

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳ
ԵՐԱՅԻՆ ԱՆՆԱԿԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Լ. Ալուցյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Թադևոսյան (պատ. խմբագիր), Վ. Մ. Թառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Դ. Մանվելյան, Հ. Հ. Զալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Կրմոյան

Խմբագրության վարիչ՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмойн, М. Г. Манвелян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (ответ. редактор), О. А. Чалтыкян

Зав. редакцией: А. А. Давтян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բաբեկամուտյան, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутиян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.4+678.763.2

**Количественное ИК-спектральное исследование
 состава сополимера хлоропрена с метилметакрилатом**

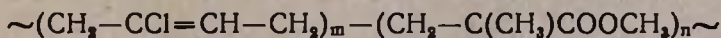
Л. Г. Мелконян, В. А. Даниелян и А. М. Овсепян

Разработан ИК-спектральный метод количественного анализа сополимеров хлоропрена с метилметакрилатом на содержание звеньев сомономеров методом последовательных приближений. Проведен анализ нескольких образцов сополимеров с разным содержанием метилметакрилата в исходной шихте при 100% глубине полимеризации и содержанием 30% метилметакрилата в шихте при разных глубинах полимеризации. Относительная погрешность определения молярных концентраций звеньев: хлоропрена $\pm 4,1\%$, метилметакрилата $\pm 6,2\%$.

Сополимеры хлоропрена с метилметакрилатом находят широкое применение в кожевенной промышленности.

Целью настоящей работы является определение с помощью количественного ИК-спектрального анализа состава сополимеров, полученных при 100% глубине полимеризации эмульсионной шихты, и сополимеров, полученных при одинаковом составе шихты, но при разной глубине полимеризации.

Хлоропрен и метилметакрилат, сополимеризованные при 40°C по радикально-винильному механизму в эмульсии, при иницировании персульфатом калия и с применением меркаптанов в качестве регуляторов дают сополимеры следующей структуры:



Экспериментальная часть

Исследуемые нами сополимеры атактичны, со статистическим порядком чередования звеньев хлоропрена и метилметакрилата в общей цепи сополимера. Что касается порядка присоединения звеньев хлоропрена в полихлоропропеновых участках сополимера, очень вероятно преобладание положения 1,4 с малым содержанием звеньев в положении 1,2 или 3,4 (около 4÷5%), аналогично структуре полихлоропрена. На это указывает отсутствие заметного поглощения в спектре сополимера в области 910 см^{-1} (винил) и 888 см^{-1} (винилиден). Характерная сильная полоса при 1661 см^{-1} доказывает преимущественное преобладание *транс*-изомерии, как и в полихлоропренах, полученных в тех же температурных и рецептурных условиях.

Как известно [1], в полихлоропрене, *транс*-изомерия атомов водорода и хлора при двойной связи $C=C$ дает начало полосы 1662 см^{-1} , а *цис*-изомерия — 1653 см^{-1} . Наблюдаемая в спектрах сополимера и гомополимера хлоропрена полоса при 1661 см^{-1} согласуется с выводом о преобладании *транс*-положения как в полихлоропропеновых участках сополимера, так и в самом полихлоропрене. На рисунке 1 приведены снятые нами ИК-спектры гомополимеров и сополимеров, растворенных в хлороформе, в области $700\text{—}2000\text{ см}^{-1}$.

Количественное определение содержания звеньев мономеров в сополимерах основано на аддитивности поглощения инфракрасного излучения в точках спектра, соответствующих выбранным — характерным для обоих индивидуальных полимеров — волновым числам. Из исследования приведенных спектров полимеров вытекает, что наиболее сильными и характерными являются следующие полосы поглощения: при 1661 см^{-1} (валентные колебания $C=C$) для звеньев хлоропрена и при 1724 см^{-1} (валентные колебания $C=O$) для звеньев метилметакрилата. Измерения проводились в этих точках спектра.

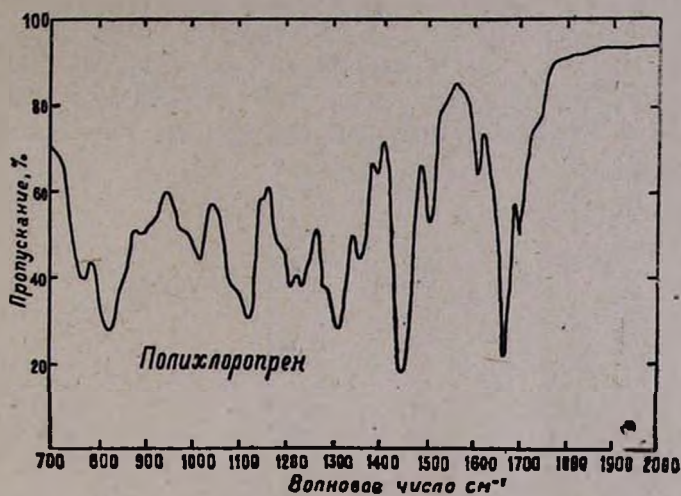
В настоящей работе нами был использован метод последовательных приближений, т. к. аналитический метод нельзя было применить из-за наблюдаемых отклонений растворов полиметилметакрилата от закона Бугера-Ламберта-Бееера. Как известно, метод последовательных приближений исходит из допущений, что при анализе смеси из двух или более компонентов суммарная оптическая плотность при каждом аналитическом волновом числе в первом приближении дает в основном оптическую плотность того компонента, который максимально поглощает в данной точке спектра.

На основе измерения оптических плотностей, приведенных к единице толщины растворов разных молярных концентраций полихлоропрена (C_1) и полиметилметакрилата (C_2) в хлороформе, при волновых числах 1661 см^{-1} и 1724 см^{-1} нами составлены графики, изображающие зависимости $\frac{D_1^{1661}}{d}$ от C_1 , $\frac{D_1^{1724}}{d}$ от C_1 , $\frac{D_2^{1661}}{d}$ от C_2 и $\frac{D_2^{1724}}{d}$ от C_2 (рис. 2—5). Последняя зависимость оказалась не прямолинейной, что и стало причиной необходимости применения графического метода последовательных приближений. По этим графикам можно найти концентрации компонентов смеси в последовательных приближениях, пользуясь системой уравнений:

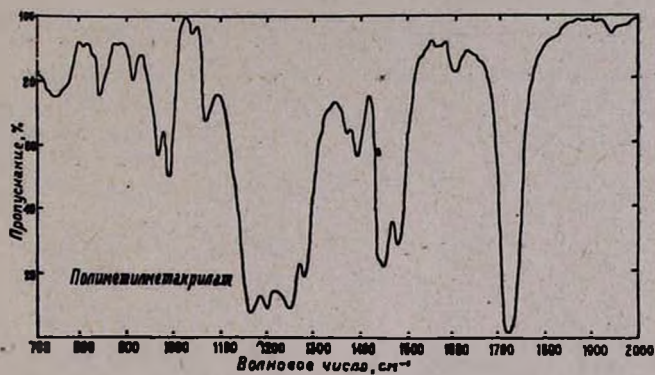
$$D^{1661} = D_1^{1661} + D_2^{1661}; \quad D^{1724} = D_1^{1724} + D_2^{1724}.$$

Возможность применения разработанной методики к анализу любых образцов сополимеров, встречаемых на практике, была установлена на искусственных смесях полиметилметакрилата с полихлоропропеном, взятых в широком интервале весовых соотношений.

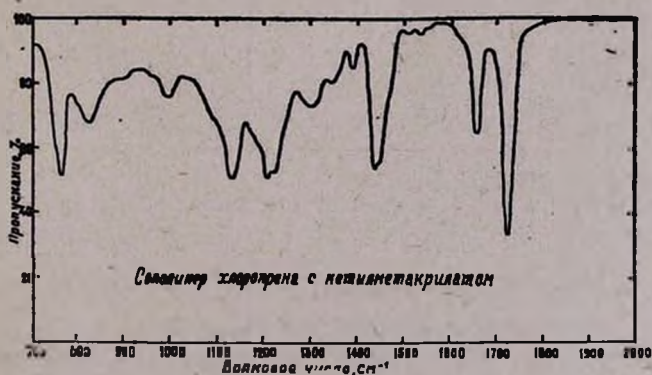
В таблице 1 приведены результаты определения концентраций компонентов в приготовленных нами искусственных смесях.



а



б



в

Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения в области 700—2000 см^{-1} а) полихлоропрен, б) полиметилметакрилат, в) сополимер хлоропрена с метилметакрилатом.

В этой таблице приведены найденные концентрации полихлоропрена и полиметилметакрилата до того приближения, после которого заметных изменений в их значениях не наблюдается. Вычисленные средние относительные погрешности определения молярных концентраций составляют: для полихлоропрена $\pm 4,1\%$, для полиметилметакрилата $\pm 6,2\%$.

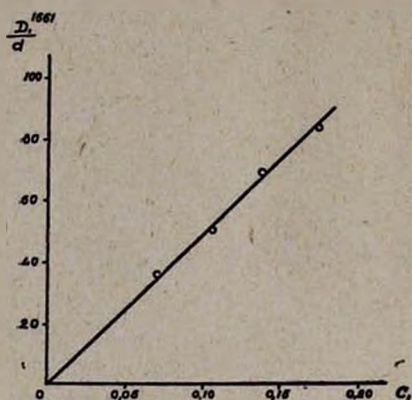


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (при 1661 см^{-1}) от концентрации полихлоропрена.

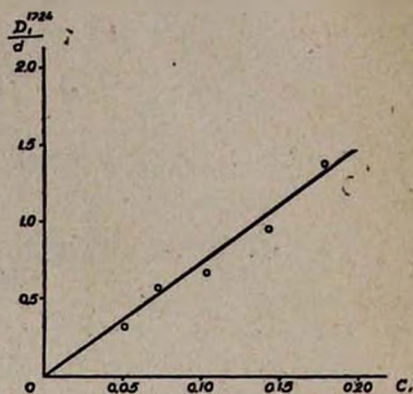


Рис. 3. Зависимость оптической плотности (при 1724 см^{-1}) от концентрации полихлоропрена.

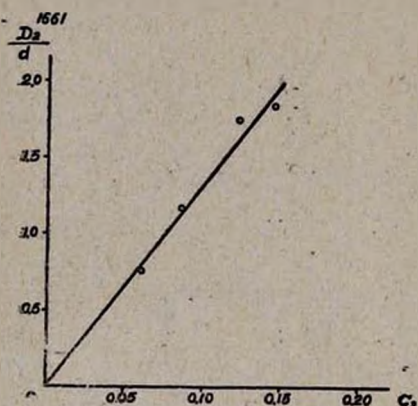


Рис. 4. Зависимость оптической плотности (при 1661 см^{-1}) от концентрации полиметилметакрилата.

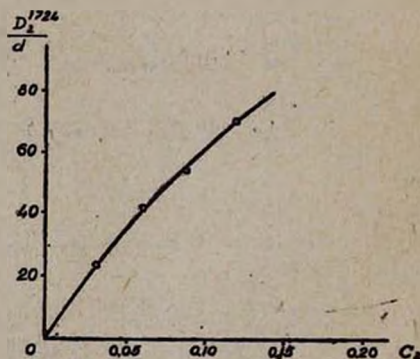


Рис. 5. Зависимость оптической плотности (при 1724 см^{-1}) от концентрации полиметилметакрилата.

Заключительным этапом настоящей работы явилось определение процентного содержания звеньев метилметакрилата в его сополимерах с хлоропреном. Были исследованы две серии образцов сополимеров: образцы, полученные сополимеризацией в эмульсионной шихте смесей, содержащих 30, 40 и 60% метилметакрилата при 100% глубине полимеризации, и образцы, полученные из полимеризационной шихты, содержащей 30% (по весу) метилметакрилата при разных глубинах полимеризации (30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100%).

Таблица 1

Полимер	Заданные кон- центрации С/моль/л	Оптическая плотность		Толщина слоя (см)		$\frac{D^{1661}}{d}$	$\frac{D^{1724}}{d}$	Найденные концентрации		
		D^{1661}	D^{1724}	1661 см ⁻¹	1724 см ⁻¹			первое приближе- ние	второе приближе- ние	третье приближе- ние
ПХ	0,0938	0,571	0,575	0,0995	0,0109	5,75	54,50	0,0961	0,0940	0,093
ПММА	0,0890							0,0890	0,0855	0,086
ПХ	0,0888	0,488	0,371	0,0995	0,0109	4,90	34,10	0,086	0,087	0,087
ПММА	0,0451							0,048	0,046	0,046
ПХ	0,2170	1,154	0,487	0,0995	0,0109	11,61	44,65	0,218	0,216	—
ПММА	0,0783							0,068	0,064	—
ПХ	0,1405	0,767	0,249	0,0995	0,0109	7,72	22,80	0,147	0,147	—
ПММА	0,0308							0,0295	0,028	—
ПХ	0,1590	0,967	0,434	0,0995	0,0109	9,73	39,80	0,180	0,179	—
ПММА	0,0576							0,058	0,055	—
ПХ	0,0546	0,388	0,834	0,0995	0,0109	3,90	76,50	0,0425	0,043	—
ПММА	0,1241							0,140	0,138	—

ПХ — полихлоропрен

ПММА — полиметилметакрилат

Правильность полученных результатов была оценена суммированием найденных концентраций звеньев хлоропрена и метилметакрилата и сравнением полученных данных с заданными концентрациями в г/л (после перевода молярных концентраций звеньев в те же единицы, путем умножения молярных концентраций на молекулярный вес соответствующего мономера). На основе этих же данных были рассчитаны процентные содержания ММА в сополимере (табл. 2 и 3).

Таблица 2

%, ММА в шихте	Заданные концентрации раствора в г/л	1661 см ⁻¹		1724 см ⁻¹		Найденные моляр- ные концентрации		Найденная суммарная концентрация в г/л	Найденный %, ММА
		d [см]	$\frac{D^{1661}}{d}$	d [см]	$\frac{D^{1724}}{d}$	хлоро- прен	ММА		
30	24,00	0,0995	9,74	0,0109	49,2	0,176	0,074	23,39	33,5
40	22,55	0,0999	9,38	0,0113	55,0	0,166	0,0865	23,35	37,1
60	18,00	0,0999	5,62	0,0113	62,8	0,0855	0,106	18,2	58,4

Анализ данных таблиц 2 и 3 показывает, что в основном найденные суммарные концентрации очень близки к заданным (средняя относительная погрешность $\pm 4,3$). При анализе образцов, содержащих 30% метилметакрилата в шихте, заметно почти постоянное малое со-

держание его в сополимере (около 10—11%), до глубины полимеризации 80%, после чего содержание его резко возрастает до полного обнаружения количества, заданного в шихте. Это обстоятельство свидетельствует о резком отличии констант сополимеризации рассмотренных мономеров.

Таблица 3

Глубина полимеризации в %	Заданные концентрации в %	1661 см^{-1}		1724 см^{-1}		Найденные молярные концентрации		Найденная суммарная концентрация в %	Найденный % MMA
		d [см]	$\frac{D^{1661}}{d}$	d [см]	$\frac{D^{1724}}{d}$	хлоропрен	MMA		
30	18,0	0,0999	8,91	0,0251	19,6	0,172	0,0235	17,55	13,4
40	17,9	0,0999	9,07	0,0251	16,88	0,177	0,0195	17,6	11,09
50	22,9	0,0999	12,83	0,0113	21,8	0,252	0,025	24,8	10,1
60	17,55	0,0999	9,42	0,0251	14,65	0,185	0,0165	18,05	9,15
70	23,4	0,0999	11,62	0,0113	20,41	0,226	0,0235	22,35	10,5
80	17,34	0,0999	8,22	0,0251	17,38	0,16	0,02	16,15	12,35
90	18,5	0,0999	7,67	0,0251	34,7	0,141	0,047	17,2	27,3
100	17,9	0,0999	6,91	0,0251	40,2	0,124	0,058	16,8	34,5

Характерно то, что в большинстве случаев (табл. 2 и 3) найденные суммарные концентрации несколько меньше заданных. Это связано, вероятно, с несколько увеличением содержания звеньев хлоропрена, присоединенных в положении 1,2 или 3,4 при сополимеризации хлоропрена с метилметакрилатом. Однако, на этот вопрос можно дать исчерпывающий ответ только после подробного структурного анализа полученных сополимеров.

Спектры были сняты, и измерения проводились на инфракрасном спектрофотометре ИКС-14 с оптикой из NaCl.

Всесоюзный научно-исследовательский
проектный институт полимерных продуктов

Поступило 9 XI 1964

ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԵՎ ՄԵԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԲԱՆԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻՐ ՍՊԵԿՏՐԱՍԿՈՊԻԱՅՈՎ

Լ. Գ. Մելոնյան, Վ. Հ. Դավիելյան և Ա. Մ. Օվսեփյան

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Մ

Մշակված է ԶԼՐՐՈՎՐԵՆԻ և ՄԵԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ համատեղ պոլիմերի մեջ նշված երկու մոնոմերների օղակների պարունակության քանակական որոշման ինֆրակարմիր սպեկտրալ եղանակ:

Նկարահանված են երկու մոնոմերների հոմոպոլիմերների և նրանց համատեղ պոլիմերի ինֆրակարմիր սպեկտրները, $700 + 2000$ սմ⁻¹ տիրույթում: Դրանց հիման վրա 1661 սմ⁻¹ և 1724 սմ⁻¹ (համապատասխանաբար $C=C$ և $C=O$ վալենտական տատանման ալիքալին թվերի) սպեկտրալ կետերում մշակված է անալիտիկ եղանակ, հիմնված հաջորդական մոտավորությունների օկզբունքի վրա:

Ինչպես ելալին խառնուրդում տարբեր կշռալին հարաբերությամբ մոնոմերներ պարունակող 100% -անոց խորուխյան պոլիմերացման դեպքում, այնպես էլ մեթիլմետակրիլատի նույն կշռալին պարունակության (30%), սակայն, տարբեր խորուխյան պոլիմերացման պայմաններում ստացված նմուշների համար բերված են մոնոմերների օղակների քանակական որոշման արդյունքները:

Օղակների մոլալին կոնցենտրացիաների որոշման հարաբերական սխալը քլորոպրենի և մեթիլմետակրիլատի համար համապատասխանաբար կազմում է $\pm 4,1\%$ և $\pm 6,2\%$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. T. Maynard, W. E. Mochel, J. Polym. Sci. 13, 251 (1954).
2. В. Вест (редактор), Применение спектроскопии в химии, ИЛ, Москва, 1959.
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул. ИЛ, Москва, 1957.

Влияние летучих растворителей на сопротивление монослоев высших спиртов испарению

Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян и Э. Б. Бохян

Изучено влияние растворителей на сопротивление монослоев 1-гексадеканолом и 1-октадеканолом испарению. Обнаружено, что *n*-пропанол повышает, а бензол понижает сопротивление конденсированных монослоев. Изучена также растекаемость монослоев 1-октадеканолом при 21°, 26° и 31°. Показано, что ход изотерм растекаемости и индукционный период зависят от температуры. При нанесении монослоев с помощью растворителя уменьшается энтропия, а также энтальпия активации проницаемости монослоя. Эти изменения, однако, не компенсированы и, в зависимости от природы растворителя, повышается или понижается свободная энергия активации проницаемости, которая является мерилом компактности монослоя. Примеси растворителей, если они присутствуют в монослое, действуют не по закону аддитивности сопротивления бинарных монослоев, а по принципу изменения упорядоченности и силы взаимодействия между молекулами монослоя. Суммарный эффект приводит к изменению силы отталкивания между группами CH_3 монослоя и диффундирующими молекулами H_2O .

Большинство авторов считает, что при нанесении монослоев неразстворимых веществ на поверхность воды с помощью летучих растворителей последние полностью испаряются и поэтому не влияют на поведение монослоев. Как известно, существует и другая точка зрения: предполагается, что растворитель может изменить агрегатное состояние монослоя [1]. В последнее время этот вопрос исследуется в связи с изучением испарения воды через монослой [2]. Арчером и Ла Мером обнаружено, что удельное сопротивление монослоев жирных кислот изменяется в зависимости от природы растворителей и концентрации растворенного вещества [3]. Эти результаты по существу были подтверждены изучением сжимаемости монослоев [4, 5], причем считается, что бензол адсорбируется монослоем жирных кислот необратимо, а петролейный эфир—обратимо. Как известно, сопротивление бинарных монослоев аддитивно по правилу параллельно действующих сопротивлений [6, 7]. Этот закон использован Арчером и Ла Мером для объяснения действия растворителей. Предполагается, что растворитель, который лишен защитных свойств, занимает хотя и незначительную, но определенную площадь на поверхности воды и поэтому происходит понижение сопротивления монослоя испарению, выражаемое следующей формулой:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - x_2}{r_1} + \frac{x_2}{r_2} \quad (1)$$

где r_{12} — сопротивление монослоя, содержащего x_2 молярную долю растворителя, r_1 — сопротивление монослоя, нанесенного без растворителя, а r_2 — сопротивление чистого растворителя. Как вытекает из (1), а также из логарифмического закона аддитивности [7], r_{12} не может превышать r_1 . Однако, нами показано [8], что, в противоположность сказанному, при применении спирта с низким молекулярным весом в качестве растворителя сопротивление 1-гексадеканола повышается примерно на 50%.

Настоящая работа посвящена изучению влияния полярных и неполярных растворителей на защитные свойства и растекаемость монослоев 1-гексадеканола и 1-октадеканола. На основании полученных результатов сделана попытка выяснить механизм действия летучих растворителей. Задача влияния амфипатичности первичных спиртов является предметом отдельного сообщения [9].

Экспериментальная часть

Использованы два образца 1-гексадеканола, изученные нами ранее [10]: обычный (n) и перекристаллизованный из петролейного эфира (nn). 1-Октадеканола синтезирован С. Г. Агбалин восстановлением очищенной стеариновой кислоты (т. пл. 69°C) с помощью LiAlH_4 . Был применен также образец неизвестного происхождения; оба продукта имели одинаковую т. пл. ($57^\circ\text{--}59^\circ$), а данные сопротивления не отличались в пределах ошибки измерения. Применялись перегнанные n -пропанол, n -гексан, петролейный эфир (т. кип. $35^\circ\text{--}45^\circ$), бензол и дважды дистиллированная вода (рН 5,6 при 25° в равновесии с CO_2). Измерение удельного сопротивления монослоя испарению r проводилось в двух эвапориметрах, один из которых описан в работе [10]. Второй прибор сконструирован по принципу сообщающихся сосудов, что позволяет поддерживать постоянный уровень воды в испарителе. Схема нового эвапориметра показана на рисунке 1. Принципы калибровки приборов и методика измерения r описаны в работе [10]. При прямом нанесении монослоя из трехмерного состояния был использован кристаллик с периметром 3—4 мм. При применении растворителя монослой создавался путем нанесения из микропипетки определенного объема раствора, содержащего прибли-

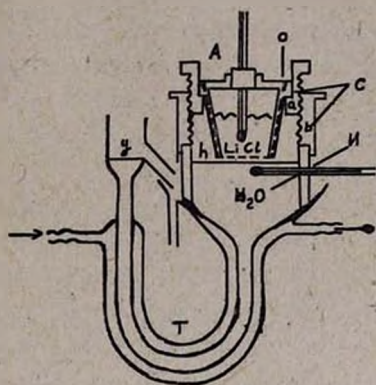


Рис. 1. Схема прибора для измерения удельного сопротивления монослоя испарению. Т — термостатированный сообщающийся сосуд, И — стеклянный испаритель, снабженный вакуум-рубашкой, С — соединитель из органического стекла, состоящий из двух частей a и b , снабженных резьбой для регулирования расстояния h между поверхностью воды и абсорбентом, А — абсорбционная посуда из органического стекла с отверстием o на стенке сбоку для поддержания атмосферного давления на поверхности воды.

