

AMINOLYSIS AND HYDRAZINOLYSIS OF TRIAZINYLAMINOMALONATES

E. N. HAMBARTSOUMIAN, G. S. HAMAZASPIAN and V. V. DOVLATIAN

The derivatives of imidazolidino-s-triazine have been obtained by aminolysis and hydrazinolysis of triazinylaminomalonates.

ЛИТЕРАТУРА

1. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Гюльбудагян Л. Л. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 714.
2. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Амазаспян Г. С. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 267.
3. Баскаков Ю. А., Мельникова И. А. — Химия в сельском хозяйстве, 1968, № 1, с. 46.
4. Авт. свид. 956475 (1981), СССР/Довлатян В. В., Гомкцян Т. А., Хачатрян Н. Х. — Бюлл. изобр., 1982, № 33.

Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 532—536 (1990 г.)

УДК 661.185+541.182

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Х. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛ-(ДИ- МЕТИЛ)-(4-ФЕНИЛ-2,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНИЛ)АММОНИЙХЛОРИДОВ

Р. С. АРУТЮНЯН, Х. КАУАС, А. С. ХАЧАТРЯН, К. А. НЕРСИСЯН,
А. В. БАБАХАНИЯН и Н. М. БЕИЛЕРЯН

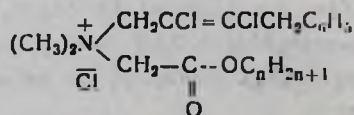
Ереванский государственный университет

Поступило 24 XI 1989

Изучены закономерности термической деструкции алкилоксикарбонилметил-(диметил)-(4-фенил-2,3-дихлор-2-бутенил)аммонийхлоридов, их поверхностная активность, влияние органических и неорганических добавок на мицеллообразование в водной среде. Показано, что метанол увеличивает ККМ, однако в ряду метанол-гексанол она уменьшается. В присутствии неорганических солей проявляется вторая ККМ, которая с ростом концентрации солей увеличивается.

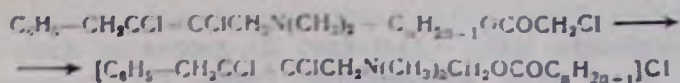
Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 7.

В работе исследовано термическое разложение четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) общей формулы:



где $n = 5-10$, а также поверхностные, пено- и мицеллообразующие свойства их водных растворов.

Методика и условия проведения экспериментов описаны в [1]. ЧАС синтезированы при комнатной температуре взаимодействием эквивалентных количеств 1-диметиламино-2,3-дихлор-4-фенил-2-бутена с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты.



Полученные ЧАС, очищенные многократным промыванием сухим эфиром, представляют собой хорошо растворимые в воде белые кристаллические вещества. Строение соединений установлено на основании данных элементного анализа и ИК спектров.

Проведен термогравиметрический анализ указанных солей. В качестве примера на рис. 1 приведена термограмма для ЧАС с $n = 10$ (ЧАС-10). Анализ полученных термограмм показал, что с удлинением алкильного радикала в молекулах ЧАС температура плавления [температура первого экстремума (кр. 1 рис. 1)] понижается. При дальнейшем нагреве начинается постепенное разложение ЧАС. При их термоокислении наблюдается изотермический пик. Если для ЧАС с $n = 5$ изотермический пик разложения наблюдается при 548 К, то с увеличением « n » пик смещается в сторону более высоких температур (для ЧАС-10 $T = 555$ К). Температура начала потери массы для изученного ряда ЧАС одна и та же ~ 373 К, а общая потеря массы не зависит от значения « n » и при 623 К составляет $\sim 66\%$ от начального веса.

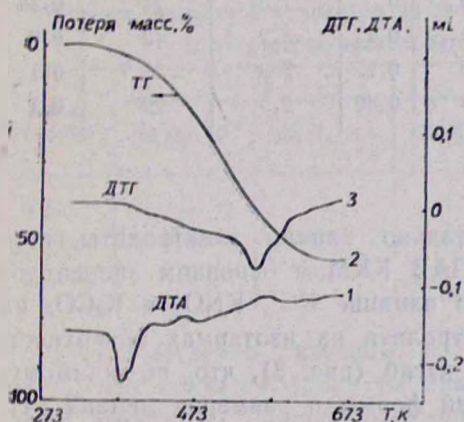


Рис 1. Термограммы ЧАС-10 (скорость нагревания 2,5 град/мин): 1 — кривая дифференциального термического анализа (ДТА), 2 — дифференциальная кривая термогравиметрии (ДТГ); 3 — кривая термогравиметрии.

