

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻԱ

Վ. Գ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Հ. Ալշուրյան,
Հ. Գ. Խաբայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (պատ. խմբագիր),
Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հովսեփյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ.
Մանվելյան, Հ. Հ. Զալիկյան, Ս. Հ. Կարդանյան, Լ. Ն.
Տեր-Մինասյան (գիտ. քարտուղար), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатин (зам. редактора), А. Н. Акопин, А. А. Ал-
чужьян, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, С. А. Вартамян,
Т. В. Крмоян; М. Г. Манвелян, В. М. Тараян, Г. Т.
Татевосян (ответ. редактор), Л. Е. Тер-Минасян (уче-
ный секретарь), О. А. Чалтыкян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24:
Адрес редакции: Ереван, Барекамутиян, 24.



Т. В. Крмоян и Р. К. Погосян

Изучение механизма замедления испарения воды через монослой 1-гексадеканола

Проницаемость монослоев поверхностно-активных веществ, находящихся на поверхности раздела двух фаз, играет важную роль при регулировании массообмена [1]. В этой области за последнее время в центре внимания стоит вопрос об уменьшении испарения воды из водоемов [2].

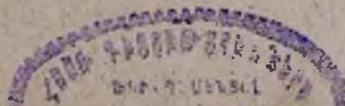
В настоящей работе представлены результаты изучения влияния температуры в интервале 12—60°С на замедление испарения воды через монослой 1-гексадеканола. При этом сделана попытка расшифровать предэкспоненциальный фактор в уравнении проницаемости монослоя и на этом фоне показано, что полученные данные позволяют сделать некоторые важные заключения относительно механизма замедления испарения воды через монослой.

Интерес к 1-гексадеканолу обуславливается тем, что это вещество является основным компонентом большинства депрессоров [3,4,5], легко растекается на поверхности воды от кристаллика и довольно детально изучено как перспективное соединение для торможения испарения воды при различных условиях [6,7].

В 1927 г. И. Ленгмюром и Д. Ленгмюром [8] было открыто, что 1-гексадеканол, в отличие от ряда нерастворимых поверхностно-активных веществ, обладает исключительно высокими защитными свойствами против испарения воды. Далее Ленгмюр и Шефер [9] разработали метод измерения сопротивления испарению на поверхностных весах. Они полагали, что монослой оказывает сопротивление испарению и по аналогии с законом Ома определили его уравнением:

$$q = \frac{д. с. и.}{\sum_i r_i} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (1)$$

где q — скорость испарения, д. с. и. — движущая сила испарения, т. е. разность концентрации водяных паров, а $\sum_i r_i$ — суммарное сопротивление испарению в $\text{сек} \cdot \text{см}^{-1}$, которое определено по расстоянию между поверхностью воды и поглотителем, по коэффициентам диффузии воздуха и поглотителя и по тормозящей способности поверх-



постно-активного вещества, нанесенного на поверхность воды. Рассматривая испарение как проникновение молекул воды через поверхность, занятую сжатым монослоем, авторы полагали, что молекулы воды должны провести работу против двухмерного давления монослоя (f), равную fa , где a — поперечное сечение молекул воды. Аналогичная теория была развита Баранаевым [10] и Хейманом [11]. По мнению Баранаева, испарение происходит вследствие флуктуации плотности монослоя, когда открывается проход для молекул воды. Таким образом, скорость испарения через монослой (q_f) можно выразить уравнением:

$$q_f = V e^{-\frac{fN^0a}{RT}} \quad (2)$$

Здесь N^0 — число Авогадро, R — газовая постоянная, T — температура, а V может быть рассмотрена как скорость испарения в чистой поверхности воды (q_w). Экспериментально было показано, что испарение через монослой падает с ростом двухмерного давления [12], однако недостаток уравнения (2) был осознан Ленгмюром, который в работе [9] показал, что силы, действующие против молекул воды, превышают поверхностное давление и носят особый характер.

Количественный ответ был получен лишь в 1956 г. Арчером и Ла Мером [13], которые изучением влияния температуры на испарение воды через монослой жирных кислот показали, что кажущаяся энергия активации процесса равна приблизительно половине теплоты испарения жирных кислот. В 1962 г. Ла Мер совместно с Барнсом [14] изучил высшие спирты и при этом, исходя из теории переходного состояния Айринга [15], вывел следующее уравнение:

$$\frac{1}{r_f} = C e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{E_a + fN^0a}{RT}} \quad (3)$$

где C — предэкспоненциальный фактор, ΔS^* — энтропия активации, r_f — сопротивление испарению, E_a — кажущаяся или экспериментальная энергия активации (э. э. а.) процесса, которая увеличивается с ростом числа метиленовых групп в цепи (приблизительно по $300 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1}$ на каждую группу CH_2).

Таким образом, Ла Мером и его сотрудниками было сделано заключение, что испарение через монослой является одностадийным актом [16] и высота энергетического барьера определяется силой взаимодействия между соседними молекулами монослоя. По данным авторов, однако, сопротивление испарению не зависит от двухмерного давления монослоя жирных кислот, между тем как в случае высших спиртов эта зависимость существует согласно уравнению (3). Это различие объясняется авторами различными состояниями кислот и спиртов на поверхности воды. Относительно этого вопроса в литературе существуют и другие точки зрения [17].

Ли Мер и его сотрудники работали в узком интервале температур (15—27°) и поэтому не могли изучить температурную зависимость E_a . Вероятно, по этой причине они уделили мало внимания вопросу взаимодействия гидрофильных групп 1-гексадеканола с водой, считая даже, что это взаимодействие не изменяет э. э. а. процесса.

Как известно, в литературе имеется ряд указаний относительно взаимодействия 1-гексадеканола с водой, сделанных исходя из данных зависимости равновесного двухмерного давления монослоя от температуры.

Впервые Трапезников [18] обнаружил, что температура плавления 1-гексадеканола на поверхности воды, вследствие сильного взаимодействия с последней, на 3° выше, чем температура плавления трехмерного сухого кристалла, причем, по мнению автора, монослой надо рассматривать как двухмерный гидрат. Было показано, что изменяется не только температура плавления, но также и температура фазовых переходов на поверхности воды. По данным Трапезникова, с увеличением температуры поверхностное давление 1-гексадеканола увеличивается и переходит через сплошной максимум при 30°, который автор называет температурой погружения кристалла в воду [19]. С другой стороны, Бойд и Шуберт [20] обнаружили переход при 49,3° и считали, что до температуры плавления происходит ориентационное предплавление кристалла. Брукс [21], который очень детально изучил поведение монослоя 1-гексадеканола, обнаружил переход при 39,8°; по его данным, двухмерное давление растекания (f_c) 1-гексадеканола линейно увеличивается с ростом температуры в интервале 5—39,8° по эмпирической формуле:

$$f_c = aT - b \quad (4)$$

Как видно, фазовые превращения 1-гексадеканола на поверхности воды носят сложный характер. Сложность явления обнаружена также в объемной фазе; из рентгеноструктурных исследований известно, что 1-гексадеканол существует в трех модификациях [22]. При низких температурах устойчивее β -форма, оси цепей наклонены к плоскости конечных ОН-групп, причем вращение молекул в этом положении невозможно. Две другие модификации, называемые $sub\alpha$ и α , представляют собой вертикально расположенные молекулы, причем они могут свободно вращаться. По-видимому, вращение $sub\alpha$ -формы надо считать в некоторой степени затрудненным, хотя в литературе этот вопрос недостаточно освещен. Известно, однако, что $sub\alpha$ -форма более стабильна при низких температурах и растекается легче на поверхности воды, чем α -форма, которая в объемной фазе считается метастабильной. Согласно Колпу и Луттону [22], превращение $sub\alpha \rightleftharpoons \alpha$ происходит при 43,5 или 45° соответственно при нагревании или охлаждении. Согласно Бруксу [21], при взаимодействии с водой температура превращения понижается до 35,5 или 39,5° в зависимости от температурного режима эксперимента. Бейкер и Смит [23] при изуче-

нии зависимости диэлектрической постоянной β -формы от температуры показали, что это свойство скачкообразно увеличивается при 32,3° и при этом, по-видимому, имеет место ротационное и ориентационное предплавление. Наконец, в литературе есть указание [24], что присутствие 1-октадеканола понижает температуру фазовых переходов 1-гексадеканола даже до 15°.

Очевидно, для выяснения ряда вопросов относительно поведения монослоя 1-гексадеканола при замедлении испарения целесообразно изучение этого явления в широком диапазоне температур, что и является главной целью настоящего исследования. При этом для количественного использования данных нами расшифрован предэкспоненциальный фактор в уравнении (3), исходя из теории переходного состояния Айринга.

Теоретическая часть

Для решения задачи испарения через монослой может быть применен ряд теоретических методов, из числа которых наиболее перспективен метод термодинамики необратимых процессов. Полученные уравнения аналогичны уравнению (3), причем предэкспоненциал может быть идентифицирован, как обратная величина сопротивления испарению с чистой поверхности воды [17]. нас, однако, интересует вопрос расположения молекул в межфазных слоях, и, с этой точки зрения, теория переходного состояния имеет ряд преимуществ. Эта теория была успешно применена Айрингом [15] в случае диффузии в объемной фазе, а также Пеннером [25] и другими авторами при изучении кинетики испарения от чистой поверхности воды в вакууме. По Айрингу, скорость диффузии выражается уравнением:

$$V = -l^2 \frac{dc}{dx} K \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (5)$$

где K — удельная скорость процесса в см^{-1} , dc/dx — градиент концентрации диффундирующих веществ, а l — расстояние между двумя равновесными положениями диффундирующих молекул. При применении (5) для процесса испарения через монослой необходимо определить физический смысл l .

Мы предполагаем определить l как длину среднего свободного пути молекулы воды при переходе через монослой. Как известно, длина среднего свободного пути молекулы в процессах массообмена успешно применена Фуксом [26] и другими авторами [27, 28]. Можно представить, что монослой при массообмене играет двойную роль. С одной стороны, увеличивается высота энергетического барьера, с другой — число столкновений диффундирующих молекул, несмотря на то, что их количество на единицу площади незначительно по сравнению с молекулами поверхностно-активного вещества. Поперечное сечение молекулы воды равно $16,16 \text{ \AA}^2$, а воздуха $10,7 \text{ \AA}^2$, исходя из данных вязкости [29]. Молекулы воды, однако, более сжимаемы, чем

молекулы азота или кислорода, и поперечное сечение воды может понижаться до $4,9 \text{ \AA}^2$, а воздуха—до $8,2 \text{ \AA}^2$ [30а]. С другой стороны, средняя скорость молекул водяных паров выше, чем скорость молекул N_2 , O_2 и др. Следовательно, монослой более проницаем для воды, чем для воздуха, как это экспериментально доказано Бланком, по крайней мере для кислорода и CO_2 [31]. Молекулами воды, таким образом, открываются узкие переходы, куда попадают и молекулы воздуха. В узком пространстве, очертание которого зависит от состояния и структуры монослоя, молекулы воды сталкиваются между собой, с молекулами воздуха и, в основном, с цепями поверхностно-активного вещества. Для простоты мы принимаем эффективный диаметр столкновения метиленовой группы равным диаметру молекулы метана. Согласно кинетической молекулярной теории, длина среднего свободного пути молекулы воды в монослое в присутствии воздуха в общем виде может быть выражена следующим уравнением, исходя из формулы Мелвилл Хьюза [30б]:

$$l_{\text{wat}} = \frac{kT}{\pi^{1/2} P_w d_{ww}^2 + \pi P_a d_{wa}^2 \left(\frac{M_a + M_w}{M_a} \right)^{1/2} + \pi P_f d_{wf}^2 \left(\frac{M_f + M_w}{M_f} \right)^{1/2}} \quad (6)$$

где P_w , P_a и P_f — парциальные давления водяных паров, воздуха и поверхностно-активного вещества, M_w , M_a и M_f — их молекулярные веса, а d_{ww} , d_{wa} и d_{wf} — соответственные диаметрам столкновения, точные величины которых неизвестны, особенно в данном случае, когда как молекулы, так и монослой находятся в сжатом состоянии. Из литературных данных можно приблизительно вычислить среднюю величину диаметра столкновения— $3,55 \pm 0,1 \cdot 10^{-8}$ см для всех молекул в полусжатом состоянии. Вероятность столкновения молекул воды между собой незначительна, а столкновения с молекулами воздуха, хоть и больше, но сравнительно со столкновениями метиленовых групп также незначительна, и ею можно пренебречь. Таким образом, среднюю величину длины свободного пути молекул воды мы приблизительно выражаем:

$$l_{\text{wat}} = \frac{kT}{\pi \bar{P} d^2} \left(\frac{M_f}{M_f + M_w} \right)^{1/2} \quad (7)$$

где $d=3,55 \cdot 10^{-8}$ см, M_f — молекулярный вес CH_2 -группы, равный 14, а \bar{P} — среднее давление монослоя. При применении уравнения (7) к потоку паров воды через монослой надо сделать дополнительное предположение относительно среднего давления в монослое. Допустим, что \bar{P} определяется двухмерным давлением монослоя f . Так как $\bar{P}v = fS$ (v — объем, S — поперечное сечение метиленовой группы), а $S/v = 3/2d$, тогда $\bar{P} = \frac{3}{2} \frac{f}{d}$. Таким образом, из (5) и (7) получаем:

$$q_f = - \frac{dc}{dx} \frac{4k^2 T^2}{9\pi^2 f^2 d^2} \left(\frac{M_f}{M_f + M_w} \right) K \quad (8)$$

Согласно теории переходного состояния, удельная скорость процесса К дается следующим уравнением:

$$K = \frac{kT}{h} K^* = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^*}{RT}} \quad (9)$$

где K^* носит характер константы равновесия активированного комплекса, а ΔF^* свободная энергия активации процесса, т. е. высота энергетического барьера. С другой стороны, по закону Фика:

$$q_f = - \frac{h_f}{r_f} \frac{dc}{dx} \quad (10)$$

где h_f — толщина монослоя. В данном случае очень удобно говорить об обратной величине сопротивления испарению, которую можно назвать проницаемостью монослоя:

$$\frac{1}{r_f} = \chi_f \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (11)$$

Физический смысл χ_f не что иное, как скорость потока молекул воды через монослой. Из (8), (9), (10) и (11):

$$\chi_f = \frac{4k^2}{9\pi^2 h} \left(\frac{M_f}{M_f + M_w} \right) \frac{T^2}{d^2 f^2 h_f} e^{-\frac{\Delta F^*}{RT}} \quad (12)$$

Если считать, что размер молекул и толщина монослоя незначительно изменяются в зависимости от температуры, то, взяв $h_f = 24 \cdot 10^{-8}$ см, мы получим:

$$\chi_f = \frac{AT^2}{f^2} e^{-\frac{\Delta F^*}{RT}} \quad (13)$$

или

$$\chi_f = \frac{AT^2}{f^2} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \quad (14)$$

где

$$A = \frac{4k^2}{9\pi^2 h d^2 h_f} \left(\frac{M_f}{M_f + M_w} \right) = 2,65 \cdot 10^{-2}$$

Ввиду того, что экспериментально мы измеряем не ΔH^* , а э. э. а.

$$\frac{d \ln \chi_f}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (15)$$

необходимо дать соотношение между χ_i , ΔH^* и энтальпией активации проницаемости. Определяем:

$$\frac{d \ln K^*}{dT} = \frac{\Delta H^* - fN^0_a}{RT^2} \quad (16)$$

как предложено Барисом и Ла Мером. Исходя из (9), (13) и полагая, что $f = aT - b$ (см. формулу Брукса), пишем:

$$\ln \chi_i = \ln A + 3 \ln T - 2 \ln (aT - b) + \ln K^* \quad (17)$$

После дифференцирования, учитывая (15) и (16), приходим к соотношению:

$$E_n = \Delta H^* + \left(\frac{f-2b}{f} \right) RT - fN^0_a \quad (18)$$

и, наконец, получаем:

$$\chi_i = \frac{AT^3}{f^2} e^{\frac{f-2b}{T}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{E_n + fN^0_a}{RT}} \quad (19)$$

Экспоненциал $e^{\frac{f-2b}{T}}$ определяется функциональной зависимостью $f = \psi(T)$, причем знак b имеет важное значение. Зависимость χ_i от f может показаться сильнее, чем это ожидается от чистого экспонен-

циала $e^{-\frac{fN^0_a}{RT}}$, или наоборот, т. е. до независимости проницаемости от двухмерного давления. Таким образом, коллизийная теория испарения показывает, что проницаемость зависит от поверхностного давления в рамках зависимости последнего от температуры. Как видно из (17), для вычисления энтальпии активации проницаемости величины

$\frac{A}{f^2}$ не нужно, хотя это необходимо для оценки ΔS^* и ΔF^* . Ввиду того, однако, что оценка ΔS^* носит относительный характер, любая величина f может быть использована, если она достаточно точна и совместима с $e^{\frac{f-2b}{T}}$.

Экспериментальная часть

Объектом исследований служили два образца: обычный (П) и перекристаллизованный из петролейного эфира (ПП) продукты с одинаковой температурой плавления как в объемной фазе (49,4—49,5°), так и на поверхности воды (52,7—52,8°). Измерения проводились по методу Лангмюра—Шефера [9, 13] на компактном приборе, сконструированном нами, схема которого представлена на рисунке 1. Прибор состоит из четырех частей: 1) Т — термостат с изготовленным из меди углублением для чашки, 2) И — испаритель-чашка, края которой отшлифованы и высота h' калибрована в зависимости от количества воды, 3) С — соединитель из органического стекла, который

свободно, но плотно сидит на краю чашки. Высота h'' точно определена микрометром. 4) А — абсорбционная посуда из органического стекла, дно которой выложено капроновой проницаемой гидрофобной тканью. Как абсорбент был использован LiCl. Температуры поверхностей воды и абсорбента измеряются по методике Арчера и Ла Мери [13] с некоторыми изменениями, причем измерение температуры

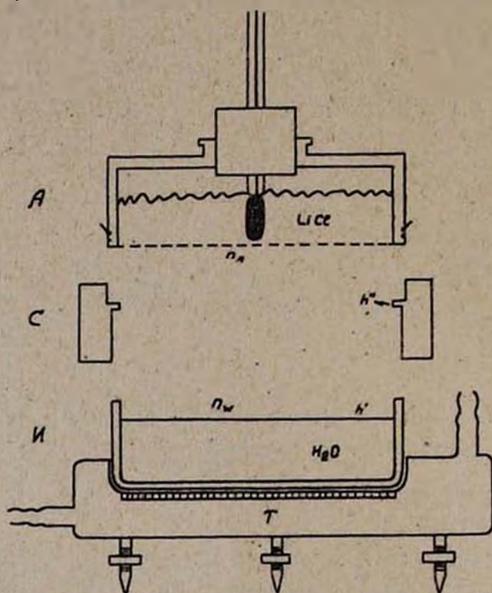


Рис. 1.

воды производится при ее перемешивании после эксперимента. По теории экспериментальной методики можно легко показать, что:

$$\frac{DC_w}{q_w} = \frac{h}{H} + \frac{(b)}{H} \quad (20)$$

$$\frac{D'C'_w}{q_f} = \frac{h}{H'} + \frac{r_f D' + (b)}{H'} \quad (21)$$

где D и D' — коэффициенты диффузии водяных паров, C_w и C'_w — концентрации водяных паров на поверхности воды, h — расстояние между поверхностью воды и абсорбента, (b) — константа, знак которой неизвестен, H и H' — влажность, равная $\frac{C_w - C_A}{C_w}$, где C_A — концентрация

водяных паров на поверхности LiCl. На рисунке 2 приведены данные, полученные при 25° . Из параллелизма кривых видно, что $H = H'$. При колебании температур в пределах $1-3^\circ$ $D \approx D'$ и следовательно:

$$r_f = H \frac{(C'_w q_w - C_w q_f)}{q_w q_f} \quad (22)$$

Кривые показывают, что стационарное испарение происходит в интервале расстояния h от 3 до 8 мм. Арчер и Ла Мер обнаружили, что концентрация паров воды на поверхности LiCl не равна известному значению для моногидрата. По нашим данным, $H = 0,95$, т. е. C_A не-

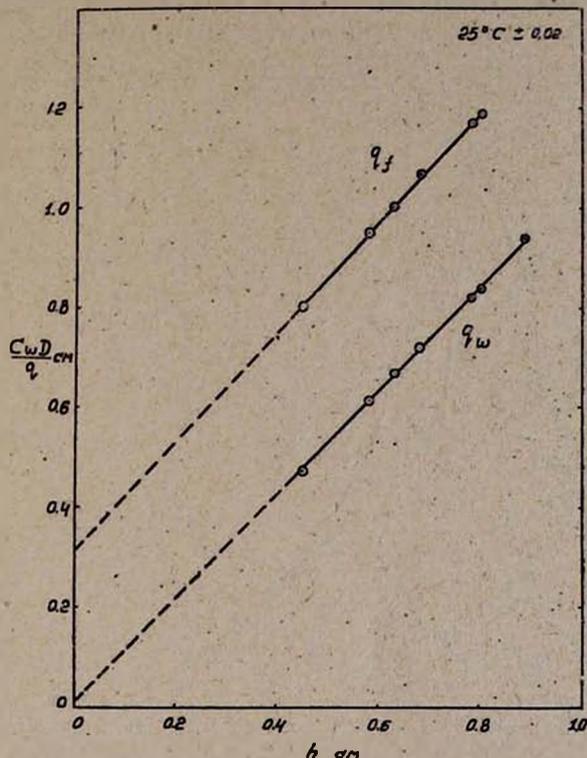


Рис. 2.

значительная величина; причина этого неясна, но, по-видимому, может быть объяснена высокой гидрофобностью и проницаемостью капроновой ткани. Несмотря на то, что прибор целиком находится в воздушном термостате, успех измерения, особенно при высоких температурах, зависит от правильного выбора температурного режима. Поэтому было проведено большое число измерений и взяты средние значения ряда опытов, проведенных при одинаковых условиях. Точность данных $\pm 5\%$ до 35° и около 10% при температурах выше 35° . Монослой создавался путем нанесения на поверхность воды небольших кристаллов. Некоторые измерения проводились также при нанесении монослоя из растворов в петролейном эфире.

Обсуждение

Результаты измерений представлены на рисунках 3 и 4, соответственно для образцов П и ПП. Данные показывают, что проницаемость монослоя, растекшегося от кристаллика, имеет регулярный и нерегулярный характер в зависимости от температуры. Проницаемость

1-гексадеканола нерегулярна, как это видно из рисунков, в температурных пределах $12-20^\circ$ и $40-60^\circ$. В температурном интервале $20-40^\circ$ поведение монослоя более регулярно.

Нерегулярная область проницаемости монослоев. Несмотря на то, что точность измерения лучше при низких, чем при высоких температурах, тем не менее разброс точек сильно выражен при низких

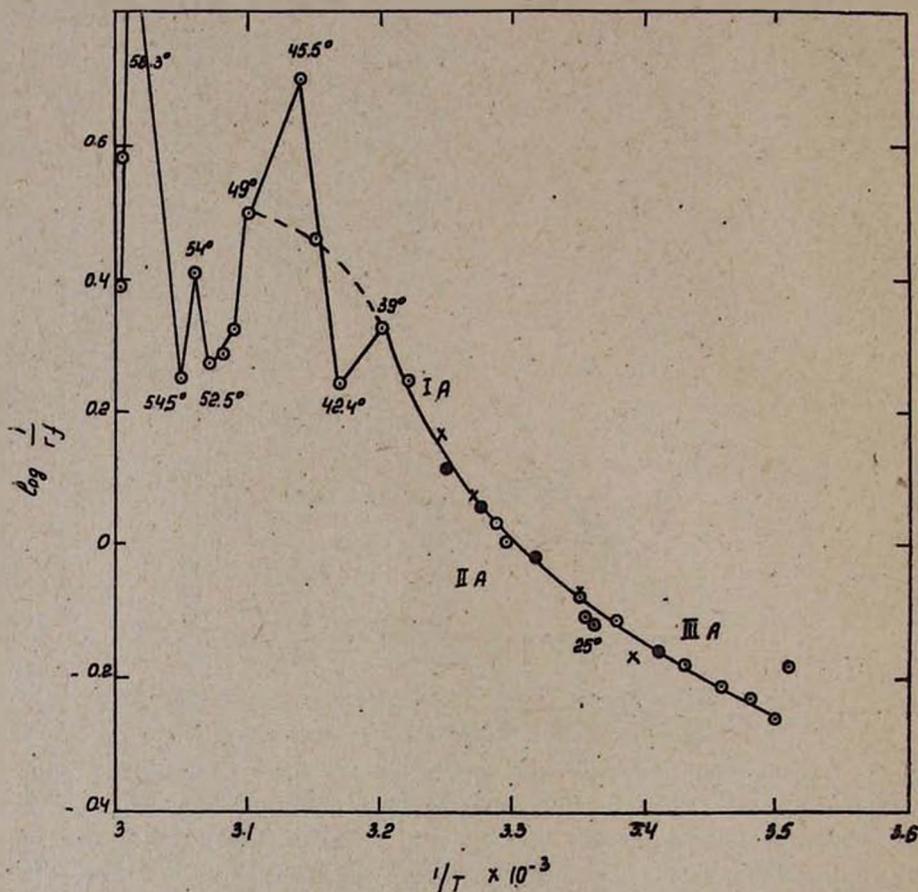


Рис. 3.

температурах, особенно в случае образца ПП, который следовало бы считать более очищенным. Нанесение монослоя ПП раствором в петroleйном эфире показало, что при низких температурах кривые $\log \frac{z_1}{r_1} - \frac{1}{T}$ переходят через минимум при 18° и величина площади,

приходящаяся на одну молекулу 1-гексадеканола, имеет особое значение в определении нерегулярного поведения монослоя. По-видимому, нерегулярность может быть объяснена тем, что при низких температурах 1-гексадеканол находится в натянутом состоянии [32] и поэтому его растекание без внешних воздействий затруднено.

Как видно из рисунка, поведение образцов П и ПП мало различается при высоких температурах. Сложность явлений в этой области имеет другую причину. Например, казалось, что кривая на рисунке 3 в интервале температур от 39 до 49° имеет направление, указанное пунктирами, т. е. переход при 39° , а максимум при 49° . Измерения в более узком интервале температур показали, что максимум находится

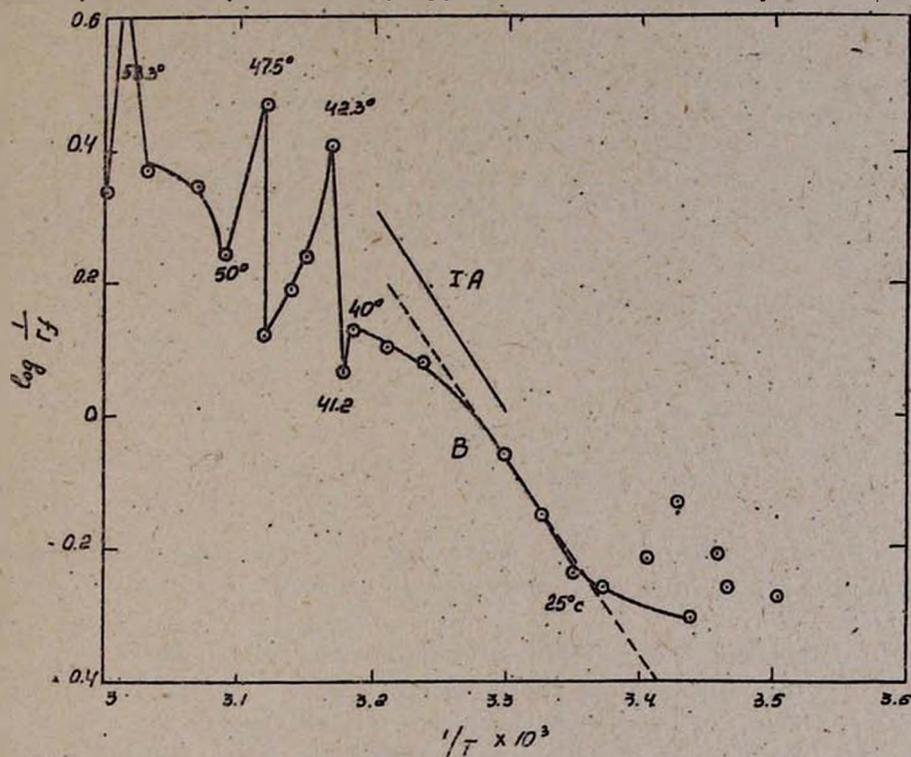


Рис. 4.

при 39° , а переход—при 49° и между ними периодически происходит изменение направления кривой. Поведение монослоев П и ПП более регулярно вблизи температуры плавления на поверхности воды, т. е. 52 — 54° . Далее, максимум при $58,3^\circ$ повторяется для обоих образцов. Мы полагаем, что при высоких температурах большую роль играет сложное равновесие между тремя модификациями 1-гексадеканола. Согласно рентгеноструктурным данным, полученным Бентоном [33], хотя температура превращения $\text{sub } \alpha \rightleftharpoons \alpha$ равняется $39,5^\circ$, $\text{sub } \alpha$ продолжает существовать до $43,7^\circ$, а β -форма даже до 46° . Интересно, что воспроизводимые результаты можно получить лишь при строгом поддержании температурного режима до и при измерении. Это говорит о том, что гистерезис играет немалую роль. Очевидно, достижение равновесных условий также имеет существенное значение.

Регулярная область проницаемости монослоев. Некоторые данные о сопротивлении испарению двух образцов представлены в таблице 1.

Надо отметить, что образец ПП по сравнению с П очень легко растекается от кристалла при 25–30°. Далее, как видно из таблицы, ПП показывает лучшие защитные свойства до 40°, несмотря на то, что П растекается легче при 35–40°. На первый взгляд, это кажется неожиданным, но, как будет показано дальше, объясняется особенностью расположения молекул в монослое.

Из рисунков 3 и 4 видно, что в интервале температур 20–40° э. э. а. проницаемости сильно возрастает с увеличением температур. Кривые можно условно разделить на некоторые части. Величины э. э. а. приведены в таблице 2.