постоянный уровень воды в испарителе. Схема нового эвапориметра показана на рисунке 1. Принципы калибровки приборов и методика измерения r описаны в работе [10]. При прямом нанесении монослоя из трехмерного состояния был использован кристаллик с периметром 3—4 мм. При применении растворителя монослой создавался путем нанесения из микропипетки определенного объема раствора, содержащего прибли-

зительно 11 мг/мл вещества с таким расчетом, чтобы на поверхности воды был избыток, обеспечивающий максимальное вытеснение растворителя. Поверхностное давление конденсированных монослоев было определено по методу уравнивания кварцевой пластинки при помощи пружинных весов [11].

Обсуждение результатов

Влияние растворителей на удельное сопротивление монослоя 1-гексадеканола испарению. На рисунке 2 изображены значения логарифмов проницаемости $x_j = \frac{1}{r_j}$ монослоя 1-гексадеканола в зависимости от обратной величины абсолютной температуры испарения $1/T$. Кривая 1 представляет данные, полученные при прямом нанесении



Рис. 2. Влияние температуры на проницаемость монослоев 1-гексадеканола, нанесенных из кристаллика, а также из растворов в *н*-пропанол, петролейном эфире и бензоле.

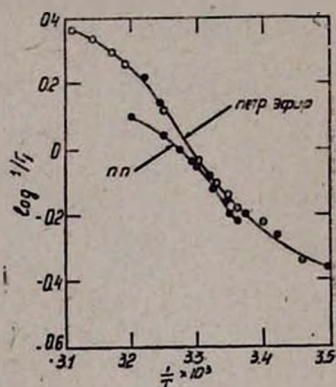


Рис. Влияние температуры на проницаемость монослоя, нанесенного из кристаллика, 1-гексадеканола, перекристаллизованного из петролейного эфира (*пн*), а также из растворов в петролейном эфире.

1-гексадеканола (образец *п*). Как видно из других кривых, при нанесении монослоя с помощью *н*-пропанола r_j повышается. Петролейный эфир, хотя и незначительно, тем не менее также повышает r_j , а бензол — понижает. С другой стороны, *н*-гексан заметного эффекта не оказывает, и поэтому эти данные не представлены на рисунке. На рисунке жирные точки относятся к образцу *пн*, а кружки — к *п*. Следовательно, для данного растворителя поведение этих двух образцов идентично, в противоположность тому, что при прямом нанесении *пн* обладает более высокими защитными свойствами, чем *п* [10]. Казалось бы, что причина этого — присутствие петролейного эфира в 1-гексадеканоле, остающегося после перекристаллизации при низких температурах. Сравнение значения r_j для *пн*, нанесенного прямо из кристаллика и из раствора в петролейном эфире (рис. 3), показывает,

что для первого случая r_f сильно повышается при температуре выше 30° . Следовательно, к увеличению r_f приводит не столько присутствие петролейного эфира, сколько изменение свойств 1-гексадеканола в результате перекристаллизации. Разница в поведении π и $\pi\pi$ при прямом нанесении из кристаллика может быть объяснена не различием в их чистоте, а изменением кристаллохимических свойств 1-гексадеканола и, вероятно, как предполагалось ранее, понижением температуры превращения форм $sub\alpha \rightleftharpoons \alpha$ от 35° до 27° [10].

Влияние растворителей на растекаемость и сопротивление монослоя 1-октадеканола испарению. Сопrotивление 1-октадеканола изучено при нанесении монослоя с помощью n -гексана [12]. Изучена также эффективность на полевых испарителях монослоя, нанесенного из раствора в керосине [13]. Определена начальная скорость растекания монослоя, нанесенного из кристаллика, причем, установлено, что он растекается очень медленно по сравнению с 1-гексадеканолом [4]. Однако, еще не изучены r_f конденсированных монослоев 1-октадеканола, нанесенного прямо из кристаллика, влияние продолжительности хранения монослоя в равновесии с кристалликом и, наконец, влияние температуры и растворителей.

Как известно, при прямом нанесении 1-гексадеканола, после 5–10 минут r_f достигает максимальной постоянной величины. Новый эвапориметр позволил непосредственным измерением r_f изучить кинетику растекания 1-октадеканола при продолжительности хранения монослоя в несколько суток. На рисунке 4 представлены результаты, полученные при 21° , 26° и 31° . Кривые имеют индукционный период, продолжительность которого увеличивается с падением температуры. Ход кривых также зависит от температуры. Данные показывают, что растекаемость — сложное явление и имеет большое значение для правильного применения монослоев. По результатам данной работы для достижения максимального равновесного значения при прямом нанесении монослоя требуется от 5 до 15 часов (в зависимости от температуры) на испарителе площадью 35 см^2 , если кристаллик имеет периметр 3–4 мм.

На рисунке 5 представлены кривые $r_f - t$ 1-октадеканола (t — температура), снятые через 30 минут после нанесения монослоя прямо из кристаллика (кривая 2). Данные, полученные при продолжительности хранения монослоя в течение 15 часов, представленные в виде стрелки, показывают влияние растекаемости на поведение монослоя. Кривая 1 представляет данные, полученные с 1-гексадеканолом при нанесении монослоя из кристаллика (образец π). В противоположность

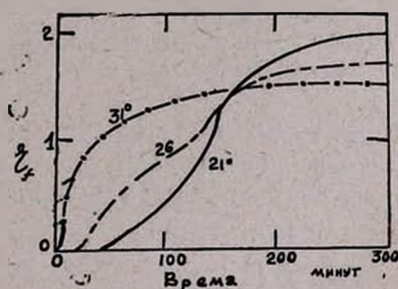


Рис. 4. Растекаемость монослоев 1-октадеканола.

1-гексадеканолу кривая 1-октадеканола проходит через максимум, который исчезает как при продолжительности хранения монослоя 15 часов, так и при его нанесении из растворов в *n*-гексане (2В) и *n*-пропаноле (2А). Таким образом, можно считать твердо установленным, что причиной образования максимума является медленность растекания монослоя. Однако, максимальное значение r_f 1-октадеканола, полученное при прямом нанесении, не достигает значения r_f , полученного при нанесении монослоя с помощью *n*-гексана и, особенно,

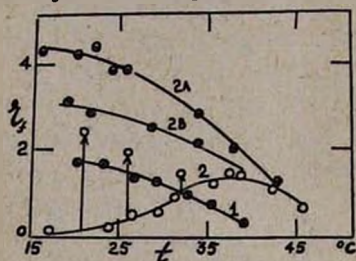


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления испарению r_f от температуры t для 1-гексадеканола (1), 1-октадеканола, нанесенных из кристаллика (2), а также из растворов в *n*-гексане (2В) и *n*-пропаноле (2А). Стрелки показывают данные кривой (2) после 15 часового хранения монослоя.

n-пропанола (таблица 1). Как эти данные, так и данные для 1-гексадеканола [8] указывают на то, что растворители нельзя считать инертными.

Механизм действия летучих растворителей на защитные свойства монослоев. Как показано в работе [10], проницаемость монослоя может быть выражена формулой

$$x_f = \frac{AT^3}{f^2} e^{-\frac{\Delta F^+}{RT}} \quad (2)$$

где f — поверхностное давление, T — температура испарения, ΔF^+ — свободная энергия активации, а R — газовая постоянная. A — является параметром, обратно пропорциональным длине ориентированных молекул

поверхностно-активного вещества и среднему газокинетическому диаметру столкновения диффундирующих молекул H_2O . Если диффузия водяного пара через монослой имела место без образования активированного комплекса, то x_f монослоя должно равняться $\frac{AT^3}{f^2}$, что примерно в 1000 раз выше его истинной величины,

как определено экспериментально для 1-гексадеканола. Причина заключается в том, что при переходе в узкое пространство молекулы H_2O приближаются к группам CH_2 и проявляется сила отталкивания, которая определяет ΔF^+ в уравнении (2). Так как сила отталкивания зависит от длины и ширины прохода в монослой, то ΔF^+ можно считать мерилем *компактности монослоя*. С другой стороны $\Delta F^+ = \Delta H^+ - T\Delta S^+$. Энтальпия активации проницаемости монослоя ΔH^+ равна силе взаимодействия молекул монослоя между собой и с водой, а энтропия активации проницаемости ΔS^+ пропорциональна вероятности образования активированного комплекса и определяется упорядоченностью монослоя. Изучение изменения этих энергетических параметров позволяет сделать важные заключения относительно механизма действия растворителя.

Таблица 1

Влияние растворителей на r_f монослоя 1-гексадеканола

Темпера- тура °С	r_f сек/см			
	нанесенного из кри- сталлика		нанесенного из раствора	
	через 30 минут	через 15 часов	в н-гексане	в н-пропа- ноле
21	0,1	2,7	3,3	4,5
26	0,4	1,7	2,5	3,9
31	0,9	1,5	2,0	2,5

ΔF^+ может быть определена по экспериментальным данным f и x_f с использованием уравнения (2). Энтропия активации дана [10] по формуле

$$\Delta S^+ = R \left(\ln \frac{Cf^2}{AT^2} - \frac{f - rb}{b} \right) \quad (3)$$

где C — предэкспоненциальный множитель, а b является эмпирической константой в уравнении $f = aT - b$. $f = \Psi(T)$, строго говоря, не линейно, а b колеблется в пределах $\pm 10-15\%$; поэтому, точность определения $\Delta S^+ \pm 3$ кал/град, $a - \Delta H^+ \pm 800$ кал/моль. Точность же ΔF^+ зависит только от точности измерения f и x_f и равна примерно ± 50 кал/моль. Для расчета ΔF^+ монослоев, нанесенных из раствора, в работе [8] было использовано значение f , которое на 2—3 дин/см выше значения f , полученного при нанесении монослоя из кристалликов. Так как в первом случае с течением времени f падает, то в настоящей работе, используя среднюю величину f , $\frac{AT^2}{f^2}$ была принята постоянной для данного монослоя независимо от метода нанесения. Результаты расчетов приведены в таблице 2, откуда можно сделать следующие заключения:

1) ΔF^+ 1-октадеканола равно 4250 кал/моль, а 1-гексадеканола — 3660 кал/моль при 27°. Следовательно, ΔF^+ для CH_2 группы равно 295 кал/моль. Расчеты, сделанные исходя из величины кажущейся энергии активации E'_a , дают 240 кал/моль. Этот результат указывает на то, что уравнение (2) достаточно правильно отражает механизм проницаемости монослоев. Дополнительным подтверждением уравнения (2) и расчетов является то, что если экстраполировать ΔF^+ до 1-додеканола, то получается x_f этого спирта, равное 9 см/сек, т. е. 1-додеканол практически лишен защитных свойств, что соответствует экспериментальным данным [9].

2) При нанесении монослоя из растворов ΔS^+ и ΔH^+ понижаются, причем происходит как увеличение, так и уменьшение ΔF^+ проницаемости в зависимости от природы растворителя. Растворитель.

Таблица 2

Энергетические параметры проницаемости монослоев высших спиртов в отношении к водяному пару

	1-гексадеканол								1-октадеканол					
	из кристаллика		из растворов в						из кристаллика*		из растворов в			
			н-пропаноле		петролейном эфире		бензоле				н-пропаноле		н-гексане	
Температура °C	27	35	27	35	27	35	27	35	21	40	21	40	21	40
f дин/см	42	46	42	46	42	46	42	46	33	37	33	37	35	35
x_f см/сек	0,91	1,54	0,59	0,91	0,77	1,43	1,11	2,0	0,37	0,69	0,22	0,53	0,30	0,62
E_a кал/моль	9350	13800	6130	12700	7340	13800	7260	12310	9700	24800	2500	11300	3000	10,000
C см/сек	$5,9 \cdot 10^8$	$8,1 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$	$9 \cdot 10^8$	$3,9 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^8$	$8,1 \cdot 10^8$	$5,6 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^{17}$	19	$4 \cdot 10^7$	62	$1,7 \cdot 10^7$
$\Delta F^\ddagger$ кал/моль	3660	3370	3920	3690	3770	3410	3600	3210	4310	4180	4620	4340	4400	4240
$\Delta S^\ddagger$ кал/град	26,8	40,6	16,3	40,4	23,2	42,2	19,9	36	28,5	75	3,3	31,2	5,7	29,4
$\Delta H^\ddagger$ кал/моль	11730	15910	8830	16170	10750	16450	9590	14340	12720	27740	5590	14110	6080	19230
K_0			+7,1%	+9,5%	+3%	+1,2%	-1,6%	-4,6%			+7,2%	+3,8%	+2,1%	+1,4%

* При 27 $\Delta F^\ddagger$ 1-октадеканола 4250 кал/моль.

играет двойную роль, понижает силы межмолекулярного взаимодействия в разделе фаз и увеличивает растекаемость монослоя. С другой стороны, он увеличивает упорядоченность монослоя. Суммарный эффект приводит к понижению или повышению компактности монослоя. По мнению Дервишяна, вращение CH_3 групп вокруг $\text{C}-\text{C}$ связи в цепи приводит к изменению длины цепи и поперечного сечения молекул, ориентированных на поверхности воды. Растворитель, изменяя силы межмолекулярного взаимодействия, может приводить к вращению CH_3 групп. Далее, как было отмечено в начале настоящего сообщения, он может изменить агрегатное состояние монослоя [1]. Наконец, молекулы растворителя при переходе через монослой сжимают последний [9]. Так как способ сжатия может изменить состояние и структуру монослоев [16], то, очевидно, компактность также изменится. Эти три фактора совместно изменяют силы отталкивания при переходе молекулы H_2O и поэтому значение ΔF^* является очень характерным для монослоя. В таблице 2 приведено процентное изменение ΔF^* в результате нанесения монослоя с помощью растворителей (K_0). Из этих данных видно, что при комнатной температуре *n*-пропанол увеличивает компактность 1-гексадеканола и 1-октадеканола на 7%, а петролейный эфир и гексан — на 3%; бензол понижает компактность 1-гексадеканола на 1,5%. Влияние *n*-пропанола равносильно увеличению высоты ориентированных молекул 1-октадеканола на одну CH_2 группу при одновременном росте растекаемости больше, чем в 200 раз.

В заключение следует отметить, что некоторые молекулы растворителя, вероятно, остаются в монослое во втиснутом виде. Эти примеси, однако, действуют не по закону аддитивности, а по принципу изменения компактности монослоя, причем свободная энергия активации проницаемости также не аддитивна, а повышается или понижается в зависимости от природы растворителя. Вероятно, важную роль играет не столько присутствие примесей, сколько метод их внесения в монослой.

Институт органической химии

АН АрмССР

Поступило 2 X 1964

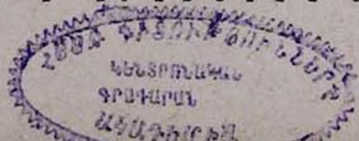
ՑՆԴՈՂ ԼՈՒԾԻՋՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԱՐՁՐ ԱԼԿՈՂՈՆԵՐԻ ՄԻԱՍՈՆԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՇԵՐՏԵՐԻ ԶՐԱԳՈԼՈՐՇԻԱՑՄԱՆ ԴԻՄԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ց. Վ. Գրմալյան, Ռ. Կ. Պողոսյան և Է. Բ. Բոխյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է 1-հեքսադեկանոլի և 1-օկտադեկանոլի միամոնեկուլային շերտերի տարածման նպատակով օդաադրովող ցնդող լուծիչների

Армянский химический журнал XIX, 1—2



ազդեցությունն արդ շերտերի շրագոլորշիացման դիմադրության վրա: Պարզվել է, որ բենզոլը իջեցնում է, իսկ հեքսանը, նաֆթալին եթերը և, առանձնապես, պրոպանոլը բարձրացնում են շերտի դիմադրությունը: Ուսումնասիրվել է նաև 1-օկտադեկանոլի բյուրեղներից միամոլեկուլային շերտերի տարածման լրիվ կինետիկան: Ցույց է տրվել, որ կինետիկական կորերի ընթացքը կախված է շերմաստիճանից, ըստ որում ինդուկցիայի շրջանն այնքան երկար է, որքան ցածր է շերմաստիճանը: Լուծիչների ազդեցության բնութթը բացահայտելու նպատակով օգտագործվել է հեղինակների մշակած միամոլեկուլային շերտի թափանցելիության տեսությունը: Համաձայն հաշվումների, լուծիչներն ըստ բնութթի ուժեղացնում կամ թուլացնում են այն վանողական ուժերը, որոնք առաջանում են, երբ ջրի մոլեկուլը շերտի միջով թափանցելիս մոտենում է մեթիլենային խմբին: Պրոպանոլի ազդեցությունը, օրինակ, համարժեք է միամոլեկուլային շերտի բարձրություն մեկ CH_2 խմբով աճելուն: Լուծիչը, հետևաբար, ազդում է ոչ թե ըստ զուգահեռ գործող դիմադրությունների կանոնի, այլ համաձայն միջմոլեկուլային ուժերի և մոլեկուլների դասավորման փոփոխությունների, ընդ որում փոխվում է շերտի հարակցական խտությունը: Այս վերջին հատկության չափանիշն է միամոլեկուլային շերտի ակտիվացման ազատ էներգիան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Marcellin, Les Solutions Superficielles, Paris, 1931, стр. 40, 60.
2. F. Sebba, H. V. A. Briscoe, J. Chem. Soc. 1940, 114.
3. R. J. Archer, V. K. La Mer, J. Phys. Chem. 59, 200 (1955).
4. H. D. Cook, H. E. Rles, Jr., J. Am. Chem. Soc. 60, 1533 (1956).
5. V. K. LaMer, M. L. Robbins, J. Phys. Chem. 62, 129 (1958).
6. I. Langmuir, V. J. Schaefer, J. Franklin Inst. 235, 119 (1943).
7. T. Barnes, V. K. LaMer, Retardation of Evaporation by Monolayers, New York, 1962, стр. 9.
8. Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 587 (1964).
9. Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян, Н. А. Азатян, Коллоидный журнал, в печати.
10. Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 97 (1963).
11. А. А. Трапезников, ЖФХ 20, 61 (1946).
12. V. K. LaMer, L. A. G. Aylmore, T. W. Healy, J. Phys. Chem. 67, 2793 (1963).
13. A. V. Deo, K. V. George, N. R. Sanjana, S. B. Kulkarni, M. H. Gharpurey, Indian J. Meteorol. & Geophys. 14, 453 (1963).
14. A. V. Deo, S. B. Kulkarni, M. K. Gharpurey, A. B. Biswas, J. Phys. Chem. 66, 1361 (1962).
15. D. G. Derulchian, Surface Chemistry, London, Butterworths Scientific Publications, 1949, стр. 47.
16. D. G. Derulchian, J. Chem. Phys. 7, 931 (1939).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49+546.47+546.711

ՄԱՆԳԱՆԻ ԵՎ ՑԻՆԿԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ
ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՑԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ
ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԻԳԱՆԴՆԵՐԻՑ

Ս. Ն. Մ. Վազյան և Ս. Վ. Ոսկերյան

Ցինթեզված են՝ $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ կոմպլեքսային միացությունները: Այդ միացությունների ինֆրակարմիր սպեկտրների ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ կոմպլեքսացությամբ ընթանում է օրգանական լիգանդի ացետիլենային խմբի և ազոտի կապերի հաշվին:

Դրականության մեջ չեն նկարագրված մանգանի և ցինկի կոմպլեքսային միացությունները ամինաացետիլենային լիգանդների հետ: Պլատինի մի քանի կոմպլեքսային միացություններ ացետիլենային ադենդներից սինթեզել են Գելմանը և աշխատակիցները [1]: Մենք ստացել ենք անցման շարքի մետաղների մի քանի խելատային կոմպլեքսային միացություններ [2] և ցույց տվել, որ կոմպլեքսացությամբ ամինաալենային և ամինաացետիլենային լիգանդների հետ ընթանում է ինչպես ի հաշիվ ազոտի ազատ էլեկտրոնային զույգի, այնպես էլ չհագեցած ացետիլենային և ալենային կապերի: Հաստատված է նաև, որ այդ միացությունները կալուն են հիմնային միջավայրում:

Մանգանի և ցինկի կոմպլեքսային միացությունների ստացումն ու հետազոտումը ունի ոչ միայն տեսական նշանակություն, այլ կարող է գործնական նշանակություն ստանալ, քանի որ, ինչպես հայտնի է, ցինկի, մանգանի, կոբալտի, պղնձի խելատները (հատկապես հիմնային միջավայրում կալունները), գույնատեսակության մեջ օգտագործվում են որպես միկրոպարարտանյութեր [3]:

Փորձնական մաս

$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$: Որպես ելանյութ օգտագործել ենք քիմիական մաքուր անջուր MnCl_2 և $(\text{CH}_3)_3\text{COHC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$:

Եռարակ կլորահատակ կոլբայի մեջ, որին միացած են եղել մեխանիկական խառնիչ, հետադարձ սառնարան և կաթեցնող ձագար, լցրել ենք բացարձակ էթանոլ, ավելացրել 3,2 գ անջուր մանգանի քլորիդ: Մանգանի քլորիդը լուծվելուց հետո, լուծույթն անընդհատ խառնելով, կաթեցնող ձագարից դանդաղ ավելացրել ենք ամինաացետիլենային սպիրտը: Նստվածքը ֆիլտրել ենք, լվացել էթանոլով, չորացրել սենյակային ջերմաստիճանում: Փորձի պայմաններում միջավայրի pH 5,5: Դանդաղ է % Mn 12,66; Cl 15,39; N 6,42. $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$ հաշված է % Mn 12,60; Cl 15,95; N 6,29:

Չոր վիճակում միացութիւնը դեղնադարչնագույն մանր բլուրեղալիւն է, լուծվում է թթուներին (քացախաթթվի, մրջնաթթվի, աղաթթվի, ծծմբական թթվի) մեջ, վատ է լուծվում ջրի, օրգանական լուծիչների (տալուոլի, բենզոլի, տետրաքլորածխածնի, քլորոֆորմի) և ալկալիների լուծույթների մեջ։