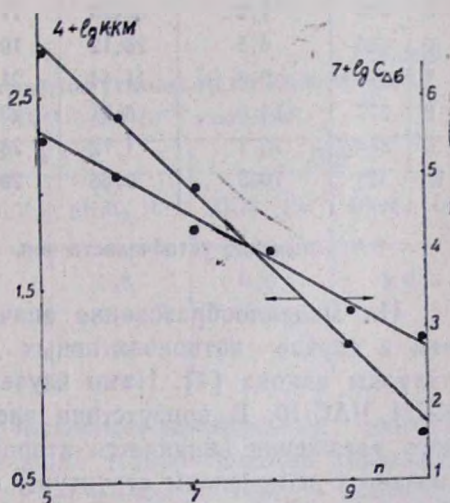


Рис 2. Зависимость логарифмов ККМ и C_{*a} от n .

Изученные ЧАС являются типичными мицеллообразующими ПАВ. С ростом « n », с усилением гидрофобности они более легко переносятся из объема раствора на границу раздела фаз раствор/воздух и по-

верхностная активность (G) увеличивается (табл. 1). Из приведенных данных следует, что для ЧАС с $n = 5 + 7$ изменение G не подчиняется правилу Дюкло-Траубе; оно выполняется только для ЧАС с $n = 8 + 10$.

Из зависимости $\lg G_{\text{кр}} = f(n)$ (рис. 2) рассчитан адсорбционный потенциал на 1 моль метиленовых групп [2], который равен 3,1 кДж/моль. Это совпадает с литературными данными для коногенных ПАВ [2, 3].

С ростом « n » устойчивость пены увеличивается (табл. 1), однако первые члены этого ряда практически не способны к пенообразованию.

Из табл. 1 видно, что, как и следовало ожидать, с ростом « n » ККМ уменьшается и эта закономерность подчиняется известному правилу (рис. 2): $\lg \text{ККМ} = A - Bn$. По формуле $\Delta G = RT \ln N$ рассчитано изменение свободной энергии мицеллообразования, где N — ККМ, выраженная в мольных долях. Из значений ΔG (табл. 1) следует, что с ростом « n » в молекулах ЧАС мицеллообразование становится термодинамически более выгодным процессом.

Таблица 1

Некоторые физико химические характеристики изученных ЧАС

n	$t_{\text{пл}} \cdot K$	$G \cdot 10^6$, длн·см ² /моль	ККМ · 10 ³ , к.моль/л ³	$-\Delta G$, кДж/моль	h^*	$-\Delta G_{\text{CH}_2}$, кДж/моль	ΔG_p , кДж/моль	ГОЭС
5	388	1,2	56,23	17,0	0	2,0	10,5	0,64
6	365	3,5	25,12	19,0	0	2,0	12	0,38
7	380	8,0	11,44	21,0	0	1,5	14	0,34
8	377	13,0	6,31	23,0	0,17	3,2	12	0,9
9	374	25,1	1,72	26,0	0,22	2,9	28,7	0,01
10	373	70,5	0,55	29,0	0,46	2,9	29	0,1

* h — значение устойчивости пены.

На мицеллообразование значительно влияют электролиты, причем в случае катионоактивных ПАВ ККМ в основном зависит от природы аниона [4]. Нами изучено влияние KCl , KNO_3 и K_2CO_3 на ККМ ЧАС-10. В присутствии электролита на изотермах поверхностного натяжения появляется второй изгиб (рис. 3), что, по-видимому, связано с изменением структуры или формы и размеров мицелл [4]. С ростом концентрации электролита ККМ уменьшается (рис. 3, табл. 2), что соответствует известной в литературе закономерности по влиянию электролитов на ККМ. Интересно, что при этом вторая точка изгиба перемещается в сторону больших концентраций ЧАС. Эти изменения значительно зависят и от природы аниона (табл. 2).

Изучение влияния спиртов (метанол—гексанол) на ККМ показало, что оно существенно зависит от природы спирта (рис. 4). В их присутствии увеличивается молекулярная растворимость ПАВ в среде, вследствие чего ККМ должна увеличиваться. С другой стороны, спирты уменьшают диэлектрическую проницаемость системы, что

должно привести к уменьшению степени диссоциации ПАВ и, следовательно, к уменьшению ККМ. Надо учесть и то, что с молекулами ПАВ длинноцепочные спирты образуют смешанные мицеллы и ККМ уменьшается [3—5]. Таким образом, влияние спиртов носит неоднозначный характер. Так, метанол увеличивает, этанол практически не влияет, а бутанол и гексанол уменьшают ККМ (рис. 4), что можно объяснить с учетом совокупности указанных выше факторов.