Таблица 2

Температурная область в °С	э. э. а. кал·мол ⁻¹	
	II	III
20–25	5610	—
25–30	9350	13460
30–40	13800	5200

Таблица 1

Сопротивление испарению монослоев 1-гексадеканола

t, в °С	Γ , сек·см ⁻¹	
	II	III
20	1,45	—
25	1,20	1,73
27,2	—	1,39
28,3	1,05	—
35,0	1,67	—
35,4	—	0,84
39,0	0,48	—
40,6	—	0,74

Хотя на кривых точек перегибов нет, но сильное изменение наклона наблюдается при температуре вблизи 27° для ПП и 35° для П.

Увеличение э. э. а. проницаемости может быть объяснено тем, что с ростом температуры увеличивается взаимодействие 1-гексадеканола с водой, причем гидрофильные группы погружаются в воду. Данные, полученные на ПП, подтверждают эту точку зрения, как это видно из рисунка 4, где участок IA образца П (э. э. а. 13800 кал·мол⁻¹) почти параллелен кривой ПП (э. э. а. 13460 кал·мол⁻¹). Таким образом; перекристаллизация приводит к сдвигу точки погружения 1-гексадеканола в сторону низких температур, т. е. в данном случае от 35 к 27°. С другой стороны, погружение приводит к легкости распространения, как это наблюдается в эксперименте. Очевидно, увеличение силы взаимодействия ОН-групп 1-гексадеканола с водой должно приводить к уменьшению скорости потока водяных паров через монослой, однако в этих областях проницаемость сильно увеличивается. Компенсирующим фактором, несомненно, является увеличение энтропии системы, а также кинетическая энергия испаряющихся молекул воды. Уравнение (19) позволяет количественно изучить этот вопрос.

Механизм замедления испарения и растекания монослоя из трехмерной фазы. Правильный подход к выбору депрессора требует знания не только абсолютной величины сопротивления испарению и двухмерного состояния монослоя, но также возможности и условий его саморастекания и устойчивости. Следовательно, центральной за-

дией является изучение характера силы взаимодействия данного депрессора с водой. Нами будут сделаны попытки определить величины этих сил, установить их изменения и при этом выяснить ряд вопросов механизма замедления испарения на основании термодинамических функций, вычисленных по уравнению (19), а также известных кристаллохимических данных.

Величины термодинамических функций приведены в таблице 3. Здесь фигурируют также результаты расчетов, сделанные нами из данных Бариса и Ла Мера, полученных на поверхностных весах. Как видно из таблицы, параллельно изменению энтальпии активации проницаемости изменяется энтропия активации, из чего следует, что если в результате взаимодействия с водой увеличивается энтальпия активации, то изменяется расположение молекул в сторону увеличения беспорядочности в разделе двух фаз. Влияние роста энтальпии компенсируется также кинетической энергией испаряющихся молекул воды, что одновременно нейтрализует влияние поверхностного давления согласно функциональной зависимости $f = \psi(T)$.

Таблица 3

Термодинамическая функция проницаемости монослоев 1-гексадеканола при испарении воды, вычисленная по уравнению (19); $b=95,98$ из данных Брукса [21]. ВЛМ — данные Бариса и Ла Мера [14]

Т 1-гексадеканол	293,1		300,1		308,1	
	п	п	пп	ВЛМ	п	пп
$f \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$	38,9	42,1	42,1	42,1	45,8	45,8
$E_a + RT \ln a$	5610	9350	13460	10780	13800	5200
$\frac{\Delta S^*}{R}$ Сс.	$1,03 \cdot 10^4$	$5,14 \cdot 10^4$	$3,55 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$	$8,13 \cdot 10^4$	$3,89 \cdot 10^4$
$c = \frac{2,65 \cdot 10^{-2} T^{2e}}{f^2}$	6,86	11,53	11,53	11,53	15,20	15,20
ΔS^*	14,61	25,99	39,26	30,61	40,15	11,08
$T \Delta S^*$	4280	7800	11780	9180	12370	3410
ΔH^*	7900	11490	15600	12920	15800	7200
ΔF^*	3620	3690	3820	3740	3430	3790

Предположим, что по неизвестным причинам (присутствие примеси или кристаллоструктурные особенности) превращение $\beta \rightarrow \text{sub } \alpha \rightarrow \alpha$ в случае ПП происходит при низких температурах, соответственно 27 и 35°, против 35° и выше 39° для образца П. При переходе от β к $\text{sub } \alpha$ получается модификация, которая легко растекается от кристалла, что подтверждается увеличением энтальпии активации проницаемости ΔH^* . Ясно, что взаимодействие ОН-групп $\text{sub } \alpha$ -формы с водой принимает особый характер по сравнению с ОН-группами α -формы. Можно полагать, например, что образуется двухмерный гид-

рат, как считает Трапезников. Энтальпию гидратации $sub\alpha$ -формы можно определить исходя из собранных Марком [34] данных об энергии взаимодействия радикалов. Энтальпия испарения 1-гексадеканола равна $23800 \text{ кал}\cdot\text{мол}^{-1}$, следовательно, для открытия прохода без сублимации 1-гексадеканола требуется $11900 \text{ кал}\cdot\text{мол}^{-1}$, а это равно энтальпии активации монослоя, если энергия взаимодействия с водой была равна нулю. Из таблицы 3 видно, что эффективная энтальпия активации $sub\alpha$ -формы (образец ПП при 27° , П при 35°) равна $15700 \text{ кал}\cdot\text{мол}^{-1}$, следовательно, энтальпия гидратации $sub\alpha$ -формы равна $15700 - 11900 = 3800 \text{ кал}\cdot\text{мол}^{-1}$. Она, приблизительно равна энергии водородных связей, но конкретизация характера взаимодействия $sub\alpha$ -формы с водой невозможна ввиду того, что приблизительно тот же результат можно получить, предполагая образование стехиометрического гидрата $(C_{16}OH)_2H_2O$. Увеличение энтропии активации проницаемости ΔS^* свидетельствует о том, что $sub\alpha$ -форма в двухмерном S-или LS-состоянии менее упорядочена, чем в объемной фазе, когда, вероятно, вращение $sub\alpha$ -формы в некоторой степени затруднено [23]. Это заключение подтверждается данными эндотермического растекания монослоя 1-гексадеканола от кристалла при 27° , согласно Трапезникову, и при 35° , согласно Бруксу.

Из таблицы 3 видно, что образец П при 35° менее упорядочен, чем образец ПП при 27° , т. е. при низкой температуре свободная энергия активации $Sub\alpha$ -формы увеличивается на $390 \text{ кал}\cdot\text{мол}^{-1}$ за счет большей упорядоченности, вследствие чего защитные свойства ПП против испарения улучшаются. Надо отметить, что между упорядоченностью и проницаемостью нет абсолютного параллелизма. При 27° образец П(β -форма) более упорядочен, чем образец ПП($sub\alpha$ -форма), но этим не повышается высота энергетического барьера вследствие слабости взаимодействия β -формы с водой (энтальпия активации проницаемости $11490 \text{ кал}\cdot\text{мол}^{-1}$). Мы видим, что особенность силы взаимодействия $sub\alpha$ -формы не только обеспечивает растекание монослоя, но, нейтрализуя влияние высокой степени беспорядочности, увеличивает высоту энергетического барьера. Таким образом, образец ПП как с точки зрения защитных свойств против испарения (низкая проницаемость, определенная по ΔF^*), так и способности растекания (гидратация, определенная по ΔH^*) имеет наилучшие показатели в интервале температур от 25 до 30° . Образец Барнса и Ла Мера стоит между П и ПП.

Как было уже отмечено, несмотря на легкость растекания образца П при 35° по сравнению с образцом ПП, последний сохраняет свои высокие защитные свойства против испарения воды, даже до 40° . Это может быть объяснено тем, что при переходе $sub\alpha = \alpha$ образуются модификации 1-гексадеканола, метастабильные в объемной фазе и находящиеся в полном расплавленном состоянии. Однако при растекании на поверхности воды α -форма переходит в S- или LS-двухмерное состояние, которое, согласно Адаму [35], стабильно до 54° и, очевидно,

более упорядочено, чем трехмерное состояние α -формы. Поэтому ΔS^* образца ПП сильно падает при 35° вследствие превращения $\text{sub } \alpha = \alpha$. Понижение энтальпии активации проницаемости при этом происходит потому, что α -форма в объемной фазе находится в предплавленном состоянии. Взяв энтальпию предплавления на поверхности воды, равную $5210 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1}$, из данных Брукса, мы получаем, что энтальпия активации проницаемости α -формы равна $11900 - 5210 = 6690 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1}$. Из таблицы 3 видно, что эффективная энтальпия активации проницаемости образца ПП при 35° равна $7200 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1}$, следовательно, мы получаем $510 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1}$ как значение энтальпии гидратации α -формы, что в несколько раз меньше, чем энтальпия гидратации $\text{sub } \alpha$ -формы. Здесь мы имеем пример того, что при слабом взаимодействии монослоя с водой вследствие высокой упорядоченности увеличивается высота энергетического барьера и понижается проницаемость. Таким образом, мы видим, что не только силы взаимодействия между соседними молекулами поверхностно-активного вещества, но и силы взаимодействия монослоя с водой и степень его упорядоченности действуют совместно и изменяют высоту энергетического барьера.

Исходя из вышесказанного, ожидается понижение ΔH^* в случае образца П при температурах выше 40° вследствие превращения $\text{sub } \alpha \rightarrow \alpha$, показанного пунктиром на рисунке 3. Тот факт, что это явление не наблюдается, может быть объяснен сложностью полиморфизма 1-гексадеканола при высоких температурах [33]. Очевидно, растекание α -формы при этом должно быть экзотермическим процессом. Наши данные для ПП и с этой точки зрения согласуются с данными Трапезникова. В действительности, по своему поведению образец ПП приближается к образцу Трапезникова, а П — к образцу Брукса. Может быть, это совпадение носит случайный характер, но, исходя из того факта, что образцы П и ПП были исследованы нами при одинаковых условиях, по нашему мнению, существующее противоречие данных Брукса и Трапезникова не может быть объяснено неравновесными условиями экспериментов. Если же в данном случае действуют примеси, то, исходя из того факта, что образец ПП был перекристаллизован, было бы близко к истине сказать, что влияние примеси имеет особый характер. Очевидно, легко отделяющиеся примеси в наших условиях определенного влияния не могут оказать [7]. Роль же неотделяющихся примесей, нам кажется, надо рассматривать, главным образом, в рамках кристаллоструктурных особенностей 1-гексадеканола в двумерном состоянии.

Заключение

Из уравнений (12) и (19) видно, что проницаемость монослоя, т. е. скорость потока молекул воды, определяется рядом факторов,

вероятно, связанных между собой. Если предполагать, что двухмерное давление само не является причиной, а лишь эффектом поверхностных явлений [36] и считать изменение молекулярных параметров незначительным, то факторами, которые определяют выбор депрессора, являются: 1) температура, 2) длина цепи, 3) силы взаимодействия между соседними молекулами, 4) силы взаимодействия депрессора с водой, 5) расположение молекулы в монослое.

Учитывая важность температуры испарения и влияние длины цепи, мы видим, что при выборе депрессора решающими являются последние три фактора, которые и определяют высоту энергетического барьера, как количественно показывает настоящая работа. Тот факт, что абсолютная величина изменения ΔF^* невелика, не должен отвлекать нашего внимания ввиду того, что ΔF^* является разницей между двумя цифрами (ΔH^* и $T\Delta S^*$), которые, как мы показали, сильно изменяются в зависимости от температуры и кристаллоструктурных особенностей 1-гексадеканола. Именно поэтому значение, приносимое СН_2 -группами в высоту энергетического барьера, зависит, как показал Блянк [31], от состояния монослоя.

Как известно, при выборе поверхностно-активных веществ особое внимание уделяется соотношению гидрофильных и гидрофобных частей молекулы и двухмерному состоянию монослоя. Этим, однако, задача не может быть решена, даже если определена величина энтропии, потому что выбор практически затрудняется тем, что растекание из кристалла или капелек в двухмерное состояние сопровождается рядом сложных изменений.

Надо обратить внимание на то, что иногда тормозящие свойства монослоя зависят только от метода его нанесения путем сжатия из двухмерного „газообразного состояния“, как в случае жирных кислот, и поэтому состояние монослоя и расположение молекул зависит от внешнего воздействия. С практической точки зрения, однако, упорядоченность не имеет значения, если монослой не растекается от объемной фазы и при этом неустойчив.

Если монослой в основном представляет собой динамическое состояние неуравновешенных молекул при растекании от объемной фазы и в случае жирных кислот механическое воздействие приводит его к статическому расположению агрегации молекул, то в случае высших спиртов можно предполагать, что особенности силы взаимодействия ОН-групп с водой играют ту же роль, что и механическое воздействие, и, по-видимому, этот процесс строго зависит от температуры в том смысле, что энтальпия увеличивается сильнее, чем энтропия. С этой точки зрения, в случае 1-гексадеканола большое значение имеют условия получения $\text{sub}\alpha$ -формы при низких температурах, когда вследствие более высокой упорядоченности монослоя особенность характера взаимодействия ОН-групп 1-гексадеканола с водой дает наибольший эффект как с точки зрения растекания, так и с точки зрения его защитных свойств (образец ПП при 25—30°).

Сущностью этого взаимодействия может быть образование гидратов, хотя, по-видимому, это не является единственной возможностью. Далее, гипотеза образования гидратов 1-гексадеканола не исключает явления предплавления. Наоборот, эти две точки зрения дополняют одна другую.

Необходимая степень упорядоченности монослоя может быть достигнута с помощью ряда факторов, как, например, влияние пластификаторов, которые могут ориентировать молекулы поверхностно-активного вещества так, что они в межфазных слоях будут иметь устойчивое, непроницаемое расположение. Поэтому использование смесей как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения имеет большую перспективу.

В ы в о д ы

На компактном приборе, сконструированном нами, методом Ленгмюра—Шефера изучено влияние температур в интервале 12—60° на замедление испарения воды через монослой двух образцов 1-гексадеканола: обычный (П) и перекристаллизованный (ПП) продукты. Обнаружено, что проницаемость монослоя имеет нерегулярный и регулярный характер в зависимости от температуры. В интервале 20—40° поведение монослоя регулярно, причем образец ПП легко растекается при 25—30° и показывает лучшие защитные свойства до 40°, несмотря на то, что П при 35° растекается легче. Показано, что кажущаяся энергия активации ПП сильно возрастает при 27° и затем падает при 35°, а в случае П энергия активации сильно увеличивается при 35°. Явление объяснено тем, что вследствие фазового превращения $\beta \rightleftharpoons \text{sub } \alpha$ увеличивается взаимодействие 1-гексадеканола с водой, причем одновременно погружается ОН-группа, что и приводит к легкости растекания монослоя.

Предполагая, что расстояние между двумя равновесными положениями диффундирующих молекул воды может быть идентифицировано как длина их среднего свободного пути в монослое, исходя из теории переходного состояния Айринга, введено уравнение:

$$\chi_f = \frac{AT^3}{F} e^{\frac{f-2b}{T}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a + fN^0a}{RT}} \quad (1)$$

где χ_f и f —проницаемость и двухмерное давление монослоя. Расчеты, сделанные с помощью (1) на основании экспериментальных данных температурной зависимости монослоя, соответствуют известным представлениям в рамках сложного полиморфизма 1-гексадеканола, если считать, что перекристаллизация приводит к понижению температур фазовых переходов. Показано, что энтальпия гидратации $\text{sub } \alpha$ -формы намного выше, чем энтальпия гидратации α -формы, и следовательно, лучший показатель ПП при 27° объясняется особенностью ха-

Известия XVI, 2—2

рактера силы взаимодействия ОН-групп с водой. При этом показана также роль упорядоченности монослоя и подчеркнута важность саморастекающихся свойств монослоя при выборе депрессора. Таким образом, сделано заключение, что не только силы взаимодействия между соседними молекулами поверхностно-активного вещества, но также силы взаимодействия монослоя с водой и степень его упорядоченности действуют совместно и определяют высоту энергетического барьера.

Выдвинута точка зрения, что ОН-группа 1-гексадеканола при определенных условиях (sub α -форма) играет ту же роль, что и внешнее воздействие при получении устойчивых монослоев. Сущность особенности воздействия ОН-групп при этом может быть объяснена образованием гидратов, как предположено Трапезниковым, хотя это не является единственной возможностью. Исходя из данных работы, сделано заключение, что необходимая степень упорядоченности монослоя может быть достигнута с помощью ряда факторов, которые могут ориентировать молекулы депрессора в устойчивом, непроницаемом расположении, и поэтому использование смесей перспективно.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 II 1963.

Ց. Վ. Գրմայան և Ռ. Կ. Պողոսյան

ՀԵՔՍԱԴԵԿԱՆՈԼ-1-Ի ՄՈՆՈՇԵՐՏԻ ՄԻՋՈՎ ՋՐԻ ԳՈԼՈՐՇԻԱՑՄԱՆ ԴԱՆԴԱՂԵՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Մեր կառուցած մոնոշերտի դիմադրության բացարձակ արժեքը որոշող գործիքի վրա կենսալուր-Շելֆերի արտորոցման եղանակով ուսումնասիրել ենք ջրի գոլորշիացման վրա 12—60°C միջակայքում ջերմաստիճանի ազդեցությունը, օդադրծելով հեքսադեկանոլ-1-ի սովորական (Ս) և վերաբյուրեղացված (ՍՍ) երկու նմուշներ, որոնք ունեցել են նույն հալման կետերը: Իրկչափական վիճակում ևս, ջրի մակերեսում, երկու օրինակները հալվել են նույն ջերմաստիճանում:

Պարզվել է, որ նախած ջերմաստիճանի սահմաններին, մոնոշերտի թափանցելիության փոփոխությունը՝ կախված ջերմաստիճանից, ունենում է կանոնավոր կամ անկանոն բնույթ, ըստ որում 20—40°C միջակայքում շերտերը կանոնավոր են: Բացահայտվել է, որ շերտի թափանցելիության փորձնական ակտիվացման էներգիան աճում է ջերմաստիճանի հետ առանձնապես ուժեղ թափով 27°C-ում ՍՍ-ի համար, իսկ 35°C-ում՝ Ս-ի համար: Այս աճը բացատրել ենք հեքսադեկանոլ-1-ի β ձևի փոխակերպումով sub α ձևի, ըստ որում, sub α ձևի առաջացմանը զուգընթաց ուժեղանում է ջրի հետ արդյունավետ փոխազդեցությունը, ՕՆ խմբերը մխրճվում են ջրի մեջ և մոլեկուլներն արագ ու կանոնավոր տարածվում են մակերեսում: Այսպիսով, վերաբյուրեղացումն իջեցնում է փոխակերպման ջերմաստիճանը, որը, սակայն, հնա-

յալովը չէ բացատրել մաքուր նյութի պարզ պատկերացումով, այլ, հավանաբար, ավելի բարդ, բյուրեղաքիմիական հատկութիւնների փոփոխութիւններով պայմանավորված օտար նյութերի առկայութեամբ:

Ընթացիկում, որ ջրի մոլեկուլը շերտում մի հավասարակշռութեան դիրքից մյուսին անցնելիս շարժվում է իր միջին ազատ վազքի հետավորութեան չափ, բացահայտել ենք մոնոշերտի միջով գոլորշիացման դանդաղեցման համարման նախաէքսպոնենցիալ ֆակտորի ֆիզիկական իմաստը և լուսարանել երևութի միևնանիզմի մի քանի կարևոր հարցեր, հենվելով կինետիկական անցման վիճակի Ալրինգի դրուժները և գրականութեան մեջ հայտնի բյուրեղական կառուցվածքի ժանթութիւնների վրա: Յուլյց ենք տվել, որ ջրի հետ CaCl_2 ձևի փոխազդման էնտալպիան մոտ վեց տնդամ ավելի բարձր է, քան α ձևի էնտալպիան: Պարզվում է, որ շերտի թափանցելիութեան ակտիվացման ազատ էներգիան որոշվում է ոչ միայն մակերեսային ակտիվ նյութի միջմոլեկուլային էներգիայով, այլև ջրի հետ հիդրոֆիլ խմբերի փոխազդեցութեամբ և մակերեսում մոլեկուլների դասավորումով: Այսպիսով հիդրատացման վերաբերյալ Տրապեզնիկովի տեսակետը և նախահայտնի մասին Բորդի ու Շուբերտի պատկերացումները համալրում են միմյանց:

Բացահայտելով հեքսադեկանոլ-1-ի OH խմբի դերն ու նշանակութիւնը որոշակի պայմաններում մոնոշերտի (ինքնաստեղծման ու պահպանման պրոցեսում, ցուլց է տրված, թե ինչպես այլ պայմաններում և դիպքերում որոշ նյութերի համատեղ օգտագործումը հեքսադեկանոլ-1-ի և կամ թուլլ ինքնաստեղծվող արգելակիչների հետ կարող է նպաստել անթափանց շերտի ստեղծմանն ու պահպանմանը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Vignes, J. Chim. Phys. 57, 980 (1960).
2. И. В. Егвазаров, Изв. АН АрмССР, техн. науки, 15, 13 (1962).
3. R. G. Vines, Australian J. Appl. Sci. 7, 504 (1957).
4. I. K. H. McArthur, K. Durham, Proc. Intern. Congr., Surface Activity, London, 1, 262 (1957).
5. А. Д. Петров, А. А. Трапезников, Г. И. Никитин, В. А. Огарев, ДАН СССР 138, 1395 (1961).
6. W. W. Mansfield, Nature 175, 247 (1955).
7. V. K. LaMer, L. A. G. Aylmore, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 48, 316 (1962).
8. I. Langmuir, D. Langmuir, J. Phys. Chem. 31, 1719 (1927).
9. I. Langmuir, V. J. Schaefer, J. Franklin Inst. 235, 119 (1943).
10. М. Баракаев, ЖФХ 9, 69 (1937).
11. А. С. Хейман, ЖФХ 14, 118 (1940).
12. F. Sebba, H. V. A. Briscoe, J. Chem. Soc. 1940, 106.
13. R. J. Archer, V. K. LaMer, J. Phys. Chem. 59, 200 (1955).
14. T. Barnes, V. K. LaMer, Retardation of Evaporation by Monolayers (Symposium. Am. Chem. Soc.), N. Y., 1962, 9.
15. S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, Theory of Rate Processes, N. Y., 1941.
16. M. Blank, V. K. LaMer, Retardation of Evaporation by Monolayers, N. Y., 1962, 50.
17. A. Vignes, J. Chim. Phys. 57, 999 (1960).
18. А. А. Трапезников, ЖФХ 20, 61 (1946).
19. А. А. Трапезников, ЖФХ 19, 228 (1945).
20. G. E. Boyd, J. Shubert, J. Phys. Chem. 61, 1271 (1957).

21. *J. H. Brooks*, Retardation of Evaporation by Monolayers, N. Y., 1962, 256, 262.
22. *D. G. Kolp, E. S. Lutton*, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1229 (1938).
23. *W. A. Baker, C. P. Smyth*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1229 (1938).
24. *R. G. Vines, R. J. Meakins*, C. A. **53**, 17615 (1959).
25. *S. S. Penner*, J. Phys. Chem. **56**, 475 (1952).
26. *Н. А. Фукс*, Испарение и рост капель в газообразной среде. АН СССР, Москва, 1958.
27. *R. C. L. Bosworth*, Transport Processes in Applied Chemistry, London, 1956.
28. *Б. В. Дерягин, С. М. Баканов, Ю. С. Кургин*, ДАН СССР **135**, 1917 (1960).
29. *J. R. Partington*, Physical Chemistry **1**, 857 (1949).
- 30а. *E. A. Moelwyn-Hughes*, Physical Chemistry 1957, 597.
- 30б. То же 1957, 51.
31. *M. Blank*, J. Phys. Chem. **65**, 1698 (1961).
32. *K. Tanaka, T. Seto, A. Watanobe, T. Hayashida*, C. A. **54**, 8209 (1960).
33. *E. J. Benton*, Retardation of Evaporation by Monolayers, N. Y., 1962, 136.
34. *N. Mark*, Physical Chemistry of High Polymeric Systems, N. Y., 1940, 113.
35. *N. K. Adam*, Physics and Chemistry of Surfaces, London, 1941.
36. *D. Derwichan, F. LeChapt*, Bull. Soc. Chim. France **1846**, 486.

К. А. Костанян и Э. М. Аветисян

Исследование электропроводности стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в расплавленном состоянии

Стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ представляют большой теоретический и практический интерес. Они являются основой для многих промышленных боросиликатных стекол, имеющих важное значение в современной технике. Варка боросиликатных стекол в пламенных печах сопряжена с определенными трудностями, связанными с улетом боратов. Как показали работы в нашем институте, осуществление электрварки этих стекол значительно снижает улет боратов [1]. С этой точки зрения исследование электропроводности стекол вышеуказанной системы в расплавленном состоянии является практически важным вопросом. Кроме того, такое исследование дает возможность выявить структурные особенности расплавов этих стекол по сравнению с чисто боратыми и чисто силикатными расплавами.

В настоящей работе приводятся данные по исследованию удельной электропроводности расплавленных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в интервале температур 800—1200°C.

Данные по исследованию расплавленных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ имеются в работе [2], где по значениям удельной электропроводности с помощью соотношения $\lambda \cdot \eta^n = \text{const}$ определялась вязкость этих стекол в расплавленном состоянии. Исследование двухкомпонентных стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [3] и $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [4] при высоких температурах показало, что электропроводность их определяется содержанием иона натрия в единице объема стекла. Исследование некоторых промышленных стекол показывает, что, несмотря на значительное различие между составами этих стекол, электропроводность их пропорциональна содержанию щелочных окислов в стекле [5].

Экспериментальная часть

Описание варки стекла и их составы приведены в работе [6]. Некоторые стекла варились повторно в корундовых тиглях в лабораторной силитовой печи, при этом результаты измерений электропроводности стекол различных варок дали удовлетворительное совпадение. Измерения проводились с помощью моста переменного тока Р-38 при частоте тока 500—5000 герц, получаемой от звукового генератора ЗГ-10. В качестве нуль-инструмента служил осциллограф ЭО-4. Электродлитические ячейки готовились в виде и-образных кварцевых сосудов с расширяющимися краями, постоянная которых составляла от 30 до 40 см⁻¹.

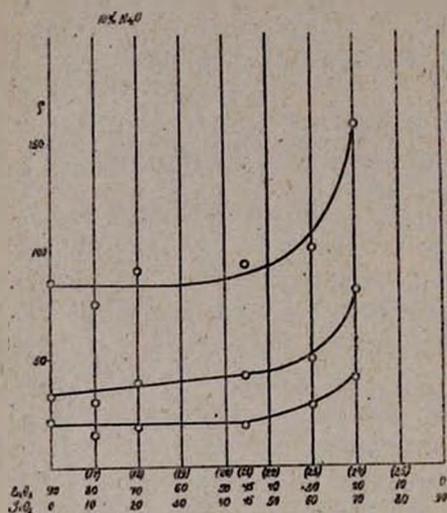


Рис. 1. Изотермы удельных сопротивлений натрий-боросиликатных стекол при 800, 900 и 1000°, при постоянном содержании окиси натрия (10%). В скобках указаны номера стекол.

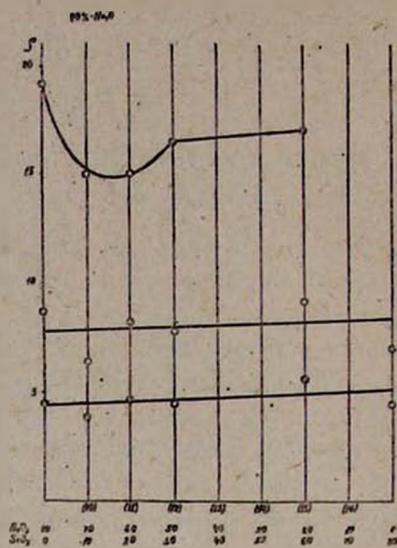


Рис. 2. Изотермы удельных сопротивлений натрий-боросиликатных стекол при 800, 900 и 1000°, при постоянном содержании окиси натрия (20%). В скобках указаны номера стекол.

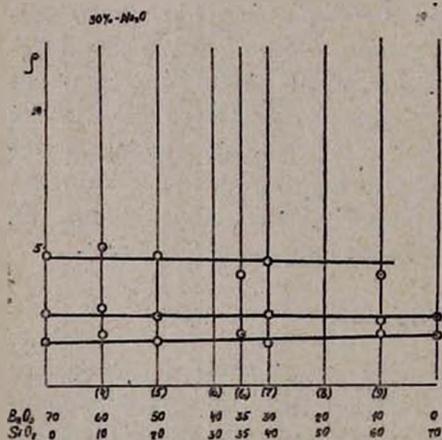


Рис. 3. Изотермы удельных сопротивлений натрий-боросиликатных стекол при 800, 900 и 1000°, при постоянном содержании окиси натрия (30%). В скобках указаны номера стекол.

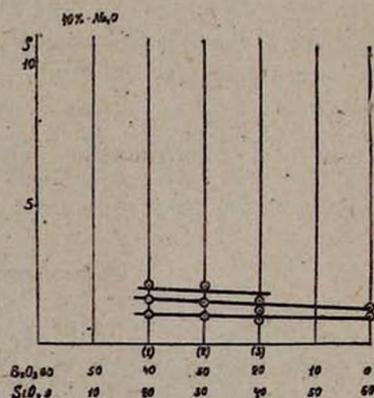


Рис. 4. Изотермы удельных сопротивлений натрий-боросиликатных стекол при 800, 900 и 1000°, при постоянном содержании окиси натрия (40%). В скобках указаны номера стекол.

Измерения удельного сопротивления стекол проводились при режиме нагревания и охлаждения. Некоторые из измеренных стекол показали расхождения между значениями удельных сопротивлений, полученными при режиме повышения и понижения температуры; данные удельных сопротивлений при охлаждении лежат выше данных, полученных при нагревании. С понижением температуры это расхождение увеличивается, а при более высоких температурах— 900° и выше—оно исчезает. В некоторых случаях это расхождение удалось устранить путем предварительного нагрева стекла выше 1000° .