Գալեքվում է 167° -ում։ Բլուրեղների խտութիւնը 20° -ում $d = 1,153$ գ/սմ³,

$ZnCl_2 \cdot C_6H_{11}N \cdot 2H_2O$ ։ Որպես ելանյութեր օգտագործել ենք $ZnCl_2$ և 1-դիմեթիլամինաբուտին-2-ը $CH_3C \equiv CCH_2N(CH_3)_2$, 6,14 գ մաքուր, անջուր, լավ մանրացված $ZnCl_2$ -ին լավեացրել ենք 10 գ 1-դիմեթիլամինաբուտին-2։ Նկատվում է խառնուրդի շերմաստիճանի նշանակալից բարձրացում (50°)։ Ստացված զանգվածը չորացրել ենք 70° -ում։ $C_6H_{11}N$ -ի ալիլցուկը հեռացնելու հետո կշիռը դարձավ 10,5 գ, որը համապատասխանում է $C_6H_{11}N$ -ի մեկ մոլեկուլի միացմանը և $ZnCl_2 \cdot C_6H_{11}N$ բաղադրութեամբ կոմպլեքսային միացութեան առաջացմանը։ Նյութը բաց վիճակում պահելիս կլանում է խոնավութիւն և վեր է ածվում $ZnCl_2 \cdot C_6H_{11}N \cdot 2H_2O$ բաղադրութեամբ բլուրեղահիգրատի, կշիռը հասնում է 12,1 գ և գույնը մգանում է։

Ստացված միացութիւնը մանր բլուրեղալիւն բաց շագանակագույն նյութ է, վատ է լուծվում ջրում, ալկալիներում և օրգանական լուծիչներում (բենզոլում, քլորոֆորմում, տետրաքլորածխածնում, էթանոլում), լուծվում է թթուների մեջ։ Ջրի գոլորշիներ կլանելուց հետո զանված է $\%$ Zn 34,27; Cl 26,33; N 5,09; C 26,73, $ZnCl_2 \cdot C_6H_{11}N \cdot 2H_2O$, հաշված է $\%$ Zn 24,70; Cl 26,81; N 5,3; C 26,34։

Տաքացնելիս (մինչև 100°) հեռանում են ջրի մոլեկուլները (բաց վիճակում թողնելիս միացութիւնը նորից կլանում է կորցրած ջուրը)։ 100° -ից բարձր շերմաստիճաններում նյութը սկսում է քալքալվել և ստացվում է խեժանման զանգված։ 70° -ում չորացված նյութի բաղադրութիւնն է՝ զանված է $\%$ Zn 28,08, Cl 30,40; N 6,30; $ZnCl_2 \cdot C_6H_{11}N$, հաշված է $\%$ Zn 28,08; Cl 30,10; N 5,95։

Ստացված կոմպլեքսային միացութիւնների ինֆրակարմիր սպեկտրոգրամների համեմատութիւնը ելանյութերի սպեկտրների հետ ցույց տվեց, որ եռակի կապի վալենտական տատանումների մարզում հաճախականութիւնն իջնում է։ Այդ հաստատում է, որ կոմպլեքսագոյացումն ընթանում է եռակի կապի π -էլեկտրոնների հաշվին։ Կոմպլեքսագոյացման պրոցեսում հանդես են գալիս նաև ազոտի ազատ էլեկտրոնները, առաջացնելով կալուճիկ։

Ստացված միացութիւններում պարունակվող միկրոէլեմենտները՝ Zn, Mn, հանդես են գալիս ալկալիներում չլուծվող խելատային միացութիւնների ձևով և հալանաբար կարող են հանդիսանալ միկրոպարարտանյութեր։

Комплексные соединения хлоридов магния и цинка с ненасыщенными лигандами

С. Н. Авакян и С. В. Воскерчян

Р е з ю м е

Получены новые комплексные соединения хлористого марганца с диметил-(4-диметиламинобутил-1)карбинолом $MnCl_2 \cdot 2C_8H_{17}ON$ и хлористого цинка с 1-диметиламинобутином-2, $ZnCl_2 \cdot C_6H_{11}N$, $ZnCl_2 \cdot C_{10}H_{11}N \cdot 2H_2O$.

Изучение инфракрасных спектров полученных соединений показало, что комплексообразование происходит за счет ацетиленовой связи органического лиганда и свободной электронной пары азота.

Л И Т Е Р А Т У Р А

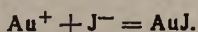
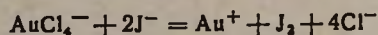
1. А. Гельман, „Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами“, Москва—Ленинград, 1945.
2. С. Авакян, Р. Карапетян, Р. Эминян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 124 (1963), С. Авакян, Р. Закарян, ЖОХ, 33, 3364 (1963), С. Авакян, Р. Карапетян, ЖНХ, 8, 1803 (1964).
3. Отчет о работе VII всемирного конгресса почвоведов США г. Мадисон, 1960 г.

Исследование реакций восстановления и комплексообразования золота (III), селена (IV) и теллура (IV)

I. Взаимодействие золота (III) с иодидом

В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова и Е. Н. Овсепян

Методами потенциометрического титрования, электропроводности и гетерометрии показано, что реакция между золотом (III) и иодидом протекает с образованием труднорастворимого осадка AuI , согласно реакции:



Методами электропроводности и гетерометрии установлено, что образовавшийся в начальном этапе взаимодействия золота (III) и иодида осадок AuI далее полностью растворяется, переходя в соответствующее комплексное соединение. Реакция протекает по схеме: $AuI + 5I^- = [AuI_6]^{5-}$. Процесс комплексообразования наблюдается в широком интервале кислотности, вплоть до pH равном 10.

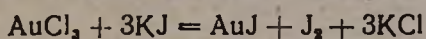
Подавляющее большинство методов разделения и определения соединений селена и теллура основано на восстановлении их до элементарного состояния. Из сопутствующих элементов мешают наиболее электроположительные, также с легкостью принимающие участие в реакциях восстановления или же образующие различные селениды и теллуриды. Чаще всего приходится считаться с присутствием золота, причем, как при определении микроколичеств селена и теллура в сульфидных рудах и минералах, так и при определении макроколичеств этих элементов в анодных электролитных шлаках. Применяются также реакции дробного восстановления селенистой кислоты иодидом калия, тиомочевинной и т. д. Теллуристая кислота остается при этом в растворе, образуя растворимые комплексные соединения. Поведение золота (III) при его одновременном присутствии в литературе не рассматривается. Состав переходящих в фильтрат соединений теллура достоверно не указан.

В этой связи становится необходимым систематическое исследование реакций соединений золота (III), селена (IV) и теллура (IV) с различными восстановителями и комплексообразователями. Требуется выяснить состав образующихся соединений в зависимости от условий, при которых они образуются, и в первую очередь, от кислотности исследуемого раствора и концентрации реагирующих компонентов.

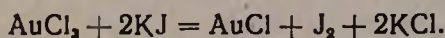
Это, по-видимому, позволит найти оптимальные условия для вышеупомянутых разделений и определений, а также попутно будет способствовать определению состава образующихся соединений.

Данная статья посвящена исследованию реакции иодида калия с золотом (III).

Взаимодействие золота (III) с иодидом. Схема реакции соединений золота (III) с иодид-ионом приводится в литературе в двух вариантах. Согласно первому [1] золото, восстанавливаясь до одновалентного состояния, образует соответствующий иодид



Согласно второму толкованию этой реакции [2] процесс взаимодействия Au (III) с иодидом приводит к образованию одновалентного хлорида золота



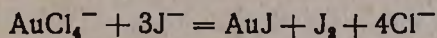
При этом вопрос о влиянии кислотности и избытка иодида на ход реакции, представляющий несомненный интерес [3], не рассматривается.

Исследование проводилось с использованием трех различных физико-химических методов: потенциометрического титрования, метода измерения электропроводности и гетерометрии. Применялись золото металлическое х. ч. и перекристаллизованный иодид калия. Соответствующие растворы готовились из указанных реактивов растворением определенной навески и последующим определением молярности раствора: золота (III) — меркуроредуктометрическим методом [4], а иодида калия — аргентометрическим методом Фаянса (индикатор флюоресцеин).

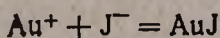
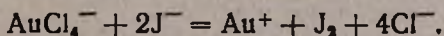
Исследование системы Au (III)—I⁻ методом потенциометрического титрования. Измерения проводились на потенциометре ППТВ-1. Индикаторным электродом служила платиновая пластинка площадью в 1 см², а электродом сравнения — насыщенный каломельный электрод. Кислотность раствора предварительно регулировалась с помощью рН-метра ЛП-58.

В сосуд для титрования помещалось 5 мл 0,0047 М раствора Au (III), объем доводился водой до 100 мл и добавлением разбавленного раствора NH₄OH устанавливалось заданное значение рН. Титрование проводилось 0,05 М раствором иодида калия. Результаты одного из подобных титрований (при рН=2,25) приведены на рисунке 1.

Кривая титрования характеризуется очень четким скачком в конечной точке титрования. Затрата раствора иодида калия соответствует стехиометрическому уравнению реакции:



или вернее реакция протекает в две стадии:



При повышении концентрации кислоты как в солянокислом, так и в сернокислом растворе (до 1,0 н) приведенная схема реакции четко воспроизводится. С повышением рН раствора золота скачок потенциала в конечной точке титрования, постепенно уменьшаясь, совершенно исчезает при рН 4,0—4,50.

Кроме отмеченного выше скачка потенциала, второго скачка от добавления дальнейшего избытка иодида отметить не удалось, хотя образовавшийся осадок AuI растворялся в избытке иодида калия с образованием соответствующего комплексного соединения.

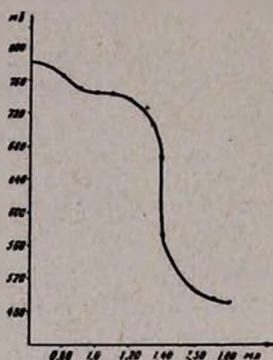


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования Au (III) иодидом, (рН = 1—2).

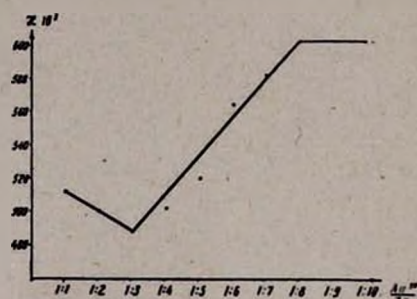
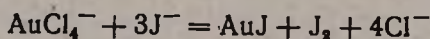


Рис. 2. Кривая изменения электропроводности в системе $\text{Au (III)}-\text{J}^-$ (рН = 1—2).

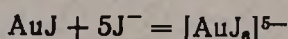
Исследование системы $\text{Au (III)}-\text{J}^-$ методом измерения электропроводности. Для измерения применялся реохордный мост Р-38. Расстояние между платиновыми электродами в электролитической ячейке равнялось 10 см. Опыты проводились с изомолярными растворами золота (III) и иодида следующим образом: объем раствора золота (III) сохранялся постоянным, а объем раствора иодида постепенно возрастал; был охвачен интервал отношений изомолярных растворов золота (III) и иодида калия от 1:1 до 1:10. Конечные объемы исследуемых растворов во всех случаях водой доводились до 25 мл, после чего измерялась их электропроводность.

Полученные кривые электропроводности смеси растворов золота (III) и иодида калия представлены на рисунке 2.

Излом кривых электропроводности наблюдается при соотношении золота (III) к иодиду 1:3 и 1:8. Из этого следует, что методом электропроводности отмечается момент завершения реакции:



и реакции комплексообразования между осадком AuJ и избытком иодида калия, протекающей по схеме:



Дальнейшее добавление иодида не вызывает заметных изменений в значениях электропроводности смеси указанных растворов.

Указанное растворимое комплексное соединение образуется в широком интервале значений pH от 1 вплоть до 10 и при кислотности 0,5, 1 и 2 н.

Исследование системы Au (III)—J⁻ методом гетерометрии. Принцип метода заключается в измерении оптической плотности суспензий, образующихся при постепенном добавлении раствора иодида калия к раствору золота (III). Перед измерением исследуемые растворы приводились к одному и тому же конечному объему. На гетерометрических кривых отмечаются критические точки: начального помутнения, максимума оптической плотности суспензии и полного растворения осадка. Молярные отношения компонентов, соответствующие критическим точкам, указывают на состав растворимых и нерастворимых соединений [5].

Измерения осуществлялись на фотометре Пульфриха. Для того, чтобы избежать влияния светопоглощения свободного иода, имеющего максимум оптической плотности в видимой области спектра при длине волны в 465 мμ, был использован светофильтр № 4 указанного фотометра (533 мμ), нейтральный по отношению к светопоглощению растворов иода. В качестве испытуемых служили растворы, полученные смешением в мерной колбе 1 мл 0,042 М раствора золота (III) и различных количеств 0,01 М раствора иодистого калия, соответствующие молярным соотношениям 1:1, 1:2, 1:3 и т. д. до 1:10 (pH = 1—2). Результаты показаны на рисунке 3. Максимум оптической плотности суспензии, указывающий на состав образовавшегося осадка, наблюдается при соотношении 1:3 (рис. 3).

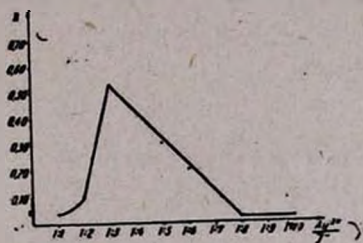


Рис. 3. Изменение оптической плотности в системе Au (III)—J⁻ (pH = 1—2).

С дальнейшим добавлением иодида оптическая плотность, постепенно уменьшаясь, практически сходит на нет, и муть, соответственно, полностью исчезает, что наблюдается при соотношении золота (III) к иодиду 1:8. Вторая критическая точка соответствует составу образовавшегося растворимого комплексного соединения золота (III) с иодидом.

Таким образом, метод гетерометрии, подобно методу электропроводности, регистрирует момент завершения реакции образования труднорастворимого осадка AuJ и растворимого иодистого комплекса одновалентного золота [AuJ₂]⁵⁻.

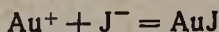
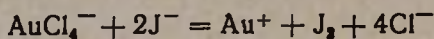
ՈՍԿՈՒ (III), ՍԵԼԵՆԻ (IV) ԵՎ ՔԵԼՈՒՐԻ (IV) ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՇԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

I, Ոսկու (III) փոխազդեցությունը յոդիդի հետ

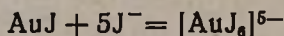
Վ. Մ. Թառույան, Գ. Ն. Շապուրցյան և Ե. Ն. Հովսեփյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Պոտենցիոմետրիկ տիտրման, էլեկտրահաղորդականության և հետերոմետրիկ մեթոդներով հաստատված է, որ ինչպես ուժեղ թթվալին, այնպես էլ թույլ թթվալին միջավայրերում յոդիդի և ոսկու (III) ռեակցիան ընթանում է ոսկու (I) յոդիդի դժվարալուծ նստվածքի առաջացմամբ՝



Էլեկտրահաղորդականության և հետերոմետրիայի մեթոդներով հաստատված է, որ ոսկու և յոդիդի փոխազդեցության սկզբում գոյացած նստվածքը AuJ հետադալում ամբողջությամբ լուծվում է, վերածվելով համապատասխան կոմպլեքսալին միացության: Ռեակցիան ընթանում է հետևյալ սխեմայով՝



Կոմպլեքսագոյացումը դիտվում է թթվության լայն ինտերվալում՝ մինչև $\text{pH} = 10$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Peterson, Z. anorg. Chem. 19, 59 (1899); V. E. Herschlag, Ind. Eng. Chem. 13, 561 (1941).
2. V. Lenher, J. Am. Chem. Soc. 35, 733 (1913); K. K. Someya, Z. anorg. Chem. 187, 357 (1930).
3. F. E. Beamsch, Talanta 8, 85 (1961).
4. В. М. Тараян, Меркуроредуктометрия, Ереван, Изд. Ер. Госуниверситета, 1958.
5. M. Bobtelsky, Heterometry, Elsevier Publ. Cor. Amsterdam, 1960.

О состоянии ионов молибдена (VI) и рения (VII) в растворах

Д. С. Гайбакин и М. В. Дарбинян

Метод электрофореза на бумаге подтверждает образование положительных ионов молибдена в слабокислой среде $\text{pH} < 2,15$ наряду с отрицательными. Определены примерные границы перехода анионной формы в катионную. В сильноокислой среде $\text{C}_{\text{H}^+} > 4$ н подтверждается образование хлоридных анионных комплексных ионов молибдена.

Наблюдается некоторый сдвиг ионов рения в сторону катода при $\text{C}_{\text{H}^+} > 6$ н HCl . По всей вероятности, рений в такой сильноокислой среде частично находится в виде катиона.

Разработаны два варианта разделения этих ионов на бумаге электрофотометрическим методом.

Состоянию молибдена (VI) в растворах посвящено довольно большое число работ. Нахождение молибдена, главным образом, в форме аниона MoO_4^{2-} при $\text{pH} > 7$ уже доказано. Не вызывает сомнения также образование катионных форм молибдена в сильноокислых растворах $\text{pH} \leq 1$. Большинство авторов предполагает в этих условиях существование ионов молибденила MoO_2^{2+} [1]. Имеется предположение о существовании более сложного катиона $[\text{MoO}_2(\text{MoO}_3)_{x-2}]^{2+}$ [2].

По состоянию Mo (VI) в слабокислой среде литературные данные расходятся. Некоторыми авторами доказано образование анионов парамолибдата $\text{Mo}_2\text{O}_4^{6-}$ [3]. Другие исследования указывают на образование положительного иона MoO_2^{2+} также в слабокислой среде [4].

Состояние семивалентного рения в растворах мало изучено. Имеется только предположение [5] об образовании положительного иона ReO_3^+ в сильноокислой среде.

В наших предыдущих работах [6] была исследована сорбция Mo (VI) и Re (VII) на катионите КУ-2 и анионитах АН-1, ЭДЭ-10П, АВ-16, АВ-17, АВ-18 и АВ-27 в интервале кислотности среды от 0,00001 н до 12 н соляной кислоты и щелочности от 0,05 н до 5 н NaOH и в среде некоторых кислот комплексообразователей — винной, лимонной, щавелевой, уксусной и фосфорной.

В настоящее время изучение сорбции элементов ионообменными смолами позволяет делать выводы о состоянии элементов в растворах, однако, это связано с некоторыми затруднениями; поэтому более надежным методом исследования знака заряда и состояния ионов в растворе считается метод электрофореза на бумаге [7].

Целью настоящей работы было детальное исследование состояния Mo (VI) и Re (VII) методом электрофореза на бумаге, определение примерных границ изменения зарядов ионов молибдена и рения, а также разработка новых вариантов разделения этих ионов вышеуказанным методом.

Методика электрофореза на бумаге изложена в нашей работе [8] Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Заряд ионов рения и молибдена в среде различной концентрации соляной кислоты и едкого натра (метод электрофореза на бумаге)

Концентрация соляной кислоты и едкого натра в г-экв/л и рН	Заряд ионов		Условия опытов		Длина пробега с места нанесения в см	
	Mo	Re	напряжение в вольтах	время в часах	Mo	Re
0,01 NaOH	отрицат.	отрицат.	400	20 минут	0 — 5,5	1,0 — 4,5
0,0001 NaOH	"	"	350	1,0	0,5 — 6,0	1,2 — 5,8
pH = 5,8	"	"	350	1,0	1,5 — 5,5	2,2 — 6,8
pH = 5,0	"	"	350	1,0	2,2 — 4,2	2,6 — 6,4
pH = 2,46	"	"	400	1,0	4 — 6,0	2,0 — 11,0
pH = 2,15	переход.	"	400	1,0	—	4,2 — 8,1
pH = 1,50	положит.	"	400	1,0	1,3 — 2,7	1,5 — 2,9
pH = 1,14	"	"	350	1,5	1,0 — 2,2	2 — 4,0
0,5 HCl	"	"	350	2,0	1,0 — 2,5	3 — 4,5
1,0 HCl	"	"	120	2,0	1,0 — 2,0	2 — 3,0
2,0 HCl	"	"	75	3,0	1,0 — 2,5	3 — 4,5
4,0 HCl	переход.	переход.	50	3,5	—	—
6,0 HCl	отрицат.	положит.	40	6—8,0	0 — 1,2	0,2 — 1,5

Данные таблицы показывают, что начиная с значения pH=2,15 анионная форма молибдена постепенно переходит в катионную и при значении pH=1,5 уже преобладает катионная форма его. При концентрации водородных ионов >4 образуются хлоридные анионные комплексные ионы молибдена, исследование точного состава которых будет предметом дальнейших наших исследований.

Что касается рения, то в интервале значений pH=6 до 4 н раствора HCl он находится в форме анионов ReO_4^- , а при концентрации 6 н HCl наблюдается некоторый его сдвиг в сторону катода ввиду очень низкого градиента диффузии в такой сильноокислой среде. Предполагаем, что рений, по всей вероятности, частично находится в виде катиона.

Была исследована также возможность разделения молибдена и рения на бумаге методом электрофореза; оно может быть выполнено в течение одного часа, при напряжении 350 вольт, используя в качестве электролита 0,05—1,0 н раствор соляной кислоты. Лучшей средой из всех испытанных оказалась 0,1—0,5 н HCl. В этих условиях, вследствие различия зарядов у этих ионов, молибден передвигается

на 1—2,5 см от места нанесения в сторону катода, а рений на 3—4,5 см в сторону анода.

Используя различие в скоростях передвижения ионов MoO_4^{2-} и ReO_4^- на бумаге, нам удалось количественно их разделить. В среде 0,005 н HCl при напряжении 400 вольт в течение 1 часа ReO_4^- перемещается на 8—11 см, а MoO_4^{2-} — всего на 4—6 см от места нанесения.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 31 XII 1964

ԼՈՒԾՈՒՅՅՈՒՆԵՐՈՒՄ ՍՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI) ԵՎ ՌԵՆԻՈՒՄԻ (VII) ԻՈՆՆԵՐԻ ՎԻՃԱԿԻ ՄԱՍԻՆ

Դ. Ս. Գալբակյան և Մ. Վ. Դադրիսյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Բավարար չափով ապացուցված է, որ $\text{pH} \geq 7$ միջավայրում մոլիբդենը (VI) գտնվում է անիոնային ձևով: Կասկած չի առաջացնում նաև $\text{pH} < 1$ -ում MoO_4^{2-} իոնների առկայությունը լուծույթներում: Սակայն թույլ թթվային միջավայրում մոլիբդենի վիճակի մասին տվյալները խիստ տարբեր են: Գրական տվյալները լուծույթներում ռենիումի վիճակի ուսումնասիրության վերաբերյալ անչափ սահմանափակ են:

Սույն աշխատության նպատակն է եղել թթու և հիմնային լուծույթներում մոլիբդենի (VI) և ռենիումի վիճակի մանրազննին ուսումնասիրությունը թղթա էլեկտրաֆորեզի մեթոդի կիրառումով: Ուսումնասիրությունների տվյալները բերված են 1 աղյուսակում:

Էլեկտրաֆորեզի եղանակով հաստատվել է այն կարծիքը, որ մոլիբդենը (VI) թույլ թթվային միջավայրում գտնվում է ինչպես բացասական, այնպես էլ դրական լիցքավորված իոնների ձևով: Որոշված է մոլիբդենի վիճակի փոփոխությունը՝ կախված միջավայրի թթվությունից: Հաստատված է մոլիբդենի քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի գոյությունը $\text{C}_{\text{H}^+} \geq 4$ ն. HCl -ի միջավայրում:

$\text{C}_{\text{H}^+} > 6$ ն. HCl -ի միջավայրում նկատվել է ռենիումի որոշ տեղաշարժ դեպի կաթոդը: Ենթադրվում է ուժեղ թթվային ալդ մարզում դրականապես լիցքավորված ռենիումի իոնի գոյությունը:

Առաջարկված է թղթա էլեկտրաֆորեզի մեթոդով մոլիբդենի (VI) և ռենիումի (VII) բաժանման երկու վարիանտ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. К. Бабко, Б. И. Набиганов, ЖНХ 2, 2085, 2096 (1957).
2. M. Jones, J. Am. Chem. Soc. 76, 4233 (1954).
3. J. Byé, Ann. chim. 20, 463 (1945). J. Evans, J. Am. Chem. Soc. 70, 129 (1948).

