубок, причем внутренняя служила мешалкой.

Температурный режим и остаточное давление при конденсации выдерживалось согласно диаграммы рис. 7.

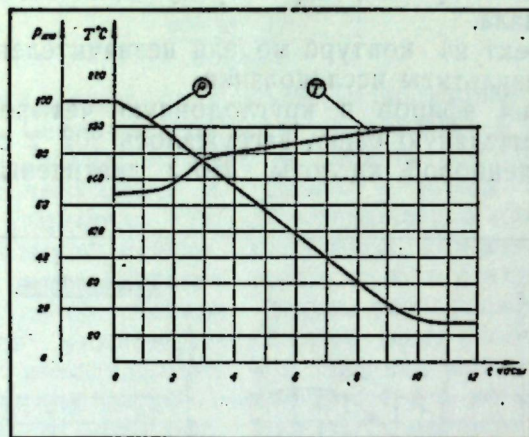


Рис. 7.

Выводы

1. Исследован процесс образования краевого эффекта времени в алкидных смолах. Изучены оптико-механические свойства алкидных смол и установлено влияние на эти свойства гигроскопичности входящих в смолу компонентов.

2. Выяснено, что пентаэритритомалеиновые смолы подобно глифта-левым могут быть использованы при изготовлении плоских моделей. Коэффициент качества пентаэритритомалеиновой смолы выше глифта-левой.

3. Изготовлен новый тип пластмассы стирол-алкидного вида с присадкой полиэфиров на основе пентаэритрита. Полученная пластмасса имеет высокие оптико-механические характеристики, и пригодна для моделирования плоских и объемных задач теории упругости по методу замораживания. При длительном хранении модели последняя сохраняет первоначальную картину полос. Краевой эффект мал и практически не влияет на результаты исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прейсс А. К. Метод академика Е. С. Федорова в применении к исследованию напряжения в деталях машин с помощью прозрачных моделей. Диссертация, 1948.
2. Шихобалов С. П., Краснов В. М., Максимова Т. Д., Цейтц В. В., Эдельштейн Э. И. Экспериментальное исследование напряженного состояния лопасти водяной турбины. Сб. ЛГУ. Вопросы прочности лопастей и водяной турбины. Изд. ЛГУ, 1954.
3. Фрохт М. Фотоупругость, т. II, ГИТТЛ, Москва, Ленинград, 1950.
4. Рутовский Б. Н., Щегалевская Н. А., Пригоровский Н. И. и Прейсс А. К. Материал МИХМ-ИМАШ для исследования распределения напряжений. "Заводская лаборатория" № 6, 1952.
5. Алфрей Т. Механические свойства высокополимеров. ИЛ, 1952.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

И. Д. Неклесова. Фосфорорганические инсектициды	7
П. И. Алимов, И. В. Чепланова. Моно-дихлорвиниловые эфиры не- которых производных кислот фосфора и их свойства	43
П. И. Алимов, О. Н. Федорова, И. В. Чепланова. Синтез и свойства некоторых смешанных N-замещенных амидов диалкилфосфорных кислот	49
Г. М. Винокурова, К. В. Никоноров. Синтез смешанных эфиров пирофосфорной, монотирофосфорной и дитиопирофосфорной кислот	59
Г. Камай, Н. А. Чадаева. О получении и свойствах некоторых эфиров этиларсинистой кислоты	69
Г. Камай, Л. А. Хисматуллина. О получении новых асимметрических фосфинов	79
И. Д. Неклесова, М. А. Кудрина. Токсические свойства некоторых смешанных эфиров пирофосфорной и тиопирофосфорных кислот	83
Е. А. Робинзон, О. Н. Гришина, Л. А. Мухамедова, Ф. А. Ур- манчеев, Р. И. Измайлов, Ле Боичер, С. Х. Кашаев, Н. Г. Амир- ханова, В. К. Гоник, М. Х. Байбунова, М. А. Нечаева. Нефти Татарской АССР	93
В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская, В. А. Христофоров. Струк- тура электрополированной поверхности меди	115
Л. Г. Берг, К. Н. Мочалов, П. А. Куренкова, Н. П. Аношина. Термографическое исследование платинобромистоводородной кислоты	127
Л. Г. Берг. О термографических исследованиях процессов дегидратации . . .	133
Б. М. Зуев. Термореактивные пластмассы для моделей, подлежащих исследованию поляризационно-оптическим методом	141

Сдано в набор 23/VIII-1957 г.
Формат бумаги 70X108^{1/16}
Заказ № 0328.

Подписано к печати 24/IX-1957 г.
Печати. листов 9,5.
Тираж 500.

ПФ 08605.
Кол. знаков в 1 листе 68100.
Бесплатно.

Типография Татполиграфа Министерства культуры ТАССР.
Казань, ул. Миславского, д. № 9.