В таблице 1 приведены синтетические составы сваренных стекол. Контрольные анализы показали, что содержание окиси натрия может отклоняться от синтетического в пределах $\pm 1,5\%$. Для стекла 24 содержание окиси натрия, по данным анализа, составляло около $8,0\%$. В таблице 2 приведены значения удельных сопротивлений сваренных стекол, а на рисунках 1—4 изотермы их удельных сопротивлений при постоянном содержании окиси натрия в стекле (замена B_2O_3 на SiO_2). Заметное повышение

Синтетический состав исследованных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Таблица 1

Стекло №	Весовые %			Молярные %		
	Na_2O	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	B_2O_3	SiO_2
БС-1	40	40	20	41,6	36,8	21,4
БС-2	40	30	30	41,0	27,2	31,7
БС-3	40	20	40	40,4	17,8	41,7
БС-4	30	60	10	32,0	56,7	11,0
БС-5	30	50	20	31,5	46,3	21,7
БС-7	30	30	40	30,6	27,1	42,2
БС-9	30	20	60	29,7	8,7	61,5
БС-10	20	70	10	21,6	67,2	11,1
БС-11	20	60	20	21,2	56,6	22,0
БС-12	20	50	30	24,4	51,0	24,0
БС-15	20	20	60	20,8	18,1	61,6
БС-17	10	80	10	10,9	77,7	11,3
БС-18	10	70	20	10,7	66,9	22,2
БС-21	10	45	45	10,3	41,3	48,3
БС-23	10	30	60	10,1	27,5	62,9
БС-24	10	20	70	9,92	17,6	72,3

удельного сопротивления наблюдается для стекла 24 в серии стекол с содержанием окиси натрия 10% , что объясняется пониженным содержанием щелочного окисла вследствие улета бората натрия при варке.

Обсуждение результатов

Электропроводность исследованных стекол находится в удовлетворительном согласии с уравнениями:

$$\lg x = A - \frac{B}{T} \quad (1)$$

и

$$\lg x = a + bT + cT^2 \quad (2)$$

Значения постоянных A , B , a , b и c приведены в таблице 3. Отклонение экспериментальных данных от расчетных по формулам (1) и (2) составляет в среднем $\pm 4\%$.

Таблица 2

Значения удельных сопротивлений (ом. см) стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в зависимости от температуры

t, C	BC-1	BC-2	BC-3	BC-4	BC-5	BC-7	BC-9	BC-10	BC-11	BC-12	BC-15	BC-17	BC-18	BC-21	BC-23	BC-24
800	2,1	2,1	1,4	5,0	4,7	4,5	4,0	15,0	15,0	16,5	17,0	78,0	90,0	93,0	100,0	164,0
850	1,9	1,8	1,3	3,5	3,3	3,2	3,0	9,7	11,0	11,0	12,3	47,0	56,0	63,0	68,0	116,0
900	1,6	1,5	1,2	2,8	2,5	2,6	2,3	6,4	8,2	7,8	9,2	30,0	39,0	42,0	50,0	80,0
950	1,3	1,2	1,0	2,2	2,0	2,0	2,0	4,9	6,2	5,9	7,0	21,0	26,0	28,0	37,0	58,0
1000	1,1	1,0	0,9	1,9	1,6	1,5	1,6	3,9	4,7	4,5	5,7	15,0	19,0	19,0	27,0	40,0
1050	0,9	—	—	1,4	—	—	—	—	3,9	—	4,8	12,0	—	15,0	20,0	32,0
1100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16,0	24,0
1150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,0	18,0
1200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16,0

Как показал Мюллер [7], постоянные А и В уравнения (1) связаны с концентрацией щелочного иона [М] и энергетической величиной следующими соотношениями:

$$P_s = A - \lg [M] \quad (3)$$

$$\Psi_\phi = 4,6 BR \quad (4)$$

Величины P_s и Ψ_ϕ для расплавленных натрий-силикатных и натрий-боратных стекол сильно отличаются. Если для первых характерны наибольшие значения P_s и Ψ_ϕ , то для вторых значения P_s составляют 4,0—4,5, а величина Ψ_ϕ —от 29,0 до 41,0.

Такое отличие величин P_s и Ψ_ϕ , как было показано [8], обуславливается значением энтропийного члена. В уравнении эквивалентной электропроводности, полученном по теории переходного состояния:

$$\lambda = 3,62 \cdot 10^{19} z d^2 \exp(-\Delta H^*/RT) \exp(\Delta S^*/R) \quad (5)$$

для борных стекол ΔS^* имеет положительное значение, а для силикатных—отрицательное, в результате этого свободная энергия активации электропроводности ΔZ^* , рассчитанная по формуле:

$$\Delta Z^* = \Delta H^* - T\Delta S^*. \quad (6)$$

для натрий-борных стекол при одинаковом объемном содержании иона натрия оказывается меньше, чем для натрий-силикатных стекол. Этим и объясняется сравнительно высокое значение удельной электропроводности натрий-борных стекол по сравнению с натрий-силикатными (см. рис. 5) стеклами при одинаковой объемной концентрации щелочного иона.

Как видно из рисунка 5, значения удельных сопротивлений стекол исследованной системы лежат между данными натрий-силикатных

и натрий-борных стекол, за исключением удельного сопротивления стекла 15.

В таблице 4 приведены значения R , и Ψ_{ϕ} для натрий-боросиликатных стекол. Из таблицы видно, что значения R , для исследованных стекол изменяются в широких пределах от 2,82 до 4,77.

Данные таблицы показывают также, что существует зависимость между концентрацией щелочного иона и величиной Ψ_{ϕ} . Как правило, со снижением концентрации щелочного иона Ψ_{ϕ} увеличивается.

В таблице 4 приведены также значения ΔS^* и ΔZ^* для исследованных боросиликатных стекол при 1000°. Из данных этой таблицы

Таблица 3

№ ст.	A	B	a	b	c
BC-1	1,64	2000	-5,60933	0,0075386	-2486.10 ⁻⁹
BC-2	1,82	2200	2,52354	-0,0061592	3281.10 ⁻⁹
BC-3	1,045	1291	0,54908	-0,00205	13.10 ⁻⁷
BC-4	2,29	3239	-6,02091	0,007615	-24439.10 ⁻¹⁰
BC-5	2,22	3094	-7,66727	0,010132	-3354.10 ⁻⁹
BC-7	2,35	3241	-3,117787	0,003207	2385.10 ⁻¹⁰
BC-9	1,78	2544	-2,05625	0,00104	3253.10 ⁻¹⁰
BC-10	2,49	3908	-16,27551	0,023298	-8623.10 ⁻⁹
BC-11	2,00	3417	-6,74461	0,007387	-2056.10 ⁻⁹
BC-12	2,31	3771	-7,66766	0,0088226	-2602.10 ⁻⁹
BC-15	1,73	3176	-3,8803	0,002761	-272.10 ⁻⁹
BC-17	2,46	4655	-7,83511	0,00741	-1713.10 ⁻⁹
BC-18	2,39	4664	-3,99193	0,0009988	8897.10 ⁻¹⁰
BC-21	2,42	4738	-4,43786	0,0013434	8888.10 ⁻¹⁰
BC-23	1,72	4005	-5,116052	0,003085	-169.10 ⁻⁹
BC-24	1,61	4111	-5,67753	0,003336	-1057.10 ⁻¹⁰

видно, что ΔS^* имеет разные значения, при этом, как правило, для стекол с большим содержанием Na_2O значения ΔS^* отрицательны и, наоборот, для стекол, богатых B_2O_3 , со сравнительно меньшим содержанием Na_2O и SiO_2 , характерны положительные значения ΔS^* . При сравнении полученных данных ΔS^* с таковыми для натрий-силикатных стекол, для которых ΔS^* отрицателен, и натрий-борных стекол, для которых ΔS^* положителен, становится ясным, что различные значения ΔS^* боросиликатных стекол обусловлены наличием двух структурных группировок в этих стеклах. Примечательным является то обстоятельство, что положительные значения ΔS^* , характерные для натрий-боратной структуры, обнаруживаются для тех составов, которые лежат в области расслоения боросиликатных стекол [9].

Таблица 4

Значения некоторых энергетических величин для $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ стекол при 1000°

№ № стекла	Na_2O вес. %	Удельный вес $\rho/\text{см}^3$	Удельн. электропроводность $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$[\text{M}] \times 100$ моль/мл	ρ_9	$\Delta H^\#$ ккал/моль	$\Delta H^\#$ ккал/моль	$\Delta S^\#$ ккал/моль	$\Delta Z^\#$ ккал/моль	
1	40,0	2,106	0,909	2,717	3,28	19,4	9700	33,4	-3,33	13950
2	40,0	2,129	1,00	2,750	3,75	25,5	12750	36,4	-0,779	13750
3	40,0	2,199	1,11	2,835	2,82	14,5	7160	39,2	-5,00	13500
4	30,0	2,044	0,526	1,978	3,804	27,4	13750	26,6	-0,62	14550
5	30,0	2,131	0,625	2,062	3,946	28,7	14400	30,3	0,14	14200
7	30,0	2,309	0,666	2,234	4,021	29,5	14800	29,8	0,43	14250
9	30,0	2,315	0,625	2,240	3,74	26,3	13150	27,9	-0,99	14500
10	20,0	2,290	0,256	1,478	4,44	37,0	18550	17,3	2,28	15650
11	20,0	2,140	0,212	1,380	3,93	32,0	16100	15,4	0,12	15950
12	20,0	2,165	0,222	1,396	4,76	36,5	18300	15,9	1,93	15850
15	20,0	2,300	0,175	1,483	4,21	35,2	17650	11,8	0,87	16550
17	10,0	1,944	0,0666	0,627	4,73	43,2	21600	10,6	3,73	16850
18	10,0	2,240	0,526	0,722	4,47	41,7	20900	7,3	2,42	17800
24	10,0	2,340	0,025	0,754	3,81	38,4	19200	3,3	-0,46	19800

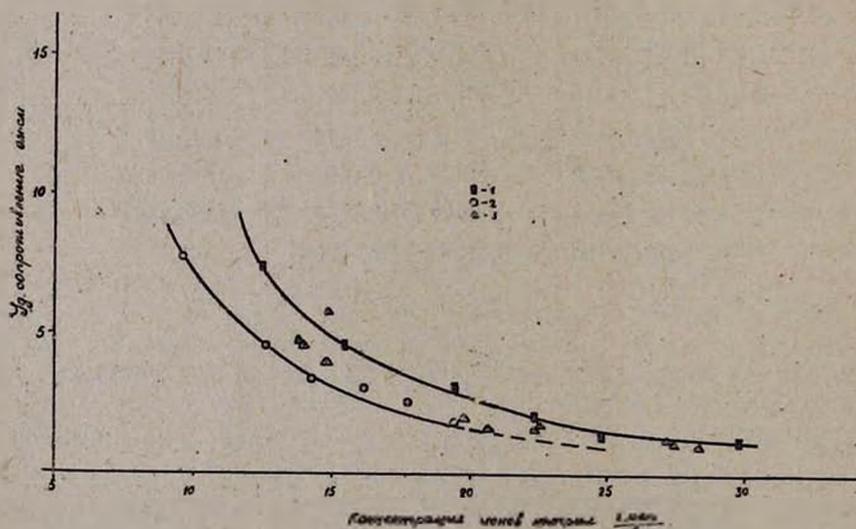


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления стекол от концентрации ионов натрия: 1 — натрий-силикатные стекла, 2 — натрий-боратные стекла, 3 — натрий-боросиликатные стекла.

Величина $\Delta Z^\#$, как видно из таблицы 4, имеет значение от 13500 до 19800 ккал/моль и увеличивается со снижением концентрации щелочного иона. Исследование электропроводности бинарных щелочных силикатных систем показывает, что $\Delta Z^\#$ не зависит от радиуса ще-

лочного катиона и при заданном составе расплава (например, $\text{R}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$) остается почти постоянным [10, 11]. Для величины ΔZ^* большое значение имеет число разрывов связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{B}-\text{O}-\text{B}$. С уменьшением концентрации щелочного иона число разрывов этих связей уменьшается, чем и объясняется увеличение ΔZ^* .

Таким образом, анализ полученных результатов указывает на микрогетерогенное строение боросиликатных расплавов, которое наиболее четко проявляется для составов, содержащих 10—20% Na_2O .

Однако при высоких содержаниях окиси натрия (40%) вряд ли следует полагать наличие общего боросиликатного каркаса. По-видимому, при этом вследствие увеличения числа разрывов ковалентных связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ имеет место образование смеси борных и силикатных комплексных анионов.

Таким образом, значение ΔS^* может служить своеобразным индикатором, который указывает, какой из механизмов передвижения щелочного иона превалирует в данном расплавленном стекле — боратный или силикатный.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 3 XII 1962

Կ. Ա. Կոստանյան և Է. Մ. Ավետիսյան

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ
ԷԼԵԿՏՐԱՉԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՉԱԼԱԾ
ՎԻՃԱԿՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նատրիում-բորատիլիատային ապակիները մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում ինչպես գործնական, այնպես էլ տեսական տեսակետից: Ներկա աշխատանքում հետազոտված է այդ ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը 800—1000°C ջերմաստիճանային ինտերվալում: Այդ հետազոտությունները ցույց են տալիս, որ հալված վիճակում նատրիում-բորատիլիատային ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը դերազանցապես կախված է ապակիում հղած նատրիումի քանակից (տես նկ. 1—4): Այս ապակիների էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախումը կարելի է արտահայտել (1) և (2) հավասարումների միջոցով, որոնց ճշտությունը տվյալ ապակիների համար գրիթե նուլն է՝ $\pm 4-5\%$: Ուսումնասիրվող ապակիների տեսակարար էլեկտրական դիմադրության և նատրիումի կոնցենտրացիայի միջև հղած կախումն արտահայտվում է մի ընդհանուր կորով, որն ընկած է նատրիում-սիլիկատային ապակիների և նատրիում-բորատային ապակիների համապատասխան կորերի միջև: Կիրառելով Բոկրիսի և Նրա աշխատակիցների բանաձևը, որը արտածվել է անցման վիճակի տեսության հիման վրա, ցույց է տրված, որ ուսումնասիրվող ապակիների էլեկտրահաղորդականության էնտրոպիան ΔS^* , կարող է ընդունել ինչպես դրական, այնպես էլ բացասական

արժեքները: Մեր նախորդ աշխատանքում ցույց է տրված, որ էնտրոպիայի դրական արժեքները բնթրոշ են նաաորիում-բորատային ապակիների, իսկ բացասական արժեքները նաաորիում-սիլիկատային ապակիների համար: Հետաքրքրական է, որ էնտրոպիայի դրական արժեքներ ունեն այն ապակիները, որոնք ընկած են $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ սիստեմի միկրոանհամաստիս ապակիների տիրույթում: Այսպիսով սույն աշխատանքում ստացված արդյունքները կողմնակիորեն ցույց են աալիս, որ նաաորիում-բորասիլիկատային ապակիների հալույթներում ևս գոյություն ունի միկրոանհամաստիսություն, որի դեպքում, ըստ երևութիսն ապակու էլեկտրահաղորդականությունը պայմանավորվում է նաաորիում-բորատային մասով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Ա. Զալիզնյակ, Стекло и керамика 1958, 1; Մ. Գ. Манвелյան, Ա. Փ. Мелик-Ахназаров, Կ. Ա. Կոստանյան, Շ. Օ. Ուալաադջյան, Ե. Ա. Երզինկյան, Կ. Մ. Կաաեոսյան, Стекло и керамика 2, 5 (1960).
2. J. Iatamoto, Journ. Soc. Glass Techn. 38, 141 A (1954); Journ. Ceram. Ass. Japan 80, 675 (1952).
3. Կ. Ա. Կոստանյան, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 65 (1958).
4. Կ. Ա. Կոստանյան, Կ. Շ. Տաաқյան, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 409 (1961).
5. Կ. Ա. Կոստանյան, Կ. Շ. Տաաқյան, Стекло и керамика 8, 7 (1960).
6. Կ. Ա. Կոստանյան, Շ. Ա. Կաաալյան, Շ. Ա. Եաաաանյան, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 3 (1961).
7. Բ. Լ. Մյոլлер, ФТТ 2, 1333 (1960).
8. Կ. Ա. Կոստանյան, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 3 (1963).
9. Գ. Ա. Կոաққов, Строение стекла. АН СССР, Москва, 1955, 234.
10. J. O'M. Вockrls, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, J. W. Tomlinson, Trans. Farad. Soc. 48, 349, 75 (1952).
11. Օ. Ա. Եսին, Усп. химии 28, 12, 1374 (1957).

С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян и Р. С. Эминян

Получение аминокетиленовых комплексных соединений хлоридов никеля и кобальта

Комплексные соединения двухвалентных никеля и кобальта с аминокетиленовыми лигандами до последнего времени совершенно не изучены.

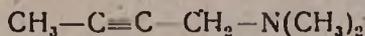
Гельман и Буховец [1] синтезировали первое комплексное соединение с кетиленовым производным 2,5-диметил-3-гексан-2,5-диолом. Некоторые комплексные соединения платины с ненасыщенными (не содержащими в своем составе аминогруппы) молекулами получены Черняевым, Гельман и др. [1—4].

Поэтому целью настоящей работы являлось получение и исследование комплексных соединений хлоридов двухвалентных никеля и кобальта, в состав которых входят аминокетиленовые лиганды.

Изучение этих соединений представляет в настоящее время большой интерес, так как они могут дать возможность объяснить механизм комплексообразования металлов с ненасыщенными молекулами.

Экспериментальная часть

Получение $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для получения аминокетиленовых комплексных соединений хлорида никеля в качестве исходных веществ нами использованы хлорид никеля (II) и 1-диметиламинобутин-2:



К 6,3 г чистой сухой соли хлорида никеля при интенсивном перемешивании прибавлено в избытке против эквимолекулярного количества (30%) аминокетиленового лиганда [5]. При этом реакция образования комплекса протекала очень бурно, реакционная смесь сильно разогревалась и температура поднималась до 60°С.

Затем вещество сушилось при 70°, после выделения избытка $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ из соединения вес равняется 10,08 г, что соответствует присоединению одной молекулы $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ с образованием $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ -комплексного соединения.

При хранении в открытом виде продукт поглощает из воздуха пары воды, превращаясь в кристаллогидрат состава $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вес соединения доходит до 12,8 г, при этом цвет из светло-зеленого переходит в темно-зеленый.

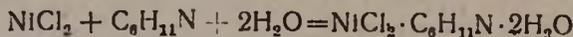
Таким образом, полученное соединение представляет собой зеленое мелкокристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной воде, толуоле, эфире, растворимое в этаноле, серной, соляной, муравьиной кислотах.

Для определения его состава произведен анализ.

Найдено %: Ni 22,12; Cl 27,12; N 5,30
 $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: Ni 22,33; Cl 26,98; N 5,33.

Данные анализов подтверждают, что полученное соединение имеет состав, отвечающий простейшей формуле: $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим суммарным уравнением:



Таким образом, нам удалось впервые получить аминокетилениновое соединение хлорида никеля.

Термографическое исследование. Кривые нагревания с дифференциальной записью снимались с помощью пирометра Курнакова.

Кривая нагревания $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -комплексного соединения приведена на рисунке 1. Она характеризуется тремя эффектами: при $105-160^\circ$, 296° и 360° .

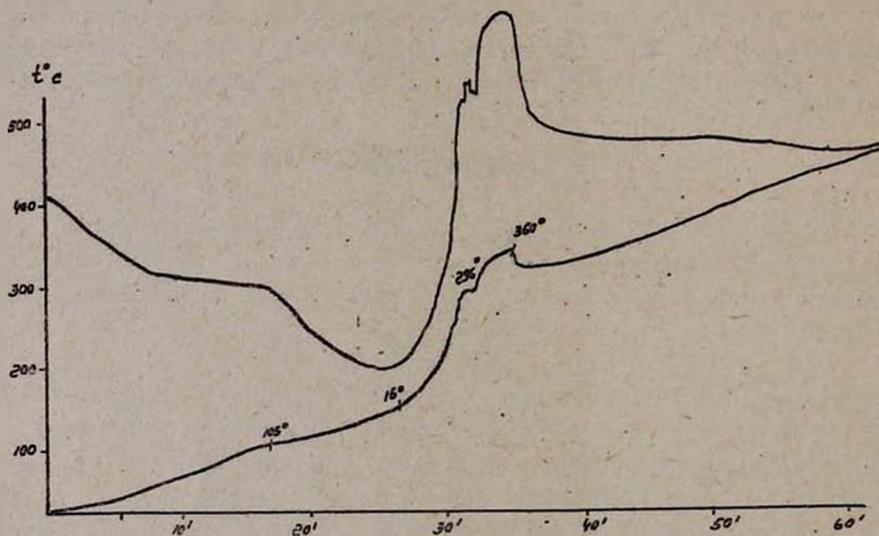


Рис. 1. Кривая нагревания $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для выяснения процессов, отвечающих этим эффектам, нами проводился ступенчатый нагрев соединения с последующими его взвешиваниями. Как показали определения потери в весе, при нагревании до 160° $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ плавится, из образца отщепляются молекулы воды, образуя соединение $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ (см. табл. 1).

Затем разлагается промежуточный $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$, и при 296° сгорает органическая часть комплексного соединения: температура повышается до 360° .

Данные электропроводности показывают, что комплексное соединение распадается на три иона: $\mu = 210 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Следовательно, полученное соединение можно выразить координационной формулой $[\text{NiC}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$.

Получение $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$. Для получения аминоацетиленовых соединений хлорида кобальта в качестве исходных веществ использованы CoCl_2 и $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$. К 8,5 г безводной соли хлорида кобальта при комнатной температуре (20°) при энергичном перемешивании был прибавлен в большом избытке (30%) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$. При этом реакционная смесь сильно разогревалась и температура поднималась до 55° . Затем вещество сушилось до постоянного веса в сушильном шкафу при 70° . Вес веществ равнялся 14,7 г, что соответствует присоединению одной молекулы $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$.

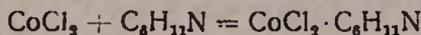
Таким образом, полученное соединение представляет собой более мелкокристаллическое вещество, плохо растворимое в толуоле, эфире, растворимое в этаноле, серной кислоте, муравьиной кислоте.

Химический анализ полученного продукта дал следующий результат.

Найдено %: Co 25,71; Cl 31,42; N 5,72

$\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$. Вычислено %: Co 25,92; Cl 31,24; N 6,17.

Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим уравнением:



Плотность кристаллов определялась обычным пикнометрическим способом по толуолу при 25° и равнялась $1,76 \text{ г/см}^3$.

Термографическое исследование. Кривые нагревания дифференциальной записью, как и в предыдущем случае, проводились с помощью пирометра Курнакова. Кривая нагревания $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ приведена на рисунке 2. Она характеризуется тремя термическими эффектами: при $93-110^\circ$, 173° и 293° .

Для выяснения процессов, отвечающих этим эффектам, проводился ступенчатый нагрев соли с последующим ее взвешиванием.

Первый эффект при $93-110^\circ$, как показало взвешивание образца, не связан с потерей веса. Этот эффект соответствует плавлению $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$.

Второй эффект при 173° соответствует полному разложению $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$.

Третий экзотермический эффект при 219° соответствует сгоранию органической части комплекса, при этом температура поднимается до 293° .

Для полученных соединений сняты ИК спектры на спектрометре ИКС-12.

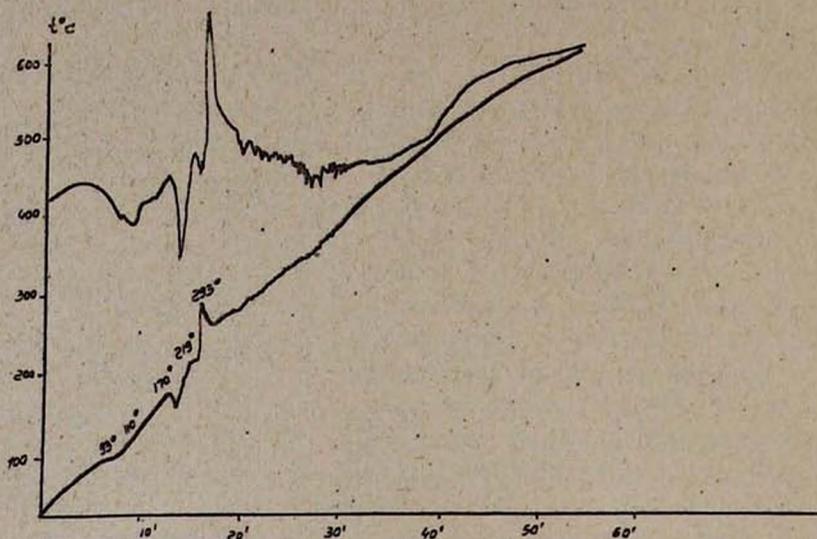


Рис. 2. Кривая нагревания $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$.

Как показало изучение ИК спектров поглощения, тройная связь в комплексе практически не обнаруживается.

Полученные данные подтверждают, что комплексообразование происходит за счет тройной связи и аминогрупп органического лиганда.

В ы в о д ы

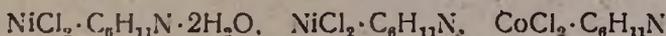
1. Получены комплексные соединения: $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$, $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$.
2. Термографические исследования показали, что
 - а) $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при нагревании разлагается ступенчато; в качестве промежуточного соединения получается $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$.
 - б) $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ при нагревании сначала плавится, а потом разлагается.

Ս. Դ. Ս. Գաղաթումբ. Ռ. Ս. Կարապետյանց. Ռ. Ս. Էմիրյանց

ՆԻԿԵԼԻ ԵՎ ԿՈՒՐԱԼՏԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԱՄԻՆԱԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ
ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նիկելի և կոբալտի քլորիդների ամինաացետիլենային կոմպլեքսային միացությունները դեռևս գրականության մեջ չեն նկարագրված: Այդ պատճառով էլ մենք ստացել և ուսումնասիրել ենք համապատասխան



կոմպլեքսային միացությունները:

Խիմիկ ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ միացությունը քայքայվում է առանց հալվելու, իսկ $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ հալվում, նոր է քայքայվում:

Շնորհիվ $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ միացության աստիճանական դիսոցիան, որպես միջանկյալ պրոպոլիտ ստացվել է $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$: հետևաբար նշված միացության մեջ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ մոլեկուլը նիկելի հետ ավելի ամուր է կապված, քան ջուրը:

Սպեկտրալ անալիզի տվյալներից երևում է, որ նիկելի և $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ միջև կոմպլեքսագոյացումը գնում է ի հաշիվ ացետիլենային ամինի ամինա և ացետիլենային խմբերի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Д. Гельман, С. В. Буховец, Е. А. Мейлах, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР 23, 84 (1949).
2. И. И. Черняев, А. Д. Гельман, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР 14, 77 (1937).
3. А. Д. Гельман, ДАН СССР 20, 307 (1938); 32, 347 (1941).
4. С. В. Буховец, Н. А. Пухова, ЖНХ 3, 1714 (1958).
5. А. Т. Бабалян, А. Терзян, ДАН АрмССР 9, 105 (1948).

А. А. Абрамян и Р. С. Саркисян

Окисление органических соединений перманганатом калия и объемное определение серы

Одним из нас совместно с Аташян и Балян [1] был разработан способ одновременного определения галогенов и серы в одной и той же навеске. Количество иона \overline{SO}_4 , образующегося при окислении серусодержащих органических соединений, определялось весовым способом — осаждением иона \overline{SO}_4 5%-ным водным раствором $Ba(NO_3)_2$. Основное преимущество этого метода в том, что коэффициент пересчета серы ($S/BaSO_4$) очень целесообразен. Недостатком весового метода по сравнению с объемным является длительность выполнения анализа, но при аккуратном выполнении результаты получаются хорошие. При массовом выполнении анализа целесообразно определять \overline{SO}_4 -ион объемным способом, например алкалометрическим титрованием [2].

Очень часто в органических соединениях, содержащих одновременно серу, галогены и азот, для определения серы ион \overline{SO}_4 осаждают хлорангидратом бензидина, образующийся сульфат бензидина титруют раствором щелочи [3]. В присутствии тетроксихинона ион \overline{SO}_4 можно титровать также раствором определенной концентрации хлорида бария. В этом случае цвет индикатора из желтого переходит в оранжевый [4]. В серусодержащих соединениях с галогенами и азотом ион \overline{SO}_4 , образующийся при сжигании, титруют растворами солей бария ($Ba(NO_3)_2$, $Ba(ClO_4)_2$, $BaCl_2$) в присутствии различных индикаторов (торон, ализарин, сульфонат натрия, карбоксиарсеназ, тетроксихинон).

Ион \overline{SO}_4 можно определять также йодометрическим способом [6]. Ион \overline{SO}_4 в присутствии дитизона (индикатор) титруют раствором $Pb(NO_3)_2$ [7]. В этом случае цвет индикатора из зеленого превращается в красно-пурпуровый.

В настоящей работе органические вещества подвергались минерализации перманганатом калия в запаянных стеклянных трубках при 400–500°. Образовавшийся ион \overline{SO}_4 определялся титрованием раствором $Pb(NO_3)_2$ в присутствии дитизона.