4. G. Jander, K. Jahr, W. Houkeshoven, Z. anorg. Chem. 194, 391 (1930).
5. R. Geyer, Z. anorg. Chem. 263, 47 (1950).
6. М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 217, 321, 5 (1962), 16, 335 (1963).
7. Б. И. Набиванец, Л. И. Кудрицкая, Укр. хим. ж. 29, 586 (1963).
8. Д. С. Гайбакян, М. В. Дарбинян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 501 (1964).

В продолжение работы, в которой было показано, что туфы анийского (ТА₁), аванского (ТА₂) и арктического (ТА₃) месторождений Армянской ССР с успехом могут применяться в газо-жидкостной хроматографии в качестве твердых носителей неподвижной фазы, исследовано влияние количества неподвижной фазы, размеров частиц и перепада давления на эффективность хроматографических колонок, заполненных тремя новыми носителями ТА₁, ТА₂, ТА₃. Показано, что эффективность данных колонок увеличивается при уменьшении количества неподвижной фазы и размера частиц и, что существенной разницы между тремя исследованными носителями нет и они с успехом могут быть применены в газо-хроматографической практике.

Детальное изучение этих материалов показало, что они соответствуют всем требованиям, которые предъявляются к твердому носителю в газо-хроматографической практике, т. е. они обладают достаточной макропористостью для обеспечения необходимой скорости поглощения адсорбируемого вещества, инертны и не вызывают каталитических изменений исследуемых соединений, легко поддаются обработке, сыпучи и т. д. Было необходимо дальнейшее изучение этих материалов с целью выявления различных факторов, таких как размер частиц, количество жидкой фазы, перепад давления и т. д. на эффективность колонок, заполненных этими тремя носителями.

В литературе известно достаточное число работ, в которых рассматривается эффективность колонок с различными твердыми носителями в различных условиях заполнения [2], в свете уравнения ван Деемтера, Зюйдервега, Клинкенберга [3] для высоты теоретической тарелки ВЭТТ(Н). Известен также ряд работ, в которых в качестве характеристики эффективности хроматографической колонки выбрана степень разделения (K_c) или коэффициент (α) разделения [4].

Нами, для оценки эффективности выбран второй способ. Как показывает практика газовой хроматографии, не всегда высокое значение числа теоретических тарелок (ЧТТ) обеспечивает достаточно четкое разделение пиков. В таких случаях более важными факторами являются коэффициент и степень разделения.

Экспериментальная часть

Работа проводилась при 70°C с пламенно-ионизационным детектором [5]. Регистрирующая система состояла из усилителя постоянного тока на лампе 6Н2П и самопишущего потенциометра ЭППО9-2М со шкалой на 10 *mV* (вся шкала за 1 сек.). В качестве газа-носителя применялся продажный азот. Давление на входе колонки регулировалось в несколько стадий; сначала вентилем баллона, затем регулятором давления. Скорость потока измерялась по выходе из колонки. Неподвижной фазой служил диоктилфталат из набора „Растворителей для хроматографии“.

Широкие по зернению фракции исследуемых туфов ТА₁, ТА₂ и ТА₃ приготавливались путем просеивания, тщательно промывались водой и высушивались при 300°C до постоянного веса.

Сорбент для заполнения колонки приготавливали, растворяя неподвижную фазу в таком количестве диэтилового эфира, чтобы полностью покрыть взятое количество твердого носителя. После стояния в течение ночи растворитель отгоняли при уменьшенном давлении, с встряхиванием через известные промежутки времени, чтобы жидкая фаза равномерно распределялась на поверхности носителя.

Таблица 1

Характеристика заполнения колонок

№ колонки	Вес. % неподвижной фазы	Носитель	Размер частиц, мм	Вес материала, заполняющего колонку, г	Плотность набивки г/мл
1ТА ₁	5	ТА ₁	0,1 — 0,25	22,0	0,807
2ТА ₁			0,25 — 0,5	20,8	0,80
3ТА ₁			0,5 — 1,0	20,5	0,78
1ТА ₂		ТА ₂	0,1 — 0,25	27,3	1,12
2ТА ₂			0,25 — 0,5	27,0	1,0
3ТА ₂			0,5 — 1,0	22,55	0,95
1ТА ₃		ТА ₃	0,1 — 0,25	28,0	1,016
2ТА ₃			0,25 — 0,5	25,3	1,0
3ТА ₃			0,5 — 1,0	23,0	0,97
11ТА ₁	10	ТА ₁	0,1 — 0,25	22,5	0,85
12ТА ₁			0,25 — 0,5	22,0	0,84
13ТА ₁			0,5 — 1,0	21,0	0,778
11ТА ₂		ТА ₂	0,1 — 0,25	26,0	1,12
12ТА ₂			0,25 — 0,5	25,2	1,01
13ТА ₂			0,5 — 1,0	22,0	0,952
11ТА ₃		ТА ₃	0,1 — 0,25	27,2	1,08
12ТА ₃			0,25 — 0,5	26,7	1,06
13ТА ₃			0,5 — 1,0	22,3	0,975
21ТА ₁	15	ТА ₁	0,1 — 0,25	23,8	0,853
22ТА ₁			0,25 — 0,5	22,7	0,842
23ТА ₁			0,5 — 1,0	20,6	0,796
21ТА ₂		ТА ₂	0,1 — 0,25	26,2	1,213
22ТА ₂			0,25 — 0,5	24,5	1,016
23ТА ₂			0,5 — 1,0	21,3	0,96
21ТА ₃		ТА ₃	0,1 — 0,25	25,7	1,113
22ТА ₃			0,25 — 0,5	24,0	1,092
23ТА ₃				22,0	0,946

Применялись стеклянные U-образные колонки размером $200 \times 0,4$ см. В таблице 1 приведены характеристики заполнения колонок. Как видно из этой таблицы, плотность набивки убывает с увеличением размера частиц.

Число теоретических тарелок (ЧТТ) определялось по общеизвестной формуле $N = 5,54 \left(\frac{L}{\omega^{1/2}} \right)^2$ (1), где L — длина от начала до максимума пика, $\omega^{1/2}$ — ширина пика на половине расстояния до вершины пика.

Коэффициент разделения (α) был вычислен из соотношения $\alpha = \frac{V_{g1}}{V_{g2}}$ (2), где V_{g1} — удерживаемый объем первого компонента, V_{g2} — удерживаемый объем второго компонента.

Значения ВЭТТ были получены делением общей длины колонки на ЧТТ (N), $\text{ВЭТТ} = \frac{l}{N}$ (3), где l — общая длина колонки, N — число теоретических тарелок.

Результаты

При описании результатов измерений эффективности приняты за основу коэффициенты разделения (α), полученные из уравнения (2), которые суммированы в таблице 2.

Таблица 2

Значение ВЭТТ, ЧТТ и α для различных условий заполнения

№ колонки	Время удерживания, сек.			Число теоретических тарелок, ЧТТ			Высота теоретических тарелок, ВЭТТ, см			Коэффициент разделения		
	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_6H_{14} C_7H_{16}	C_7H_{16} C_8H_{18}	C_6H_{14} C_8H_{18}
A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1TA ₁	180	450	1206	99,5	277,7	319	2,0	0,72	0,62	0,4	0,373	0,15
2TA ₁	63	108	198	87,1	91,5	121	2,2	2,1	1,65	0,583	0,545	0,32
3TA ₁	18	38	72	64	109	113,6	3,25	1,83	1,76	0,431	0,527	0,25
1TA ₂	126	270	648	125,5	225,5	576	1,59	0,88	0,237	0,466	0,416	0,189
2TA ₂	54	126	297	58	64	87	3,44	3,12	2,37	0,43	0,424	0,181
3TA ₂	18	27	63	33,6	64	64	5,94	3,12	3,12	0,66	0,43	0,3
1TA ₃	234	522	1260	300	900	1600	0,666	0,222	0,126	0,44	0,415	0,18
2TA ₃	63	144	325	108	113	231	1,84	1,75	0,865	0,43	0,412	0,19
3TA ₃	26	64	128	58	64	66	3,44	3,12	3,0	0,4	0,5	0,2
11TA ₁	252	558	1440	196	427	1968	1,02	0,468	0,1	0,451	0,387	0,17
12TA ₁	72	162	360	64	64	72	3,12	3,12	2,78	0,44	0,45	0,2
13TA ₁	18	54	108	42,6	56,2	99,5	4,7	3,5	2,0	0,33	0,5	0,166
11TA ₂	198	450	1188	214,5	576	843	0,932	0,347	0,237	0,44	0,378	0,166
12TA ₂	72	144	324	64	68	77,5	3,12	2,95	2,52	0,5	0,444	0,22
13TA ₂	18	35	72	41	54	96	4,87	3,7	2,08	0,53	0,47	0,25

продолжение таблицы 2

A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
11ТА ₃	234	504	1296	175	347,5	784	1,14	0,575	0,255	0,464	0,38	0,18
12ТА ₃	81	198	540	66	70	81	3,0	2,85	2,1	0,4	0,36	0,15
13ТА ₃	29	81	139	44	58	98	4,5	3,44	2,02	0,358	0,58	0,2
21ТА ₁	180	468	1242	79	119	463	2,5	1,18	0,431	0,384	0,376	0,145
22ТА ₁	90	252	648	64	96	160	3,12	2,0	1,25	0,375	0,373	0,138
23ТА ₁	18	62	123	44	58	97	4,5	3,44	2,0	0,3	0,504	0,146
21ТА ₃	223	568	1316	80	162	456	2,5	1,23	0,438	0,392	0,431	0,168
22ТА ₃	90	252	540	42	46	88	4,76	4,3	2,6	0,357	0,466	0,166
23ТА ₃	22	45	86	29	56	94	6,86	3,57	2,12	0,5	0,52	0,25
21ТА ₁	248	562	1312	88	162	460	2,2	1,23	0,435	0,441	0,42	0,18
22ТА ₃	88	216	608	36	48	90	5,56	4,16	2,23	0,41	0,355	0,13
23ТА ₃	29	99	146	38	56	55	5,23	3,57	2,05	0,3	0,77	0,2

Как видно из рисунка 1, где приведен график зависимости между ВЭТТ и количеством неподвижной фазы для ТА₃ и ТА₃, при увеличении количества жидкой фазы ВЭТТ увеличивается линейно. Несколько иная картина наблюдается при носителе ТА₁. В этом случае при увеличении количества неподвижной фазы наблюдается более резкое увеличение значений ВЭТТ.

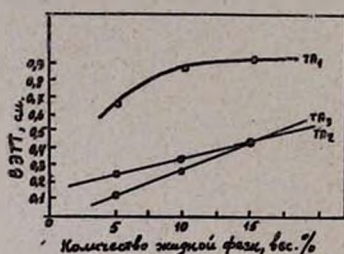


Рис. 1. Зависимость ВЭТТ от количества неподвижной фазы.

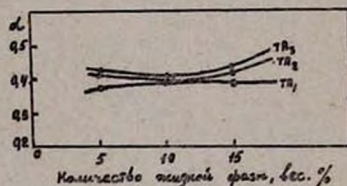


Рис. 2. Зависимость коэффициента разделения от количества жидкой фазы.

Из графика зависимости между коэффициентом разделения и количеством неподвижной фазы (рис. 2) видно, что эффективности колонок в случае всех трех носителей находятся почти в одинаковых областях и резкого различия между тремя носителями не наблюдается.

Влияние размера частиц носителей на эффективность наглядно видно из графика зависимости между коэффициентом разделения и размером частиц носителей (рис. 3). В отличие от случая увеличения количества неподвижной фазы при увеличении размеров частиц носителей при ТА₃ и ТА₃ эффективность падает линейно. При ТА₁ опять наблюдается ухудшение эффективности.

На рисунке 4 приведены хроматограммы нормальных парафинов С₈—С₈ при применении ТА₁, ТА₂ и ТА₃ в качестве твердых носителей. Как видно из хроматограмм, во всех случаях при небольшом

числе теоретических тарелок имеет место четкое разделение, т. е. высокие значения коэффициентов разделения.

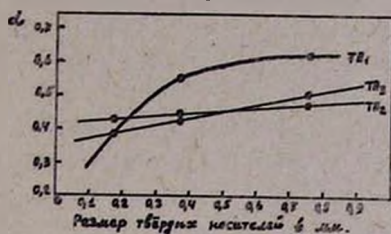


Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения от размера частиц носителя.

По мнению ряда авторов [2], при конструировании колонок, кроме рассмотренных данных по эффективности, необходимо учесть

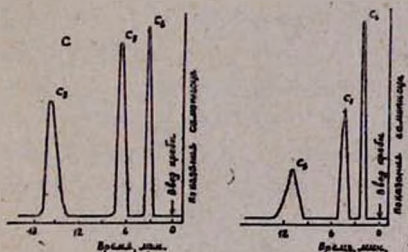
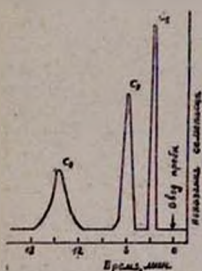


Рис. 4. Хроматограмма смесей нормальных парафинов на различных носителях. Неподвижная фаза диоктилфталат, колонка (200 × 0,4 см). Скорость газа-носителя 80 мл/мин 70°C.

а — TA₁; в — TA₂; с — TA₃.

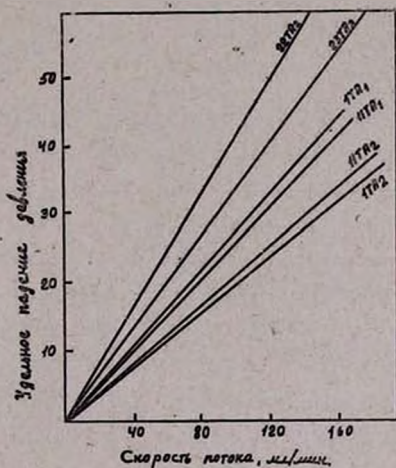


Рис. 5. Удельное падение давления в зависимости от скорости газа-носителя.

сопротивление, оказываемое потоку газа. Авторы под этим подразумевают удельное падение давления (УПД), которое может быть вычислено из экспериментальных данных, согласно формуле:

$$\text{УПД} = \frac{\text{Общее падение давления (мм рт. ст.)} \times \text{площадь поперечного сечения (мм}^2\text{)}}{\text{Длина колонки (мм)} \times \text{плотность набивки (г/мл)}}$$

Эти величины нанесены на график для всех трех носителей (рис. 5).

Как следует из сопоставления значений коэффициентов разделения, между тремя носителями существенной разницы по эффективности не наблюдается. Все три носителя при меньших значениях размеров частиц и количества неподвижной фазы показывают высокую разделительную способность.

Вероятно, при применении меньших частиц и более узких фракций данных носителей можно будет еще больше увеличить эффективность колонок, заполненных этими носителями.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 22 II 1965

ՍԻ ՔԱՆԻ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՐԵՔ ՆՈՐ ԿՐՈՂՆԵՐՈՎ ԼՑՎԱԾ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՍՅՈՒՆԱԿՆԵՐԻ ԷՖԵԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ս. Ս. Մելիքյան և Ս. Հ. Վարդանյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ի շարունակություն նախորդ աշխատանքի, որտեղ ցույց էր տված, որ Անիի, Ավանի և Արթիկի հանքավայրերի տուֆերը հաջողությամբ կարող են կիրառվել զազա-հեղուկային քրոմատոգրաֆիայում որպես անշարժ ֆազի կրողներ, ուսումնասիրված է պինդ կրողի մասնիկի չափսերի, անշարժ ֆազի քանակի և ճնշումների տարբերության ազդեցությունը երեք նոր կրողներով լցված քրոմատոգրաֆիական սյունակների էֆեկտիվության վրա:

Ցույց է տրված, որ պինդ կրողի մասնիկի չափսերի մեծությունը և հեղուկ ֆազի քանակի ավելացումը իջեցնում է սյունակի էֆեկտիվությունը, իսկ փոքր տրամագծի մասնիկներով լցված սյունակներն իրենց վրա կրելով քիչ քանակությամբ հեղուկ ֆազ, ցույց են տալիս բարձր էֆեկտիվություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, С. А. Мелкоян, ЖПХ (в печати).
2. I. D. Scott, *J. Inst. Petrol.*, **44**, 74 (1958); P. Chovin, *Bull. soc. chim. France*, 1958, 905; W. I. De Wet, V. Pretorius, *Anal. Chem.* **30**, 325 (1958); Газовая хроматография. Сб. докладов на 2-м Международном симпозиуме в Амстердаме и конференции по анализу смесей летучих веществ в Нью-Йорке, Москва, ИЛ, 1961, 9—25, 25—39, 178—188, 188—202.
3. I. I. Van Deemter, F. I. Zuiderweg, A. Klinkenberg, *Chem. Eng. Sci.*, **5**, 271 (1956).
4. D. S. Davis, *Chem. and Process Eng.*, **41**, 418 (1960). Н. М. Туркельтауб, А. А. Жуховицкий, Газовая хроматография. Труды первой Всесоюзной конференции. Москва, АН СССР, 1960, 144.
5. I. Harley, W. Nel, V. Pretorius, *Nature*, **181**, 760 (1958).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.315.1+547.372

Реакции простых эфиров
 с ненасыщенными радикалами

IV. Получение γ,γ -дизамещенных алленовых углеводородов
 взаимодействием бутин-2-илалкиловых эфиров с реактивом Гриньяра

Г. М. Мкрян, Ш. Л. Миджоян и С. М. Гаспарян

Показано, что бутин-2-илалкиловые эфиры при нагревании с алкилмагниибромидом в диэтилаэтиловом эфире образуют соответствующие γ,γ -дизамещенные алленовые углеводороды независимо от алкильного радикала эфира, а также от длины цепи алкильного радикала реактива Гриньяра, с выходами от 43 до 59%. Разработанный способ получения γ,γ -дизамещенных алленовых углеводородов выгодно отличается от известных в литературе способов, что позволяет рекомендовать его в качестве лабораторного метода. Реакция образования γ,γ -дизамещенных алленовых углеводородов взаимодействием бутинилалкиловых эфиров с реактивами Гриньяра, вероятно, протекает по радикальному механизму.

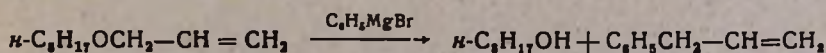
В нашем предварительном сообщении [1] было указано на возможность замещения атомов водорода метиленовой группы в бутин-2-илалкиловых эфирах действием реактива Гриньяра.

Дальнейшее изучение этой реакции показало, что при взаимодействии магниорганического соединения с бутинилалкиловыми эфирами помимо реакции гриньяровского реагента с метиленовой группой происходит также другая реакция, приводящая к образованию замещенных алленовых углеводородов.

Как известно, алифатические простые эфиры вообще устойчивы по отношению к реактиву Гриньяра и потому применяются как растворители при Гриньяровском синтезе. Однако, в некоторых случаях имеет место расщепление эфирной связи, как это установлено рядом исследователей [2].

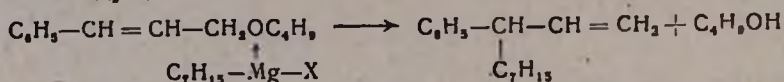
Если фенилалкиловые эфиры удается расщеплять при 200—220° почти количественно [3], то в аналогичных условиях чисто алифатические эфиры образуют только следы спирта [4].

Довольно легко реагируют β -ненасыщенные эфиры фенолов и алкилаллиловые эфиры [5].

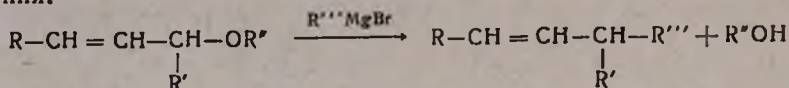


Хилл и сотрудники [6], исследуя эту реакцию на примере ненасыщенных эфиров с общей формулой $\text{R—CH=CH—CH}_2\text{OR}'$, предпо-

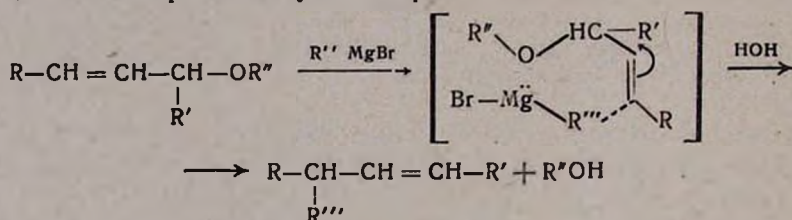
лагали, что реактивы Гриньяра расщепляют указанные эфиры по механизму 1,2 и 1,4 присоединения. В случае $R=C_6H_5$ реакция представляется идущей по схеме:



В последующем сообщении [7] авторы указывают, что все алкиловые (и ариловые) реактивы Гриньяра, с алкилами меньше, чем *n*-гептил, реагируют с дизамещенными и незамещенными аллиловыми эфирами, образуя олефиновые углеводороды (15–83%) и насыщенные спирты (23–94%), которые рассматривают, как продукты 1,2-присоединения:



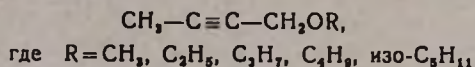
а *n*-гептил и октилмагнийбромиды реагируют с γ и α,β -замещенными аллиловыми эфирами согласно механизму 1,4-присоединения с образованием шестичленного комплекса, который в дальнейшем, при гидролизе, подвергается бимолекулярному расщеплению с образованием замещенного олефинового углеводорода



Авторы установили, что в условиях реакции указанные эфиры не подвергаются предварительной изомеризации.

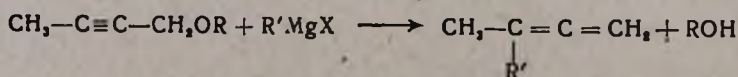
Аналогичная реакция эфиров, содержащих тройную связь в β,γ -положении, с реактивом Гриньяра в литературе не описывалась.

Мы подвергли действию Гриньяровского реагента эфиры, содержащие радикалы с тройной связью в β,γ -положении—бутин-2-илалкиловые эфиры общей формулы:



Реакция проводилась в диизоамиловом эфире при нагревании до 100° с дальнейшим повышением температуры реакционной смеси для полной отгонки продукта реакции.