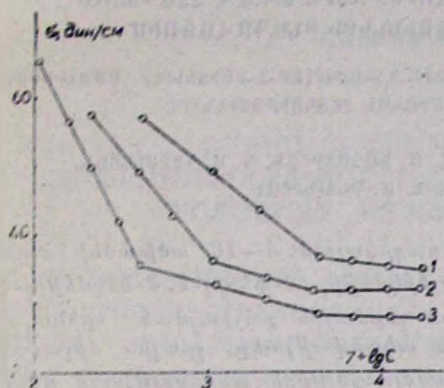


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения ЧАС-10 при различных концентрациях хлорида калия: 1—0,0; 2—0,1; 3—0,2 моль/м³.

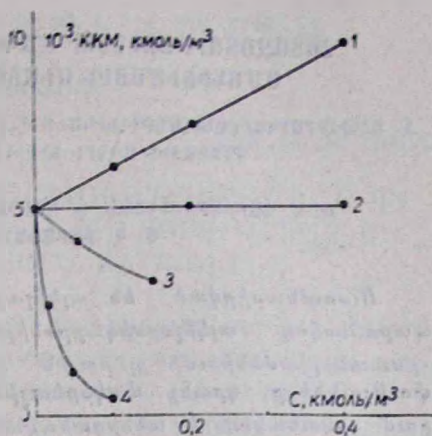


Рис. 4. Влияние спиртов на ККМ ЧАС-10: 1—метанол; 2—этанол; 3—бутанол; 4—гексанол.

Таблица 2

Влияние природы и концентрации электролитов (моль/м³) на ККМ ЧАС-10.
В отсутствие электролитов ККМ = 5,5 · 10⁻⁴ моль/м³

Электродит	0,15		0,1		0,2	
	ККМ ₁ · 10 ⁴	ККМ ₂ · 10 ⁴	ККМ ₁ · 10 ⁴	ККМ ₂ · 10 ⁴	ККМ ₁ · 10 ⁴	ККМ ₂ · 10 ⁴
KCl	—	—	1,0	3,6	0,4	5,0
KNO ₃	0,4	6,0	0,2	6,6	—	—
K ₂ CO ₃	0,3	16,6	—	—	—	—

Количественно изучены и гидрофильно-липофильные свойства ЧАС, что является одной из важнейших технологических характеристик ПАВ [6]. Гидрофильно-липофильное энергетическое соотношение (ГОЭС) определяется по формуле [7]:

$$\text{ГОЭС} = \Delta G_n + \Delta G_i / \Delta G_p,$$

где ΔG_n , ΔG_i и ΔG_p являются инкрементами ΔG , обусловленными переходом в состав мицелл полярных групп ПАВ (ΔG_n), противоионов (ΔG_i) и углеводородных радикалов (ΔG_p). $\Delta G_p = n \Delta G_{\text{CH}_2}$, а ΔG_{CH_2} — изменение свободной энергии мицеллообразования, приходящееся на одну метиленовую группу углеводородного радикала и равно разности двух соседних членов одного ряда ПАВ:

$$\Delta G_{CH_2} = (\Delta G)_{n-1} - (\Delta G)_n$$

Вычисленные значения ΔG_{CH_2} , ΔG_p и ГОЭС приведены в табл. 1.

Таким образом, на основании исследований по изученному классу ЧАС установлено, что они являются мицеллообразующими ПАВ. Полученные количественные характеристики могут быть использованы для определения областей их применения.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԱՅԻՆ ԱՎՏԻՎ ՉԶԱԿԵՑԱՄ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

X. ԱԿԻՆՔՄԻԿԱՐՐՈՆԻՄԵԹԻԼԵՐԿՄԵԹԻԼ-(4-ՖԵՆԻԼ-2,3-ԵՐԿՔԼՈՐ-2-ՐՈՒՏԵՆԻԼ) ԱՄՈՆԻՈՒՄ ՔԼՈՐԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՑԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Խ. ԿԱՌԻԱՍ, Ա. Ս. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Կ. Ա. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ,
Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆԻԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ալկիլային ռադիկալում 5—10 ատիսածնի ատոմ պարունակող ալկիլօքսիկարբոնիլմեթիլերկամեթիլ-(4-ֆենիլ-2, 3-երկմեթիլ-2-բուտենիլ)ամոնիումի քլորային աղերի շերմային քայքայման օրինաչափությունները, դրանց մակերևութային ակտիվությունը, ջրային միջավայրում օրգանական և անօրգանական հավելանյութերի ազդեցությունը միջնազոլայցման վրա: Ցույց է տրված, որ մեթանոլը մեծացնում է ՄԿԿ, սակայն մեթանոլ-հեքսանոլ շարքում այն փոքրանում է: Անօրգանական աղերի ներկայությամբ առաջանում է երկրորդ ՄԿԿ, որը աղերի կոնցենտրացիայի աճով մեծանում է:

STUDIES IN THE FIELD OF UNSATURATED SURFACTANTS ON THE BASIS OF AMMONIUM COMPOUNDS

X. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF ALKYL OXYCARBONYLMETHYL(DIMETHYL)-(4-PHENYL-2,3-DICHLORO-2-BUTENYL)-AMMONIUM CHLORIDES

R. S. HAROUTYUNIAN, Kh. KAWASS, A. S. KHACHATRIAN,
K. A. NERSISSIAN, A. V. BABAKHANIAN and N. M. BEYLERIAN

The regularities of thermal decomposition of the title compounds, their surface activity, the influence of some organic and inorganic additives on micelle formation in aqueous medium have been studied. It has been shown that methanol increases the CCM but in methanol-hexanol series it decreases. In the presence of inorganic salts the second CCM appears, which increases concurrently with the salts' concentration rise.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арутюнян Р. С., Бабаханян А. В., Пирумян Г. П., Бабалян В. О. — Колл. ж., 1988, т. 50, № 5, с. 979.
2. Практикум по коллоидной химии/под ред. Р. Э. Неймана. М., Высшая школа, 1972, с. 126.
3. Абрамзон А. А. — Поверхностно-активные вещества. Л., Химия, 1981, с. 123.

4. Шинбо К., Накагава Т., Тамамуси Б., Икемура Т. — Коллоидные поверхностно-активные вещества. М., Мир, 1966.
5. Арутюнян Р. С., Бейдерян Н. М. — Межвуз. сб. химия и хим. технология, Ереван, ЕГУ, 1987, № 4, с. 187.
6. Эмульсии/под ред. Ф. Шермана. Л., Химия, 1972, с. 445.
7. Скрылев Л. Д., Саюнова В. Ф., Скрылев Т. Л. — Изв. вузов. химия и хим. технология, 1987, т. 30, № 8, с. 72.

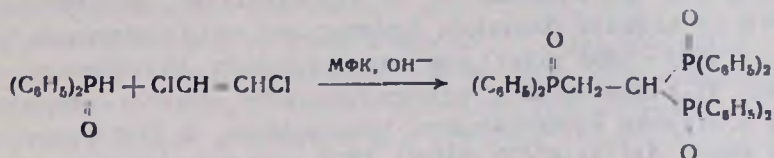
Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 537 (1990 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.241+547.34

СИНТЕЗ 1,1,2-ТРИС(ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДО)ЭТАНА ИЗ ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДА И 1,2-ДИХЛОРЭТИЛЕНА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

В ходе разработки технологически приемлемых методов синтеза полидентантных фосфиноксидных комплексообразователей нами установлено, что 1,2-дихлорэтилен (цис-, транс- или смесь) легко реагируют с дифенилфосфиноксидом в присутствии катализатора межфазного переноса — тетрабутиламмонийброма (ТБАБ) с образованием 1,1,2-трис(дифенилфосфиноксида) этана с выходом 67,2%.



Экспериментальная часть

Смесь 1,2 г 50% водного раствора КОН, 10 мл бензола, 0,3 г ТБАБ, 2 г (0,011 моля) дифенилфосфиноксида и 0,5 г (0,005 моля) дихлорэтилена нагревали при интенсивном перемешивании и кипячении в течение 3 ч, после чего бензольный слой отделили от водного, промыли водой. Водный слой растворили в ацетоне, переосадили из воды, образовавшуюся кристаллическую массу растворили в бензоле. Бензольные растворы объединили и высушили над Na_2SO_4 . После отгонки бензола получили 1,35 г (67,2%) 1,1,2-трис(дифенилфосфиноксидо)этана с т. пл. 207— $^{\circ}\text{C}$ 8°. Вычислено, %: С 72,38; Н 5,24; Р 13,19. Найдено, %: С 71,99; Н 5,73; Р 13,52. $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{P}_3$. Спектр ЯМР P_{31} , внешний стандарт 85% H_3PO_4 в CHCl_3 (δ , м. д., Y Fq) (28,43), 1P, т. ($^3\text{Y}_{\text{PP}}$ 13,7); (3',75), 2P, д. ($^2\text{Y}_{\text{PP}}$ 13,7).

Н. Ю. ГРИГОРЯН
Р. А. ХАЧАТРЯН
П. В. ПЕТРОВ КИЙ
М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА*, Ереван
Институт органической химии
АН Арм СР, Ереван

Поступило 18 VII 1990