Экспериментальная часть

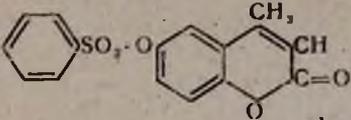
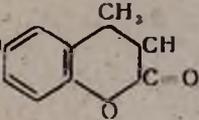
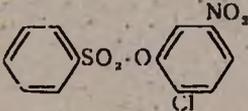
Микроопределение серы в органических соединениях. Разложение серусодержащего органического соединения производится так,

как описано ранее [1]. Величина навески (7—16 мг) зависит от точности весов и от содержания серы в веществе. Навеска исследуемого вещества взвешивалась на аналитических весах; твердые и нелетучие жидкие вещества взвешивались в запаянной с одного конца трубке, в которой затем и производилось сжигание. Летучие жидкие вещества брались в стеклянных шарообразных ампулах диаметром 3—5 мм. В случае твердых и нелетучих жидких веществ к навеске прибавлялись 100—150 мг порошкообразного перманганата калия, и открытый конец трубки запаивался. В случае же летучих жидких веществ в трубку вначале всыпались 100—150 мг перманганата калия, затем в нее помещалась вскрытая ампула, после чего трубка запаивалась, нагревалась в течение часа в электрической печи типа 6Т—15/250 при 400—500°. Вскрытие трубки и перенесение ее содержимого путем фильтрования в конические колбы емкостью 100 мл производится так, как при микрокариусе. Для получения кислой среды и освобождения от избытка перманганата калия прибавлялось 2 мл 0,5 н. азотной кислоты и 3—5 капель 10%-ного раствора перекиси водорода, смесь кипятилась до освобождения от следов перекиси водорода (в случае получения больших объемов растворы выпаривались до объема в 30—40 мл). После охлаждения растворов прибавлялось 2—3 капли бромфенола синего, и смесь нейтрализовалась 0,1 н. раствором NaOH до появления бледно-зеленого цвета, прибавлялся 1 мл 20%-ного CH_3COOH , 40 мл ацетона, 1 мл 0,1%-ного раствора дитизона (в свежем виде), и смесь титровалась 0,04—0,05 н. раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ до появления пурпурового цвета. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Совместное микро- и полумикроопределение хлора и серы в органических соединениях проводилось в аликвотных дозах. Навеска веществ бралась в большем количестве (14—32 мг), чем при отдельном определении серы. После сжигания органических веществ содержимое трубки с помощью дистиллированной воды переносилось в химические стаканы и фильтровалось. Фильтрат собирался в 100 мл мерной колбе, к нему прибавлялась дистиллированная вода до метки, и с помощью пипетки из раствора дозы по 20 мл переносились в четыре 100 мл конические колбы. К каждой аликвотной дозе прибавлялись 1 мл 0,5 н. HNO_3 и 3—5 капель 10%-ного раствора перекиси водорода. Раствор кипятился до полного удаления H_2O_2 . После охлаждения двух аликвотных доз сера определялась так, как описано выше. В остальных двух дозах определялся хлор меркуриметрическим способом, как описано ранее [8]. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Тем же способом можно совместно с серой определять бром броммеркуриметрическим, а йод—йодометрическим способом.

Таблица 1

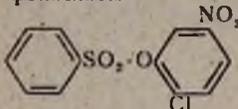
Вещества	Навеска в мг	S в %			
		вычислено	найдено	разница	
сульфаниловая кислота $H_2NC_6H_4SO_3H$	12,90 12,42 13,14	18,53	18,78 18,73 18,53	-0,25 -0,20 0,00	
бензолсульфамид $C_6H_5SO_2NH_2$	11,02 8,09 9,68	20,03	20,10 20,04 20,01	+0,07 +0,01 -0,02	
4-метил-7-кумариловый-5 эфир сульфокислоты		13,08 12,94 11,43	16,12	9,82 10,07 10,02	-0,30 -0,05 -0,10
4-метил-7-кумариловый эфир пропансульфокислоты		12,71 16,71 14,31	11,34	11,63 11,18 11,50	+0,29 -0,16 +0,16
2-хлор-5-нитрофениловый эфир бензолсульфокислоты		16,01 10,78 14,10	10,27	10,08 10,34 10,43	-0,19 +0,07 +0,21
β-хлорэтиловый эфир этансульфокислоты $C_2H_5SO_2CH_2CH_2Cl$	13,54 11,25 14,00	18,45	18,21 18,50 18,45	-0,24 +0,05 0,00	
β-хлорэтиловый эфир бензолсульфокислоты $C_6H_5SO_2CH_2CH_2Cl$	16,32 14,34 15,59	14,51	14,74 14,60 14,50	+0,23 +0,09 -0,01	
β-хлорэтиловый эфир изобутансульфокислоты изо- $C_4H_9SO_2CH_2CH_2Cl$	8,28 10,85 11,10	15,96	15,86 15,96 15,69	-0,10 0,00 -0,30	

Выводы

В серусодержащих соединениях с атомами галогенов или без них при разложении перманганатом калия возможно определять серу и галогены объемным способом. После сжигания полученный ион $\bar{S}O_3$ в присутствии дитизона (индикатор) титруется 0,04—0,05 н. раствором нитрата свинца (в присутствии ацетона) до перехода зеленого цвета в устойчивый пурпурный.

Разработан способ одновременного определения серы и галогенов в той же навеске. В одной аликвотной дозе меркуриметрическим способом определяется хлор или бром, а йодметрическим йод.

Таблица 2

Вещества	Навеска в мг	S в %			Cl в %		
		вычис- лено	найдено	разница	вычис- лено	найдено	разница
3-хлорэтиловый эфир этансульфокислоты $C_2H_5SO_2CH_2CH_2Cl$	31,39 21,76 22,05	18,45	18,72	+0,17	20,46	20,64	+0,18
	18,21		-0,24	20,74		+0,28	
	18,10		-0,35	20,69		+0,23	
3-хлорэтиловый эфир н-бутансульфокислоты $C_4H_9SO_2CH_2CH_2Cl$	17,62 14,63 21,37	15,96	15,83	-0,13	17,70	17,86	+0,16
	16,05		+0,09	17,58		+0,12	
	15,81		-0,15	17,73		+0,03	
3-хлорэтиловый эфир изобутансульфокис- лоты изо- $C_4H_9SO_2CH_2CH_2Cl$	16,77 21,76 19,50	15,96	15,75	-0,21	17,70	17,65	-0,05
	15,76		-0,20	18,02		+0,28	
	15,80		-0,16	17,72		+0,02	
3-хлорэтиловый эфир бензолсульфокислоты $C_6H_5SO_2CH_2CH_2Cl$	21,59 22,86 22,32	14,51	14,68	+0,17	16,31	16,07	-0,24
	14,76		+0,25	16,14		-0,17	
	14,46		-0,05	16,65		+0,34	
2-хлор-5-нитрофенило- вый эфир бензолсуль- фокислоты 	23,90 20,93 23,62	10,27	10,56	+0,29	11,63	11,69	+0,06
	10,62		+0,25	11,60		-0,03	
	10,10		-0,17	11,50		-0,13	

В другой аликвотной дозе титрованием раствора $Pb(NO_3)_2$ определяется сера в присутствии дитизона в водно-ацетонной среде. Абсолютная точность определения серы и галогенов колеблется в пределах $\pm 0,00 - 0,35\%$.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 4 I 1963

Ա. Ա. Աբրահամյան և Ռ. Ս. Սարգսյան

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ
ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՄԱՆԳԱՆԱՏՈՎ ԵՎ ԾԾՈՒՄԻ
ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր աշխատանքներից մեկում օրգանական միացությունը օքսիդացնելով կալիումի պերմանգանատով մշակել ենք նույն կշռանքի մեջ հարողներին և ձեռնարկի միաժամանակյա որոշման տեխնիկան: Մծումը պարունակող օրգանական միացությունը $KMnO_4$ -ով օքսիդացնելիս ձեռնարկ փոխարկվում է SO_4 իոնի, որի քանակը որոշում էինք կշռովին հղանակով SO_4 իոնը նրան հանելով $Ba(NO_3)_2$ -ի 50% -անոց լուծույթով:

Մտտության անալիզների դեպքում ազելի նպատակահարմար է SO_4 իոնը որոշել ծավալային հղանակով, որի կատարման համար պահանջվում է շատ ազելի կարճ ժամանակամիջոց, քան կշռովին հղանակի դեպքում:

Մեր այս աշխատանքում ծծումբ պարունակող օրգանական միացու-
թյունը օքսիդացրել ենք կալիումի պերմանգանատով, ապակյա զոլված խո-
ղովակում, 400—500-ում: Առաջացած SO_2 իոնի մեջ ծծումբի քանակը
որոշել ենք հետազոտվող լուծույթը դիսիդրոնի ներկալուծվամբ տիտրելով
0,04—0,05 ն. կապարի նիտրատի ջրալին լուծույթով, ջրի և ացետոնի խառ-
նուրդում, մինչև որ լուծույթի կանաչ գույնը փոխվի կալուն կարմիր-ծիր-
նապուխի:

Մշակել ենք նաև նույն կշռանքի մեջ ծծումբի և հալոգենների միաժա-
մանակյա որոշման տեխնիկան: Ալիկոտալին լաժիններից մեկում մերկու-
րամետրիկ եղանակով որոշում են քլորը կամ բրոմը, իսկ յոզը՝ որոշում
յոգամետրիկ եղանակով: Ալիկոտալին մյուս բաժնում ծծումբը որոշում
են դիսիդրոնի ներկալուծվամբ տիտրելով $Pb(NO_3)_2$ -ի ջրալին լուծույթով ջրի
և ացետոնի միջավայրում:

Ծծումբի և հալոգենների որոշման բացարձակ ճշտությունը տատան-
վում է $\pm 0,00—0,65\%$ սահմաներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

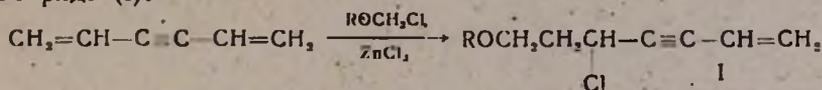
1. А. А. Абрамян, С. М. Аташян, М. А. Баян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 343 (1960).
2. Дж. Нидерль, В. Нидерль, Микрометоды количественного органического анализа. ИЛ, М—Л, 1949; Б. М. Пац, А. С. Непомнящая, Л. П. Стюляренко, Зав. лаб. 17, 1425 (1951); J. P. Dixon, Analyst 86, 597 (1961); D. T. Gibson, T. H. Caulfield, Analyst 60, 522 (1935); G. Ingram, Analyst 69, 265 (1944).
3. Tai Lan-Fook, Tang Teng-Han, Acta pharmac. sinica 6, 82 (1958); Tseng-Cee Sun, Tang Teng-Han, Acta pharmac. sinica 6, 228 (1958).
4. E. Abrahamczik, F. Blümel, Mikrochim. Acta 1937, 354; H. L. Hallet, L. Kuipers, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 360 (1940); C. L. Ogg, C. C. Willits, F. J. Cooper, Anal. Chem. 20, 83 (1948); Al. Steyermark, E. Bass, B. Littmann, Anal. Chem. 20, 587 (1948).
5. W. Grote, H. Krekeler, Angew. Chem. 46, 103 (1933); A. S. Inglis, Mikrochim. Acta 1956, 1834; Al. Steyermark, A. Bas Esther, Johnson Catherine Condon, Dell June C., Microchem. J. 4, 55 (1960); А. И. Лебедева, И. В. Новожилова, ЖАХ 16, 223 (1961); К. Ф. Новикова, Н. Н. Бесарчана, М. Ф. Цыганова, ЖАХ 16, 348 (1961).
6. Б. И. Сойбольман, ЖПХ 3, 258 (1948).
7. В. А. Рязанов, Науч. труды Моск. техн. инст. легкой промыш. 16, 62 (1960); H. Soer, P. Detoen, Mikrochim. J. 4, 77 (1960).
8. А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 35 (1961).

С. А. Вартанян, Л. Г. Месропян и А. О. Тосунян

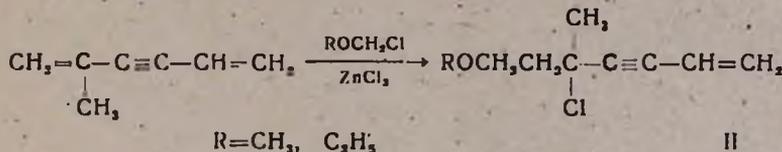
Химия винилацетилену

Сообщение XXXIX. Порядок присоединения хлорметиловых эфиров к винилизопропенилацетилену и некоторые превращения полученного хлорида

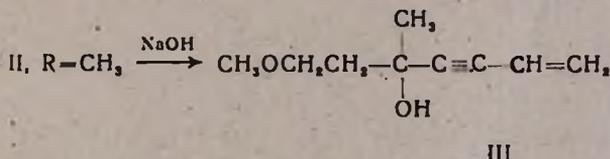
В одном из сообщений [1] было показано, что хлорметиловые эфиры в присутствии хлористого цинка присоединяются к дивинилацетилену в положении 1, 2 с образованием хлоридов винилацетиленового ряда (I):



В настоящей работе мы изучили порядок присоединения хлорметиловых эфиров к винилизопропенилацетилену (ВИА). Оказалось, что в случае гомологов дивинилацетилену присоединение хлорметиловых эфиров идет селективно по той двойной связи, которая более обогащена электронами, т. е. по электрофильному механизму:



Строение хлоридов (II) доказано следующим образом: гидролизом 5-хлор-5-метил-7-метоксигептен-1-ина-3 (II, R=CH₃) 5%-ным водным раствором едкого натра получен метил-β-метоксиэтилвинилэтинилкарбинол (III). Последний синтезирован ранее в нашей лаборатории конденсацией винилэтинилмагнийбромида с метил-β-метоксиэтилкетонном [2]. Карбинолы, полученные обоими методами, оказались идентичными:



Кроме того, данные спектрального анализа карбинола (III) (2178 см⁻¹; 1638 см⁻¹; 3094 см⁻¹) подтверждают наличие в молекуле сопряженной винилацетиленовой системы со свободной винильной группой (см. рис. 1).

Присоединение второй молекулы хлорметилового эфира к алкоксихлориду (II, R=CH₃) идет таким образом, что образуется смесь двух изомерных дихлоридов (V и VI):

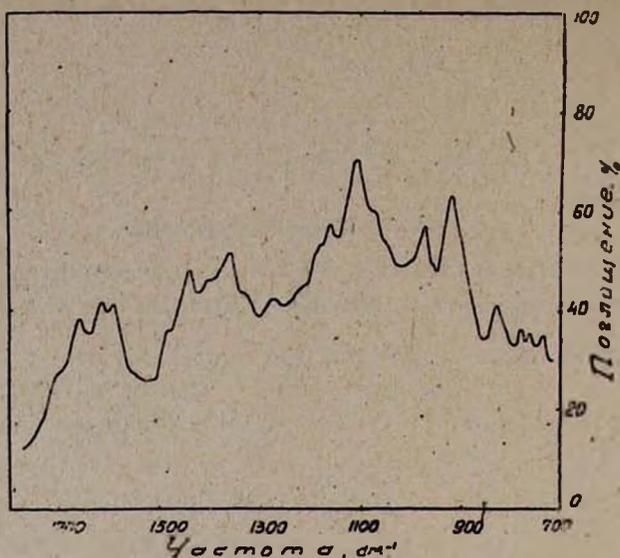
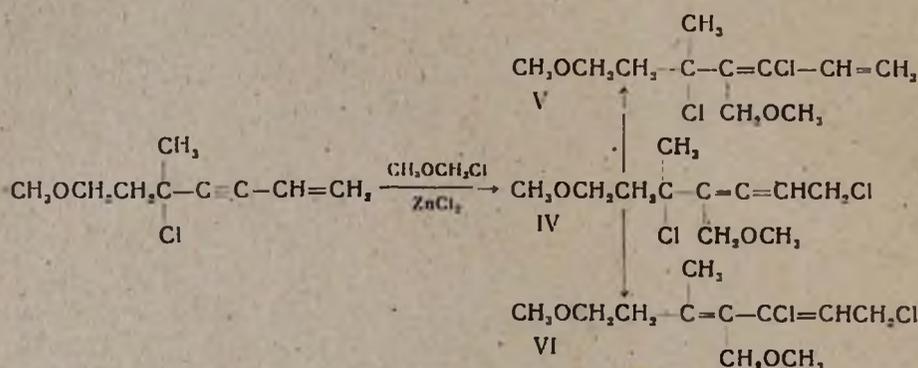


Рис. 1.



По-видимому, присоединение второй молекулы хлорметилового эфира к монохлориду идет в положении 1,4 с образованием промежуточного алленового дихлорида (IV), который в условиях опыта подвергается изомеризации с образованием дихлоридов (V и VI). Установлено, что дихлорид (V) изомеризуется в дихлорид (VI) как в условиях реакции, так и при стоянии без катализатора. Обратная изомеризация не наблюдается. Надо отметить, что эти дихлориды (V и VI) получаются как из монохлорида (II), так и непосредственно взаимодействием двух молекул хлорметилового эфира с одной молекулой винилизопропенилацетилена.

Строение дихлоридов (V и VI) доказано окислением перманганатом калия. При окислении 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-1,3 получены муравьиная и щавелевая кислоты. При окислении же 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-2,4 получены хлоруксусная кислота и метилвинилкетон; последний получается путем отщепления спирта от метил-β-метоксизтилкетона [3].

сухого эфира, 2 г хлористого цинка и 45,5 г хлорметилового эфира (1 моль ВИА: 2 моля хлорэфира) вышеописанным способом получено 39,9 г (выход 50,2%) смеси двух дихлоридов (V и VI).

Первая фракция 9,6 г (24%) представляет собой 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиен-1,3 (V), т. кип. 85–88° при 3 мм; n_D^{20} 1,5180; d_4^{20} 1,1318. M_{RD} найдено 67,70; вычислено 67,50.

Найдено %: Cl 28,65
 $C_{11}H_{18}O_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 28,07.

Вторая фракция 30,3 г (76%) является 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиеном-2,4 (VI), т. кип. 109–113° при 3 мм; n_D^{20} 1,5080; d_4^{20} 1,1342. M_{RD} найдено 66,52; вычислено 67,50.

Найдено %: Cl 28,34
 $C_{11}H_{18}O_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 28,07.

Обратно получено 6 г непрореагировавшего винилизопропенилацетилена.

Присоединение хлорметилового эфира к 5-хлор-5-метил-7-метоксигептен-1-ину-3 (II, R=CH₃). К смеси 50 мл сухого эфира, 14 г 5-хлор-5-метил-7-метоксигептен-1-ина-3 и 1 г хлористого цинка при перемешивании по каплям добавлено 7 г хлорметилового эфира. Смесь перемешивалась вышеописанным способом. Получены две фракции—10,3 г (выход 50,2%).

Первая фракция 2,6 г (25%) представляет собой 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиен-1,3 (V), т. кип. 85–88° при 3 мм; n_D^{20} 1,5175.

Вторая фракция 7,7 г (75%) является 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиеном-2,4 (VI), т. кип. 102–106° при 2 мм; n_D^{20} 1,5066.

Присоединение хлорметилэтилового эфира к винилизопропенилацетилену. Из 30 г винилизопропенилацетилена в 50 мл сухого эфира, 1,5 г хлористого цинка и 30 г хлорметилэтилового эфира вышеописанным способом получено 12 г (выход 31,2%) 5-хлор-5-метил-7-этоксигептен-1-ина-3 (II, R=C₂H₅), т. кип. 83–85° при 11 мм; n_D^{20} 1,5140; d_4^{20} 0,9967. M_{RD} найдено 56,20; вычислено 52,42.

Найдено %: Cl 18,98; 18,71
 $C_{10}H_{15}OCl$. Вычислено %: Cl 19,03.

В этом эксперименте было получено обратно 11 г непрореагировавшего винилизопропенилацетилена.

β-Метоксиэтилметилвинилэтинилкарбинол (III). Смесь 100 мл 5%-ного водного раствора едкого натра и 14 г 5-хлор-5-метил-7-метоксигептен-1-ина-3 (II, R=CH₃) кипятилась в течение 12 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. По-

сле отгонки эфира получено 8,5 г (68,5%) карбинола (III), т. кип. 97—99° при 18 мм; n_D^{20} 1,4845. Эти константы совпадают с литературными данными [2].

Окисление 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-1,3 (V). К смеси 12,5 г 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-1,3 и 150 мл воды при интенсивном перемешивании добавлено по порциям 36,3 г порошкообразного перманганата калия в течение 3 часов. При этом температура смеси поддерживалась при 5—6°. На следующий день окись марганца отфильтрована и несколько раз промыта горячей водой. Фильтрат экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления эфира от нейтрального экстракта получено 1,5 г непрореагировавшего дихлорида (V), т. кип. 85—88° при 3 мм; n_D^{20} 1,5125; смолистый остаток 2 г. Водный слой солей органических кислот выпарен на водяной бане досуха. Соли подкислены соляной кислотой до кислой реакции (~12 мл кислоты). Кислоты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. При перегонке получена муравьиная кислота (проба на каломель), т. кип. 50° при 120 мм; n_D^{20} 1,3720. Титрованием определен молекулярный вес. Найдено 45,6, вычислено 46,00. Остаток растворен в горячей воде. Через два дня закристаллизовалась щавелевая кислота, т. пл. 102,5°, после высушивания т. пл. 189°.

Окисление 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-2,4 (VI). 11,3 г дихлорида окислены вышеописанным способом с помощью 24,3 г перманганата калия. Из нейтральной фракции выделен метилвинилкетон, т. кип. 40° при 110 мм; n_D^{20} 1,4120; семикарбазон, т. пл. 140° (из водного спирта). Из кислой фракции выделена хлоруксусная кислота, т. пл. 62°.

Гидрохлорирование 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-1,3 (V). Смесь 5 г дихлорида, 25 мл концентрированной соляной кислоты и 2 г однохлористой меди перемешивалась на водяной бане при 45° в течение 12 часов. После охлаждения смеси продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 3,1 г (выход 54,4%) трихлорида (VII), т. кип. 72—74° при 1 мм; n_D^{20} 1,5290; d_4^{20} 1,1991. M_{rD} найдено 74,40; вычислено 70,40.

Найдено %: Cl 36,89

$C_{11}H_{10}O_2Cl_3$. Вычислено %: Cl 36,70.

Гидрохлорирование 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-2,4 (VI). Аналогично вышеописанному из 9 г дихлорида, 45 мл концентрированной соляной кислоты и 3 г однохлористой меди получен трихлорид (VII)—т. кип. 80—82° при 2 мм; n_D^{20} 1,5259; d_4^{20} 1616,—идентичный трихлориду, полученному при гидрохлорировании 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-1,3.

5-Диметиламино-3-хлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиен-1,3 (VIII). В раствор 7 г 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-1,3 (V) в 50 мл сухого эфира пропущен ток газообразного диметиламина (1 моль дихлорида: 2 моля амина). После обычной обработки получено 3,7 г (выход 50%) 5-диметиламино-3-хлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-1,3 (VIII), т. кип. 59—62° при 2 мм; n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 0,9820. M_{RD} найдено 76,81; вычислено 73,81.

Найдено %: N 5,65; 5,70

$C_{13}H_{21}O_3NCl$. Вычислено %: N 5,35.

Т. пл. пикрата 133° (из спирта).

1-Диметиламино-3-хлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиен-2,4 (IX). Аналогично вышеописанному из 10,8 г дихлорида (VI), 6 г диметиламина в 50 мл сухого эфира получено 8,5 г (выход 73,7%) 1-диметиламино-3-хлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-2,4 (IX), т. кип. 108—110° при 4 мм; n_D^{20} 1,4930; d_4^{20} 0,9892. M_{RD} найдено 76,50; вычислено 73,81.

Найдено %: N 5,7

$C_{13}H_{21}O_3NCl$. Вычислено %: N 5,35.

Т. пл. пикрата 114—115° (из спирта).

3-Хлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиен-1,3-ола-5 (X). Смесь 10 г 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-1,3 (V) и 50 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия кипятилась при интенсивном перемешивании в течение 12 часов. После охлаждения продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 3,9 г (выход 43%) 3-хлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиен-1,3-ола-5 (X), т. кип. 62—64° при 1 мм; n_D^{20} 1,5075; d_4^{20} 1,0510. M_{RD} найдено 63,60; вычислено 61,75.

Найдено %: Cl 15,4

$C_{11}H_{19}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 15,14.

3-Хлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиен-2,4-ола-1 (XI). Вышеописанным способом из 8 г 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-2,4 (VI) в 30 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия получено 3 г (выход 41%) 3-хлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиен-2,4-ола-1, т. кип. 71—74° при 1 мм; n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 1,0636. M_{RD} найдено 60,85; вычислено 61,75.

Найдено %: Cl 15,35

$C_{11}H_{19}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 15,14.

В ы в о д ы

1. Установлено, что молекула хлорметилового эфира присоединяется в положении 1,2 по замещенной винильной группе винилизопропенилацетилена, т. е. по электрофильному механизму.

2. По-видимому, вторая молекула хлорметилового эфира присоединяется к образующемуся монохлориду (II) в положении 1,4 с образованием алленового хлорида (IV), который в условиях опыта изомеризуется в смесь двух дихлоридов (V и VI).

3. Установлено, что как в условиях реакции, так и при стоянии дихлорид (V) частично изомеризуется в дихлорид (VI). Обратная изомеризация не наблюдается.

4. Гидрохлорированием дихлоридов (V и VI) концентрированной соляной кислотой в присутствии однохлористой меди получается один и тот же трихлорид (VII).

5. Дихлориды (V и VI) вступают в реакцию с диметиламином. Получающиеся при этом хлорамины (VIII и IX) в условиях опыта не изомеризуются.

6. Гидролизом дихлоридов (V и VI) получены соответствующие им хлороспирты (X и XI).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 20 II 1963.

Ս. Հ. Վարդանյան, Լ. Դ. Մեսրոպյան և Հ. Հ. Թոսուղյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXXIX: Վինիլիզոպրոպենիլացետիլենին ըլորմեթիլեթերենի միացման կարգը և ստացված ըլորիդի մի բանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Սույն աշխատանքում մենք ուսումնասիրել ենք վինիլիզոպրոպենիլացետիլենին ըլորմեթիլեթերենի միացմանը նկատմամբ: Ցույց է արված, որ ըլորմեթիլեթերենը ցինկի ըլորիդի ներկայությամբ միանում են վինիլիզոպրոպենիլացետիլենի տեղակալված կրկնակի կապին էլեկտրոֆիլ մեխանիզմով, ստաջանելով վինիլացետիլենալին կարգի ըլորիդներ (II):

Այս ըլորիդների կառուցվածքը ապացուցված է հետևյալ եղանակով հիդրոլիզելով ըլորիդ II ($R=CH_3$)-ը ստացված է վինիլացետիլենալին կարբինոլ (III): Վերջինս սինթեզված էր մեր լաբորատորիայում վինիլացետիլենի և մեթիլ-Ց-մեթոքսիէթիլիդետոնի կոնդենսմամբ: Սպեկտրալ անալիզի ավարտները նույնպես հաստատում են մեր ճշտությունը:

Ուսումնասիրված է նաև ստացված վինիլացետիլենալին ըլորիդին ըլորմեթիլեթերի երկրորդ մոլեկուլի միացմանը նկատմամբ: Այս միացումը այնպես է ընթանում, որ ստացվում են երկու իզոմեր զիլորիդներ (V) և (VI)-ը: հիդրոլորիդի ստացվում է նույն արիլորիդը (VII):

Դիլորիդներ (V) և (VI)-ը զիմեթիլամինի հետ առկայելի մեջ են մտնում առաջացնելով համապատասխան հրորդային ըլորամինները (VIII

և IX), իսկ հիդրոլիզի հետևանքով ստացվում են համապատասխան քլոր-սպիրտները (X և XI): Անհրաժեշտ է նշել, որ ո՛չ ստացված ամինները (VIII և IX), և ո՛չ էլ սպիրտները (X և IX) ռեակցիայի պայմաններում իզոմերիզացման չեն ենթարկվում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 139 (1961).
2. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Сборник статей по общей химии 2, 963 (1953).
3. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, С. Г. Мацюян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ 23, 1936 (1953).
4. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 3, 695 (1938).

Г. Е. Крбежян, Э. Г. Сиянян и А. Н. Акопян

Исследования в области химии дивинилацетилена и его галоидопроизводных

Сообщение XV. Изучение совместной полимеризации транс-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 с винилхлоридом и винилиденхлоридом

Проведенные нами ранее исследования совместной полимеризации тетрачлоргексатриена (ТХГТ) с виниловыми мономерами (стирол, акрилонитрил, винилацетат [1], метилакрилат, метилметакрилат [2], метилвинилкетон [3]) отличались тем, что взятые сомономеры не имели в своем составе хлора.

Представляло интерес выяснить характер сополимеризации ТХГТ с более „родственными“ хлорсодержащими мономерами—винилхлоридом (ВХ) и винилиденхлоридом (ВНХ), расширив таким образом многообразие мономеров.

Эти исследования оправданы еще и тем, что, как известно, один из продуктов, получивший широкое применение в производстве синтетических волокон („саран“), является сополимером винил- и винилиденхлоридов.

Ниже приводятся результаты исследования совместной полимеризации транс-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 с винилхлоридом (ВХ) и винилиденхлоридом (ВНХ).

Экспериментальная часть

ТХГТ получен и очищен ранее описанным методом [1].

Винилхлорид конденсирован из стального баллона в колбу глубоким охлаждением ($-60, -70^\circ$) и прямо использован.

Винилиденхлорид подвергался двукратной перегонке, отбиралась фракция с т. кип. $27,5^\circ$ при 680 мм; n_D^{20} 1,4256.

Перекись бензоила перекристаллизовывалась из хлороформного раствора осаждением метанолом.

Сополимеризация проводилась по ранее [1] описанной методике с той разницей, что обезгаживание исходных смесей мономеров не проводилось. Ампулы запаивались после частичного испарения легколетучего компонента (ВХ, ВНХ), взятого с избытком, для вытеснения воздуха из реакционной среды. Точный вес второго мономера определялся по разнице весов до и после запаивания ампулы.

Предварительными опытами было установлено, что ТХГТ гораздо активнее входит в реакцию сополимеризации, чем ВХ и ВНХ. Поэтому

мы сочли более целесообразным при определении констант сополимеризации использовать результаты опытов с низким содержанием в исходных смесях (до 50 мол. %) активного мономера—ТХГТ.