Изучение продуктов реакции показало, что независимо от длины цепи алкильного радикала R, а также радикала взятого алкилмагнийбромид ($R'=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$) получают γ,γ -дизамещенные алленовые углеводороды и соответствующие насыщенные спирты:



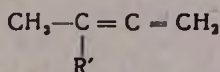
Одновременно наблюдается выделение насыщенного углевода, который является результатом замещения атомов водорода метиленовой группы остатком реактива Гриньяра [1].

Образование дизамещенного алленового углеводорода представляет новый пример переноса реакционного центра в момент замещения [8].

По нашему мнению, при действии реактива Гриньяра на бутилалкиловые эфиры, гриньяровский реагент отщепляет алкоксильную группу эфира в результате чего образуются свободные радикалы:



Образовавшийся бутинил радикал перегруппировывается в более устойчивый радикал $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}=\text{C}=\text{CH}_2$, к которому и присоединяется свободный радикал R' , образуя замещенные алленовые углеводороды общей формулы:



где $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$

Возможно также присоединение остатка магнийорганического соединения к первоначально образующемуся бутинильному радикалу с образованием двузамещенного ацетиленового углеводорода.

Аналогичным механизмом пользовались и другие авторы при объяснении реакции реактива Гриньяра с 1,4-дихлорбутином-2 [9].

Получение замещенных алленовых углеводов не может быть объяснено через образование комплекса, как это представляют Хилл и сотрудники [7], так как алленовый углеводород отгоняется из реакционной смеси до ее разложения водой.

γ,γ -Дизамещенные аллены получены с выходами от 43 до 59% теории.

Ожидаемый нормальный продукт реакции — дизамещенный ацетилен отсутствует. Следует отметить, что на отсутствие нормального продукта реакции было указано также Вотицом [10] при получении замещенного аллена взаимодействием 1-бромгептина-2 с фенилмагнийбромидом.

Синтезированы четыре алленовых углеводорода, в том числе 3-метилгептадиен-1,2, полученный впервые. Полученные алленовые углеводороды идентифицированы окислением; при этом образуются соответствующие кетоны и уксусная кислота. Сняты также ИК-спектры, подтверждающие алленовое строение полученных углеводородов.

Разработанный способ получения γ,γ -дизамещенных алленовых углеводов выгодно отличается от известных до настоящего времени методов, как например, от метода получения действием реактива Гриньяра на ненасыщенные ацетиленовые бромиды [11], а также методов отщепления галоида [12] и галоидоводородных кислот [13]

от галогенидов соответствующего строения с точки зрения доступности исходного продукта и чистоты полученного углеводорода.

Экспериментальная часть

Получение 3-метилпентадиена-1,2. К раствору реактива Гриньяра, полученному из 12 г (0,5 г-атома) магния, 54,5 г (0,5 моля) бромистого этила в 70 мл абсолютного диизоамилового эфира, при перемешивании прибавлялось 70 г (0,5 моля) чистого, свежеперегнанного бутинилизоамилового эфира, полученного по ранее описанной прописи [14] (т. кип. 169,5—170,5° при 680 мм, n_D^{20} 1,4350, d_4^{20} 0,8323). После подачи всего количества эфира реакционная смесь нагревалась до 113°. В интервале 60—70° наблюдалось выделение газа (этана). При 110—113° наблюдалась конденсация легкокипящего вещества. Для отгонки этого вещества из реакционной смеси капельная воронка заменялась прямоточным холодильником, конец которого был соединен со змеевиковым приемником, охлаждающимся смесью лед-соль. В конце отгонки температура смеси доведена до 160° (почти до температуры кипения диизоамилового эфира). После сушки безводным карбонатом калия отгон фракционировался; при этом выделено 23,5 г (57,2%) вещества, кипящего при 68—69°/680 мм, представляющего собой 3-метилпентадиен-1,2, n_D^{20} 1,4311. Полученные физические константы (см. таблицу) соответствуют данным, приведенным в литературе [15]. ИК-спектр, снятый на приборе ИКС-14, показал наличие только алленовой группировки ($>C=C=CH_2$) (полоса поглощения при 1955 $см^{-1}$ *).

Оставшаяся в реакционной колбе масса разлагалась ледяной водой в присутствии соляной кислоты, масляный слой отделялся от водного слоя, водный слой экстрагировался эфиром, эфирные вытяжки присоединялись к маслу. После сушки и отгонки эфира фракционированием масляного слоя выделено 26 г изоамилового спирта (т. кип. 126—127° при 680 мм), что составляет 59,1% теории, и 75 мл трудноразделимой смеси диизоамилового эфира с исходным эфиром.

В газгольдере собрано 2,75 мл газа (этана) (24,6%), являющегося результатом реакции реактива Гриньяра с метиленовой группой бутинилизоамилового эфира [1].

Аналогично получены диметил-, метилпропил-, метилбутил- аллены действием соответствующего реактива Гриньяра на бутинилизоамиловый эфир. Некоторые аллены получены также из разных бутинилалкиловых эфиров действием соответствующих реактивов Гриньяра.

Физические константы и выходы полученных γ,γ -дизамещенных алленов приведены в таблице. Приведен также анализ 3-метилпентадиена-1,2.

* Спектры сняты в ВНИИПолимер Даниеляном В. А. и Ажанджяном Э. О.



Таблица

R'	Состав	$\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OR}$		R'	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ на С, Н				Выход в %
		R	R'MgX						найдено	вычислено	найдено	% С	найдено	% Н	
CH ₃	C ₅ H ₈	C ₅ H ₁₁ -изо	CH ₃	38—39	680	1,4077	0,6833	24,48	24,36	—	—	—	—	—	42,7
C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₀	C ₂ H ₅ C ₃ H ₇ C ₄ H ₉ C ₅ H ₁₁ -изо	C ₂ H ₅	68—69	680	1,4311	0,7297	28,90	28,97	—	—	—	—	—	50,7 57,6 57,8 59,3
C ₃ H ₇	C ₇ H ₁₂	C ₄ H ₉ C ₅ H ₁₁ -изо	C ₃ H ₇	94,5—96	680	1,4351	0,7359	33,93	33,59	—	—	—	—	—	47,4 48,3
C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₄	C ₄ H ₉ C ₅ H ₁₁ -изо	C ₄ H ₉	121—123	680	1,4392	0,7602	38,02	38,21	87,01	87,27	12,98	12,70	—	43,7 44,5

Окисление 3-метилпентадиена-1,2. Окислением 3-метилпентадиена-1,2 бихроматом калия в присутствии серной кислоты по известной прописи [16] получен метилэтилкетон с т. кип. $74-74,5^\circ$ при 680 мм, n_D^{20} 1,3790 [17], семикарбазон которого плавился при $134-134,5^\circ$ (лит. данные [18] 134°). Смешанная проба с заведомым семикарбазоном метилэтилкетона не давала депрессии.

Выделена также уксусная кислота, кипящая при $114-116^\circ/680$ мм.

В аналогичных условиях окислением 3-метилгексадиена-1,2 и 3-метилгептадиена-1,2 получены, соответственно, метилпропилкетон с т. кип. $97-98^\circ$ при 680 мм, n_D^{20} 1,3900 [19], семикарбазон которого плавился при $109,5^\circ$ (лит. данные [20] 110°), и метилбутилкетон с т. кип. $122-123^\circ$ при 680 мм, n_D^{20} 1,415 [21], семикарбазон которого плавился при $117,5^\circ$ (лит. данные [22] 118°).

В обоих случаях выделена также уксусная кислота с т. кип. $114-116^\circ/680$ мм.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных продуктов
(ВНИИПолимер)

Поступило 29 VIII 1964

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

IV. γ , γ -երկփոխարինված ալենային ածխաջրածինների ստացումը բուտին-2-իլալկիլերների և Գրինյարի ռեակտիվի փոխազդեցությամբ

Գ. Մ. Մկրյան, Շ. Լ. Մնջոյան և Ս. Մ. Գասպարյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ բուտին-2-իլալկիլթերները դիդոամիլթերի միջավայրում ալկիլմագնեզիումբրոմիդների հետ տաքացնելիս առաջացնում են համապատասխան γ , γ -երկփոխարինված ալենային ածխաջրածիններ, անկախ թերի և Գրինյարի ռեակտիվի ալկիլային խմբերի շղթայի երկարությունից, $43-59\%$ ելքով:

Մշակված γ , γ -երկփոխարինված ալենային ածխաջրածինների ստացման եղանակը գերադասելի է գրականության մեջ նկարագրված հղանակներից. այն առաջարկվում է որպես լաբորատոր եղանակ:

Բուտինիլալկիլթերների և Գրինյարի ռեակտիվի փոխազդեցությամբ γ , γ -երկփոխարինված ալենային ածխաջրածինների առաջացման ռեակցիան ընթանում է ուղեկալային մեխանիզմով:

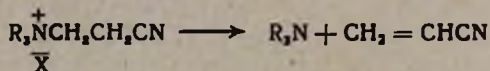
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, Н. А. Папазян, С. А. Мелконян, Изв. АН Арм. ССР, ХН 15, 107 (1962).

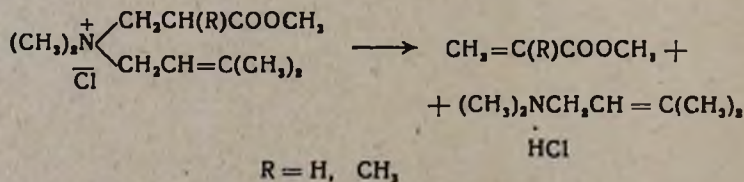
2. А. Е. Чичибабин, ЖРХО, 35, 1284 (1903); Г. А. Стадников, З. А. Кузьмина, ЖРХО, 44, 1247 (1912); А. Е. Чичибабин, С. А. Елгазин, ЖРХО, 46, 39 (1914);
3. H. Simons, P. Remmert, Ber. 47, 269 (1914).
4. E. Spath, Ber. 47, 766 (1914).
5. A. Lüttringhaus, G. Wagner, V. Saaf, E. Sucker, G. Broth, Lieb. Ann. 557, 46 (1947).
6. C. M. Hill, L. Havnes, D. E. Simmons, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 75, 5408 (1953).
7. C. M. Hill, D. E. Simmons, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 77, 3889 (1955).
8. А. Н. Несмеянов, Ученые записки МГУ, вып. 132, Орг. хим., 1950, стр. 7.
9. E. Terres, K. Hubbuch, Erdöl u. Kohle, XII, Bd. 13, № 12, 940—946 (1960).
10. J. H. Wotiz, C. H. Hollingsworth, J. Am. Chem. Soc. 78, 1221 (1956).
11. Р. Я. Левица, В. А. Викторова, Усп. хим., 21, 280 (1952); А. И. Захарова, ЖОХ, 17, 1277 (1947); А. И. Захарова, ЖОХ, 19, 1297 (1949); А. И. Захарова, С. А. Сапожникова, ЖОХ, 22, 1804 (1952).
12. L. M. Norton, A. A. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 10, 430 (1888); А. Е. Фаворский, Ж. И. Иоцич, ЖРХО, 29, 90 (1897); К. Кукурничкин, ЖРХО, 35, 873 (1903); Г. Г. Густавсон, Н. Я. Демьянов, ЖРХО, 20, 625 (1888).
13. Ангу, цит. по А. Е. Фаворскому, ЖРХО, 29, 77 (1887); А. Е. Фаворский, А. Марев, О. П. Алексеева, ЖРХО, 50, 565 (1918).
14. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, С. М. Гаспарян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 643 (1964).
15. V. Ipatjew, J. Pr. Chem. [2] 59, 531 (1899).
16. А. Альбицкий, ЖРФХО, 19, 365 (1887).
17. I. Timmermans, F. Martin, J. chim. phys., 25, 443 (1921).
18. P. H. Pickard, Y. Kenyon, J. Chem. Soc., 103, 1936 (1913).
19. F. Chancel, C. r. 99, 1055 (1884); I. Timmermans, C. 1914, I, 618.
20. A. Michael, J. Am. Chem. Soc., 41, 419 (1919).
21. L. Clarke, J. Am. Chem. Soc., 34, 681 (1912); E. Erlenmeyer, I. A. Wanklyn, Lieb. Ann. 135, 145 (1865).
22. A. Michael, J. Am. Chem. Soc., 41, 416 (1919).

А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартirosян и Д. В. Григорян

На большом ряде примеров было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие β -цианэтильную группу, очень легко подвергаются как термическому, так и щелочному расщеплению, приводя к образованию акрилонитрила и соответствующих третичных аминов [1].


$$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3; \quad -\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3; \quad -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \text{ и } -\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$$

Как видно из данных таблицы 2, при термическом расщеплении солей II и III отщепляются исключительно замещенные этильные группы, приводя к образованию метилакрилата и метилметакрилата соответственно. Таким образом, сложноэфирная группа, находящаяся в β -положении, как и нитрильная, в сильной степени облегчает отщепление.



Согласно полученным данным, при термическом расщеплении эти группы по легкости отщепления превосходят 3-метилбутен-2-ильную [2].

Таблица 1

Четвертичные соли аммония

Исходный амин	Галоидопроизводное	Четвертичная аммониевая соль	% полного галоида	
			найдено	вычислено
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	$\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}\text{Cl}^-$	15,3	15,04
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	.	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}\text{Cl}^-$	14,10	14,22
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}\text{Cl}^-$	12,66	12,61
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$	.	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3^* \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}\text{Cl}^-$	14,20	14,03
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{ClCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3 \end{matrix}\text{Cl}^-$	12,48	12,26

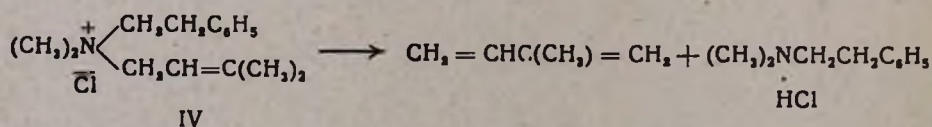
* Получена также взаимодействием N,N-диметил-(3-метилбутен-2-ил)аминна с хлористым α -фенилэтилом.

Термическое и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей

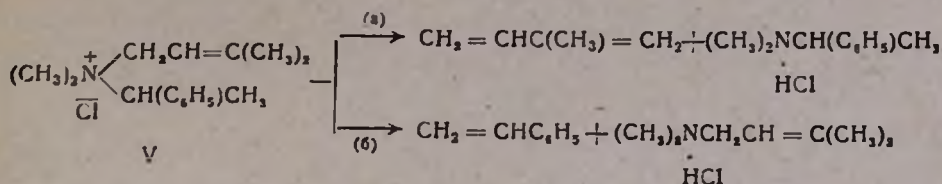
Исходная аммониевая соль	Продукты расщепления	Выходы в %	
		при тер- мич. рас- щепле- нии	при ще- лочном расщеп- лении
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \\ \text{Cl}^- \text{CH}_2\text{CH}=\text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{I} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C(CH}_3\text{)}_2$	96 81	80 90
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{Cl}^- \text{CH}_2\text{CH}=\text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{II} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C(CH}_3\text{)}_2$	86 92	82 89
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)COOCH}_3 \\ \\ \text{Cl}^- \text{CH}_2\text{CH}=\text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{III} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)COOCH}_3$ полимер $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C(CH}_3\text{)}_2$	87 — 78	20 37 75
$\begin{array}{c} \text{(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl}^- \text{CH}_2\text{CH}=\text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{IV} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CHC(CH}_3\text{)=CH}_2$ $\text{(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	96 93	62 80
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+\text{CH(C}_6\text{H}_5\text{)CH}_3 \\ \\ \text{Cl}^- \text{CH}_2\text{CH}=\text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{V} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CHC(CH}_3\text{)=CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH(C}_6\text{H}_5\text{)CH}_3$ $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C(CH}_3\text{)}_2$	64 11 65 7	75 15 79 12
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl}^- \text{CH(C}_6\text{H}_5\text{)CH}_3 \\ \text{VI} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5^*$	92 91	87 84

* При щелочном расщеплении образуется $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH(C}_6\text{H}_5\text{)CH}_3$

Интересные результаты получены при термическом расщеплении солей IV и V. Так, при расщеплении соли IV отщепляется исключительно 3-метилбутен-2-ильная группа

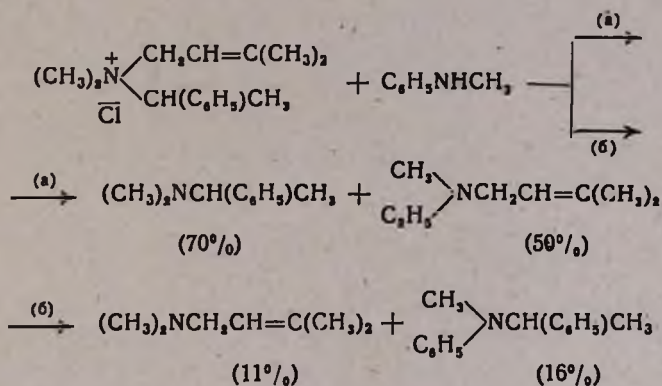


в то время, как при расщеплении соли V реакция протекает в двух направлениях, причем в основном имеет место отщепление 3-метилбутен-2-ильной группы (а)

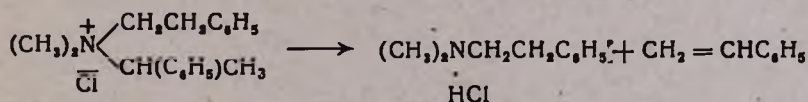


Таким образом, по своему влиянию фенильная группа уступает нитрильной и сложноэфирной группам.

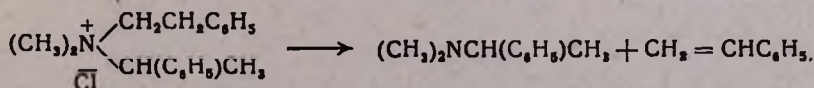
Сравнительная легкость отщепления α -фенилэтильной и 3-метилбутен-2-ильной групп определена также алкилированием метиланилина хлористым диметил-(α -фенилэтил)-(3-метилбутен-2-ил)аммонием; в результате пятичасового нагревания при температуре 140—145° в основном был получен продукт алкилирования 3-метилбутен-2-ильной группой



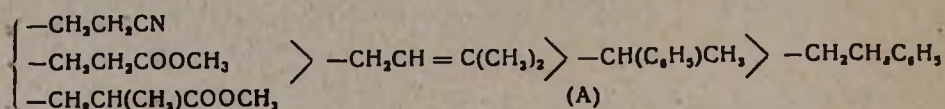
Интересно было сравнить изучаемые группы друг с другом. С этой целью β -хлорпропионитрил ввели во взаимодействие с диметил-(β -фенилэтил)амином, метиловым эфиром β -диметиламиноизомасляной кислоты и 1-диметиламинобутаном-3. Однако, вместо ожидаемых четвертичных аммониевых солей были получены хлоргидраты взятых аминов и акрилонитрил. Взаимодействием α -хлорэтилбензола с диметил-(β -фенилэтил)амином нам удалось получить соответствующую четвертичную аммониевую соль. Термическое расщепление этой соли привело к образованию диметил- β -фенилэтиламина; следовательно, отщепление стирола произошло за счет α -фенилэтильной группы



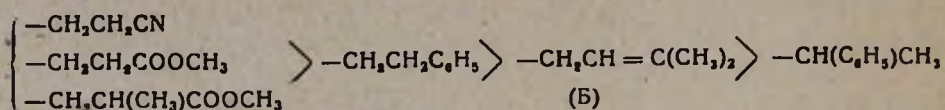
а щелочное расщепление привело к образованию диметил(α -фенилэтил)амин: следовательно, в этом случае отщепление стирола произошло за счет β -фенилэтильной группы:



Сопоставлением результатов термического расщепления аммониевых солей, мы получаем следующий ряд сравнительной легкости отщепления:



Сопоставление результатов щелочного расщепления приводит к следующему ряду сравнительной легкости отщепления:



Исходные амины были получены следующим образом: метиловый эфир β -диметиламинопропионовой кислоты и метиловый эфир β -диметиламиноизомасляной кислоты—взаимодействием диметиламина с метилакрилатом и метилметакрилатом в метиловом спирте [3], диметил(β -фенилэтил)- и диэтил(β -фенилэтил)-амины взаимодействием диметиламина и диэтиламина со стирилом, в присутствии каталитических количеств натрия [4].

Экспериментальная часть

Расщепление хлористого диметил-(3-метилбутен-2-ил)-(3-карбметоксиэтил)аммония (II). а) *Термическое.* 11,8 г (0,05 моля) соли II нагревали на масляной бане в течение 30 минут. Расщепление началось при 86°, но для ускорения температуру реакционной смеси довели до 120°. При этом отогналось 3,7 г (0,043 моля, 88%) метилакрилата с т. кип. 78—80°/680 мм, n_D^{20} 1,4098 [5]. После охлаждения остаток 7,4 г, подщелачили и экстрагировали эфиром. Получено 5,2 г (0,046 моля, 92%) 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. 113—115°/680 мм. *Пикрат* плавится при 101° и не дает депрессии температуры плавления с известным образцом [6].

б) *Щелочное.* К 11,8 г (0,05 моля) соли II добавили 4 г едкого натра в 11 мл воды. Сразу происходит расщепление, и реакционная смесь расслаивается. Для обеспечения полноты расщепления реакционную смесь экстрагировали эфиром, а остаток нагревали на водяной бане в течение одного часа и снова экстрагировали эфиром. Титрацией в эфире найдено 0,04471 моля амина (89,4%). Эфирный экстракт подкислили соляной кислотой, верхний слой отделили, пропустили в него 6 г диметиламина и оставили стоять в течение четырех дней. Перегонкой получено 5,4 г (0,0412 моля, 82,4%) метилового эфира β -диметиламинопропионовой кислоты с т. кип. 151—154°/680 мм, n_D^{20} 1,4215 [3].

Солянокислый слой подщелачили и экстрагировали эфиром. Получено 3,5 г (0,0334 моля, 65%) 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с

т. кип. 113—115°/680 мм. *Пикрат* плавится при 100° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Расщепление хлористого диметил-(3-метилбутен-2-ил)-(3-карбметоксилпропил)-аммония (III). а) *Термическое.* Опыт проводили аналогично первому. Расщепление началось при 125°, температуру реакционной смеси подняли до 150°. Из 33,2 г (0,133 моля) соли III получено 12,1 г метилметакрилата (0,116 моля, 87,2%) с т. кип. 100°/680 мм, n_D^{20} 1,4149 [7] и 11,3 г (0,104 моля, 78,1%) 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. 113—115°/680 мм, *пикрат* которого плавится при 101° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

б) *Щелочное.* Опыт проводили аналогично второму. Из 18,9 г (0,0757 моля) соли III, 6,5 г NaOH в 26 мл воды получено: 7,2 г (0,069 моля 85,2%) 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. 113—116°, *пикрат* которого плавится при 101° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, 1,5 г (0,015 моля, 19,8%) метилметакрилата с т. кип. 100°, n_D^{20} 1,4149. Подкислением остатка в реакционной колбе и перегонкой получена метакриловая кислота, которая целиком полимеризовалась — 2,4 г (0,0278 моля, 26,2%).