Сополимеризация проводилась в термостате при 70°. Глубина полимеризации не превышала 12%. Сополимеры осаждались дважды

Таблица 1
Сополимеризация ТХГТ (M₁) с ВХ (перекись бензоила 0,1 мол. %; t 70°)

Исходная смесь мономеров				Время сополимеризации в минутах	Выход сополимера			% СГ в сополимере (анализ)	Состав сополимера в мол. долях	
в г		в мол. долях			в г	в %	в % / час.		m ₁	m ₂
M ₁	M ₂	M ₁	M ₂							
0,8153	3,8674	0,0571	0,9429	320	0,1663	3,553	0,665	—	—	
1,5272	3,9904	0,09875	0,90125	320	0,300	5,457	1,024	64,0	0,645	0,355
1,5724	3,7730	0,1067	0,8933	305	0,3227	6,05	1,19	63,97	0,640	0,360
2,1258	3,1589	0,1618	0,8382	285	0,4458	9,385	1,78	64,34	0,733	0,267
2,6464	2,8628	0,2095	0,7905	240	0,506	9,20	2,30	64,52	0,799	0,201
3,1745	2,5236	0,2650	0,7350	240	0,6427	11,28	2,82	64,67	0,834	0,166
6,3635	1,8436	0,5020	0,4980	120	0,6687	7,94	3,97	64,98	0,932	0,068
6,5925	0,8173	0,7110	0,2890	120	0,579	7,82	3,91	—	—	—
7,2253	—	1,0	—	120	0,626	8,67	4,335	65,14	1,0	—

метанолом из бензольных растворов и высушивались в вакууме при 60° до постоянного веса. Сополимеры системы ТХГТ—ВХ, полученные при исходных молярных соотношениях 0,05:0,95 и 0,1:0,9, после осаждения метанолом образовали очень мелкую дисперсию и были отделены от жидкой фазы центрифугированием. Состав сополимеров определялся элементарным анализом.

В таблицах 1 и 2 приведены данные сополимеризации мономерных пар ТХГТ—ВХ и ТХГТ—ВНХ.

На рисунках 1 и 2 изображены зависимости скорости сополимеризации и состава полученных сополимеров от исходного соотношения мономеров.

Из данных таблиц были подсчитаны константы сополимеризации r_1 и r_2 по методу Файнмана и Росса [4] графическим решением уравнения:

$$F(1 - f) = F^2 r_1 - r_2$$

где отрезок на оси ординат $F(1 - f)$, взятый с обратным знаком, дает значение r_2 , а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен r_1 .

Обсуждение результатов

Изучение состава сополимеров показало, что при совместной полимеризации ТХГТ с ВНХ получают сополимеры, обогащенные ТХГТ при любых исходных соотношениях мономеров. Как видно из графика (рис. 2), мономерная доля ТХГТ в сополимере повышается от 0,1 до

0,5, т. е. содержание его увеличивается в 5 раз по сравнению с исходной смесью. При сополимеризации с ВХ активность ТХГТ стано-

Таблица 2

Сополимеризация ТХГТ (M_1) с ВНХ (перекись бензоила 0,1 мол. %; t 70°)

Исходная смесь мономеров				Время сополимеризации в минутах	Выход сополимера			% С в сополимере (анализ)	Состав сополимера в мол. долях	
в г		в мол. долях			в г	в %	в %/час.		m_1	m_2
M_1	M_2	M_1	M_2							
—	4,1066	—	1,0	120	0,5311	12,92	6,46	—	—	1,0
1,4034	5,0602	0,110	0,890	120	0,1928	2,98	1,493	30,78	0,5398	0,4602
2,3658	4,0361	0,207	0,793	120	0,2277	3,56	1,78	31,49	0,656	0,344
3,3383	3,2735	0,312	0,688	120	0,2465	3,73	1,865	32,04	0,758	0,242
4,1240	2,5126	0,422	0,578	120	0,2584	3,896	1,948	32,50	0,8574	0,1426
4,7831	2,0947	0,504	0,496	120	0,2697	3,92	1,96	32,86	0,8940	0,1060
5,7918	1,1961	0,683	0,317	120	0,3209	4,59	2,295	—	—	—
6,3531	0,8660	0,766	0,234	120	0,3475	4,84	2,410	33,82	>1,0	—
6,3330	—	1,0	—	120	0,3526	5,57	2,785	33,08	1,0	—

вится еще больше, и при том же исходном соотношении мономеров (0,1:0,9) доля ТХГТ увеличивается в 7 раз.

Полученные значения констант реакционной способности показывают, что ТХГТ реагирует с полимерными радикалами $\sim\sim$ ТХГТ, $\sim\sim$ ВХ и $\sim\sim$ ВНХ активнее, чем ВХ и ВНХ.

Из данных состава сополимеров и значений констант сополимеризации можно заключить, что ТХГТ является гораздо более актив-

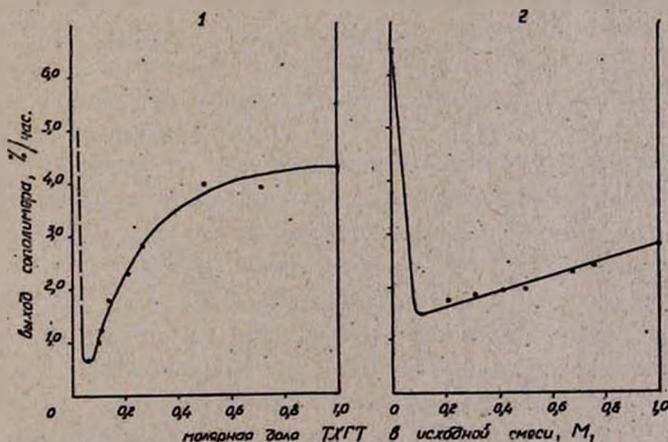


Рис. 1. Кривые зависимости скорости сополимеризации от исходной смеси мономеров для систем ТХГТ—ВХ (1) и ТХГТ—ВНХ (2).

ным мономером, чем ВХ и ВНХ. Общие реакционные способности располагаются в следующий ряд: ТХГТ > ВНХ > ВХ. Отсюда вытекает, что

в реакциях сополимеризации ВНХ должен проявить большую активность, чем ВХ. Это подтверждается работами других авторов [5, 6], которые непосредственной сополимеризацией ВХ и ВНХ установили

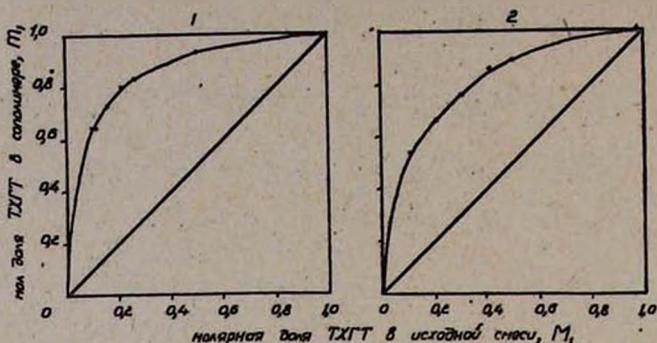


Рис. 2. Кривые зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси для систем ТХГТ—ВХ (1) и ТХГТ—ВНХ (2).

большую реакционную способность последнего. Активности мономеров к радикалу ТХГТ ($1/r_1$) располагаются в следующий ряд: ТХГТ $>$ ВНХ $>$ ВХ (табл. 3).

Известно, что ВХ и ВНХ при определенных условиях (t 45°, перекись бензоила 0,1 мол.%) полимеризуются с почти одинаковой скоростью [6]. Изучение зависи-

Таблица 3
Значения относительных активностей мономеров

Мономерная пара	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$\frac{1}{r_1}$
M_1 M_2				
ТХГТ—ВХ	13,8	0,05	0,69	0,0724
ТХГТ—ВНХ	8	0,13	~1	0,125

мости начальной скорости полимеризации от состава исходной мономерной смеси показало, что прибавление к ВХ малых количеств ТХГТ вызывает снижение общей скорости процесса сополимеризации. После достиже-

ния некоторого минимального значения при дальнейшем увеличении доли ТХГТ в исходной смеси скорость сополимеризации снова возрастает, достигая скорости раздельной полимеризации ТХГТ.

В системе ТХГТ—ВНХ малые количества ТХГТ также понижают скорость сополимеризации, но значительно слабее, чем в случае ВХ.

Ингибирующее действие ТХГТ при сополимеризации, как и в предыдущих опытах с акрилонитрилом, винилацетатом [1] и метилметакрилатом [2], объясняется образованием относительно мало активных полимерных радикалов ТХГТ, медленно реагирующих с малоактивным вторым мономером, равно как со своим собственным активным мономером вследствие малой его концентрации.

Произведение величин констант реакционной способности ($r_1 \cdot r_2$), являющееся мерой чередуемости мономерных звеньев в сополимере, свидетельствует о том, что сополимеры системы ТХГТ—ВНХ будут

построены перегулярно ($r_1 \cdot r_2 = 1$), и полярности этих мономеров должны быть одинаковыми ($e_{\text{ВНХ}} = +0,6$), что соответствует литера-

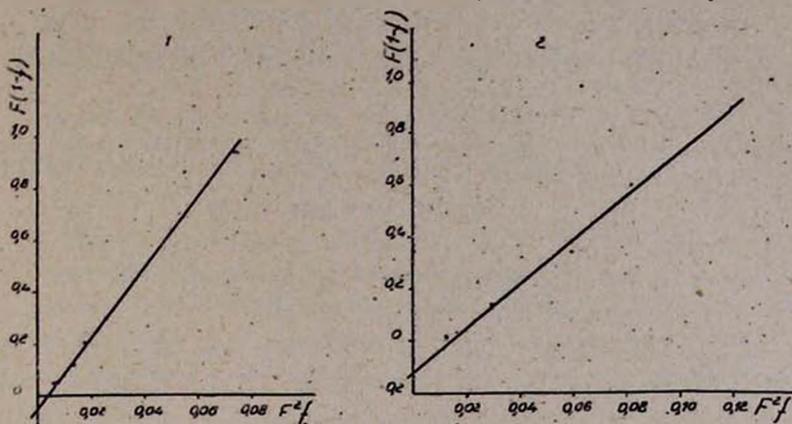


Рис. 3. Определение относительных активностей мономерных пар ТХГТ—ВХ (1) и ТХГТ—ВНХ (2).

турным данным [7]. У сополимеров ТХГТ—ВХ ($r_1 \cdot r_2 = 0,68$) также должна преобладать неупорядоченность, но в меньшей мере, чем у системы ТХГТ—ВНХ.

В ы в о д ы

1. Исследовалась реакция совместной полимеризации транс-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 (ТХГТ) с винилхлоридом (ВХ) и винилиденхлоридом (ВНХ), определялись зависимости скоростей сополимеризации и состава сополимеров от исходного соотношения мономеров и на их основе—относительные активности мономеров по методу Файнмана и Росса.

2. Показано, что ТХГТ является более активным мономером, чем ВХ и ВНХ. Активности мономеров располагаются в следующий ряд: ТХГТ > ВНХ > ВХ.

3. Установлено, что ТХГТ в малых концентрациях ингибирует скорости полимеризации ВХ и ВНХ.

Институт органической химии
АН. АрмССР

Поступило 31 I 1963

Գ. Ե. Կրբեկյան, Է. Հ. Սյունյան և Ա. Մ. Հակոբյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ՀԱԼՈԳԵՆԱՅԻՆ ԱՍՆԱՑՅԱԼՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՅԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XV: 2,3,4,5-Ցեթրաբորներաարիին-1,3,5-ի համատեղ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը վինիլբրոմիդի և վինիլդեկրոլիդի հետ

Ա մ փ ո Վ ռ ւ մ

Ուսումնասիրվել է 2,3,4,5-տետրաբորնի հասարիին-1,3,5-ի (ՏՔՀՏ) համատեղ պոլիմերացումը վինիլբրոմիդի և վինիլդեկրոլիդի հետ:

Դիտված է, որ ՏՔՀՏ այս երկու մոնոմերների հետ համատեղ պոլիմերացնելիս, ստացված պոլիմերները բոլոր դեպքերում էլ մեծ չափով հարստանում են ՏՔՀՏ-ով վերցրած ամեն մի սկզբնական հարաբերություն նկատմամբ:

Ուսումնասիրվել է համատեղ պոլիմերացման սկզբնական արագությունների կախվածությունը մոնոմերների կոնցենտրացիայից և նկատված է, որ ՏՔՀՏ-ի քիչ քանակները զմեղադրեցում են վինիլբրոմիդի և վինիլդեկրոլիդի պոլիմերացումը, ընդ որում արիենի արգելակող ազդեցությունը ավելի մեծ է վինիլբրոմիդի դեպքում:

Որոշվել են հետազոտված սխեմաներում մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունների գործակիցները և հաստատվել է, որ այլ մոնոմերների ակտիվությունն ընկնում է ՏՔՀՏ >վինիլդեկրոլիդ> վինիլբրոմիդ շարքում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Ароян, Г. Е. Крбекий, Высокотемп. соед. 5, 201 (1963).
2. А. Н. Ароян, Г. Е. Крбекий, Э. Г. Синаян, Высокотемп. соед. (в печати).
3. Г. Е. Крбекий, Э. Г. Синаян, А. Н. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 527 (1962).
4. М. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci. 5, 269 (1950).
5. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, Е. В. Заболотская, ЖФХ 27, 1517 (1953).
6. R. Reinhardt, Ind. Eng. Chem. 35, 4, 422 (1943).
7. T. Alfrey, J. Bohrer, H. Mark. Copolymerization, N. Y., 1952.

С. Г. Мацоян и М. Г. Восканян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

Сообщение XXII. Изучение способности алифатических дивинилацеталей к циклической полимеризации

В ряде предыдущих работ [1—5] нами было показано, что при радикальной полимеризации дивинилацеталей происходит внутримолекулярная циклизация с одновременным межмолекулярным нарастанием цепи с образованием ацетальных производных поливинилового спирта. В этих исследованиях влияние величины и природы альдегидного остатка на способность к циклической полимеризации дивинилацеталей до сих пор изучалось преимущественно качественно.

В настоящей работе мы попытались количественно оценить реакционную способность некоторых полученных нами ранее алифатических дивинилацеталей и выявить их склонность как к циклической, так и к трехмерной полимеризации. В качестве объекта исследования были выбраны дивинилформаль (ДВФ), дивинилэтаналь (ДВЭ), дивинилбутираль (ДВБ) и дивинилизоамиаль (ДВИА).

Для оценки реакционной способности указанных мономеров были определены начальные скорости и энергии активации реакции полимеризации. Изучение процесса полимеризации проводили в блоке с помощью динитрила азоизомасляной кислоты (ДНАК) и перекиси бензоила (ПБ) в интервале температур 60—80°.

При выбранных стандартных условиях в начальных стадиях, когда глубина превращения не превышает 8—12%, полимеризация, как следовало ожидать, происходит стационарно, с постоянной скоростью (рис. 1). Однако оказалось, что в ранее изученных условиях полимеризация протекает со значительным индукционным периодом, т. е. имеет место ингибирование реакции полимеризации, как, например, при 70° (рис. 1 А).

Для сравнения на рисунке приведена также начальная скорость полимеризации дивинилпропионоля (ДВП) в присутствии ДНАК. Как видно из рисунка, увеличение альдегидного остатка дивинилацеталей приводит к повышению длительности индукционного периода; при этом период ингибирования, как показано на примере ДВФ, в присутствии ПБ значительно больше, чем при иницировании с помощью ДНАК.

Установлено, что индукционные периоды вызваны наличием ингибирующей примеси, в частности кислорода воздуха. Действительно,

после тщательной химической очистки и удаления воздуха, растворенного в мономере, а также из реакционного сосуда, кинетические кривые исходили из начала координат (рис. 1 Б).

Прямолинейная зависимость выхода полимера от времени дает нам возможность из наклона прямой определить начальную скорость

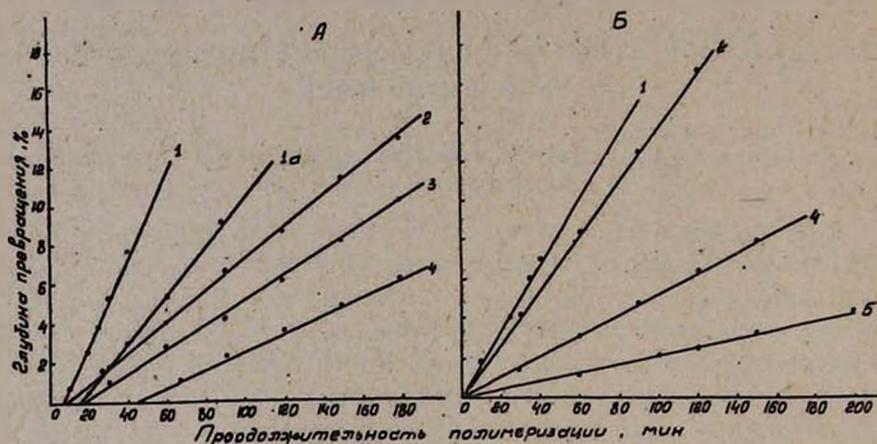


Рис. 1. Скорость полимеризации дивинилацеталей в присутствии 0,2 мол. % ДНАК при 70°. А—кинетика ингибированной полимеризации, Б—кинетика полимеризации без индукционного периода: 1—ДВФ; 2—ДВЭ; 3—ДВП; 4—ДВБ; 5—ДВИА. 1а—Кинетика ингибированной полимеризации ДВФ в присутствии 0,2 мол. % ПБ при 70°.

полимеризации. Энергия активации оценена путем подстановки в уравнение Аррениуса вместо констант скорости тангенса угла наклона начального участка кинетической кривой. На рисунке 2 дана темпера-

Таблица 1

Средние величины начальной скорости и энергии активации полимеризации дивинилацеталей

R и RCH $\begin{cases} \text{OCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	$\lg \alpha^2/\text{сек } 10^{-5}$ при температуре °C					ε ккал/моль.
	60	65	70	75	80	
H	0,72	1,41	2,47	—	—	27,76
CH ₃	0,62	1,22	2,29	—	—	28,21
n-C ₃ H ₇	—	—	0,73	1,66	3,54	37,28
изо-C ₄ H ₉	—	—	0,28	0,64	1,47	40,21

турная зависимость начальной скорости полимеризации, с помощью которой графически вычислены величины полной (эффективной) энергии активации процесса циклической полимеризации.

В таблице 1 приведены результаты определения начальных скоростей полимеризации ($\lg \alpha$) при разных температурах и величины вычисленных энергий активации (ε).

Как видно из данных таблицы 1, увеличение альдегидных остатков мономеров замедляет процесс радикальной полимеризации дивин-

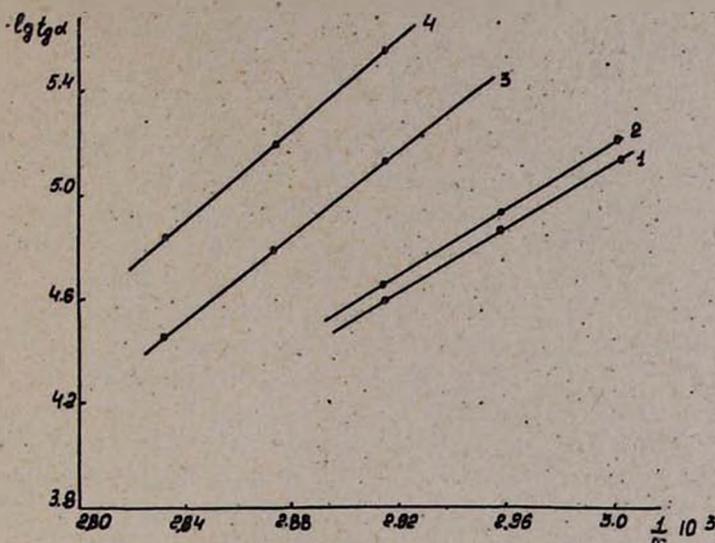


Рис. 2. Зависимость логарифма тангенса угла кривой начальной скорости полимеризации ($\lg \operatorname{tg} \alpha$) от обратной абсолютной температуры ($1/T$): 1—ДВФ, 2—ДВЭ, 3—ДВБ, 4—ДВИА.

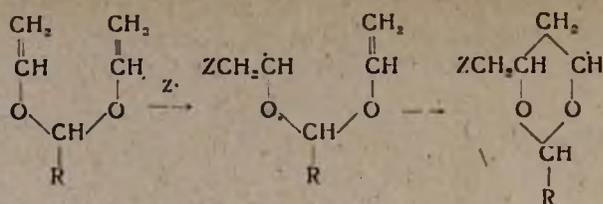
нилацеталей. Этот вывод подтверждается увеличением энергии активации в ряду мономеров ДВФ—ДВЭ—ДВБ—ДВИА.

Как известно, эффективная величина энергии активации процесса полимеризации определяется выражением $\varepsilon = \frac{1}{2} \varepsilon_{\text{ин}} + (\varepsilon_p - \frac{1}{2} \varepsilon_0)$, где

$\varepsilon_{\text{ин}}$, ε_p и ε_0 —энергии активации элементарных реакций инициирования (для ДНАК $\varepsilon_{\text{ин}} \approx 30$ ккал/моль), роста и обрыва цепи соответственно.

Величина $(\varepsilon_p - \frac{1}{2} \varepsilon_0)$ для многих мономеров при винильной полимеризации равна 4—7 ккал/моль [6].

Однако вычисленные величины для исследуемых мономеров в зависимости от алкильного остатка дивинилацеталей составляют от 12 до 25 ккал/моль. Полученные нами повышенные данные энергии активации роста цепи для дивинилацеталей указывают, по-видимому, на то, что при полимеризации имеет место циклизация, на что требуется дополнительная энергия активации. Действительно, при радикальной полимеризации дивинилацеталей стадия роста цепи состоит из двух элементарных актов: присоединение свободного радикала (инициатора и растущей цепи) к двойной связи и внутримолекулярная циклизация образовавшегося непредельного радикала с участием второй двойной связи мономера:



Таким образом, по мере утяжеления алкильных остатков (R) дивинилацеталей вследствие стерического затруднения дополнительная энергия активации, необходимая для циклизации, повышается, что и приводит к уменьшению способности мономеров к полимеризации.

Следует отметить, что при кинетических исследованиях для ДВФ, в отличие от других дивинилацеталей, наблюдалось гелеобразование. При азоницировании (ДНАК) после достижения степени конверсии, равной 13,5%, происходит реакция поперечного сшивания с образованием трехмерного нерастворимого полимера. В таблице 2 приведена зависимость выхода растворимых и нерастворимых полимеров ДВФ от продолжительности полимеризации; момент желатинизации (13,5%) был определен графически из данных этой таблицы.

Таблица 2

Время в минутах	Полимеризация ДВФ		Выход* г полимера в %
	раствори- мого	нераствори- мого	
40	1,47	—	31,42
90	8,90	—	35,96
120	12,67	—	36,50
165	16,76	—	—
170	—	11,20	—
200	—	15,60	—
240	—	24,12	36,99
300	—	36,75	37,79
340	—	51,15	39,05
900	—	—	40,78

* В присутствии 0,5 моль. % ДНАК при 60°.

** В присутствии 1 мол. % ПБ при 80°.

Такое своеобразное поведение ДВФ в процессе полимеризации наблюдается и для первого представителя в ряду сернистых аналогов дивинилацеталей—дивинилтиоформала. Склонность последнего к трехмерной полимеризации нами объяснена наличием в мономере транс-идного поворотного изомера, что было подтверждено методом спектроскопии [7]. С этой целью мы исследовали спектры комбинационного рассеяния изучаемых четырех дивинилацеталей. При сравнении

Таблица 3

Комбинационные частоты в области винильной группы дивинилацетатов в см^{-1}

Мономер	Валентные колебания (C—C) ^v	Валентные колебания (C—H) _v	Деформационные колебания (C—H) _d
ДВФ	1646	3117	932
	1626	3028 3046	992
ДВЭ	1643	3116	953
		3043	
ДВБ	1645	3117	931
		3036	
ДВИА	1641	3116	936
		3046	

спектров в области винильной группы мономеров для ДВФ было обнаружено большее число комбинационных частот (таблица 3). Так, для двойной связи у ДВФ наблюдаются две основные частоты 1646 см^{-1} и 1626 см^{-1} , в то время как у высших дивинилацетатов обнаружена одна частота $1641\text{—}1645 \text{ см}^{-1}$.

Появление указанного дуплета (1646 см^{-1} и 1626 см^{-1}) можно понять как следствие поворотной изомерии, что для ДВФ, по-видимому, обусловлено наличием двух поворотных (ротационных) изомеров с цисоидной и трансидной формами. Свободное вращение винильных групп высших дивинилацетатов вокруг C—O-связи затруднительно вследствие пространственного эффекта, вызванного алкильными остатками, и поэтому для них энергетически выгодной конформацией является, очевидно, цисоидная форма. На основании измерения интенсивности комбинационных линий для ДВФ было найдено, что трансидная форма в мономере составляет 27%.

В обычных условиях радикальной полимеризации дивинилацетатов высших альдегидов в силу благоприятного для циклизации расположения двух винильных групп реакция направляется в сторону образования линейно-циклических полимеров, даже до максимального значения глубины превращения 60—80% [1—5]. Однако надо полагать, что каталитическим воздействием на алифатические дивинилацетаты можно изометрически преодолеть разделяющий энергетический барьер внутреннего вращения, что и приведет к образованию трехмерных полимеров. Под действием ионных катализаторов (ZnCl_2 , SnCl_4 , BF_3) полимеризация как ДВФ, так и ДВЭ и ДВБ в блоке, действительно, направляется в сторону образования трехмерных нерастворимых полимеров. Аналогичное явление наблюдается и при ультрафиолетовом облучении (лампа СВДШ-250) этих мономеров в присутствии ДНАК и ПБ. Любопытно отметить, что своеобразное поведение трансидной формы мономерного ДВФ, вызывающего поперечное сшивание, проявля-

ется в зависимости от характера радикального инициирования. Как видно из таблицы 2, в противоположность азоиницированию (ДНАК) перекисное инициирование (ПБ) ДВФ, как и других дивинилацеталей [1—5], до максимального значения степени превращения (40%) приводит к образованию исключительно линейных растворимых полимеров. Однако выяснилось, что отличительной особенностью полимеризации в присутствии ДНАК является образование полимеров со сравнительно большим молекулярным весом (таблица 4).

Из таблицы 4 следует, что полученные в присутствии ДНАК (при одинаковых условиях) полимеры имеют более высокую характеристическую вязкость $[\eta]$, чем полимеры, полученные с помощью ПБ.

Учитывая это обстоятельство, склонность ДВФ к линейно-циклической или сетчато-пространственной полимеризации в зависимости от характера радикального инициирования можно объяснить тем, что между моментом гелеобразования и средней длиной линейных цепей (молекулярный вес), как известно, имеется обратная зависимость [8].

Таким образом, увеличение молекулярного веса полимеров ДВФ в процессе полимеризации в присутствии ДНАК, а также наличие трансoidной формы в мономере способствуют трехмерной полимеризации. Для высших дивинилацеталей, содержащих в альдегидном остатке до 5 углеродных атомов, вследствие практического отсутствия трансoidной формы в мономере реакция полимеризации, независимо от природы радикального инициирования, направляется, главным образом, в сторону образования линейно-циклических полимеров; при этом по мере увеличения альдегидного остатка из-за пространственного эффекта способность дивинилацеталей к циклической полимеризации понижается.

В заключение авторы выражают благодарность А. В. Мушегяну и Р. М. Хачатряню за снятие спектров и консультации при их анализе.

Экспериментальная часть

Очистка мономеров. Условия синтеза дивинилацеталей приведены в работах [2,3]. Мономеры после предварительной перегонки обрабатывали порошкообразным едким кали при 90—100°, сушили металлическим натрием и дважды перегоняли в токе сухого азота при атмосферном давлении или в вакууме. Константы очищенных мономеров приведены в таблице 5.

Динитрил азоизомасляной кислоты очищали двукратной перекристаллизацией из абсолютного эфира (т. пл. 102—103°), а перекись бензоила дважды переосаждали из хлороформного раствора в метаноле; т. пл. 104°.

Таблица 4

Полимер	Характеристическая вязкость $[\eta]$ поливинилацеталей	
	$[\eta]$	
	в присутствии ПБ	в присутствии ДНАК
ДВФ	0,11	0,32
ДВЭ	0,114	0,34
ДВБ	0,12	0,22

Методика проведения полимеризации. Мономер применяли в кинетических опытах сразу после перегонки. Полимеризацию проводили в блоке в тщательно вымытых стеклянных ампулах. Перед заправлением ампулу, содержащую навеску мономера (1 мл) и инициатора

Таблица 5

Константы очищенных дивинилацеталей

Мономер	Т. кип. С/680 мм	Т. кип. С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}
дивинилформаль	88—89	—	1,4143	0,9021
дивинилэтаналь	100—101	—	1,4174	0,8960
дивинилпропиональ	118—119	—	1,4202	0,8966
дивинилбутираль	138—139	43/12	1,4233	0,8707
дивинилизоамиаль	—	48/12	1,4251	0,8733

(0,2 мол. % от мономера), охлаждали смесью твердой углекислоты и ацетона при -78° , продували чистым азотом и вакуумировали масляным насосом при 0,5—1 мм в течение 0,5 часа. Ампулу после термостатирования с точностью $\pm 0,2^\circ$ в течение определенного времени быстро охлаждали, вскрывали и содержимое разбавляли очищенным бензолом. Полимеры освобождали от непрореагировавших мономеров, а также от бензола тщательной перегонкой с водяным паром и сушили в вакууме (10 мм) при $50—70^\circ$ до постоянного веса. Глубину превращения мономера определяли по весу полученного полимера.

В случае откачки ампулы водоструйным насосом (10 мм) при охлаждении ледяной водой наблюдалось ингибирование реакции полимеризации и при этом кинетические кривые не исходили из начала координат.

В ы в о д ы

1. Исследована способность алифатических дивинилацеталей к циклической полимеризации в присутствии радикальных инициаторов.

2. Определены начальные скорости и энергии активации реакции полимеризации дивинилацеталей, содержащих в альдегидном остатке от 1 до 5 углеродных атомов.