Расщепление хлористого диэтил(β-фенилэтил)(3-метилбутен-2-ил)аммония (IV). а) *Термическое.* Расщепление проводилось аналогично первому (150°). Из 22,52 г (0,08 моля) соли IV получено 15,2 г (0,0764 моля, 95,5%) изопрена с т. кип. 30—32°/680 мм, n_D^{20} 1,4195, 13,1 г (0,074 моля, 92,5%) диэтил(β-фенилэтил)амин с т. кип. 98—100°/10 мм, n_D^{20} 1,4951, *пикрат* которого плавится при 89° и не дает депрессии температуры плавления с известным образцом.

б) *Щелочное.* Смесь 24,6 г (0,0856 моля) соли IV, 6,9 г едкого натра и 28 мл воды нагревали на масляной бане. Расщепление началось при 105°. При 110—120° вместе с водой отгонялись и продукты расщепления. Отгон подкислили соляной кислотой, верхний слой отделили, нижний экстрагировали эфиром. Получено 5,6 г (0,0534 моля 62,38%) стирола с т. кип. 35,5°/13 мм, n_D^{20} 1,5461 [8]. Получен также 1 г полимера стирола. Подщелачиванием солянокислого слоя получено 9,7 г (0,0688 моля, 80,3%) 1-диэтиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. 155—156°/680 мм, n_D^{20} 1,4375. *Пикрат* плавится при 98° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [9].

Расщепление хлористого диметил-(α-фенилэтил)-(3-метилбутен-2-ил)-аммония (V). а) *Термическое.* Из 19,4 г (0,076 моля) соли V было получено: 3,3 г (0,485 моля, 63,8%) изопрена с т. кип. 31—32°/680 мм, n_D^{20} 1,4210, 0,9 г (0,0086 моля, 11,3%) стирола с т. кип. 139—141°/680 мм, n_D^{20} 1,5459, 0,5 г (0,00354 моля, 7%) 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. 113—116°/680 мм; *пикрат* плавится при

101°, 6,9 г (0,0463 моля, 65%) диметил(α -фенилэтил)амин с т. кип. 82—83°/16 мм; n_D^{20} 1,4929 [10]. *Пикрат* плавится при 135°.

Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами.

б) *Щелочное*. Из 27 г (0,105 моля) соли V получено: 5,4 г (0,079 моля, 75,2%) изопрена с т. кип. 30—33°/680 мм, n_D^{20} 1,4210; 1,6 г (0,01538 моля, 14,6%) стирола с т. кип. 140—145°/680 мм, n_D^{20} 1,5450, 1,4 г (0,0124 моля, 11,8%) 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. 114—117°/680 мм и т. пл. пикрата 101°, 12 г (0,0835 моля, 79%) диметил(α -фенилэтил)амин с т. кип. 79—82°/16 мм, n_D^{20} 1,5010 и т. пл. пикрата 135°.

Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами.

Расщепление хлористого диметил-(α -фенилэтил)-(β -фенилэтил)-аммония (VI). а) Термическое. 8,2 г (0,283 моля) соли V нагревали на масляной бане при температуре 160—170° в течение 20 минут. Перегналось 2,7 г (0,026 моля, 91,8%) стирола с т. кип. 142—143°/680 мм, n_D^{20} 1,5445. Из остатка в реакционной колбе подщелачиванием получено 3,8 г (0,0255 моля, 90,1%) диметил(β -фенилэтил)амин с т. кип. 79—80°/7 мм, n_D^{20} 1,5002. *Пикрат* плавится при 132—133° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

б) *Щелочное*. Смесь 9,6 г (0,033 моля) соли VI, 5,6 г едкого кали и 23 мл воды нагревалась на масляной бане. Расщепление началось при 97°. Отгон подкислили соляной кислотой, верхний слой отделили, нижний экстрагировали эфиром. Получено 3 г (0,288 моля, 87,3%) стирола с т. кип. 52°/20 мм, n_D^{20} 1,5441. Подщелачиванием солянокислого слоя получено 4,15 г (0,02786 моля, 84,4%) диметил-(α -фенилэтил)амин с т. кип. 79°/17 мм, n_D^{20} 1,5047. *Пикрат* плавится при 135° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Алкилирование метиланилина хлористым диметил-(α -фенилэтил)-(β -метилбутен-2-ил)-аммонием. Смесь 18,4 г (0,0727 моля) хлористого диметил(α -фенилэтил)-(β -метилбутен-2-ил)-аммония и 15,55 г (0,1454 моля) метиланилина нагревали 5 часов при температуре 140—145°. За это время вес реакционной смеси уменьшился на 1 г и сильно пахло изопреном (если считать, что этот 1 г был изопреном, то это составит 0,0147 моля, 20,2%). Реакционную смесь разбавили водой, экстрагировали эфиром, высушили и перегнали. Получено: 6,4 г (0,03657 моля, 50,3%) метилфенил(β -метилбутен-2-ил)-амин с т. кип. 95—100°/5 мм, *пикрат* которого плавится при 101° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [11], 2,4 г (0,0113 моля, 15,5%) метилфенил(α -фенилэтил)амин с т. кип. 125—128°/3 мм, d_4^{20} 1,0000, n_D^{20} 1,5785, M_{RD} найдено 68,3; вычислено

70,03. Найдено %: С 83,62, Н 8,23, N 7,90; $C_{15}H_{17}N$. Вычислено %: С 85,30; Н 8,05, N 6,6. *Пикрат* плавится при 116° . Найдено %: N 12,40; $C_{21}H_{30}N_4O_7$. Вычислено %: N 12,72.

Подщелочением водного слоя получено: 0,84 г (11%, 0,008 моля) 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. $115-118^\circ$; *пикрат* плавится при 101° , 7,5 г (0,05036 моля, 70%) диметил(α -фенилэтил)-амина с т. кип. $79-81^\circ/15$ мм, *пикрат* плавится при 135° .

Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с соответствующими образцами.

Диметил(β -фенилэтил)амин. 104 г (1 моль) стирола, 150 мл абсолютного эфира и 0,5 г натрия поместили в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и трубкой для подачи диметиламина. При перемешивании и охлаждении водой пропустили 45 г сухого диметиламина в течение одного часа. Перемешивание продолжали еще четыре часа. Затем реакционную смесь декантировали с натрия и перегнали. Получено 104,5 г (0,7 моля, 70%) диметил(β -фенилэтил)амина с т. кип. $53^\circ/3$ мм; d_4^{20} 0,9008; n_D^{20} 1,5030; M_R найдено 48,93; вычислено 48,72. *Пикрат* плавится при 133° . По литературным данным [12] т. кип. $204-206^\circ/760$ мм; $89-91^\circ/16$ мм; температура плавления пикрата $133-134^\circ$.

Диэтил(β -фенилэтил)-амин. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, поместили 29,9 г (0,41 моля) диэтиламина и 0,5 г натрия. При перемешивании из капельной воронки прикапали 42,6 г (0,41 моля) стирола. После прикапывания всего количества стирола смесь перемешивали в течение 6 часов. Перегонкой получено 49,6 г (0,28 моля, 68,2%) диэтил(β -фенилэтил)амина с т. кип. $100-101^\circ/10$ мм, n_D^{20} 1,4968; *пикрат* плавится при $89-90^\circ$. По литературным данным [12] т. кип. $103^\circ/10$ мм, т. пл. пикрата 95° .

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 IV 1964

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՍԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXV. Տեղակալված էրիլ խմբի պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի ջերմային և հիմնային ճեղքումը

Ս. Թ. Բաբայան, Գ. Թ. Մառգարյան և Զ. Վ. Գրիգորյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Էթիլ խմբի պոկման դուրսդուրված վրա տարբեր էլեկտրոնաակցեպտորային խմբերի ազդեցությունն ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզվել և ջերմային ու հիմնային ճեղքման են ենթարկվել տեղակալված էթիլ խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղեր (աղուսակ 1):

Ջերմային և հիմնային ճեղքման արդյունքները բերված են Ձ աղյուսակում:

Աղյուսակում բերված տվյալների հիման վրա կազմվել են ուսումնասիրված խմբերի պոկման համեմատական դյուրինության համապատասխան շարքեր՝ ջերմային ճեղքման համար A և հիմնային ճեղքման համար՝ B շարքեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Դ. Բաբայան, Դ. Դ. Մարտիրոսյան, Դ. Յ. Գրիգորյան, Ջ. Ա. Գրիգորյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 449 (1963).
2. Ա. Դ. Բաբայան, Դ. Դ. Մարտիրոսյան, ДАН АрмССР, 32, 87 (1961).
3. Ի. Ն. Նազարով, Բ. Ի. Կրուցլիկովա, ЖОХ, 27, 347 (1957), Ի. Ն. Նազարով, Լ. Յ. Կազարյան, там же, 27, 3302 (1957).
4. Н. Bestian, Lieb, Ann. 556, 210 (1950); R. Wegler, G. Pleper, Ber. 83, 1 (1950).
5. П. Вацулик, Химия мономеров, том I, ИЛ, Москва, 1960, 661.
6. Ա. Դ. Բաբայան, Դ. Մ. Մկրյան, Բ. Տ. Դյուլի-Կեխյան, ЖОХ, 28, 1259 (1958).
7. C. S. Marvel, G. L. Schertz, J. Am. Chem. Soc. 65, 2055 (1943).
8. R. R. Dreisbach, R. A. Martin, Ind. Eng. Chem. 41, 2875 (1949).
9. Ի. Ն. Նազարով, Յ. Ն. Սաքբեյ, Լ. Ի. Շմոնինա, ЖОХ, 22, 611 (1952).
10. Н. R. Snyder, J. H. Brewster, J. Am. Chem. Soc. 71, 291 (1949).
11. Ա. Դ. Բաբայան, Դ. Դ. Մարտիրոսյան, Ն. Դ. Վարդանյան, Մ. Դ. Ինձճիկյան, ЖОХ, 20, 2263 (1960).
12. J. Braun, Ber. 43, 3211 (1910).

Превращения 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов

1. Синтез серусодержащих соединений

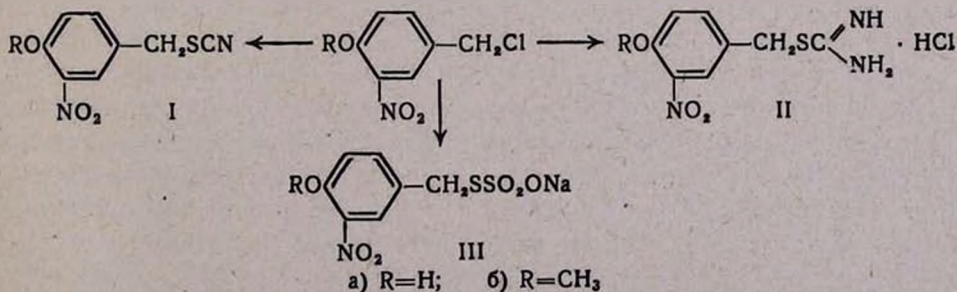
Г. Т. Есаян, А. А. Бабалян и А. В. Мушегян

Взаимодействием 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов с роданистым калием, тиомочевинной и тиосульфатом натрия получены соответствующие тиоцианаты, S-производные изотиомочевины и тиосульфата натрия. Хлорированием в водной среде S-(3-нитро-4-метоксибензил)изотиомочевины и -тиосульфата натрия получен 3-нитро-4-метоксибензилсульфохлорид. Показано, что при хлорировании в водной среде S-(3-нитро-4-оксибензил)-изотиомочевины окисления гидроксильной группы не происходит и образуется нормальный продукт реакции — 3-нитро-4-оксибензилсульфохлорид.

3-Нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлориды, легко получаемые хлорметилированием *o*-нитрофенола и *o*-нитроанизола [1—3] благодаря большой реакционной способности могут служить исходными продуктами для получения различных многофункциональных соединений. Несмотря на это, изучены лишь немногочисленные их превращения [1, 3]. Более подробно изучены другие хлорметилпроизводные фенолов — 3-нитро-6-метоксибензилхлорид [4] и 3-карбметоксид-4-метоксибензилхлорид [5].

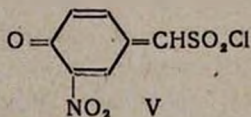
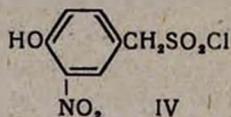
В настоящем сообщении описан синтез из 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов, тиоцианатов, S-производных изотиомочевины и тиосульфата натрия и сульфохлоридов. Эти соединения могут представить интерес как биологически активные вещества и служить исходными веществами для синтеза других серусодержащих соединений.

3-Нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензил тиоцианаты, S-производные изотиомочевины и тиосульфата натрия получены обычными способами — взаимодействием хлоридов с роданистым калием, тиомочевинной и гипосульфитом натрия, соответственно, в спиртовой среде:



Из 3-нитро-4-метоксибензилтиоцианата (Iб) путем хлорирования в водной среде, в отличие от алкилтиоцианатов [6], не удалось получить соответствующий сульфохлорид (при охлаждении льдом реакция не протекала, при 60° образовалось смолистое вещество, не поддающееся очистке). Хотя и бензилтиоцианат в тех же условиях образует сульфохлорид лишь с незначительным выходом [6], наши опыты поставили под сомнение принадлежность Ia и Ib к группе тиоцианатов. Строение этих соединений, как тиоцианатов, было доказано данными ИК спектров, показавших сильное поглощение в области 2148 (Ia) и 2145 см^{-1} (Iб), что свидетельствует о наличии нитрильной группы (некоторое отклонение частоты нитрильной группы от обычной — 2200 см^{-1} можно объяснить влиянием соседнего атома серы).

При хлорировании S-(3-нитро-4-метоксибензил)изотиомочевины (IIб) и тиосульфата натрия (IIIб) получен 3-нитро-4-метоксибензилсульфохлорид, строение которого было подтверждено его превращением в сульфамид при действии как газообразного, так и водного аммиака. При хлорировании в водной среде S-(3-нитро-4-оксибензил)-изотиомочевины (IIa) и тиосульфата натрия (IIIa) реакция могла протекать в двух направлениях: с образованием нормального продукта реакции — 3-нитро-4-оксибензилсульфохлорида (IV) или же продукта его окисления в соединение с хиноидным строением (V).



В случае S-производного тиосульфата натрия имело место окисление, и продукт реакции не удалось выделить в чистом виде. В случае S-производного изотиомочевины получено кристаллическое вещество, по элементарному составу соответствующее обоим возможным сульфохлоридам. В ИК спектре этого вещества (рис. 1а) отсутствует поглощение в области валентных колебаний, относящихся к карбонильной группе в хиноидном кольце (в пределах 1670—1680 см^{-1}). Бензольное кольцо характеризуется частотами 1493, 1591, 1631 см^{-1} и т. д. Для валентного колебания группы OH получено широкое поглощение в области 3185—3202 см^{-1} , что указывает на ее сильную ассоциированность (эта часть спектра не приведена на рисунке). Остальные группы характеризуются частотами: NO₂, 1536, 1257 см^{-1} и т. д.; SO₂, 1144, 1166—1179 см^{-1} и т. д.

Для четкого подтверждения этих данных был снят также спектр 3-нитро-4-метоксибензилсульфохлорида (рис. 1б). Таким образом, при хлорировании S-(3-нитро-4-оксибензил)изотиомочевины в водной среде гидроксильная группа не окисляется и продуктом реакции является 3-нитро-4-оксибензилсульфохлорид. Последний, в отличие от меток-

сильного производного, является нестойким соединением, в особенности в щелочной среде (водный аммиак, едкий натр), превращаясь

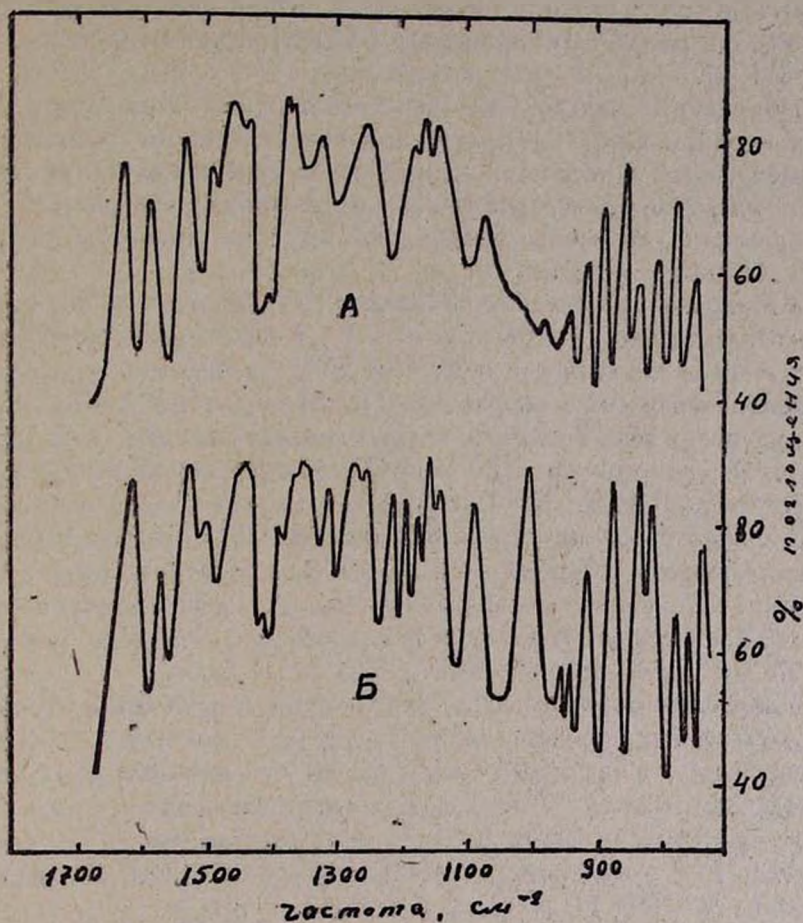


Рис. 1. ИК спектры 3-нитро-4-оксибензилсульфохлорида (А) и 3-нитро-4-метоксибензилсульфохлорида (Б).

при этом в смолообразное вещество, по-видимому, продукт поликонденсации.

Экспериментальная часть

3-Нитро-4-оксибензилхлорид получен как из 3-нитро-4-оксибензилового спирта [1], так и непосредственно из *o*-нитрофенола хлорметилированием в присутствии формалина и большого избытка соляной кислоты [2]. В последнем случае продукт реакции очищается труднее, но получается с высоким выходом. Сырой продукт перекристаллизован из этанола или петролейного эфира; т. пл: 68—70°; по литературным данным, т. пл. 72° [1].

3-Нитро-4-метоксибензилхлорид получен аналогичным способом нагреванием в течение 10—12 часов на кипящей водяной бане

при постоянном перемешивании смеси *о*-нитроанизола, формалина (100% избыток) и концентрированной соляной кислоты (700—800% избыток). Продукт реакции отсасывался и промывался водой. Выход 74—76%, т. пл. 85° (из этанола); по литературным данным т. пл. 85,5—86° [3].

Получение 3-нитро-4-метоксибензилхлорида этим путем указывается в одном патенте [7], однако, в нем не приводятся экспериментальные данные. Описанный в литературе способ получения хлорида (насыщение смеси *о*-нитроанизола, формалина и хлористого цинка газообразным хлористым водородом) [3] дает примерно такой же выход, но менее удобен.

3-Нитро-4-оксибензилтиоцианат (Ia). Раствор 1,8 г 3-нитро-4-оксибензилхлорида (~0,01 моля) и 1,1 г KSCN (~10% избыток) в 20 мл этанола кипятился с обратным холодильником в течение 6 часов. Реакционная смесь обработана водой и экстрагирована эфиром. После удаления эфира получен кристаллический остаток — 1 г (52,7%), т. пл. 125° (из этанола). Найдено %: S 15,40; N 13,50; $C_8H_6O_3SN_2$. Вычислено %: S 15,24; N 13,33.

3-Нитро-4-метоксибензилтиоцианат (Iб). Раствор 10 г 3-нитро-4-метоксибензилхлорида и 5,2 г KSCN в этаноле кипятился 6 часов. Реакционная смесь обрабатывалась как в предыдущем случае. Выход 5,8 г (48,3%), т. пл. 59° (из хлороформа). Найдено %: S 14,61; N 12,97; $C_9H_8O_3SN_2$. Вычислено %: S 14,28; N 12,50.

Хлористоводородная соль S-(3-нитро-4-оксибензил)изотиомочевин (IIa). Раствор 3,8 г тиомочевин (0,05 моля) и 9,4 г 3-нитро-4-оксибензилхлорида (0,05 моля) в 100 мл метанола кипятился на водяной бане 9 часов. После удаления растворителя кристаллический остаток промывался эфиром и сушился на воздухе. Вес 10,7 г (81,7%), т. пл. 199—200°. Найдено %: S 12,43; N 15,35; Cl^- 13,54; $C_8H_6O_3SN_2Cl$. Вычислено %: S 12,14; N 15,93; Cl^- 13,47.

Хлористоводородная соль S-(3-нитро-4-метоксибензил)изотиомочевин (IIб). Аналогично из 3,8 г тиомочевин и 10 г 3-нитро-4-метоксибензилхлорида получено 10,7 г (77,5%) S-производного изотиомочевин, т. пл. 208° (из этанола). Найдено %: S 12,01; N 15,07; Cl^- 12,53; $C_9H_8O_3SN_2Cl$. Вычислено %: S 11,53; N 15,13; Cl^- 12,79.

S-(3-Нитро-4-оксибензил)тиосульфат натрия (IIIa). Смесь 12,4 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (0,05 моля) и 12,2 г 3-нитро-4-оксибензилхлорида (30% избыток) в 300 мл водного метанола (1:1) кипятилась на водяной бане 8 часов. После удаления растворителя в вакууме (водоструйный насос) остаток промывался эфиром. Вес 10,5 г (73,4%) т. пл. 119° (из этанола) Найдено %: S 22,40; N 5,50. $C_7H_5O_3S_2NNa$. Вычислено %: S 22,30; N 4,88.

S-(3-Нитро-4-метоксибензил)тиосульфат натрия (IIIб). Аналогично из 12,4 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и 10 г 3-нитро-4-метоксибензилхлорида (0,05 моля) получено 15 г (теоретическое количество) S-произ-

водного тиосульфата натрия. Т. пл. 160° (из этанола). Найдено %: S 21,86; N 4,90; $C_8H_8O_5S_2NNa$. Вычислено %: S 21,26, N 4,65.

3-Нитро-4-метоксибензилсульфохлорид. а) Из S-производного тиосульфата натрия по способу, описанному для 1-пентансульфохлорида [8]. Смесь 20,15 г 3-нитро-4-метоксибензилхлорида и 24,8 г гипосульфита натрия в 500 мл водного метанола (1:1) кипятилась на водяной бане 9 часов. К остатку, после удаления растворителя, прибавлено 50 г льда и 25 мл уксусной кислоты, через охлажденную льдом смесь пропущен хлор до постоянного желтого окрашивания. Кристаллический осадок отфильтрован, промыт водой, эфиром и высушен при комнатной температуре. Вес 16,9 г (63,7%, считая на хлорид); т. пл. 114° (из эфира). В отсутствие уксусной кислоты выход составлял 49,0%. Найдено %: Cl 14,13; S 12,67; N 5,56. $C_8H_8O_5SNCl$. Вычислено %: Cl 13,37; S 12,05; N 5,27.

Сульфохлорид получался также непосредственно из S-(3-нитро-4-метоксибензил)тиосульфата натрия в условиях, описанных выше. Выход 85,2%, считая на S-производное тиосульфата натрия.

б) Из S-производного тиомочевины в условиях получения бензилсульфохлорида [6]. Через охлажденный льдом раствор 5 г хлористоводородной соли S-(3-нитро-4-метоксибензил)изотиомочевины пропущен хлор до постоянного желтого окрашивания. Осадок сульфохлорида промыт водой, затем эфиром. Вес 3,5 г (75,0%) т. пл. $112-113^{\circ}$.

3-Нитро-4-метоксибензилсульфамид а) Через раствор 2,3 г 3-нитро-4-метоксибензилсульфохлорида в 20 мл сухого бензола пропущен сухой аммиак до прекращения образования осадка. Реакционная смесь отфильтрована, осадок обработан горячим бензолом. Из соединенных бензольных фильтратов после удаления растворителя при комнатной температуре в вакууме (водоструйный насос) получен 1 г сульфамида (47,6%), т. пл. 175° .

б) Смесь 2,3 г 3-нитро-4-метоксибензилсульфохлорида и 20 мл водного раствора аммиака (28%) нагревалась на водяной бане при перемешивании в течение 4—5 часов. Осадок отфильтрован, промыт водой и эфиром. Вес 1,5 г (71,4%), т. пл. $176-179^{\circ}$ (из этанола). Найдено %: N 11,42. $C_8H_8O_5SN_2$. Вычислено %: N 11,38.

3-Нитро-4-оксибензилсульфохлорид (IV). Через охлажденный льдом водный раствор 5 г хлористоводородной соли S-(3-нитро-4-оксибензил)изотиомочевины пропущен умеренный ток хлора до появления желтого окрашивания (продолжительное хлорирование приводит к осмолению). Осадок отфильтрован, промыт водой и высушен на воздухе. Вес 3,7 г (78,7%). Т. пл. 80° (из эфира). Найдено %: Cl 14,93; S 12,61; N 5,53. $C_7H_6O_5SNCl$. Вычислено %: Cl 14,11; S 12,72; N 5,56.

Յ-ՆԻՏՐՈՒ-4-ՕՔՍԻ- ԵՎ Յ-ՆԻՏՐՈՒ-4-ՄԵԹՕՔՍԻԲԵՆՋԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

1. Մծումբ պարունակող միացությունների սինթեզ

2. Յ. Մառայան, Ա. Ա. Բաբայան և Ա. Վ. Մուսեղյան

Ա մ փ ո ւ ի ո լ մ

Յ-Նիտրո-4-օքսի- և Յ-Նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլքլորիդների ռեակցիաները քիչ են ուսումնասիրված, մինչդեռ այդ միացությունները կարող են հետաքրքրություն ներկայացնել բազմաֆունկցիոնալ նյութերի սինթեզի համար:

Ներկա աշխատանքում նկարագրում ենք վերոհիշյալ քլորիդների մի շարք փոխարկումներ: Նրանց վրա կալիումի ռոզանիդ, թիոմիզանյութ և նատրիումի հիպոսուլֆիտ ազդելով սինթեզել ենք համապատասխան թիոցիանատներ, իզոթիոմիզանյութի և թիոսուլֆատի Տ-ածանցյալներ:

Տ-(Յ-Նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլ)իզոթիոմիզանյութի քլորջրածնական աղը քլորելով ջրալին միջավայրում սինթեզել ենք 4-մեթօքսիբենզիլսուլֆոքլորիդ, որի կառուցվածքն ապացուցված է համապատասխան սուլֆամիդի ստացմամբ:

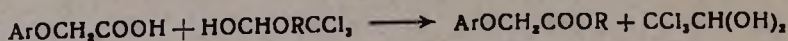
Յուլց է տրված, որ Տ-(Յ-Նիտրո-4-օքսիբենզիլ)իզոթիոմիզանյութի քլորաջրածնական աղը ջրալին միջավայրում քլորելիս օքսիդացում տեղի չի ունենում և ստացվում է Յ-Նիտրո-4-օքսիբենզիլսուլֆոքլորիդ: Վերջինիս, ինչպես և վերոհիշյալ թիոցիանատների կառուցվածքն ապացուցված է սպեկտրալ անալիզի տվյալներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

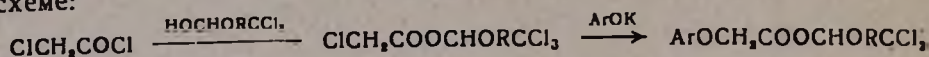
1. R. Stoermer, K. Behn, Ber. 34, 2455 (1901).
2. Գ. Դ. Եսայան, Գ. Ա. Դարբինյան, Գ. Ա. Կոնձջիկյան, Գ. Ա. Փալյան, Ա. Ա. Բաբայան, Վ. Տ. Խաչատրյան, Յ. Ե. Օգանեսյան, Գ. Շեկոյան, Гос. комитет С.М. АрмССР по координации научно-исслед. работ, научно-техн. сборник серия химия и хим. технология 1962, № 2, 9.
3. R. Quillet, Y. Germain, C. r. 202, 1442 (1936).
4. R. Quillet, H. Coudaune, Bull. soc. chim. France 1963, 445.
5. Ա. Ա. Արոյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 373 (1963).
6. T. B. Johnson, I. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc. 61, 2548 (1939).
7. Англ. патент 347.892 (1930); [С. А. 27, 1359 (1933)].
8. C. Ziegler, I. M. Sprague, J. Org. Chem. 16, 621 (1951)

В. В. Довлатян и Д. А. Костанян

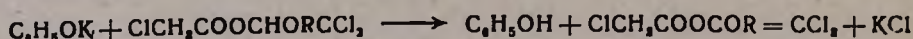
Однако оказалось, что при этерификации кислот полуацетальными хлоралю, осуществляемой под каталитическим действием *п*-толуолсульфокислоты и путем азеотропной отгонки образующейся в результате реакции воды, вместо ожидаемых α -алкокси- β, β, β -трихлорэтиловых эфиров образуются алкиловые эфиры арилоксиуксусных кислот и хлоральгидрат:



Затем была сделана попытка синтезировать эфиры по следующей схеме:



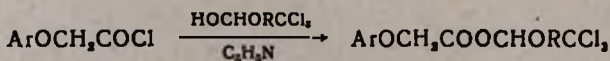
Было установлено, что в основной стадии данной схемы α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиловые эфиры хлоруксусной кислоты под действием фенолята калия, вместо обычного феноксилирования, подвергаются, в основном, дегидрохлорированию, с образованием свободного фенола и α -алкокси- β,β -дихлорвиниловых эфиров хлоруксусной кислоты:



В ИК-спектре полученного эфира винилового типа обнаружено поглощение, характерное для хлорзамещенной винильной группы при 1600 см^{-1} . Далее, карбонильная группа характеризуется интенсивным поглощением при 1700 см^{-1} ; повышение частоты от нормального значения ($1720\text{--}1730 \text{ см}^{-1}$) объясняется электроотрицательной индукцией атома хлора, находящегося у α -углерода, чем и доказано наличие хлорацетильной группы в полученных эфирах.

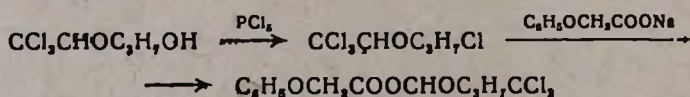
Склонность α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиловых эфиров хлоруксусной кислоты и родственных им соединений к реакциям дегидрохлорирования, легко протекающим под действием щелочных агентов, отмечалась в литературе. Так, Патерно и Писати [2], а в дальнейшем Годфрой [3] показали, что α -этокси- β,β,β -трихлорэтилхлорид при взаимодействии со спиртовым едким кали, не образуя диэтилацетата хлораля, дегидрохлорируется с превращением в α,β,β -трихлорвинилэтиловый эфир.

Учитывая, что аномальное взаимодействие арилоксиуксусных кислот с полуацетатами хлораля связано с обменной реакцией, протекающей между последними и свободными кислотами, ароксияцетилирование полуацетатей осуществлялось посредством хлорангидридов кислот:



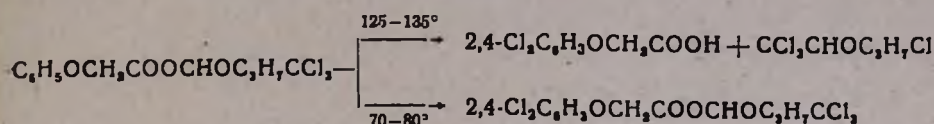
Выходы, некоторые константы и данные анализа приведены в таблице.

Строение синтезированных эфиров подтверждено встречным синтезом одного из них — α -пропокси- β,β,β -трихлорэтилового эфира феноксиуксусной кислоты по следующей схеме:



Изучалась также возможность синтеза эфиров 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты хлорированием соответствующих эфиров фенок-

сиуксусной кислоты; подвергнут хлорированию α -пропокси- β,β,β -трихлорэтиловый эфир феноксиуксусной кислоты. Было установлено, что при температуре 125—135° под действием газообразного хлора исходный эфир в основном расщепляется с образованием хлорированной кислоты и α -пропокси- β,β,β -трихлорэтилхлорида, но при пониженной температуре хлорирование протекает сравнительно гладко, и ожидаемый продукт реакции получается с 83% выходом:



Результаты испытания гербицидной активности полученных эфиров будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Получение полуацеталей хлораля. К навеске хлораля при встряхивании добавляют эквимолекулярное количество абсолютного спирта и закрывают пробкой. Через 30 минут продукт реакции переливают в колбу Вюрца и перегоняют при обыкновенном давлении. Выход количественный, константы полученных полуацеталей соответствовали данным литературы [4].

Взаимодействие феноксиуксусной кислоты с моноацеталем хлораля. Смесь 15,2 г (0,1 моля) феноксиуксусной кислоты, 23 г (0,11 моля) монопропилацетала хлораля, 60 мл дихлорэтана и 0,5 г *p*-толуолсульфокислоты при энергичном перемешивании нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения воды в водоотделителе.

По окончании реакции смесь отфильтровывают, из фильтрата отгоняют растворитель и остаток — пропиловый эфир феноксиуксусной кислоты, перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 113—116°/1 мм. Выход 15,2 г или 80% теории, d_4^{20} 1,0931, n_D^{20} 1,4975. M_{R_D} найдено 51,97, вычислено 52,69. Найдено %: С 68,28; Н 6,82; $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено %: С 68,04; Н 7,21.

Получение α -пропокси- β,β,β -трихлорэтилового эфира хлоруксусной кислоты. К смеси 30 мл сухого эфира и 7,35 г (0,065 моля) хлорангидрида хлоруксусной кислоты при перемешивании и охлаждении охладительной смесью по каплям добавляют 5,14 г (0,065 моля) пиридина, растворенного в 20 мл сухого эфира, а затем 13,5 г (0,065 моля) монопропилацетала хлораля. При перемешивании реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 3-х часов и оставляют на ночь. На следующий день добавляют 50 мл воды, отделяют эфирный слой, водный 2 раза экстрагируют эфиром, эфирный раствор промывают 5% раствором бикарбоната натрия, высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют эфир и оста-

ток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 114—116°/1 мм; выход 11,3 г (65% теории). Указанным способом получены другие эфиры данной кислоты.

Взаимодействие фенолята калия с α -изопропокси- β,β,β -трихлорэтиловым эфиром хлоруксусной кислоты. К смеси 60 мл сухого бензола и 2,82 г (0,03 моля) фенола при перемешивании медленно прибавляют 1,68 г (0,03 моля) едкого кали. Затем, на масляной бане отгоняют азеотроп до полного удаления воды, после чего добавляют 10,5 г (0,03 моля) α -изопропокси- β,β,β -трихлорэтилового эфира хлоруксусной кислоты и смесь нагревают на масляной бане при 125—130° в течение 6 часов. После охлаждения добавляют 50 мл эфира, фильтруют, от фильтрата отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 127—129°/1 мм. Выход 5,5 г (60% теории); d_4^{20} 1,3236, n_D^{20} 1,4890. M_{R_D} найдено 53,97, вычислено 51,96. Найдено %: Cl 42,60. $C_7H_5O_2Cl_3$. Вычислено %: Cl 43,03.

Арилоксиацетилирование полуацеталей хлораля. К хлорангидриду арилоксиуксусной кислоты, растворенному в двукратном количестве абсолютного бензола, при энергичном перемешивании и охлаждении до —8, —10° по каплям добавляют эквимолекулярное количество сухого пиридина, растворенного в абсолютном бензоле.

Перемешивание и охлаждение смеси продолжают еще 30 минут, и затем по каплям добавляют эквимолекулярное количество полуацетата хлораля, растворенного в абсолютном бензоле. После 30-ти минутного перемешивания удаляют охлаждающую смесь и продолжают перемешивание в течение 4—5 часов. Для растворения выпавшего осадка добавляют воды, отделяют бензольный слой, водный слой экстрагируют эфиром, смешивают с бензольным экстрактом и промывают 5% раствором бикарбоната натрия до полного прекращения выделения углекислого газа.

Соединенные экстракты высушивают над безводным сернокислым натрием и после удаления растворителя остаток перегоняют при пониженном давлении (не более 1—2 мм остаточного давления). Некоторые эфиры после удаления растворителей закристаллизовываются, последние перекристаллизовывают из *n*-гептана.

Взаимодействие α -пропокси- β,β,β -трихлорэтилхлорида с натриевой солью феноксиуксусной кислоты. Смесь 20 мл сухого толуола, 8,6 г (0,047 моля) натриевой соли феноксиуксусной кислоты, 17 г (0,072 моля) α -пропокси- β,β,β -трихлорэтилхлорида и 0,07 г пиридина при перемешивании нагревают на масляной бане в течение 10 часов при 150—160°. После охлаждения добавляют 50 мл воды, экстрагируют эфиром, высушивают над сернокислым натрием, удаляют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 178—181°/1 мм; выход 11,2 г (70% теории); d_4^{20} 1,2928, n_D^{20} 1,5116, M_{R_D} найдено 79,21, вычислено 78,17. При стоянии закристаллизовывается, т. пл. 46—48°.

R	R'	Молекулярная формула	Выход в %
ClCH_2	C_3H_7	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_4$	65
ClCH_2	изо- C_3H_7	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_4$	60
CCl_3	C_2H_5	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_6$	30
CCl_3	изо- C_3H_7	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_6$	30,1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$	CH_3	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}_3$	61,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$	C_2H_5	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl}_3$	66,11
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$	C_3H_7	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}_3$	83,33
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$	изо- C_3H_7	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}_3$	78,43
4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$	C_2H_5	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_4$	45,61
4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$	C_3H_7	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_4$	71,43
2- CH_3 -4- $\text{ClC}_6\text{H}_3\text{OCH}_2$	CH_3	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_4$	39,06
2- CH_3 -4- $\text{ClC}_6\text{H}_3\text{OCH}_2$	C_2H_5	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_4$	67,6
2- CH_3 -4- $\text{ClC}_6\text{H}_3\text{OCH}_2$	C_3H_7	$\text{C}_{14}\text{O}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_4$	71,7
2- CH_3 -4- $\text{ClC}_6\text{H}_3\text{OCH}_2$	изо- C_3H_7	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_4$	55
2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2$	CH_3	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_5$	61,6
2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2$	C_2H_5	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}_5$	87,66
2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2$	C_3H_7	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl}_5$	83
2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2$	изо- C_3H_7	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl}_5$	82,61

Т. кип. в °C/мм	Т. пл. в °C	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Cl в %	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
114—116/1	—	1,3757	1,4710	57,70	57,29	49,75	50,00
107—109/1	—	1,3750	1,4700	57,64	57,29	49,70	50,00
127—128/3	—	1,5195	1,4782	63,17	62,41	62,51	62,82
108—111/2	—	1,4621	1,4750	64,89	65,38	60,18	60,51
162—167/2	44—45	—	—	—	—	33,90	33,97
170—173/2	87—88	—	—	—	—	32,24	32,52
178—181/1	46—48	1,2979	1,5136	79,16	78,17	30,91	31,19
158—159/2	64—65	—	—	—	—	31,10	31,19
185—187/1	37—38	—	—	—	—	39,00	39,22
193—197/2	49—50	—	—	—	—	37,53	37,76
196—199/4	—	1,3947	1,5333	80,59	78,42	39,15	39,22
193—197/1	—	1,3501	1,5230	85,08	83,04	37,52	37,76
199—201/1	—	1,3329	1,5179	83,65	87,66	35,30	35,71
189—192/1	45—47	—	—	—	—	35,41	35,71
193—196/1	—	1,4952	1,5400	80,26	78,67	46,10	46,40
—	51—52	—	—	—	—	45,52	45,85
—	50—52	—	—	—	—	42,91	43,24
—	90—92	—	—	—	—	43,35	43,24

Т. пл. смешанной пробы образцов эфира, полученных этим способом и феноксиацетилированием монопропилацетата хлораля, депрессии не дает. α -Пропокси- β,β,β -трихлорэтилхлорид получен указанным в литературе¹ способом [5] — действием пятихлористого фосфора на полуацеталь хлораля.

Хлорирование α -пропокси- β,β,β -трихлорэтилового эфира феноксиуксусной кислоты. К 15 г исходного эфира добавляют несколько кристаллов иода и при 70—80° пропускают газообразный хлор до привеса 3 г. Полученное кристаллическое вещество растворяют в эфире и промывают 5% раствором бикарбоната натрия, эфирный экстракт высушивают над сульфатом магния, удаляют эфир и остаток перекристаллизовывают из *n*-гептана. Выход 15 г (83% теории), т. пл. 50—52°. Смешанная проба образцов эфира, полученных этим способом и 2,4-дихлорфеноксиацетилированием монопропилацетата хлораля, депрессии не дает. При подкислении водного слоя соляной кислотой выпадает 1,6 г 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, т. пл. 138° (из бензола). Проведен аналогичный опыт при температуре 125—135°. При этой температуре реакция в основном протекает в сторону образования 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, α -пропокси- β,β,β -трихлорэтилхлорида и небольшого количества основного продукта.

Агросельхозинститут
Кафедра общей химии

Поступило 23 VIII 1965

ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XVI. Արիլօքսի- և հալոգենքացախաթթուների α -ալիլօքսի- β,β,β -տրիքլորէթիլային էսթերներ

Վ. Վ. Դովլատյան և Դ. Ա. Կոստանյան

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Վ

Որպես հնարավոր հերքիցիչներ սինթեզվել և բնութագրվել են արիլ-օքսի- և հալոգենքացախաթթուների α -ալիլօքսի- β,β,β -տրիքլորէթիլային էսթերներ, որոնք նկարագրվում են առաջին անգամ: Հաստատված է, որ արիլօքսիքացախաթթուները քլորալի կիսաացետալներով էսթերացնելիս սպասվող էսթերների փոխարեն գոյանում են ելանյութ թթուների ալկիլային էսթերներ ու քլորալհիդրատ:

Ցույց է տրված նաև, որ քլորքացախաթթվի α -պրոպօքսի- β,β,β -տրիքլորէթիլային էսթերը կալիումի ֆենոլատի ազդեցությամբ ենթարկվելով հիմնականում դեհիդրոքլորման, վեր է ածվում համապատասխան α -պրոպօքսի- β,β,β -դիքլորվինիլային էսթերի:

Նախատեսված էսթերներն ստացված են քլորալի կիսաացետալների արիլօքսիացետիլացմամբ՝ օգտագործելով համապատասխան քլորանհիդրիդների և քլորաջրածին խող նյութեր (պիրիդին): Նկարագրվող էսթերների կա-

ոուցվածքը հաստատված է նրանց հանդիպակած սինթեզով: Այդ նպատակով քլորալի կիսաացետալները ֆոսֆորի պենտաքլորիդի ազդեցությամբ փոխարկված են համապատասխան քլորիդների, որոնք պիրիդինի հետքերի ներկալությամբ փոխազդվելով արիլօքսիքացախաթթուների նատրիումական աղերի հետ, վեր են ածված սպասվող էսթերների:

2,4-Դիքլորֆենօքսիքացախաթթվի α -պրոպօքսի- β , β -տրիքլորէթիլալին էսթերը ստացված է նաև ֆենօքսիքացախաթթվի համապատասխան էսթերի քլորման ճանապարհով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

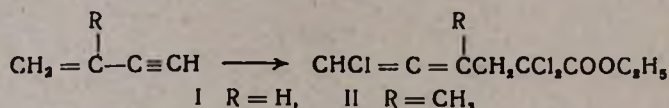
1. В. В. Довлатян, Сборник научных трудов АрмСХИ 14, 339 (1964); Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 220 (1964).
2. E. Paterno, *Pisati*, *Gass. chim. Ital.* 2, 337 (1872).
3. L. Godefroy, *C. r.* 102, 871 (1886).
4. Словарь орг. соединений 1, ИЛ Москва, 1949, 418.
5. F. Neher, W. Foster, *J. Am. Chem. Soc.* 31, 410 (1909).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.955+547.316.4

Присоединение этилового эфира трихлоруксусной кислоты к ениновым и диениновым системам

Известно, что этиловый эфир трихлоруксусной кислоты присоединяется к этиленам в присутствии окиси меди [1]. Для установления возможности и порядка присоединения этого эфира к различным винилацетиленовым и дивинилацетиленовым системам мы исследовали реакцию присоединения этого соединения к винилацетилену, изопропенилацетилену и винилизопропенилацетилену. Оказалось, что в аналогичных условиях [1] этиловый эфир трихлоруксусной кислоты присоединяется к винил- и изопропенилацеталенам в положении-1,4 с образованием хлоралленовых эфиров хлоруксусных кислот.



I и II представляют собой подвижные прозрачные жидкости, желтеющие при стоянии.

I, (выход 20,8%), т. кип. 99—100° при 3 мм; n_D^{20} 1,5090, d_4^{20} 1,3155; M_{RD} 55,29; вычислено 54,46. Найдено %: Cl 43,60, C₈H₉O₂Cl₃. Вычислено %: Cl 43,82.

В ИК спектре найдены частоты, характерные для алленовой группировки при 1943 см⁻¹; C—O—C при 1065 см⁻¹; 1186 см⁻¹, 1263 см⁻¹; C=O при 1706 см⁻¹, 1750 см⁻¹; CH в =CHCl при 3067 см⁻¹.

II, (выход 41,5%), т. кип. 100—101° при 2,5 мм; n_D^{20} 1,5071, d_4^{20} 1,2385; M_{RD} найдено 61,77, вычислено 59,08. Найдено %: Cl 38,99, C₉H₁₁O₂Cl₃. Вычислено %: Cl 40,66.