3. Установлено, что по мере увеличения альдегидных остатков дивинилацеталей способность их к циклической полимеризации понижается вследствие увеличивающегося пространственного эффекта.

4. Найдено, что молекулярный вес полимеров дивинилацеталей, полученных в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты, значительно больше, чем полимеров, полученных в присутствии перекиси бензоила.

5. Склонность первого представителя дивинилацеталей—дивинилформалья к трехмерной полимеризации объяснена наличием трансид-

ной поворотной формы в мономере, что подтверждено спектроскопическим методом.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 8 II 1963

Ս. Գ. Մաջույան և Մ. Գ. Ոսկանյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXII Արիֆատիկ գիվիինիլացետատների ցիկլիկ պոլիմերացման
ընդունակության ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա հաղորդման մեջ ուսումնասիրվել է նախկինում սինթեզված մի քանի արիֆատիկ գիվիինիլացետատների ցիկլիկ պոլիմերացման ընդունակությունը ռադիկալային ինիցիատորների ներկայությամբ: Որոշված են գիվիինիլֆորմալի, գիվիինիլէթանալի, գիվիինիլլուտալի և գիվիինիլլոտամալի պոլիմերացման սկզբնական արագությունները 60—80° ինտերվալում և հաշված են այդ սեպտանների ակտիվացման էներգիաները: Կանխված է, որ ուսումնասիրվող գիվիինիլացետատների շարքում այդեհիդալին մնացորդը մեծացնելիս, տարածական էֆեկտն ավելանալու պատճառով, մոնոմերների ցիկլիկ պոլիմերացման ընդունակությունը ընկնում է:

Պարզված է, որ գիվիինիլֆորմալի պոլիմերացումը ազոբիզոկարագաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ, ի տարբերություն մնացած գիվիինիլացետատների, բերում է ցանցային անլուծելի պոլիմերի գոլացման և կոնվերսիայի աստիճանը հասնում է 13,5%: Այդ երևույթը բացատրվել է մոնոմերի մեջ տրանստրիդալին ձևի շրջադարձ իզոմերի գոլությամբ, որը հաստատվել է սպեկտրալ սվայների հիման վրա: Պարզվել է նաև, որ գիվիինիլացետատների ազոբիզոկարագաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ պոլիմերացման պրոցեսում առաջանում են ցիկլիկ պոլիմերների երկար շղթաներ ավելի մեծ մոլեկուլային կշռով, քան բենզոլի պերօքսիդի ներկայությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

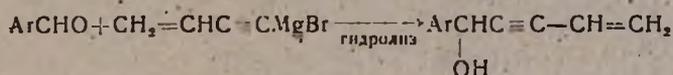
1. С. Г. Мацюян, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция I. Москва, 1960, 101 (J. Polym. Sci. **52**, 189, 1961).
2. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомолекуляр. соед. **3**, 562 (1961).
3. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, Л. М. Акоюн, М. Г. Восканян, Н. М. Морлян, М. А. Элизаян, Высокомолекуляр. соед. **3**, 1010 (1961).
4. С. Г. Мацюян, Л. М. Акоюн, Высокомолекуляр. соед. **3**, 1312 (1961).
5. С. Г. Мацюян, М. А. Элизаян, Э. Ц. Геворкян, Высокомолекуляр. соед. **4**, 1515 (1962).
6. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации. АН СССР, Москва, 1959, 14.
7. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 463 (1962).
8. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные. АН СССР, Москва, 1960, 528.

С. Г. Мацюян и Альб. А. Саакян

Синтез арилвинилэтинилкарбинолов

Ранее было показано, что при полимеризации винилэтинилкарбинолов происходит циклизация с одновременным участием двух молекул мономера и образованием высокомолекулярных линейно-циклических полимеров [1]. Представлялось интересным изучить, с одной стороны, способность ароматических винилэтинилкарбинолов к такой циклической полимеризации, с другой — влияние природы и положения заместителей в бензольном кольце на свойства образующихся при этом полимеров.

С этой целью мы осуществили синтез ряда арилзамещенных винилэтинилкарбинолов. В литературе известен первый представитель вторичных арилвинилэтинилкарбинолов — фенилвинилэтинилкарбинол, полученный Залькиндом и Куликовым [2]. Синтез осуществляли по общепринятой методике взаимодействием винилэтинилмагнийбромидом с ароматическими альдегидами:



Таким путем были получены следующие карбинолы: 2-метил-, 3-метил-, 4-метил-, 2,4-диметил-, 2,5-диметил-, 2,4,6-триметил-, 2-хлор-, 4-хлор-, 4-диметиламиновинилэтинилкарбинолы, а также α -нафтилвинилэтинилкарбинол. Физико-химические константы, выходы и данные элементарного анализа приведены в таблице, где для сравнения представлены также свойства фенилвинилэтинилкарбинола. Все полученные арилвинилэтинилкарбинолы представляют собой маслообразные жидкости, перегоняющиеся в вакууме (1—2 мм) без заметного разложения; некоторые из них затвердевают при охлаждении (ниже +10°). Наличие винилэтинильной сопряженной системы и ароматического ядра в молекуле карбинолов создает значительную экзальтацию молекулярной рефракции (1,3—2,7).

Синтезированные винилацетиленовые соединения способны полимеризоваться* при нагревании (80—160°) в присутствии или в отсутствии инициатора с образованием линейных растворимых полимеров.

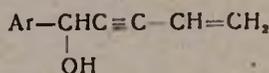
* Результаты исследования полимеризации будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Исходные ароматические альдегиды готовили описанными в литературе способами [3,4].

Получение арилвинилэтинилкарбинолов. В раствор реактива Гриньяра, приготовленный из 6 г (0,25 г-ат.) магниевых стружек, 30 г (0,275 моля) бромистого этила и 150 мл абсолютного эфира, пропускали при охлаждении (-15°) 25 г винилацетилена. Реакция заканчивалась при кипячении в течение 2 часов. К приготовленному таким образом магнийбромвинилацетилену приливали по каплям при непрерывном перемешивании и охлаждении (-1°) 0,25 моля соответствующего аро-

Таблица



Ar	Выход в %	Т. кип. в $^{\circ}\text{C}/\text{мм}$	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Эквальная ϵ_{MD}	А н а л и з			
					найдено	вычислено		найдено		вычислено	
								С	Н	С	Н
C_6H_5^*	83,5	112/2	1,0459	1,5721	49,77	48,45	1,32	—	—	—	—
2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	60,3	108/1	1,0266	1,5733	55,30	53,07	2,23	83,60	7,30	83,68	7,02
3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	73,8	115/1	1,0273	1,5702	55,01	53,07	1,94	83,54	7,10	83,68	7,02
4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	73,0	114/1	1,0208	1,5663	55,05	53,07	1,98	83,70	7,15	83,68	7,02
2,4-(CH_3) ₂ C_6H_3	72,0	120/1	1,0162	1,5647	59,64	57,76	1,88	84,19	7,87	83,83	7,57
2,5-(CH_3) ₂ C_6H_3	80,0	122/1	1,0169	1,5651	59,60	57,76	1,84	83,79	7,52	83,83	7,57
2,4,6-(CH_3) ₃ C_6H_2	65,6	150/1	1,0078	1,5668	64,89	62,30	2,59	84,00	8,04	83,96	8,04
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	60,0	170/2	1,1352	1,6450	66,50	63,79	2,71	86,31	5,33	86,50	5,69
2- ClC_6H_4	60,0	172/2	1,1735	1,5796	54,59	53,32	1,27	18,2 ¹		18,40 ¹	
4- ClC_6H_4	70,5	152/1	1,1684	1,5788	54,86	53,32	1,54	18,09 ¹		18,40 ¹	
4-(CH_3) ₂ NC_6H_3	76,5	170/1	1,1051	1,6128	63,37	61,62	1,75	7,35 ²		6,95 ²	

* Литературные данные, т. кип. 119° при 4 мм; n_D^{20} 1,57467; d_4^{20} 1,0453 [2].

¹ Содержание хлора.

² Содержание азота.

матического альдегида в 20–50 мл эфира; затем после перемешивания (1–3 часа) при комнатной температуре реакцию смесь оставляли на ночь. Продукт разлагали 7%-ным раствором серной кислоты, экстрагировали эфиром, экстракт промывали раствором соды и высушивали сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме (1–2 мм). В случае диметиламинобензальдегида разложение комплекса производили насыщенным раствором хлористого аммония. Результаты опытов приведены в таблице.

В ы в о д ы

В связи с исследованиями по циклической полимеризации винилацетиленовых соединений синтезированы и охарактеризованы фенил-

винилэтинилкарбинол, 2-метилфенилвинилэтинилкарбинол, 3-метилфенилвинилэтинилкарбинол, 4-метилфенилвинилэтинилкарбинол, 2,4-диметилфенилвинилэтинилкарбинол, 2,5-диметилфенилвинилэтинилкарбинол, 2,4,6-триметилфенилвинилэтинилкарбинол, 2-хлорфенилвинилэтинилкарбинол, 4-хлорфенилвинилэтинилкарбинол, 4-диметиламинофенилвинилэтинилкарбинол и α -нафтлвинилэтинилкарбинол.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 8 II 1963

Ս. Գ. Մացոյան և Ա. Բ. Ա. Սահակյան

ԱՐԻԼՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ս. մ փ ո փ ո լ մ

Նպատակ ունենալով պարզել արոմատիկ շարքի վինիլէթինիլալին միացութիւնների պոլիմերացման մեխանիզմը և ուսումնասիրել ստացվող պոլիմերների հասկութիւնները՝ կախված արոմատիկ կորիզում տեղակալող խումբների բնութից և դիրքից, ներկա աշխատանքում ձեռնարկել ենք մի քանի արիլվինիլէթինիլարբինոլների սինթեզ: Ստացված և բնորոշված են հետևյալ միացութիւնները՝ ֆենիլ-, 2-մեթիլֆենիլ-, 3-մեթիլֆենիլ-, 4-մեթիլֆենիլ-, 2,4-դիմեթիլֆենիլ-, 2,5-դիմեթիլֆենիլ-, 2,4,6-տրիմեթիլֆենիլ-, 2-քլորֆենիլ-, 4-քլորֆենիլ-, 4-դիմեթիլամինոֆենիլ- և α -նաֆթիլվինիլէթինիլարբինոլները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морьян, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 405 (1962).
2. Ю. С. Залькинд, А. И. Куликов, ЖОХ 15, 643 (1945).
3. Реакции и методы исследования органических соединений 7, 1958, 277.
4. Органические реакции. 8, ИЛ, Москва, 1956, 263.

А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян, Н. Е. Акопян,
 Д. А. Герасимян и Л. Х. Хечумян

Исследования в области производных *n*-алкоксибензойных кислот

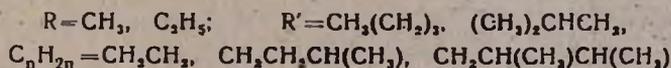
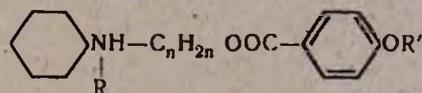
Сообщение XXI. Некоторые циклогексилалкиламиноалкиловые эфиры
n-бутоксibenзойных кислот

Продолжая исследования в области синтеза ганглиоблокирующих средств в ряду производных *n*-алкоксибензойных кислот, мы получили новую группу аминоэфиров с целью исследования их свойств по снятию спазма коронарных сосудов сердца.

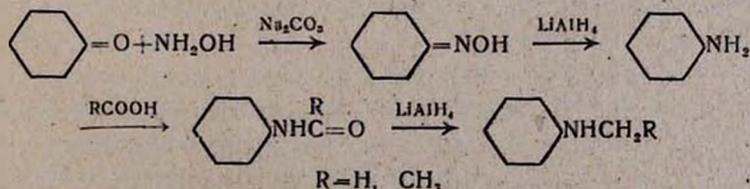
Ранее было показано [1], что строение алкиламинного остатка аминоэфиров *n*-бутоксibenзойных кислот также оказывает существенное влияние на холинолитическую активность соединений. Данные фармакологических исследований аминоэфиров с гетероциклическими аминными остатками показали, что они по сравнению с диалкиламинопроизводными проявляют более слабое холинолитическое действие по снятию ацетилхолиновой контрактуры, но обладают выраженным ганглиоблокирующим действием на парасимпатические ганглии.

Для выяснения вопроса об избирательности действия на периферические холинорецепторы или на вегетативные ганглии представляло интерес исследование свойств соединений, где азот не замкнут в гетероциклическую систему, а связан, с одной стороны, с алкильным и, с другой — циклогексильными остатками.

В настоящей работе нами описывается синтез аминоэфиров, в которых гетероциклическая аминная группировка заменена циклогексилалкиламинным остатком (I):



Необходимые для синтеза *N*-циклогексилалкиламиноалканолов соответствующие амины были получены известными в литературе методами [2] по схеме:



Амины вводились в реакцию конденсации по Манниху с формальдегидом, ацетоном и метилэтилкетонем. Аминокетоны (табл. 1) восстанавливались 2%-ной амальгамой натрия в среде 50%-ной уксусной кислоты до спиртов (табл. 2). Циклогексилалкиламиноэтаноламы получены действием этиленбромгидринна на метил- и этилциклогексиламины в среде нейтрального растворителя [3]. Выходы аминокетонов колеблются в пределах 50—65% теории; аминоспирты ввиду большей растворимости в воде получались с выходами порядка 40—55% теоретического количества.

Действием на хлорангидриды *n*-бутокси- и изобутоксibenзойных кислот соответствующими аминоспиртами в среде абсолютного бензола были получены аминоэфиры, формулы и некоторые физико-химические свойства которых приведены в таблицах 3 и 4. Аминоэфиры были переведены в растворимые в воде соли—хлоргидраты и йодалкилаты, большую часть которых не удалось закристаллизовать.

Исследование фармакологических свойств проводилось на наркотизированных кошках: изучалось влияние препаратов на дыхание и кровяное давление. Ганглиоблокирующая активность препаратов определялась по их влиянию на ганглии блуждающего нерва в сердце, а также по угнетающему действию на эффекты со стороны кровообращения и дыхания, вызванные *n*-холиномиметическим препаратом—субехолином.

Периферическое *n*-холинолитическое действие определялось на прямой мышце живота лягушки. Общее действие и токсичность препаратов изучались на белых мышах путем подкожного введения.

В результате исследований оказалось, что все изученные соединения в дозах 1—3 мг/кг веса, а отдельные соединения в дозе 5 мг/кг веса в той или иной степени понижали кровяное давление. Со стороны дыхания в основном не наблюдалось особых изменений. Соединения в изученных дозах уменьшают или полностью снимают гипертензивный эффект, вызванный внутривенным введением субехолина, и гипотензивный эффект, вызванный раздражением периферического конца блуждающего нерва.

По ганглиоблокирующему действию производные *n*-изобутоксibenзойной кислоты оказались несколько активнее производных *n*-бутоксibenзойной кислоты. Изменение в аминоспиртовой части также отражается на ганглиоблокирующей активности соединений. Так, наименьшей активностью обладают производные этаполамина. Они в дозах 3—5 мг/кг веса уменьшают гипотензивный эффект субехолина на 50—60% (рис. 1).

Производные α -метил- и α,β -диметилпропанолов в дозах 1—3 мг/кг веса уменьшают гипертензивный эффект на 80—90% (рис. 2) и гипотензивный эффект на 50—60% (рис. 3).

На гипотензивный эффект, вызванный внутривенным введением ацетилхолина, изученные соединения не оказывают влияния (рис. 1, 2). В подавляющем большинстве случаев *N*-этилпроизводные активнее.

N-метилпроизводных. Йодалкилирование в основном приводит к повышению ганглиоблокирующей активности.

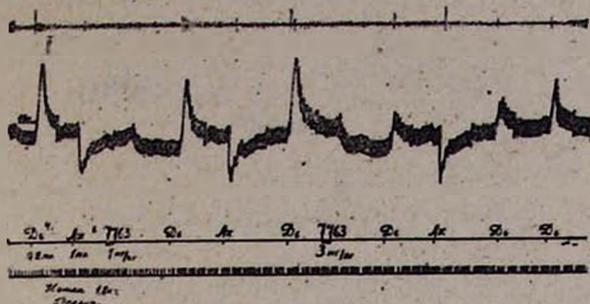


Рис. 1. Влияние препарата 7763 (йодэтилата циклогексилэтиламиноэтилового эфира *n*-изобуютоксибензойной кислоты) на гипертензивный эффект субехолина и гипотензивный эффект ацетилхолина. Опыт на паркотизированной кошке. Регистрация сверху вниз: дыхание, кровяное давление, отметка введения, отметка времени. Препарат 7763 в дозе 1 мг/кг веса снижает гипертензивный эффект субехолина на 10—15%, и в дозе 3 мг/кг на 60—70%. На гипотензивный эффект ацетилхолина в дозе 1—3 мг/кг не оказывает влияния.

Исследуемые соединения обладают также выраженным н-холинолитическим действием. В концентрациях $1 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$ вещества уменьшают или полностью снимают ацетилхолиновое сокращение прямой мышцы живота лягушки. В этом случае также отмечена зависимость холинолитической активности от строения кислотной и аминокислотной частей, аналогичная зависимости ганглиоблокирующих свойств.

Определение общего действия и токсичности препаратов на белых мышцах выяснило, что соединения с изобутильным радикалом в кислотном остатке несколько превосходят по токсичности вещества с бутильным радикалом. Как правило, йодалкилирование повышает токсичность.

Для выяснения роли циклогексильного кольца были отобраны препараты для сравнения с веществами ряда диалкиламиноалканолов. Если максимально переносимая доза (МПД) ганглерона [4] (α, β -диметил- γ -диэтиламинопропиловый эфир *n*-изобуютоксибензойной кислоты) равна 100 мг/кг веса, то у соответствующего аналога с циклогексильным остатком таковая равняется 300 мг/кг. Для кватерона [5] (α, β -диметил- γ -диэтиламинопропиловый эфир *n*-буютоксибензойной кислоты) МПД равна 50 мг/кг, в то время как у его аналога с циклогексильным кольцом 600 мг/кг веса. Эти данные свидетельствуют о понижении токсичности в случаях введения циклогексильного остатка.

Сравнение активности дает обратную картину: замена алкильного радикала на циклогексильный приводит к понижению холинолитических и ганглиолитических свойств. В противоположность ганглерону

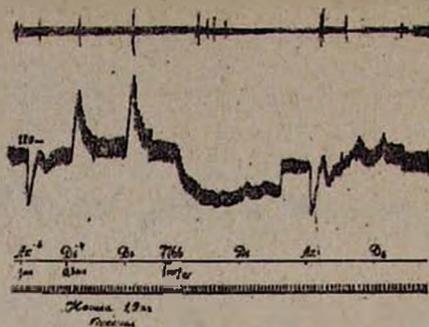


Рис. 2. Влияние препарата 7766 (йодэтилата α -метил- γ -циклогексилметиламинопропилового эфира *n*-изобутоксibenзойной кислоты) на гипертензивный эффект субехолина и гипотензивный эффект ацетилхолина. Опыт на наркотизированной кошке. Регистрация сверху вниз: дыхание, кровяное давление, отметка введения, отметка времени.

Препарат 7766 в дозе 1 мг/кг полностью снимает гипертензивный эффект субехолина и не оказывает влияния на гипотензивный эффект, вызванный внутривенным введением ацетилхолина.

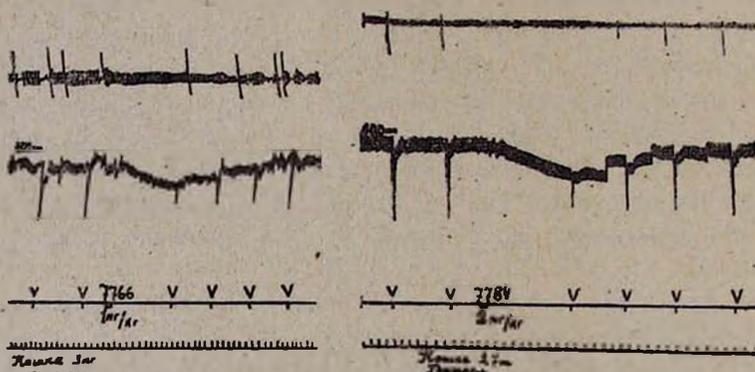


Рис. 3. Влияние препаратов 7766 (йодэтилата α -метил- γ -циклогексилметиламинопропилового эфира *n*-изобутоксibenзойной кислоты) и 7784 (йодэтилата α -метил- γ -циклогексилметиламинопропилового эфира *n*-бутоксibenзойной кислоты) на гипотензивный эффект, вызванный раздражением блуждающего нерва на шее. Опыт на наркотизированной кошке. Регистрация сверху вниз: дыхание, кровяное давление, отметка введения, отметка времени.

Препарат 7766 в дозе 1 мг/кг снижает на 60%, а препарат 7784 в дозе 2 мг/кг на 50%, гипотензивный эффект, вызванный раздражением блуждающего нерва.

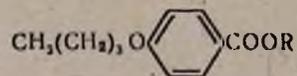
Таблица 1

Ф о р м у л а	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з в %					
					вычислено	найдено	С		Н		N	
							вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
 N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ C(CH ₃)=O	50,3	73—75/20	0,9088	1,4583	54,74	55,26	72,07	72,02	11,54	11,55	7,64	7,38
 N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₂ C(CH ₃)=O	52,4	78—90/20	0,8985	1,4490	59,36	58,90	73,01	73,23	11,78	11,82	7,09	7,20
 N(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃)C(CH ₃)=O	56,6	75—80/20	0,9182	1,4580	59,36	58,62	73,04	73,29	11,78	11,99	7,09	7,40
 N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH(CH ₃)C(CH ₃)=O	65,8	85—90/20	0,8736	1,4570	63,98	63,21	73,54	73,87	12,34	12,65	6,62	6,73

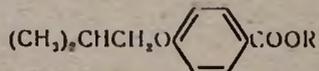
Таблица 2

Ф о р м у л а	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	M _R D		А н а л и з в %							
					вычислено	найдено	С		Н		N		OH	
							вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено
 N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	50,2	103—105/11	0,9721	1,4790	47,14	45,87	68,74	68,55	12,18	12,40	8,90	9,05	10,81	12,17
 N(C ₁ H ₅)CH ₂ CH ₂ OH	55,3	110—112/11	0,9557	1,4725	51,76	50,22	70,12	70,34	12,36	12,46	8,17	7,98	9,92	11,06
 N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)OH	42,6	120—123/11	0,9520	1,4700	56,38	54,29	71,30	71,52	12,51	12,42	7,55	7,79	9,17	10,50
 N(C ₁ H ₅)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)OH	44,5	131—134/11	0,9186	1,4610	60,99	59,54	72,30	72,56	12,64	12,58	7,02	7,25	8,53	7,84
 N(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)OH	40,8	136—139/11	0,9331	1,4688	60,99	59,46	72,30	72,60	12,64	12,49	7,02	7,40	8,53	8,75
 N(C ₁ H ₅)CH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)OH	44,2	141—145/11	0,9316	1,4687	65,61	63,73	73,18	73,37	12,75	12,94	6,56	6,58	7,97	9,23

Таблица 3



R	Выход в %	Т. кип. в С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ в %						Т. пл. солей в °С		
					вычислено	найдено	С		Н		N		хлор-гидратов	подмети-латов	подэти-латов
							вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено			
 N(CH ₂)CH ₂ CH ₂	62,7	196—198/3	1,0565	1,5228	95,75	96,37	72,03	72,23	9,37	9,33	4,20	4,36	175	110	—
 N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₂	75,5	206—208/3	1,0324	1,5170	100,37	101,81	72,57	72,63	9,55	9,39	4,02	4,38	110—113	—	—
 N(CH ₂)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)	59,6	215—217/3	1,0572	1,5267	104,99	105,06	73,09	73,05	9,76	9,50	3,87	3,66	125—126	150—152	123—124
 N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)	67,5	221—223/3	1,0334	1,5175	109,61	110,00	73,56	73,98	9,93	10,32	3,72	4,02	—	—	—
 N(CH ₂)CH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)	74,2	234—236/3	1,0139	1,5070	109,61	110,22	73,56	73,50	9,93	10,03	3,72	3,99	110—112	185	—
 N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)	58,6	240—242/3	1,0257	1,5167	114,23	114,84	73,99	74,03	10,09	9,81	3,59	3,49	—	—	—



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм.ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	M _R D		Анализ в %						Т. пл. солей в С		
					вычислено	найдено	С		Н		N		хлор-гидратов	йодметилатов	йодэтилатов
							вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено			
 N(CH ₃)CH ₂ CH ₃	58,8	198–200/3	1,0404	1,5170	95,75	96,94	72,03	72,15	9,37	9,26	4,20	4,38	142–143	182–185	—
 N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₃	71,4	202–204/3	1,0365	1,5165	100,37	101,33	72,57	72,75	9,55	9,29	4,02	3,99	128–130	102–103	—
 N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)	69,0	208–210/3	1,0180	1,5085	104,99	105,92	73,09	73,24	9,76	9,57	3,87	4,07	140–142	139–140	170–171
 N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)	72,7	214–216/3	1,0236	1,5158	109,61	110,75	73,56	73,84	9,93	10,23	3,72	3,99	—	—	—
 N(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)	58,5	220–222/3	1,0105	1,5080	109,61	110,75	73,56	73,56	9,93	10,06	3,72	3,99	—	—	—
 N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)	62,4	228–230/3	1,0199	1,5110	114,23	115,19	73,99	73,67	10,09	9,97	3,59	3,48	—	—	—

и кватерону соединения изученного ряда лишены способности расширять коронарные сосуды сердца.

Таким образом, как показывают данные фармакологических исследований, замена в аминоэфирах *п*-бутоксибензойных кислот диалкиламиноалкильных остатков на циклогексилалкиламиноалкильные остатки приводит к потере способности расширять коронарные сосуды. Наряду с некоторым снижением холинолитической активности значительно снижается токсичность этих соединений. В противоположность гетероциклическим производным *п*-бутоксибензойных кислот не наблюдается избирательное действие на парасимпатические ганглии. Соединения с циклогексильным остатком в одинаковой степени угнетают и симпатические и парасимпатические ганглии.

Экспериментальная часть

4-(N-Метилциклогексиламино)-бутанол-2. В круглодонной колбе с обратным холодильником нагревают смесь 0,66 моля хлоргидрата циклогексилметиламина, 1 моля параформальдегида, 3,3 моля ацетона и 30 мл метилового спирта в течение 12 часов. По охлаждению обрабатывают раствором 27,0 г едкого кали в 120 мл воды и экстрагируют эфиром. Высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

4-(N-Этилциклогексиламино)-бутанол-2 получают аналогичным образом с применением циклогексилэтиламина и 30 мл этилового спирта взамен метилового.

4-(N-Метилциклогексиламино)-бутанол-2. В стеклянный цилиндр с притертой пробкой помещают 0,16 моля аминокетона, 200 мл 50%-ной уксусной кислоты и небольшими кусочками вносят 1 кг 2%-ной амальгамы натрия. Каждую новую порцию вносят после того, как предыдущая при непрерывном взбалтывании от руки полностью прореагировала. По окончании отделяют выделившуюся ртуть, переносят раствор в стакан и обрабатывают едким кали. Выделившийся слой аминспирта извлекают эфиром, высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

4-(N-Этилциклогексиламино)-бутанол-2 получают по описанию, данному для метилпроизводного.

4-(N-Метилциклогексимино)-3-метилбутанол-2. Смесь 0,6 моля хлоргидрата метилциклогексиламина, 1 моля параформальдегида, 1 моля метилэтилкетона и 30 мл метилового спирта нагревают на водяной бане в течение 12 часов. Обработку производят как показано в случае *4-(N-метилциклогексил)-аминобутанона-2*.

4-(N-Этилциклогексиламино)-3-метилбутанол-2 получают по аналогии с метилпроизводным с применением этилового спирта вместо метилового.

4-(*N*-Метилциклогексиламино)-3-метилбутанол-2. 0,15 моля 4-(*N*-метилциклогексиламино)-3-метилбутанола-2 в 200 мл 50%-ной уксусной кислоты восстанавливают 1 кг 2%-ной амальгамы натрия. После отделения ртути обрабатывают едким кали и аминоспирт извлекают эфиром. Высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

4-(*N*-Этилциклогексиламино)-3-метилбутанол-2 получают по аналогии с метилпроизводным.

Аминоэфиры. Эквивалентные количества хлорангидридов *n*-бутоксibenзойных кислот и соответствующих аминоспиртов в абсолютном бензоле нагревают в течение 4 часов. По охлаждении обрабатывают разбавленной соляной кислотой до кислой реакции на конго, отделяют водный слой, насыщают его карбонатом натрия и дважды экстрагируют эфиром. Высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

Хлоргидраты аминоэфиров. К эфирному раствору свеженегнанного аминоэфира по каплям и при помешивании приливают эфирный раствор хлористого водорода. Выделившийся хлоргидрат отсасывают и тщательно промывают эфиром.

Йодалкилаты аминоэфиров. К эфирному раствору свеженегнанного аминоэфира приливают алкилйодид, взятый с избытком. При стоянии выделяется кристаллический продукт, который отсасывают и тщательно промывают эфиром. В случае маслообразного осадка его несколько раз протирают с абсолютным эфиром, испаряют эфир и готовят водный раствор соли.

В ы в о д ы

1. С целью исследования свойств по снятию спазма коронарных сосудов сердца синтезировано 12 циклогексилалкиламиноалкиловых эфиров *n*-бутокси- и *n*-изобутоксibenзойных кислот, не описанных в литературе.

2. В качестве исходных аминоспиртов получены 4-(*N*-метил- и этилциклогексиламино)-бутанола-2, 4-(*N*-метил- и этилциклогексиламино)-3-метилбутанола-2, а также соответствующие им аминокетоны (4 аминоспирта и 4 аминокетона), также описываемые впервые.