В ИК спектре найдены частоты, характерные для алленовой группировки при 1950 см⁻¹; C—O—C при 1156 см⁻¹; 1172 см⁻¹; 1240 см⁻¹; 1272 см⁻¹; C=O при 1759 см⁻¹; CH в =CHCl, 3058 см⁻¹. Аналогичным образом протекает реакция и с изопропенилацетиленом и другими винилацетиленовыми соединениями.

С. А. Варганян
Ш. О. Баданян
Р. Г. Агабабян

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 15 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Murai, N. Sonoda, S. Thutsumi, J. Org. Chem., 29, 2104 (1964).

ХРОНИКА

Первая Закавказская конференция по истории науки

7—11 октября 1965 г. в Ереване состоялась Первая Закавказская конференция по истории науки. В работах конференции приняли участие, кроме историков науки Армении, Азербайджана и Грузии, представители Москвы, Ленинграда, Киева и Ярославля, а также вице-президент Международного союза историков науки А. Т. Григорян.

В своем интересном вступительном слове президент АН АрмССР академик В. А. Амбарцумян приветствовал участников конференции и подчеркнул принципиальное и практическое значение глубокого изучения истории отечественной науки и техники.

На двух пленарных заседаниях были заслушаны доклады о вкладе ученых Армении и Грузии в советскую науку, о развитии науки за 20 лет деятельности АН АзССР, об успехах истории естествознания и техники в трех закавказских республиках, об итогах XI международного конгресса истории науки и международных научных связях комитета Советского национального объединения, о соотношении эмпирического и теоретического в историко-научном исследовании и о рукописных сокровищах Матенадарана (Хранилища древних рукописей Армении).

На секциях истории математики и механики, физики и астрономии, химии, биологии, геологии, географии, техники, медицины, сельскохозяйственных наук и методологии и истории естествознания и техники было заслушано и обсуждено свыше ста докладов.

Секция истории химии провела два заседания, на которых было заслушано и обсуждено семь докладов.

Доклад А. В. Абрамяна (Ереван) был посвящен результатам изучения химического и минералогического состава некоторых керамических и стеклянных изделий, найденных при раскопках в Армении (Шенгавит, IV тысячелетие д. н. э.), Кармир-Блур (VII в. д. н. э.), Гарни (I—III в.), Двин (V—VII вв.). На основании результатов своих химических, минералогических и спектральных качественно-количественных анализов докладчик считает установленным, что подвергнутые им изучению изделия (гончарные, стеклянные, глазури) изготовлены на месте, из местного сырья, с использованием обломков различных горных пород и цементирующих средств, растительных красок и сажи, что армянским мастерам было известно изготовление легкоплавкой фритты, использовавшейся для приготовления глазурей. Им было известно

также влияние окислов железа, алюминия и щелочей на процесс плавки, спекания и оформления изделий.

В докладе В. И. Кузнецова (Москва) „Развитие учения о катализе“ автор установил связь между различными гипотезами и теориями катализа, показал основные тенденции в развитии теоретических представлений в области катализа, историческую причинную обусловленность появления различных гипотез и теорий, дал им оценку.

Доклад О. А. Чалтыкяна и В. Д. Азатяна (Ереван) был посвящен истории развития химической науки в Ереванском государственном университете. Химический факультет университета стал подлинной кузницей подготовки высококвалифицированных кадров, занятых как теоретическими исследованиями, так и руководством и разрешением народно-хозяйственных задач страны. Кафедрами и лабораториями выполнено много научно-исследовательских работ, оказавших помощь промышленности, сельскому хозяйству и другим отраслям народного хозяйства, проводится работа по изучению цветных, редких и рассеянных металлов, химии дициандиамида и лактонов, механизма и кинетики жидкофазных химических реакций полимеризационных процессов.

Свой доклад А. Х. Арутюнян (Ереван) посвятила вопросу о получении растительных и эфирных масел по данным средневековой армянской литературы. В древние и средние века растительные и эфирные масла являлись предметом экспорта из стран Востока и, в частности, из Армении в западные страны. Наличие в средневековой армянской литературе большого количества рецептов получения растительных и эфирных масел, по мнению докладчика свидетельствует о больших знаниях армян средних веков о приготовлении и применении косметических и лекарственных средств на основе масел, а также происходящих при этом химических превращениях. Получение различных эфирных масел из местных сырьевых ресурсов по древним рецептам рационально и, в большинстве случаев, практически возможно.

А. Е. Абрамов (Баку) свой доклад посвятил истории развития химии в Азербайджане в XIX веке. Докладчик показал то огромное влияние на развитие производительных сил, науки и культуры Азербайджана, которое оказало вхождение Азербайджана в состав России. Особенно ярко была показана роль в развитии нефтяной и химической промышленности таких выдающихся русских ученых, как Д. И. Менделеев, В. В. Марковников, А. А. Летний, Ф. Ф. Бейльштейн, Н. Д. Зелинский, Л. Г. Гурвич и др.

Доклад на тему „Алхимия и ятрохимия в России“ сделал Н. А. Фигуровский (Москва), показавший широкое распространение алхимии и ятрохимии в Московской Руси в XVI—XVII вв. Бурное развитие разных отраслей химической техники в первой половине

XVIII века обеспечило быстрый прогресс химических знаний в России в XVIII веке.

В докладе Ю. С. Мусабекова (Ярославль) на тему „В. И. Ленин и химизация народного хозяйства“ был приведен новый материал, показавший огромную заботу Ленина о развития химии в России.

Все доклады вызвали оживленный интерес и были активно обсуждены участниками сессии.

Для участников сессии была организована экскурсия в Матенадран, Бюраканскую обсерваторию, Эчмиадзин и Звартноц.

Первая Закавказская конференция вызвала большой интерес общественности республик Закавказья. Она прошла на высоком научном уровне.

Вторая Закавказская конференция по истории науки состоится в 1967 г. в г. Баку.

В. Д. АЗАТЯН

СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

Агрохимия	Агрохим.
Азербайджанский химический журнал	Азер. хим. ж.
Армянский химический журнал	Арм. хим. ж.
Биохимия	Биохимия
Бюллетень изобретений	Бюлл. изобрет.
Высокомолекулярные соединения	Высокомол. соед.
Доклады Академии наук СССР	ДАН СССР
Доклады Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР	ДАН АрмССР
Журнал аналитической химии	ЖАХ
Журнал Всесоюзного химического общества им Д. И. Менделеева	ЖВХО
Журнал неорганической химии	ЖНХ
Журнал общей химии	ЖОХ
Журнал органической химии	ЖОрХ
Журнал прикладной химии	ЖПХ
Журнал Русского физико-химического общества	ЖРФХО
Журнал Русского химического общества	ЖРХО
Журнал структурной химии	ЖСХ
Журнал физической химии	ЖФХ
Журнал химической промышленности	Ж. хим. пром.
Заводская лаборатория	Зав. лаб.
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	Изв. АН СССР, ОХН
Известия Академии наук СССР, серия химических наук	Изв. АН СССР, ХН
Известия Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР, серия химических наук	Изв. АН АрмССР, ХН
Известия высшей школы	Изв. ВШ
Кинетика и катализ	Кин. и кат.
Коллоидный журнал	Колл. ж.
Нефтехимия	Нефтехимия
Реферативный журнал „Химия“	РЖХ
Синтетический каучук	Синт. кауч.
Теоретическая и экспериментальная химия	ТЭХ
Узбекский химический журнал	Узб. хим. ж.
Украинский химический журнал	Укр. хим. ж.
Успехи химии	Усп. хим.
Ученые записки государственных университетов, например, Московского	Уч. зап. МГУ
Химическая наука и промышленность	Хим. наука и пром.
Химическая промышленность	Хим. пром.
Химия гетероциклических соединений	ХГС
Химия природных соединений	ХПС
Сборник „Органические реакции“	Орг. реакции
Синтезы органических препаратов	Синт. орг. преп.
Словарь органических соединений	Словарь орг. соед.

- Acta Chemica Scandinavica
 Acta Chimica Sinica
 American Chemical Journal
 Analytical Chemistry
 Angewandte Chemie
 Annales de chimie (Paris)
 Annali di chimica (Rome)
 Australian Journal of Chemistry
 Beilstein's Handbuch der organischen Chemie
 Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
 Biochemical Journal
 Biochemische Zeitschrift
 Bulletin des sociétés chimiques Belges
 Bulletin de la société chimique de France
 Bulletin of the Chemical Society of Japan
 Canadian Journal of Chemistry
 Chemical Abstracts
 Chemical Reviews
 Chemické Listy
 Chemické Zvesti
 Chemiker Zeitung
 Chemisch Weekblad
 Chemische Berichte
 Chemisches Zentralblatt
 Collection of the Czechoslovak Chemical Communications
 Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'academie des sciences
 Gazzetta chimica italiana
 Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie
 Helvetica Chimica Acta
 Indian Journal of Chemistry
 Industrial and Engineering Chemistry
 Journal of the American Chemical Society
 Journal of Biological Chemistry
 Journal of Chemical Education
 Journal of Chemical Physics
 Journal de chimie physique
 Journal of the Chemical Society (London)
 Journal of the Electrochemical Society
 Journal of the Heterocyclic Chemistry
 Journal of the Indian Chemical Society
 Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry
 Journal of Medicinal Chemistry
 Journal of Molecular Biology
 Journal of Organic Chemistry
 Journal of Organometallic Chemistry
 Journal of Physical Chemistry
 Journal of Polymer Science
 Journal für praktische Chemie
 Justus Liebig's Annalen der Chemie
 Kogyo Kagaku Zasshi (Journal of the Chemical Society of Japan, Industrial Chemistry Section)
 Landolt-Börnstein Tabellen
 Acta Chem. Scand.
 Acta Chim. Sin.
 Am. Chem. J.
 Anal. Chem.
 Angew. Chem.
 Ann. chim.
 Ann. chim. (Rome)
 Austral. J. Chem.
 Beilst.
 Ber.
 Biochem. J.
 Biochem. Z.
 Bull. soc. chim. Belg.
 Bull. soc. chim. France
 Bull. Chem. Soc. Japan
 Can. J. Chem.
 C. A.
 Chem. Rev.
 Chem. Listy
 Chem. Zvesti
 Chem. Ztg.
 Chem. Weekbl.
 Chem. Ber.
 C.
 Coll.
 C. r.
 Gazz. chim. ital.
 Gm. Handb.
 Helv. Chim. Acta
 Indian J. Chem.
 Ind. Eng. Chem.
 J. Am. Chem. Soc.
 J. Biol. Chem.
 J. Chem. Educ.
 J. Chem. Phys.
 J. chim. phys.
 J. Chem. Soc.
 J. Electrochem. Soc.
 J. Heterocycl. Chem.
 J. Indian Chem. Soc.
 J. Inorg. Nucl. Chem.
 J. Med. Chem.
 J. Mol. Biol.
 J. Org. Chem.
 J. Organomet. Chem.
 J. Phys. Chem.
 J. Pol. Sci.
 J. pr. Chem.
 Lieb. Ann.
 Kogyo Kagaku Zasshi
 L.-B. T.

Makromolekulare Chemie
 Monatshefte für Chemie
 Nature (London)
 Naturwissenschaften
 Nippon Kagaku Zasshi (Journal of the Chemical Society of Japan, Pure Chemistry Section)
 Proceedings of Chemical Society
 Proceedings of the Royal Society (London)
 Quarterly Reviews (London)
 Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
 Revista de Chimie (Bucharest)
 Roczniki Chemii
 Tetrahedron
 Tetrahedron Letters
 Transactions of the Faraday Society
 Zeitschrift für analytische Chemie „Presenius“
 Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
 Zeitschrift für Elektrochemie
 Zeitschrift für Naturforschung
 Zeitschrift für physikalische Chemie (Frankfurt)
 Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig)
 Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe-Seyler
 Jakugaku Zasshi (Journal of the Pharmaceutical Society of Japan)

Makromol. Chem.
 Monatsh.
 Nature
 Naturwiss.

Nippon Kagaku Zasshi
 Proc.
 Proc. Roy. Soc.
 Quart. Rev.
 Rec. trav. chim.
 Rev. Chim.
 Roczn. chem.
 Tetrah.
 Tetrah. Let.
 Trans. Faraday Soc.
 Z. anal. Chem.
 Z. anorg. Chem.
 Z. Elektrochem.
 Z. Naturf.
 Z. phys. Chem. (Frankfurt)
 Z. phys. Chem. (Leipzig)
 Z. physiol. Chem.
 Jakugaku Zasshi

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ի Թ Յ Ո Ի Ն

ԵՂ

ԸՆԳԻՏԱՆՈՐ և ՖԻԳՈՐԱԿԱՆ ԲԻՄԻԽ

- Ջ. Դ. Մելրոնյան, Վ. Հ. Դանիելյան, Ա. Մ. Հովսեփյան — *Դուրողներն և մեթոլմեթակրիլատի համատեղ պոլիմերի բաղադրության քանակական ուսումնասիրությունը ինֆրակարմիր ռադիոապակայով* 3
- Տ. Վ. Քրմոյան, Ռ. Կ. Պողոսյան, Է. Բ. Բոխյան — *Ցնդող լուծիչների ազդեցությունը բարձր ալկոհոլների միամուկեկուլային շերտերի ջրազուրկացման գիմադրության վրա* 10

ՍՖՈՐՁԱՆԱԿԱՆ և ԱՆՎՈՐՈՒՄԻ ԲԻՄԻԽ

- Պ. Ն. Ալյազյան, Ս. Վ. Ոսկերչյան — *Մանգանի և ցինկի քլորիդների կոմպլեքսային միացությունների ստացումը չհաղեցած լիդանդներով* 19
- Վ. Մ. Քառուսյան, Գ. Ն. Շապոջնիկովա, Ս. Ն. Հովսեփյան — *Ոսկու (III), սելենի (IV) և թելուրի (IV) զերականգնման և կոմպլեքսազոյացման ռեակցիաների հետազոտում* I. Ոսկու (III) փոխազդեցությունը յաղիզի հետ 23
- Գ. Ս. Գալբալյան, Մ. Վ. Դարբինյան — *Հուծուլթներում մալիբդենի (VI) և ռենիումի (VII) իոնների զինակի մասին* 27
- Ս. Ա. Մելրոնյան, Ս. Հ. Վարդանյան — *Մի քանի զսթոնների ազդեցությունը երեք նոր կրողներով լցված բրոմատոգրաֆիական սյունակների էֆեկտվության վրա* 61

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻԽ

- Դ. Մ. Մկրյան, Շ. Լ. Մնջոյան, Ս. Մ. Գասպարյան — *Չհաղեցած ռադիկալներ պարունակող եթերների ռեակցիաները* IV. Դ,Դ-երկփոխարինված ալլենային ածխաջրածինների ստացումը բուսականլիկեթերների և Գրինյարի ռեակտիվի փոխազդեցությամբ 37
- Ա. Թ. Բաբայան, Դ. Թ. Մարտիրոսյան, Ջ. Վ. Կրիզոյան — *Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում* XXXV. Տեղափոխված էթիլ խմբի պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի թերմիկ և հիմնային ճեղքումը 44
- Հ. Տ. Սսայան, Ա. Ա. Բաբայան, Ա. Վ. Մուշեղյան — *Յ-նիտրո-4-օքսի- և Յ-նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլքլորիդների փոխարկումները* I. Մծումը պարունակող միացությունների սինթեզ 53
- Վ. Վ. Դովլաթյան, Դ. Ա. Կոստանյան — *Հերբիցիդների սինթեզ* XVI. Արելօքսի- և հալոգենադատաթթուների ա-ալկալոի-β,β-հալոարելիլային էսթերներ . . . 69

ՆԱՄԱԿՆԵՐ ԽԱՐԱԳՐՈՒՄՆԵՐ

- Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Ռ. Գ. Աղաբաբյան — *Եւթուրբացախաթթվի էթիլէսթերի միացումը եռնային և դիննիային սիստեմներին* 66

ԽՐՈՑԻԿԱ

- Վ. Դ. Ազատյան — *Գիտության պատմությանը նվիրված առաջին Անդրկովկասյան կոնֆերանսը* 67
- Քիմիական հանգեաների և անօրգանական անօրգանական համառոտագրությունները 70
- Հեղինակային կանոններ 75

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Л. Г. Мелконян, В. А. Даниелян, А. М. Овсепян</i> —Количественное ИК-спектральное исследование состава сополимера хлоропрена с метилметакрилатом	3
<i>Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян, Э. Б. Бохян</i> —Влияние летучих растворителей на сопротивление монослоев высших спиртов испарению	10

Неорганическая и аналитическая химия

<i>С. Н. Авакян, С. В. Воскрячян</i> —Комплексные соединения хлоридов магния и цинка с ненасыщенными лигандами	19
<i>В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Е. Н. Овсепян</i> —Исследование реакций восстановления и комплексообразования золота (III) селена (IV) и теллура (IV). I. Взаимодействие золота (III) с иодидом	22
<i>Д. С. Гайбалян, М. В. Дарбинян</i> —О состоянии ионов молибдена (VI) и рения (VII) в растворах	27
<i>С. А. Мелконян, С. А. Вартамян</i> —Влияние некоторых факторов на эффективность колонок с тремя новыми носителями	31

Органическая химия

<i>Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, С. М. Гаспарян</i> —Реакции простых эфиров с ненасыщенными радикалами. IV. Получение γ,γ -дизамещенных алленовых углеводородов взаимодействием бутин-2-илалкиловых эфиров с реактивом Гриньяра	37
<i>А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян</i> —Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXXV. Термическое и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих замещенные этильные группы	44
<i>Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, А. В. Мушегян</i> —Превращения 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов. I. Синтез серусодержащих соединений	53
<i>В. В. Довлатян, Д. А. Костанян</i> —Синтез гербицидов. XVI. α -Алкокси- β,β,β -трихлорэтиловые эфиры арилокси- и галоидуксусных кислот	59

Письма в редакцию

<i>С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян</i> —Присоединение этилового эфира трихлоруксусной кислоты к ениновым и диениновым системам	66
--	----

Хроника

<i>В. Д. Азатян</i> —Первая Закавказская конференция по истории науки	67
Сокращения названий химических журналов и справочников	70
Правила для авторов	75

Сдано в производство 18/II 1966 г. Подписано к печати 24/III 1966 г.
ВФ 04557. Заказ 72. Изд. 2650. Тираж 900. Объем 4,75 п. л.

Типография Издательства АН Армянской ССР, Ереван, Барекамутян, 24

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В «Армянском химическом журнале» публикуются оригинальные статьи, краткие сообщения и письма теоретического и экспериментального характера по вопросам общей, физической, неорганической, аналитической и органической химии и химической технологии.

2. Статьи представляются написанными на армянском или русском языке с кратким русским или армянским резюме. Объем статьи не должен превышать 16 страниц машинописного текста, объем краткого сообщения — 5 страниц, объем письма в редакцию — 2 страниц.

3. Для статей, печатаемых в журнале, принята следующая общая форма: после заглавия приводятся инициалы и фамилии авторов и дается краткая аннотация объемом не более $\frac{3}{4}$ машинописной страницы. Изложению экспериментального материала предшествует общая или теоретическая часть статьи, разъясняющая цель работы и содержащая конспективный обзор истории вопроса и обсуждение результатов данного исследования.

В экспериментальной части описывается методика работы и дается характеристика полученных соединений. Если ряд веществ получен одним и тем же методом, следует привести описание одного типового опыта, а характеристику этих веществ (константы, результаты анализов и пр.) свести в таблицу.

В конце статьи дается полное название и местонахождение учреждения, в котором выполнена работа, резюме на армянском (русском) языке и список цитированной литературы.

4. Список цитированной литературы оформляется следующим образом: указываются порядковый номер ссылки (без скобок) и инициалы и фамилии всех авторов. Для периодических изданий далее следуют: сокращенное наименование журнала, номер тома (подчеркнуть), номер выпуска со знаком № (указывается только при отсутствии в цитируемом журнале сквозной нумерации страниц), начальная страница цитируемой статьи и год (в скобках). Для книг после фамилий авторов указывается точное название книги, издание, издательство, место издания (город), номер тома (подчеркнуть), год издания и цитируемая страница.

Ссылки на работы, с которыми автор не ознакомился в оригинале, а также ссылки на патенты должны быть обязательно дополнены ссылкой на соответствующий реферативный журнал или издание, из которого заимствованы цитируемые данные.

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются. В тексте статьи порядковые номера ссылок даются на уровне строки в квадратных скобках. Фамилии иностранных авторов в тексте статьи даются в русской или армянской транскрипции, а в списке литературы — в оригинальной транскрипции.

5. Если статья является серийным сообщением, ее заголовок должен быть снабжен подстрочным примечанием, дающим литературную ссылку на предыдущее сообщение. Например: Сообщение V см. [1].

6. Статья подписывается всеми авторами с указанием их адресов и №№ телефонов, а также фамилии того из авторов, с которым редакции следует вести переписку.

7. Представляемые к печати материалы (статьи, краткие сообщения и письма) должны быть написаны в возможно сжатой, но четкой форме; редакция оставляет за собой право вносить необходимые сокращения в принятые к печати материалы.

8. Статьи (краткие сообщения, письма) представляются в двух экземплярах, чисто напечатанными на пишущей машинке в два интервала, на одной стороне листа. К статье (краткому сообщению, письму) обязательно прилагаются: а) направление учреждения, в котором выполнена работа, б) реферат статьи в 2 экземплярах.

9. Все формулы четко вписываются от руки чернилами. Индексы, показатели степени и линии связей должны стоять точно на нужных местах. Греческие буквы обводятся красным карандашом.

10. Рисунки и чертежи, прилагаемые лишь в необходимых случаях, выполняются тушью на отдельном листе белой бумаги или кальки. Фотоснимки должны быть контрастными. Рисунки следует снабжать минимальным количеством обозначений, подробно расшифрованных в тексте или в подписях к рисункам на отдельном листе в конце

статьи. Места рисунков указываются в тексте статьи. На обороте каждого рисунка указываются заглавие статьи, фамилии авторов и порядковый номер рисунка.

11. Таблицы должны иметь свои порядковые номера; в тексте статьи указываются места таблиц. В таблицах должна быть дана характеристика синтезированных веществ, в особенности ранее не описывавшихся — их развернутая формула или название, физико-химические константы, выходы и данные анализа. До аналитических данных в особой графе обязательно указывать молекулярную формулу вещества.

Помещение одного и того же материала в виде рисунков и таблиц не допускается.

12. В тексте статьи, таблицах и рисунках допускаются только общепринятые в химической литературе сокращения.

13. В случае возвращения статьи автору для доработки первоначальный текст статьи обязательно направляется обратно в редакцию; в этих случаях датой поступления считается день получения редакцией окончательного текста.

Один экземпляр рукописи, не принятой к печати, автору не возвращается.

14. Автору направляется одна корректура, которая должна быть выслана обратно в редакцию не позже, чем через сутки с момента ее получения. В авторской корректуре исправлению подлежат только ошибки типографии; никакие дополнения или изменения первоначального текста в корректуре не допускаются.

15. Редакция бесплатно выдает авторам 25 отдельных оттисков статьи.

16. Рукописи для опубликования следует направлять по адресу редакции: Ереван-19, Барекамутян 24, АН Армянской ССР, Редакция «Армянского химического журнала».