3. Исследование фармакологических свойств показало, что введение циклогексильного кольца у азота в строение диалкиламиноалкиловых эфиров *n*-бутоксibenзойных кислот приводит к потере способности расширять коронарные сосуды сердца. Исчезает также избирательность действия на парасимпатические ганглии. Наряду со значительным снижением токсичности соединения в одинаковой степени угнетают и симпатические и парасимпатические ганглии.

Ս. Լ. Սոսոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ն. Հովհաննիսյան,
Ն. Ե. Հակոբյան, Զ. Ս. Գեորգիյան և Լ. Ս. Խոսրովյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԿՎԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆՁՈՒՄԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳՎԱՍՈՒՄ

Հայտարարում XXI: ԿՎՈՒՄՈՐՔՍԻԲԵՆՁՈՒՄԱՆ ԲՐՈՒՆՆԵՐԻ մի բանի ցիկլոների արտադրության
արկանողային էսթիմեթ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Շարունակելով գանգլիաները բրտարկայի ենթարկող նյութերի սինթեզը
վարկաքարի բնական թթուների բնագավառում և նպատակ ունենալով ու-
սումնասիրել նրանց սրտի պատկան մոթների սպառումը հանելու հատկու-
թյունները, մենք ստացանք ամինաէսթերների մի նոր շարք:

Նախկինում ցույց էր արված, որ վարկաքարի բնական թթուների
ամինաէսթերների արկաքարի մեջ մնացորդի կառույցը նույնպես որոշակի
ազդեցություն է թողնում միացությունների խոլինալիտիկ հատկությունների
վրա: Փարմակոլոգիական ուսումնասիրությունների ավարտները ցույց տվեցին,
որ հետազոտողի ամինալին մնացորդներով ամինաէսթերները զիսկի ամինա-
ածանցյալների համեմատությամբ ավելի թույլ խոլինալիտիկ են և
օժտված են պարասիմպատիկ գանգլիաները բրտարկայի ենթարկելու ընդունա-
կություն:

Ներկա աշխատանքում մենք իրագործել ենք ցիկլոների արկաքարի մեջ
մնացորդներ պարունակող ամինաէսթերների սինթեզը: Հետաքրքիր էր ստու-
գել, թե ահա ամինաէսթերները, որոնց մեջ ազոտի ատոմը փակված չէ հե-
տադրողի օդակում, այլ կապված է մի կողմից ցիկլոների և մյուս կողմից
արկաքարի օդակների հետ, ինչպիսի ազդեցություն կունենան պերիֆերիկ խոլի-
նոնեյթայոտների և վեգետատիվ գանգլիաների վրա:

Սինթեզված են վարկաքարի բնական թթուների 12 ցիկլոների արկա-
քարի մեջ արկաքարի էսթերներ (աղ. 3, 4) և նրանց ջրում լուծելի ազդերից՝ ջր-
հիդրատներն ու լուծարվածները:

Սինթեզված են նաև երանյութ հանդիսացող ամինաարկաները՝ նրանց
համապատասխան ամինալիտոնների վերականգնումով նատրիումի ամալ-
գամայի միջոցով (աղ. 1, 2):

Փարմակոլոգիական ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ թթու-
ների զիսկի արկաքարի մեջ մնացորդի մեջ արկաքարի օդակների ցիկլո-
ների արկաքարի մնացորդի մեջ ազոտի ատոմը կողմից կողմից կողմից կողմից
հատկությունները լայնացնելու ընդունակությունը: Ի հակադրություն վարկաքարի
բնական թթուների հետազոտողի օդակի պարունակող ածանցյալների,
այս կարգի միացությունները զուրկ են ընտրողական ազդեցությունից: Ցածր
տոքսիկականության հետ մեկտեղ սրանք ազդում են և՛ սիմպատիկ, և՛ պար-
ասիմպատիկ գանգլիաների վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

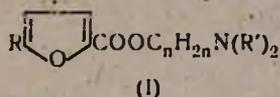
1. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян. Ганглерон и опыт его клинического применения, АН АрмССР, Ереван, 1959, 13.
2. О. Hromatka, E. Eiles, Monatsh. **78**, 129 (1948) [С. А. **43**, 576ⁿ (1949)]; M. Mousson. R. Yacquier, Bull. Soc. chim. France **1952**, 1042; S. Mailhe, С. r. **153**, 1207 (1911).
3. Y. R. Reasenberg, S. D. Goldberg, J. Am. Chem. Soc. **67**, 933 (1945); E. Wedekind, E. Bruch, Lieb. Ann. **471**, 73 (1929).
4. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, В. Е. Бадалян, Э. А. Маркарян, Г. А. Хоренян. ДАН АрмССР **27**, 161 (1958).
5. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян, ДАН АрмССР **24**, 105 (1957).

А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Е. Калайджян, Л. З. Казарян и
 Э. А. Маркарян

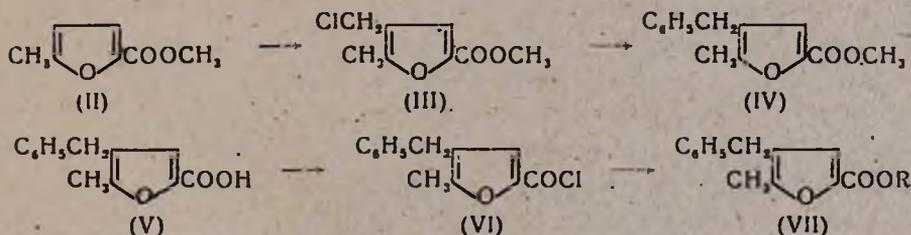
Исследования в области производных фурана

Сообщение XXIX. Некоторые аминоэфиры 4,5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот

Исследования по синтезу и физиологическому действию аминоэфиров 5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот (I) показали, что последние обладают способностью понижать кровяное давление [1]:

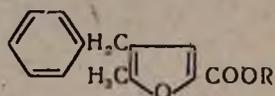


Настоящая работа является продолжением систематических исследований в ряду аминоэфиров замещенных фуран-2-карбоновых кислот. Из этого ряда были синтезированы и изучены аминоэфиры 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты (I, R = C₆H₅CH₂) [1]; 5-(*n*-метилбензил)-фуран-2-карбоновой кислоты (I, R = CH₃C₆H₄CH₂), 5-(*n*-метоксибензил)-фуран-2-карбоновой кислоты (I, R = CH₃OC₆H₄CH₂) [2]. Ранее нами изучалось влияние различных заместителей в положении 5 фуранового ядра на биологическую активность, в данном случае представлялось интересным исследовать влияние заместителя в положении 4 фуранового кольца. Так был намечен и осуществлен синтез производных 4-бензил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты (V) по следующей схеме:



Хлорметилированием метилового эфира 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты (II) было получено соответствующее 4-хлорметилпроизводное (III), которое, взаимодействуя с бензолом в присутствии безводного хлористого алюминия, переходит в метиловый эфир 4-бензил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты (IV). Омылением эфира была получена соответствующая кислота (V), которая переведена в хлорангидрид (VI). Последний введен в реакцию с различными аминоспиртами и получены аминоэфиры с общей формулой (VII).

В качестве аминоспиртовой компоненты были использованы некоторые соединения (см. таблицу), примененные ранее в синтезе аминоэфиров *п*-алкоксибензойных [3,4] и замещенных фуран-2-карбоновых кислот [2].



R	Выход п %	Т. кип. в °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D	
					вычислено	найдено
CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	73,8	194—196/2	1,0872	1,5413	81,20	83,09
CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	92,1	208—210/3	1,0578	1,5331	90,44	92,55
CH ₂ (CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	82	204—205/2	1,0771	1,5300	85,82	87,52
CH ₂ (CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	87,8	208—209/2	1,0518	1,5380	95,06	96,75
CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	89,1	202—203/3	1,0602	1,5319	90,44	92,17
CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	82,5	204—206/3	1,0377	1,5259	99,68	101,58
C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ *	60,4	—	—	—	—	—
C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ *	41,3	—	—	—	—	—
CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ N(CH ₃) ₂	88,4	210—211/3	1,0590	1,5283	95,96	95,91
CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	80,3	212—213/2	1,0269	1,5178	104,29	105,45
CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ *	71	—	—	—	—	—
CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ *	63,7	—	—	—	—	—
C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃)CH ₂ N(CH ₃) ₂ *	55,5	—	—	—	—	—
C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃)CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ *	34,4	—	—	—	—	—
CH(CH ₃)C(CH ₃) ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ *	76,7	—	—	—	—	—
CH(CH ₃)C(CH ₃) ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ *	51,2	—	—	—	—	—

* Приведены анализы хлоргидратов.

Таким образом, синтезировано 16 аминоэфиров общего строения (VII) и их 48 воднорастворимых солей (см. таблицу). Все аминоэфиры являются жидкими веществами; часть из них была перегнана в вакууме. Однако при наличии в аминоспиртовом остатке α, α -диметильной и β, β -диметильной групп аминоэфиры при перегонке разлагались. В таких случаях соединения были охарактеризованы посредством их хлоргидратов. Синтезированные соли в основном кристаллические вещества. Из некристаллизующихся солей получены водные растворы.

Результаты фармакологического исследования этой группы веществ будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Метилловый эфир 4-бензил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты (IV). В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным

холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 37,7 г (0,2 моля) метилового эфира 5-метил-4-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты [5] и 500 мл абсолютного бензола. При перемешивании в течение часа в колбу вносят небольшими порциями 26,7 г (0,2 моля) безводного

Таблица

А п а л л и з в %								Т. п. л. солей в °С		
С		Н		N		Cl		хлор-гидратов	йодметилатов	йодэтилатов
вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено			
71,05	71,12	7,36	7,24	4,88	4,64	—	—	153—154	124—126	99—101
72,35	72,37	7,98	8,09	4,44	4,23	—	—	139—140,5	104—105	119—122
71,73	71,94	7,69	7,49	4,65	4,64	—	—	150,5—151	170—171	143,5—144
72,92	72,61	8,26	8,20	4,24	4,09	—	—	123—127	143—144	116—117
72,35	72,32	7,99	7,79	4,44	4,74	—	—	121—122	199—200	152—153
73,43	73,65	8,51	8,10	4,08	3,99	—	—	—	142—143	131—131,5
65,65	65,85	7,71	7,81	3,83	4,05	9,68	9,50	159—160	160,5—161	125—126
67,07	66,95	8,18	8,14	3,55	3,97	8,99	—	114—115	110—111	106—109
72,92	72,99	8,26	8,14	4,24	4,91	—	—	130—133	181—184	129—133
73,91	74,05	8,73	8,97	3,92	4,26	—	—	—	—	—
65,65	65,53	7,71	7,80	3,97	3,91	9,68	9,79	—	170—172	109—110
67,07	67,13	8,18	8,21	3,55	3,58	8,99	8,82	83—84	—	—
66,39	65,95	7,96	7,65	3,68	3,29	9,33	10,09	115—116	181—183	112—113
67,71	67,46	8,39	8,26	3,45	3,05	8,68	8,93	138—139	139—140	99—101
66,39	66,27	7,96	7,87	3,68	4,03	9,33	9,26	152—153	118—121	128—130
67,71	67,63	8,39	8,25	3,45	3,51	8,68	8,67	118—119	—	—

хлористого алюминия. Перемешивание продолжают еще 1,5 часа, а затем смесь кипятят на водяной бане в течение 4—5 часов. По охлаждении вносят в реакционную колбу 80—100 г измельченного льда и приливают 130 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты. Бензольный слой отделяют, промывают водой, сушат над сернокислым натрием. Отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 161—162°/1 мм. Выход 41—41,5 г или 89—90,2% теории, d_4^{20} 1,4110; n_D^{20} 1,5542. M_{RD} найдено 64,68; вычислено 63,41.

Найдено %: С 73,11; Н 5,75
 $C_{14}H_{14}O_3$. Вычислено %: С 73,02; Н 6,13.

4-Бензил-5-метилфуран-2-карбоновая кислота (V). К 23 г (0,1 моля) метилового эфира 4-бензил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты приливают 50 мл 10%-ного раствора едкого натра и при пел- Известия XVI, 2—6

ремешивании нагревают на кипящей водяной бане в течение 5—6 часов. По охлаждении вещество осаждают разбавленной (1:1) соляной кислотой, фильтруют и осадок промывают водой. Выход 19,3—20,2 г или 89,3—90% теории. Т. пл. 134—135°.

Найдено %: С 72,38; Н 5,45

$C_{13}H_{11}O_3$. Вычислено %: С 72,21; Н 5,59.

Хлорангидрид 4-бензил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты (VI). К 21,6 г (0,1 моля) 4-бензил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты в 150 мл абсолютного бензола приливают раствор 15,5 г (0,13 моля) хлористого тионила в 50 мл абсолютного бензола. Смесь кипятят в течение 4 часов. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме при 170—172°/3 мм. Выход 21,0 г или 89,2% от теоретического количества, d_4^{20} 1,2052; n_D^{20} 1,5592. M_{RD} найдено 62,89; вычислено 62,02.

Найдено %: С 66,60; Н 4,72; Cl 15,50

$C_{13}H_{11}O_2Cl$. Вычислено %: С 66,53; Н 4,72; Cl 15,10.

Аминоэфиры. К раствору 0,1 моля хлорангидрида в 70—80 мл абсолютного бензола приливают 0,12 моля аминок спирта в 30 мл абсолютного бензола. Смесь нагревают на водяной бане в течение 4 часов. После охлаждения реакционную смесь обрабатывают разбавленной (1:1) соляной кислотой, водный слой отделяют и подщелачивают 10%-ным раствором едкого натра. Вещество извлекают эфиром (3 раза по 50 мл). Эфирный экстракт промывают водой, сушат сернокислым натрием.

А. Отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме.

Б. Экстракт обрабатывают эфирным раствором хлористого водорода. Осадок отделяют, промывают эфиром и перекристаллизовывают из безводного бензола.

Хлоргидраты аминоэфиров. К эфирному раствору аминоэфира при помешивании приливают эфирный раствор хлористого водорода. Выделившийся осадок отделяют и промывают эфиром до отсутствия ионов хлора.

Йодалкилаты аминоэфиров. К эфирному раствору аминоэфира приливают алкилийодид, взятый с избытком. Выпавший йодалкилат отделяют и тщательно промывают эфиром.

В ы в о д ы

1. Разработан метод синтеза 4-бензил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты, ее метилового эфира и хлорангидрида.

2. Получены аминоэфиры 4-бензил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты и их воднорастворимые соли.

Ս. Լ. Մեջբալան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ս. Ե. Կալայբյան, Լ. Զ. Ղազարյան,
Է. Ս. Սարգսյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՖՈՒՐԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հոդոթում XXIX: Մի բանի 4,5-փոխարկված ֆուրան-2-կարբոնաթթուների ամինաէսթերներ

Ա մ փ ո փ ու մ

5-Փոխարկված ֆուրան-2-կարբոնաթթուների ամինաէսթերների ֆիզիոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրությունները ջուլյց սովեցին, որ նրանք օտալիս են սրբան ճնշումն իջեցնելու հատկութամբ:

Սույն աշխատանքն իրենից ներկայացնում է փոխարկված ֆուրան-2-կարբոնաթթուների զանազան ամինաէսթերների սինթեզի ընագավառում կատարված սխտեմատիկ ուսումնասիրությունների շարունակությունը: Նախկինում սինթեզված և ուսումնասիրված են հոգել-ձ-րենդիլ-, ձ-ալ-մեթիլբենզիլ-, ձ-ալ-մեթիլօքսիբենզիլֆուրան-2-կարբոնաթթուների էսթերները, պարզելու համար ֆուրանի օդակի ձ գիրքում հղած փոխարկվաների ազդեցությունը միացությունների ֆիզիոլոգիական հատկությունների վրա: Հետաքրքիր էր պարզել, թե ինչպիսի ֆիզիոլոգիական հատկությունների փոփոխություններ կիրեն ամինաէսթերները ֆուրանի օդակի 4-րդ գիրքում ևս փոխարկվալ ունենալու դեպքում:

Այսպիսով սինթեզված է 4-րենդիլ-ձ-մեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթու, նրա քլորանհիդրիդը և վերջինս ռեակցիայի մեջ է մտցված զանազան ամինապիրտների հետ: Ստացված են 16 ամինաէսթերներ և ջրում լուծելի նրանց 48 աղեր (քլորիդրատներ, լողմեթիլատներ, լողէթիլատներ), որոնց ֆիզիկաքիմիական հատկությունները բերված են աղյուսակում:

Ֆիզիոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրության ավյալները կհրատարակին առանձին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, ДАН АрмССР 25, 133 (1957).
2. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Э. А. Маркарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 435 (1959).
3. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян, ДАН АрмССР 24, 105 (1957).
4. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, В. Е. Бадалян, Э. А. Маркарян, Г. А. Хоренян, ДАН АрмССР 27, 161 (1958).
5. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Э. А. Маркарян, ДАН АрмССР 25, 277 (1957).

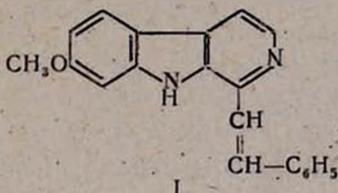
Л. В. Хажакян, А. В. Мхитарян, Г. Л. Григорян и Г. Т. Татевосян

Производные индола

Сообщение XII. К вопросу о строении бензилиденгармина и некоторых его производных

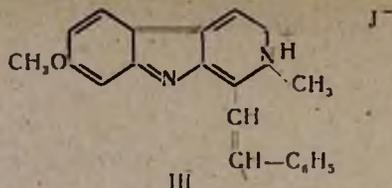
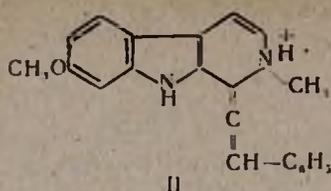
Способность гармина реагировать с бензальдегидом с образованием бензилиденового производного была установлена еще до выяснения строения этого алкалоида [1]. С помощью этой реакции была обнаружена метильная группа, находящаяся в α -положении пиридинового кольца, что в значительной мере способствовало установлению строения гармина.

После окончательного установления структуры гармина [2] для бензилиденового производного была принята формула (I):



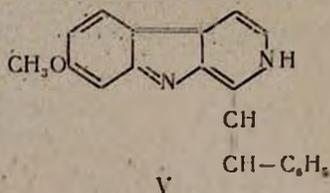
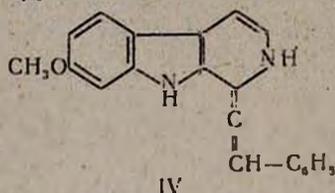
Хазенфратц и Сутра [3], изучившие некоторые свойства бензилиденгармина, нашли, что это основание, содержащее два атома азота, присоединяет только одну молекулу йодистого метила. Действием едкого кали на раствор образовавшейся соли эти авторы получили свободное основание — N-метилбензилиденгармин в виде красного кристаллического вещества. Поскольку N-метилбензилиденгармин является третичным основанием, Хазенфратц и Сутра пришли к заключению, что продукт присоединения йодистого метила к бензилиденгармину является йодгидратом третичного основания; при этом авторы не приводят структурных формул йодметилата бензилиденгармина и образующегося из этой соли свободного основания.

Свойства бензилиденгармина и его солей детально изучались Коноваловой и Ореховым [4]. Эти авторы установили, что продукт присоединения йодистого метила к бензилиденгармину выделяет свободное основание не только при действии сильных щелочей, но и при действии водного аммиака на холоду. Исходя из этого факта, Коновалова и Орехов, подобно Хазенфратцу и Сутра, приходят к заключению, что соединение, образуемое бензилиденгармином с йодистым метилом, является йодгидратом третичного амина. Для этой соли авторы принимают одну из двух следующих структур (II и III), не делая выбора между ними:



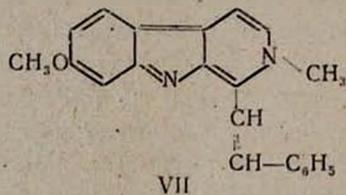
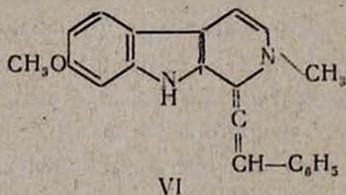
Формула (II) производится из формулы (I) исходного основания путем перемещения атома водорода от первого углеродного атома боковой цепи к атому азота с образованием алленовой группировки, а формула (III) — миграцией атома водорода от индольного азота к атому азота пиридинового кольца; в последнем случае ароматическая система связей карболинового ядра переходит в изокарболиновую систему.

Исходя из формул (II) и (III), Коновалова и Орехов принимают для исходного основания — бензилиденгармина в качестве возможных формул строения структуры (IV) и (V), не исключая при этом и структуры (I):



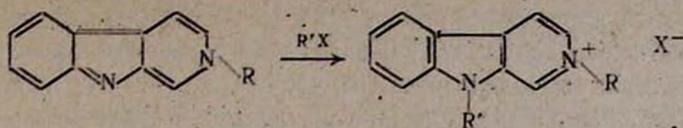
И в этом случае авторы воздерживаются от окончательного выбора между тремя возможными структурами.

Для красного основания — N-метилбензилиденгармина, образующегося при действии щелочи или аммиака на йодметилат бензилиденгармина, Коновалова и Орехов, в соответствии с формулами (II) и (III), предложенными для этой соли, принимают структуры (VI) или (VII):

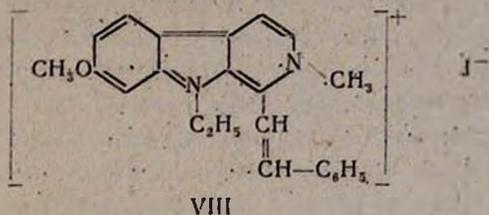


Несмотря на отсутствие в статье определенных высказываний, Коновалова и Орехов, по-видимому, дают предпочтение формуле (VII) (см. ниже).

Кипячением спиртового раствора N-метилбензилиденгармина с избытком йодистого этила Коновалова и Орехов получили йодэтилат этого основания. Кермак и сотрудники [5] установили, что при взаимодействии ангидрониевых оснований карболинового ряда с алкилгалогенидами алкильная группа присоединяется к индольному атому азота; при этом изокарболиновая система связей исходного основания переходит в более устойчивую ароматическую систему связей:

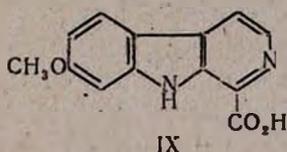


Эта закономерность на ряде новых примеров была подтверждена Коноваловой и Ореховым [4]. Исходя из указанной закономерности и формулы (VII), принятой ими для N-метилбензилиденгармина, Коновалова и Орехов выражают строение полученной соли структурой (VIII), в которой этильная группа связана с азотом индольного ядра. Однако и в этой соли, по мнению Коноваловой и Орехова, имеется изокарболиновая система связей, вследствие чего положительный заряд оказывается локализованным на индольном атоме азота:



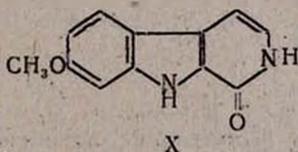
VIII

Изложенные выше представления Хазенфратца и Сутра, а также Коноваловой и Орехова о строении бензилиденгармина и его солей не соответствуют имеющимся в настоящее время сведениям о строении и свойствах β-карболинов, их солей и производящихся от них ангидрониевых оснований. Эти представления противоречат и некоторым экспериментальным данным, полученным еще в ранних работах Перкина и Робинсона. Так, при окислении бензилиденгармина марганцевокислым калием Перкин и Робинсон [1] получили норгарминкарбоновую кислоту (IX):



IX

что подтверждает формулу (I) и исключает структуру (IV), содержащую алленовую группировку. При окислении соединения строения (IV) надо было ожидать образования 3-оксо-11-метокси-3,4-дигидро-β-карболина (X):



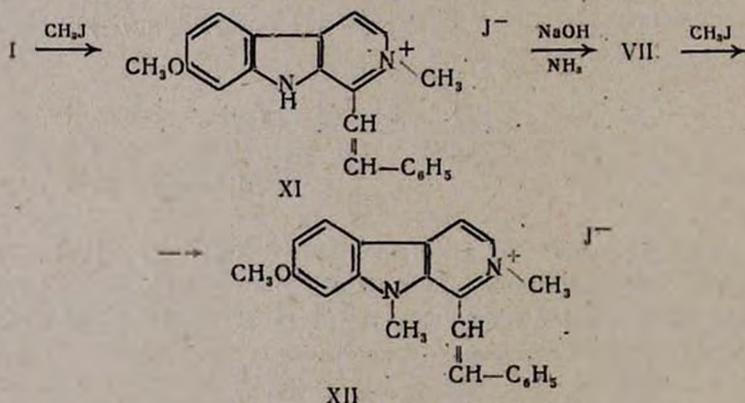
X

или продуктов дальнейшего окислительного и гидролитического расщепления этого лактама.

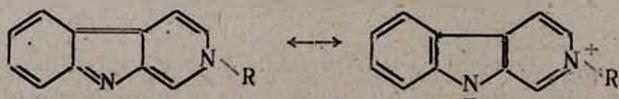
Хорошо известно, что неустойчивая изокарболиновая система связей сохраняется лишь в том случае, если пиридиновый атом азота

карболинового ядра алкилирован. Если же при этом азоте оказывается атом водорода, то соединение перегруппировывается, приобретая более устойчивую ароматическую систему связей. Поэтому формула (V), содержащая изокарболиновую систему связей и вторичный атом азота в пиридиновом кольце, также может быть отвергнута, как не имеющая аналогий. Это заключение подтверждается и различием в окраске бензилиденгармина (светло-желтый) и N-метилбензилиденгармина (карминово-красный). Ангидрониевые основания, как известно, отличаются от соответствующих карболиновых оснований более яркой и глубокой окраской. Следует отметить, что Коновалова и Орехов также рассматривают различную окраску этих двух оснований как свидетельство их различного строения.

Согласно развитым Робинсоном и сотрудниками [6], а также и другими авторами [7] представлениям о свойствах и строении β -карболинов и соответствующих им ангидрониевых оснований, описанные выше превращения бензилиденгармина могут быть выражены лишь следующим образом: присоединением йодистого метила к бензилиденгармину (I) образуется четвертичная соль строения (XI), которая при действии щелочи (или аммиака), подобно прочим четвертичным карболиниевым солям, образует ангидрониевое основание (VII)*. Коновалова и Орехов также принимают формулу (VII) как одну из двух возможных структур N-метилбензилиденгармина. При взаимодействии ангидрониевого основания (VII) со второй молекулой йодистого метила, в соответствии с указанной выше закономерностью, образуется новая карболиниевая соль (XII), метилированная при индольном атоме азота и содержащая устойчивую ароматическую систему связей:



* По мнению подавляющего большинства авторов, ангидрониевые основания карболинового ряда являются мезомерными соединениями, строение которых выражается ковалентно-хиноидной и биполярно-ароматической предельными структурами:



Поскольку после указанной работы Коноваловой и Орехова, содержащей некоторые недостаточно обоснованные предположения о строении бензилиденгармина и его производных, в литературе не было новых высказываний по этому вопросу, мы сочли целесообразным синтезировать соединения (I), (VII), (XI) и (XII) и получить новые спектральные данные, характеризующие строение этих веществ.

Первые опыты получения бензилиденгармина по прописи Перкина и Робинсона [1] (кипячение смеси гармина с избытком бензальдегида) показали, что в этих условиях реакция протекает не полностью; продукт реакции содержит непрореагировавший гармин, отделение которого требует дробной кристаллизации. Поэтому последующие опыты проводились в присутствии катализатора — уксусного ангидрида, широко применяемого в реакциях конденсации альдегидов с α - и γ -пиколинами и их аналогами; полученный в этих условиях бензилиденгармин не содержит исходного алкалоида.

В ИК спектре бензилиденгармина имеется полоса поглощения в области 1620 см^{-1} , характерная для двойной связи, сопряженной с бензольным кольцом [8] при наличии полосы поглощения связи $\text{N}=\text{C}$. Отсутствие какого-либо поглощения в области $1950\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующее об отсутствии алленовой группы [9] и наличие полосы поглощения в области 3465 см^{-1} , характерной для NH -группы гармина [10], исключают формулы (IV) и соответственно (V).

Йодметилат бензилиденгармина приготовлен по прописи Коноваловой и Орехова кипячением метанольного раствора основания с избытком йодистого метила [4].

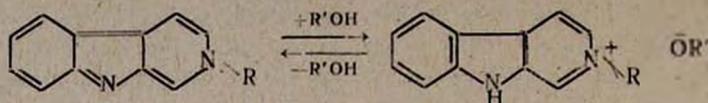
В ИК спектре этой соли отсутствуют полосы поглощения в области $2000\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$. Это обстоятельство доказывает, что йодметилат бензилиденгармина является четвертичной солью, так как любая другая соль, содержащая $\text{RR}'\text{R}''\text{NH}$ -группу, имеет в указанной области одну или несколько полос поглощения [11]. Тем самым подтверждается структура (XI) и исключаются предложенные Коноваловой и Ореховым структуры (II) и (III).

N -Метилбензилиденгармин получен по прописи Хазенфратца и Сутра [3] действием едкого кали на теплый метанольный раствор йодметилата бензилиденгармина.

В ИК спектре этого основания отсутствует полоса поглощения в области $1950\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$, характерная для алленовой группы [9], и следовательно, строение N -метилбензилиденгармина не может выражаться формулой (VI). С другой стороны, отсутствие полосы поглощения в области $3460\text{--}70 \text{ см}^{-1}$, характерной для NH -группы гармина [10], подтверждает изокарболиновую структуру (VII).

Коновалова и Орехов получали четвертичные соли N -алкилбензилиденгармина кипячением спиртовых растворов оснований с алкилгалогенидами. Известно, однако, что в полярных гидроксилсодержащих

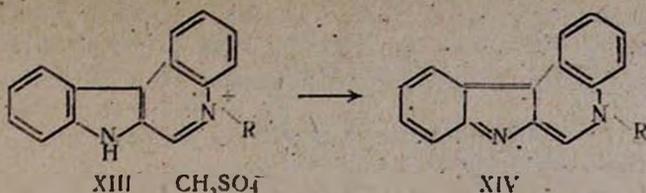
растворителях ангидрониевые основания находятся в равновесии с соответствующими карболиниевыми ионами [12]:



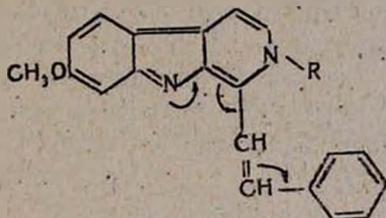
причем в нейтральной среде равновесие почти нацело сдвинуто в сторону иона карболиния: только при $\text{pH} > 10$ в равновесной смеси преобладает ангидрониевое основание. Поэтому следовало полагать, что образованию четвертичной соли *N*-метилбензилиденгармина будет благоприятствовать применение неполярного растворителя. Опыт, действительно, показал, что йодметилат *N*-метилбензилиденгармина в бензольном растворе образуется значительно быстрее, чем в спиртовой среде. Эта соль, подобно другим солям, полученным Коноваловой и Ореховым действием алкилгалогенидов на *N*-алкилбензилиденгармины, имеет желтый цвет, т. е. по своей окраске резко отличается от карминово-красного ангидрониевого основания (VII) и близка к йодметилату бензилиденгармина. Обе соли содержат одинаковую хромофорную группу, и следовательно, для йодметилата *N*-метилбензилиденгармина должна быть принята структура (XII).

Таким образом, спектральное исследование описанных выше соединений показало, что бензилиденгармин, *N*-метилбензилиденгармин и йодметилаты этих оснований имеют, соответственно, строение (I), (VII), (XI) и (XII).

Как указывалось выше, неподтвердившиеся предположения Коноваловой и Орехова о строении этих соединений были основаны на том факте, что галоидалкилаты бензилиденгармина выделяют свободное основание не только при действии сильных щелочей, но и при действии водного аммиака; из этого факта было выведено заключение, что галоидалкилаты бензилиденгармина являются не четвертичными солями, а галоидгидратами третичных аминов. Однако, это правило, справедливое для соединений других рядов, по-видимому, не имеет общей значимости в ряду четвертичных карболиниевых солей, способных перегруппировываться в основания изокарболинового строения. Хотя ангидрониевые основания, соответствующие простейшим β -карболинам, действительно, являются сильными основаниями [13] ($\text{pK}_a \sim 11$), наличие некоторых заместителей или дополнительных ароматических колец нередко приводит к значительному снижению основности ангидрониевых оснований. В литературе неоднократно описывались ангидрониевые основания, осаждаемые из растворов соответствующих четвертичных карболиниевых солей действием аммиака. Так, Кермак и Слейтер [14] получили ангидрониевые основания 5,6-бензо- β -карболинового ряда (XIV), легко осаждаемые аммиаком из растворов соответствующих карболиниевых солей (XIII):



В этом случае, как указывают авторы, основность ангидрониевых оснований (XIV) снижена вследствие наличия дополнительного ароматического кольца. Пониженная основность N-метилбензилиденгармина (VII) также объясняется наличием боковой цепи, содержащей ароматическое ядро. Бензольное кольцо соединено с индольным атомом азота, являющимся носителем основных свойств ангидрониевого основания, сопряженной цепью; основание (VII) является винилом ароматического амина:



чем и объясняется его слабая основность.

Описание опытов

Бензилиденгармин (I). Раствор 10 г гармина в 25 мл свежеперегнанного бензальдегида и 20 мл уксусного ангидрида кипятился с обратным холодильником в течение 9 часов. Избыток бензальдегида и образующаяся уксусная кислота перегнаны с водяным паром. После прояснения отгона к содержимому колбы прибавлен раствор 8 г едкого натра и отгонка с паром продолжена еще в течение получаса. Охлажденный щелочный раствор слит с образовавшейся смолистой массы, в колбу влито 500 мл бензола, и большая его часть (около 400 мл) отогнана. После охлаждения остатка желтое кристаллическое вещество отфильтровано и промыто небольшим количеством бензола. Получено 8 г (56,7% теоретического количества) перекристаллизованного из спирта вещества. Дважды перекристаллизованные из спирта светло-желтые кристаллы плавилась при 215—216°. В литературе указаны т. пл. 190—191° [1] и 216—218° [4].

Найдено %: С 79,93; Н 5,21; N 9,12

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ON}_2$. Вычислено %: С 80,00; Н 5,33; N 9,33.

Йодметилат бензилиденгармина (XI). По имеющейся прописи [4] кипячением раствора 2 г бензилиденгармина и 6 мл йодистого метила в 60 мл сухого метанола в течение 3 часов и последующей перекри-

сталлизацией продукта из 50%-ного спирта получены тонкие желтые иглы с т. пл. 92—93°. Хазенфратц и Сутра, а также Коновалова и Орехов не указывают температуру плавления этой соли.

Найдено %: J 28,96

$C_{20}H_{16}ON_2 \cdot CH_3J$. Вычислено %: J 28,73.

N-Метилбензилиденгармин (VII). По имеющейся прописи [3] осаждением раствора 6,5 г йодметилата бензилиденгармина в 245 мл теплого метанола избытком 10%-ного раствора едкого кали и перекристаллизацией продукта из спирта получены карминово-красные кристаллы с т. пл. 187—188°. В литературе указана т. пл. 190 [3].

Найдено %: C 80,14; H 5,85; N 8,98

$C_{21}H_{16}ON_2$. Вычислено %: C 80,25; H 5,73; N 8,92.

Йодметилат N-метилбензилиденгармина (XII). К горячему кроваво-красному раствору 1 г N-метилбензилиденгармина в 20 мл сухого бензола прилито 5 мл йодистого метила. Сейчас же после прибавления началось просветление раствора и осаждение образующейся соли. После 20-минутного кипячения смесь охлаждена, осадок отфильтрован и перекристаллизован из спирта. Получены желтые кристаллы с т. пл. 243—244°.

Найдено %: J 27,83

$C_{21}H_{18}ON_2 \cdot CH_3J$. Вычислено %: J 27,85.

ИК спектры снимались в пасте с вазелиновым маслом спектрографом ИКС-11 с призмой из хлористого натрия.

В ы в о д

Спектральное изучение бензилиденгармина и его производных показало, что некоторые предположения, высказывавшиеся в литературе относительно строения этих веществ, неверны. Бензилиденгармин, N-метилбензилиденгармин и йодметилаты этих оснований имеют соответственно строение (I), (VII), (XI) и (XII).

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 4 I 1963

Լ. Վ. Խաժակյան, Ս. Վ. Մխիթարյան, Գ. Լ. Գրիգորյան և
Գ. Տ. Թադևոսյան

ԻՆԴՈՒՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

Հաղորդում XII: Բենզիլիդենամինի և նրա մի քանի ածանցյալների կառուցի մասին

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Բենզիլիդենամինի և մեթիլլիդենի փոխադեցույթյան պրոպոզիտը անշատում է ազատ հիմք ոչ միայն ուժեղ ակալինների, այլև ամոնյակի ազդե-

յութիւն տակ: Հաղինֆրատցը և Սուտրան, ինչպէս նաև Կոնովալովան և Օրեխովը, կենտրոլ նշված փաստից, գալիս են այն եղրակացութիւն, որ բենզիլիցինհարմինի յոգմիթիլաաը հանդիսանում է երրորդային հիմքի յոգհիգրատ, այլ ոչ թի չորրորդային ադ:

Այլ եղրակացութիւն հիման վրա Կոնովալովան և Օրեխովը բենզիլիցինհարմինի և նրա ածանցյալների համար առաջարկում են մի քանի հնարավոր կառույցային բանաձևեր:

Նշված միացութիւնների ինֆրակարմիր սպեկտրների ուսումնասիրութիւնը սույլ է տալիս, որ Կոնովալովայի և Օրեխովի կողմից առաջարկված մի քանի բանաձևերը ճիշտ չեն: Բենզիլիցինհարմինի, N-մեթիլբենզիլլիցինհարմինի և այլ հիմքերի յոգմիթիլաանների կառույցը արտահայտվում է համապատասխանորեն (I), (VII), (XI) և (XII) բանաձևերով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Perkin, R. Robinson, J. Chem. Soc. 101, 1782 (1912).
2. W. H. Perkin, R. Robinson, J. Chem. Soc. 116, 933, 967 (1919).
3. V. Hasenfratz, R. Sutra, C. r. 185, 1048 (1927).
4. P. Коновалова, А. Орехов, Arch. Pharm. 272, 748 (1934).
5. W. O. Kermack, W. H. Perkin, R. Robinson, J. Chem. Soc. 121, 1872 (1922).
6. J. W. Armit, R. Robinson, J. Chem. Soc. 121, 827 (1922); 127, 1604 (1925).
7. H. Schwarz, E. Schittler, Helv. Chim. Acta 34, 629 (1951).
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул. ИЛ, Москва, 1957, 49.
9. J. W. Wotiz, W. D. Colmer, J. Am. Chem. Soc. 74, 1860 (1952).
10. L. Marion, D. A. Rawsay, R. N. Jones, J. Am. Chem. Soc. 73, 305 (1951).
11. В. Вест, Применение спектроскопии в химии. ИЛ, Москва, 1959, 414.
12. J. D. Spenser, J. Chem. Soc. 1956, 3659.
13. A. P. Gray, J. Am. Chem. Soc. 77, 5930 (1955).
14. W. O. Kermack, R. H. Slater, J. Chem. Soc. 1928, 789.

К введению международной системы единиц в СССР

В сентябре 1961 г. Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР утвердил ГОСТ 9867—61 «Международная система единиц», согласно которому эта система с 1 января 1963 г. должна применяться как предпочтительная во всех областях науки, техники и народного хозяйства, а также при преподавании.

Учитывая важность надлежащей подготовки внедрения Международной системы единиц в народнохозяйственную практику и правильного освещения в научно-технической литературе этих вопросов, редакция помещает в настоящем номере подготовленную и одобренную Комитетом стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР статью: «К введению Международной системы единиц в СССР».

Развитие науки и техники за последние годы поставило вопрос о более высоких требованиях к обеспечению единообразия и точности измерений. Эти требования особенно возрастают в связи с широким внедрением средств автоматизации, вычислительно-управляющей техники, где вопросы унификации единиц как важнейшего элемента информации имеют первостепенное значение.

Для удовлетворения этих требований необходимо иметь рациональную систему единиц измерения физических величин.

В Советском Союзе государственными стандартами на единицы измерений для преимущественного применения приняты:

система МКС для измерения механических и акустических величин (ГОСТ 7664—61 и ГОСТ 8849—58) с основными единицами метр, килограмм, секунда и 22 производными единицами (16 для механических и 6 для акустических измерений);

система МКСА для измерения электрических и магнитных величин (ГОСТ 8033—56) с основными единицами метр, килограмм, секунда, ампер и 17 производными единицами;

система МКСГ для измерения тепловых величин (ГОСТ 8550—61) с основными единицами метр, килограмм, секунда, градус Кельвина* и 12 производными единицами;

система МСС для измерения световых величин (ГОСТ 7932—56) с основными единицами метр, секунда, свеча и 7 производными единицами.

Таким образом, указанные системы в своей совокупности содержат 6 основных единиц, которые воспроизводятся с помощью государственных

* Предусматривается применение двух температурных шкал: термодинамической температурной шкалы и Международной практической температурной шкалы. Температуры по каждой из этих шкал могут быть выражены двояким способом — в градусах Кельвина и в градусах Цельсия.

эталонов на основе принятых определений для этих единиц, и 58 производных единиц для измерения различных физических величин и могут рассматриваться как составные части единой системы единиц.

Кроме указанных систем, действующими государственными стандартами на единицы измерений допускается также применение:

системы СГС для измерения механических, акустических, электрических и магнитных величин (ГОСТ 7664—61, ГОСТ 8849—58 и ГОСТ 8033—56) с основными единицами сантиметр, грамм, секунда и соответствующими производными единицами;

системы МКГСС для измерения механических величин (ГОСТ 7664—61) с основными единицами метр, килограмм-сила, секунда и соответствующими производными единицами;

ряда внесистемных единиц для измерения механических, акустических, тепловых и электрических величин.

Единицы систем СГС, МКГСС и внесистемные допущены к применению в связи с тем, что они получили широкое применение в практике, хотя для преимущественного применения рекомендованы единицы систем МКС, МКСА, МКСГ и МСС.

Наличие ряда систем единиц для измерения различных физических величин, а также большого числа распространенных внесистемных единиц вызывает значительные трудности и неудобства, связанные с переводом значений измеряемых величин из одной системы в другую.

Остро назрела необходимость в единой универсальной системе единиц для всех отраслей науки и техники и народного хозяйства, охватывающей измерения механических, тепловых, электрических, магнитных, акустических и световых величин.

Наиболее рациональной системой единиц для измерения различных физических величин является система, основанная на 6 основных единицах: метр, килограмм, секунда, ампер, градус Кельвина, свеча.

Совокупность единиц, принятых в СССР для преимущественного применения (6 основных и 58 производных), содержит в себе все элементы, необходимые для образования единой универсальной системы единиц измерения различных физических величин.

В результате детального рассмотрения и согласования в ряде международных организаций: Международной организации по метрологии, Международной организации по стандартизации (ИСО), Международном союзе чистой и прикладной физики (МСЧПФ), Международной электротехнической комиссии (МЭК) и др., вопрос об унификации единиц измерения получил свое решение путем принятия единой универсальной Международной системы единиц, в основу которой положены 6 указанных выше единиц.

В октябре 1960 г. Одиннадцатая Генеральная конференция по мерам и весам, состоявшаяся в Париже, приняла Международную систему единиц (SI), состоящую из 6 основных единиц (метр, килограмм, секунда, ампер, градус Кельвина, свеча), 2 дополнительных единиц (радиан, стерадиан) и 27 важнейших производных единиц, не предопределяя другие

производные единицы, могущие быть добавленными впоследствии. Все указанные 6 основных единиц, обе дополнительные единицы и 27 важнейших производных единиц, полностью совпадают с соответствующими основными, дополнительными и производными единицами, принятыми в СССР государственными стандартами на единицы измерений для систем МКС, МКСА, МКСГ и МСС.

18 сентября 1961 г. в Советском Союзе утвержден ГОСТ 9867—61 «Международная система единиц», который введен в действие с 1 января 1963 г. и устанавливает предпочтительное применение этой системы во всех областях науки, техники и народного хозяйства, а также при преподавании. Этот стандарт не предусматривает введения в СССР каких-либо новых единиц измерения, отличных от принятых в СССР единиц для преимущественного применения.

Основные достоинства системы СИ заключаются в следующем:

1. Унификация единиц физических величин для различных видов измерения.

Система СИ позволяет иметь для каждой физической величины, встречающейся в различных областях техники, одну общую для них единицу, например, джоуль для всех видов работы и количества теплоты вместо применяемых в настоящее время разных единиц для этой величины (килограмм-сила-метр, эрг, калория, ватт-час и др.).

2. Универсальность системы.

Единицы системы СИ охватывают все отрасли науки, техники и народного хозяйства, исключая необходимость применения каких-либо других единиц, и в целом представляют собой единую систему, общую для всех областей измерений.

3. Связность (когерентность) системы.

Во всех физических уравнениях, определяющих производные единицы измерения, коэффициент пропорциональности — всегда безразмерная величина, равная единице.

Так, например, в формуле мощности

$$N = k \frac{A}{t},$$

где:

N — мощность, A — работа и t — время,

в системе СИ, в которой единица работы — джоуль, а единица времени — секунда, для единицы мощности будет:

$$1 \text{ ватт} = \frac{1 \text{ джоуль}}{1 \text{ секунда}},$$

а k — коэффициент пропорциональности, представляющий безразмерную величину, равную единице.

* Стандарт устанавливает сокращенное обозначение Международной системы единиц русскими буквами СИ (система интернациональная), соответствующее принятому Одиннадцатой Генеральной конференцией по мерам и весам сокращенному обозначению системы латинскими буквами (начальные буквы слов *Système International*).

Система СИ позволяет значительно упростить операции по решению уравнений, проведению расчетов и составлению графиков и номограмм, так как отпадает необходимость применения значительного количества переводных коэффициентов.

4. Стройность и связность системы СИ значительно облегчает изучение физических закономерностей и педагогический процесс при изучении общенаучных и специальных дисциплин, а также вывод различных формул.

5. Принципы построения системы СИ обеспечивают возможность образования по мере надобности новых производных единиц и, следовательно, перечень единиц этой системы открыт для дальнейшего расширения.

Большинство единиц СИ получило уже в СССР широкое практическое применение (за исключением 4—5 единиц из 58 производных единиц, предусматриваемых системами МКС, МКСА, МКСГ и МСС).

Следует остановиться на существующей в настоящее время путанице в применении термина «вес», который в обычной практике и в разговорном языке часто используется для характеристики массы (количества вещества), хотя в механике он имеет смысл силы тяжести. Совершенно очевидно, что должны быть приняты меры для ликвидации этой путаницы.

Как известно, вес (P) равен произведению массы (m) на ускорение свободного падения (g).

В связи с тем, что g для различных пунктов Земли имеет разные числовые значения, вес также не является постоянным, в то время как величина массы не зависит от места ее измерения. Между тем, термин «вес» часто неправильно применяется для характеристики массы.

В системе СИ единицей массы является килограмм, а единицей силы (в том числе и силы тяжести, т. е. веса) — ньютон.

Во всех случаях, когда речь идет о количестве вещества, например, о расходе металла или другого материала на изготовление каких-либо изделий (станка, прибора и т. п.), необходимо говорить о массе, выраженной в килограммах (или граммах, кратных или дольных единицах грамма).

В тех случаях, когда необходимо определить подъемную силу или грузоподъемность крана или нагрузку на фундамент и т. п., необходимо говорить о силе тяжести и выражать ее в единицах силы, т. е. ньютонах (и кратных или дольных единицах ньютона).

Внедрение в практику единицы силы — ньютон вместо широко применяемой в настоящее время единицы килограмм-сила будет способствовать ликвидации указанной путаницы и позволит реализовать преимущества, достигаемые благодаря четкому разграничению единиц массы (килограмм) и силы (ньютон).

Введение с 1 января 1963 г. ГОСТ 9867—61 не означает, что все единицы систем СГС, МКГСС и внесистемные должны быть немедленно изъяты из употребления или немедленно заменены единицами СИ во всем народном хозяйстве страны.

Внедрение в практику народного хозяйства единиц системы СИ, еще не получивших широкого практического применения, должно осуществляться постепенно в течение ряда лет, дифференцированно по каждой еди-

нице, с учетом области ее применения, наличия приборов, экономической целесообразности и других факторов. Введение в практику единиц СИ должно осуществляться без специальных затрат при условии использования существующего парка соответствующих измерительных приборов до их нормального износа.

Наибольшую сложность для внедрения в народнохозяйственную практику вызовут те единицы СИ, которые еще не нашли широкого применения в инженерных расчетах и для измерения которых в настоящее время отсутствуют измерительные приборы, градуированные в соответствующих единицах, например, для измерения силы в ньютонах, для измерения давления в ньютонах на квадратный метр, для измерения электрической энергии в джоулях и др. Поэтому особое внимание необходимо будет уделить вопросу перехода на единицы системы СИ в области измерения силы (ньютон) и давления (ньютон на квадратный метр), учитывая наличие в стране огромного парка машин и приборов для измерения этих величин в единицах килограмм-сила и килограмм-сила на квадратный сантиметр соответственно, а также другим единицам, получившим широкое применение (например, килограмм-сила на квадратный миллиметр и т. д.).

В ряде случаев встретится необходимость пересчета применяемых единиц в единицы системы СИ. Так, например, для пересчета единицы силы — килограмм-сила в единицу ньютон необходимо пользоваться установленным соотношением между единицей килограмм-сила и единицей ньютон, равным $1 \text{ кгс} = 9,80665 \text{ н}$. Однако подавляющее большинство случаев пересчета может быть значительно упрощено, так как с точностью около 2% можно принять, что $1 \text{ кгс} = 10 \text{ н}$ и таким образом этим простым соотношением можно пользоваться во всех случаях практики, когда представляется возможным пренебречь указанной выше разницей в 2%.

Вообще точность допустимых округлений, которые потребуются при выполнении различных пересчетов единиц, постепенно исключаемых из применения систем СГС и МКГСС и внесистемных, в единицы системы СИ, должна устанавливаться в каждом отдельном случае с учетом условий применения данной единицы.

Внедрение всего комплекса единиц системы СИ во всю вновь разрабатываемую научно-техническую и учебную литературу (монографии, справочники, учебники и т. д.) будет осуществляться в течение ряда ближайших лет, начиная уже с текущего года, наряду с ранее применявшимися единицами. Внедрение единиц СИ будет касаться также всей нормативной и другой документации, к которой относятся стандарты, нормы, различные проекты, технические условия и т. д. Согласно приказам министра высшего и среднего специального образования СССР и министра просвещения РСФСР в учебных заведениях вводится преподавание системы СИ.

По мере внедрения в народнохозяйственную практику единиц системы СИ, еще не получивших широкого практического применения, а также оснащения народного хозяйства мерами и измерительными приборами, обеспечивающими возможность измерения в единицах СИ, будет произво-

даться изъятие из практического применения единиц, не входящих в СИ. Для практического введения всех единиц системы СИ в народное хозяйство будет обеспечен выпуск соответствующих таблиц перевода единиц измерения, с указанием возможной степени округления. В издаваемых справочниках и учебной литературе также будут излагаться методы перевода одних единиц в другие для различных физических закономерностей и наиболее целесообразные способы замены единиц дифференцированно по различным видам измерения.

Единицы измерения по всей нормативной документации должны быть увязаны между собой. Например, если единицы системы СИ вносятся в технические условия на какой-то объект, на который, кроме того, имеется также и другая действующая техническая документация, где указаны только ранее применявшиеся единицы измерения, то в этих технических условиях параллельно с вновь вводимыми единицами системы СИ необходимо сохранить также ранее применявшиеся единицы. Таким же образом следует поступать и во всех тех случаях, когда для вновь вводимых в различную техническую документацию единиц системы СИ отсутствуют измерительные средства, позволяющие производить измерения в этих единицах.

Одним из мероприятий явится введение единиц СИ, не получивших до сих пор практического применения, в государственные стандарты на промышленные изделия, сырье и материалы, а также в общетехнические и другие стандарты. Это мероприятие будет осуществляться уже начиная с этого года. При этом единицы СИ будут вводиться в стандарты параллельно, наряду с применяемыми в настоящее время в народнохозяйственной практике для соответствующих величин единицами других систем или внесистемными единицами.

Существенным фактором, определяющим успех перехода на единицы системы СИ, должно явиться наличие мер и измерительных приборов по всем видам измерения в единицах этой системы, что связано с новой градуировкой шкал измерительных приборов.

Для обеспечения широкого практического применения единиц системы СИ, еще не получивших распространения, необходимо расширить и улучшить популяризацию преимуществ этой системы, обеспечить издание соответствующей учебной литературы и справочников, провести переобучение персонала и осуществить ряд других мероприятий. Одной из форм изучения системы СИ и вопросов практического внедрения соответствующих единиц должны являться семинары. К руководству семинарами должны привлекаться наиболее квалифицированные специалисты.

Имея в виду, что издание научно-технической литературы должно в известной степени опережать непосредственную народнохозяйственную практику, Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР обращает внимание издательств научно-технической литературы на необходимость усилить требования к авторам и редакционно-издательским работникам в части проведения работы по введению единиц системы СИ во вновь выпускаемую в свет учебную и научно-техниче-

скую литературу с целью обеспечения перехода в этих изданиях на единую систему единиц.

В тех случаях, когда вводимые единицы системы СИ до сих пор не получили широкого практического применения (ньютон, ньютон на квадратный метр и др.), а также при отсутствии приборов, позволяющих производить измерения вышеуказанных единиц, эти единицы должны приводиться наряду с ранее применявшимися единицами. При этом выпуск технической литературы и нормативной документации, законченных разработкой, не должен подвергаться задержке или переделке специально для ввода таких единиц.

Внедрение в народнохозяйственную практику всех единиц системы СИ позволит полностью использовать ее преимущества в нашей стране, а ее международное распространение облегчит и улучшит условия для научного, технического, торгового и культурного общения между странами.

Необходимым условием успешного проведения большой работы по введению в практику народного хозяйства единиц системы СИ является активное участие в работе и ответственное отношение к ее выполнению со стороны широких кругов инженерно-технических работников и изыскание ими в каждом отдельном случае наиболее целесообразных технико-экономических решений.

Заместитель Председателя Комитета стандартов, мер
и измерительных приборов при Совете Министров СССР

В. КОРОТКОВ

ՐՈՒԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

S. Վ. Քրմոյան, Ռ. Կ. Պոզոյան — Հեքսագենատոլ-1-ի մոնոչիթի միջով ջրի գոյորջիսցման դանդաղեցման մեխանիզմի ուսումնասիրությունը	97
Կ. Ա. Կոստանյան, Է. Մ. Ավետիսյան — $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ սխառմի ապակիների էլեկտրահաղորդականության ուսումնասիրումը հալած վիճակում	117

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Ո. Ն. Ավագյան, Ռ. Ա. Կարապետյան, Ռ. Ս. Էմինյան — Նիկելի և կորալի քլորիդների ամինաացետիլենային կոմպլեքսային միացությունների ստացումը	125
Ա. Ա. Աբրահամյան, Ռ. Ս. Սարգսյան — Օրգանական միացությունների օրոյիզացումը կալիումի սերմանդեռատով և ծծումբի ծավալային դրոշմը	131

Օրգանական բիմիա

Ո. Չ. Վարդանյան, Լ. Գ. Մեսրոպյան, Շ. Շ. Թոսունյան — Վինիլացետիլենի բիմիան Հազորդում XXXIX: Վինիլիզոպրոպիլիացետիլենին քլորմեթիլեթերների միացման կարգը և ստացված քլորիդի մի քանի փոխարկումները	137
Գ. Ե. Կրեկյան, Է. Չ. Սինեանյան, Ա. Մ. Հակոբյան — Հետազոտություններ դիվինիլացետիլենի և նրա հալոդենային ածանցյալների բիմիայի բնագավառում: Հաղորդում XV, 2, 3, 4, 5-Տետրաքլորհեքսատրիեն-1, 3, 5-ի նմատեղ սոլիմերացման ուսումնասիրությունը վինիլքլորիդի և վինիլդենքլորիդի հետ	144
Ո. Գ. Մացոյան, Մ. Գ. Ոսկանյան — Հետազոտություններ ցիկլիկ պոլիմերացման և սոլիմերացման բնագավառում: Հաղորդում XXXI: Ալիֆատիկ դիվինիլացետալների ցիկլիկ պոլիմերացման ընդունակության ուսումնասիրությունը	152
Ո. Գ. Մացոյան, Ալբ. Ա. Սանակյան — Արիլդիմիլեթիլիլարրինոլների սինթեզը	159
Ա. Լ. Մեջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ն. Հովհաննիսյան, Ն. Ե. Հակոբյան, Զ. Ա. Գերասիմյան, Լ. Խ. Խնչումյան — Հետազոտություններ պ-ալդոքսիբենզոական թթուների ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում XX: պ-Ուտոքսիբենզոական թթուների մի քանի ցիկլոհեքսիլալիլամինաալկանոլային էսթերները	163
Ա. Լ. Մեջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ե. Կալաշյան, Լ. Զ. Վազարյան, Է. Ա. Մարգարյան — Հետազոտություններ ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում XXX: Մի քանի 4, 5-փոխարկված ֆուրան-2-կարբոնաթթուների ամինաէսթերները	173
Լ. Վ. Խամակյան, Ա. Վ. Մխիթարյան, Գ. Լ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Քաղեսոյան — Ինդոլի ածանցյալները: Հաղորդում XII: Բենզիլիդենհարմինի և նրա մի քանի ածանցյալների կառույցի մասին	184

Ինֆորմացիա

ՍՍՌՄ-ում միջազգային միավորների համակարգություն մտցնելու մասին	191
---	-----

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

- Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян* — Изучение механизма замедления испарения воды через монослой 1-гексадеканола 97
- К. А. Костянян, Э. М. Аветисян* — Исследование электропроводности стекловых систем $\text{Na}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ в расплавленном состоянии 117

Неорганическая и аналитическая химия

- С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Р. С. Эминян* — Получение аминокетопириновых комплексных соединений хлоридов никеля и кобальта 125
- А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян* — Окисление органических соединений перманганатом калия и объемное определение серы 131

Органическая химия

- С. А. Виртанян, Л. Г. Месропян, А. О. Тосунян* — Химия винилацетилена. Сообщение XXXIX. Порядок присоединения хлорэтиловых эфиров к винилпропенилацетилену и некоторые превращения полученного хлорида *Г. Е. Крбекян, Э. Г. Синанян, А. Н. Акопян* — Исследования в области химии дивинилацетилена и его галогенпроизводных. Сообщение XV. Изучение совместной полимеризации транс-2,3,4,5-тетрахлоргексадиена-1,3,5 с винилхлоридом и винилиденхлоридом 145
- С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян* — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. Сообщение XXII. Изучение способности алифатических дивинилацеталей к циклической полимеризации 151
- С. Г. Мацюян, А. А. Саакян* — Синтез арилвинилэтинилкарбинолов 159
- А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян, Н. Е. Акопин, Д. А. Герасимян, Л. Х. Хечумян* — Исследования в области производных *p*-алкоксибензойных кислот. Сообщение XXI. Некоторые циклогексилалкиламмоноалкиловые эфиры *p*-бутоксibenзойных кислот 163
- А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Е. Калайджян, Л. Э. Казарян, Э. А. Маркарян* — Исследования в области производных фурана. Сообщение XXIX. Некоторые аминоэфиры 4,5-замещенных фуран-2-карбонных кислот *Л. В. Хажакян, А. В. Мхитарян, Г. Л. Григорян, Г. Т. Татвасян* — Производные индола. Сообщение XII. К вопросу о строении бензилиденгармина и некоторых его производных 181

Информация

- К введению международной системы единиц в СССР 191