

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐԻ
ԵՐԿՐԻ ԱՆՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալչուշյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Թադևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Թառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանքաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Զալիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Բրժոյան

Ավագ խմբագիր՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. глав. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), О. А. Чалтыкян

Старший редактор А. А. Давтян

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541. 127

ВЛИЯНИЕ ЭМУЛЬГАТОРА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ
 ПЕРСУЛЬФАТ + ТРИЭТАНОЛАМИН. I.

Н. М. БЕИЛЕРЯН, Р. М. АКОПЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Установлено, что при наличии в водных растворах мицелл анионоактивного эмульгатора—мерзольата натрия, скорость реакции, протекающей между персульфатом калия и триэтанололамином, почти в два раза увеличивается. Эффективная энергия активации процесса примерно на 2 ккал/моль меньше в присутствии мерзольата. Кислород и стирол замедляют реакцию. Предполагается, что кислород адсорбируется на слоях эмульгатора. С одним молем персульфата реагируют два моля триэтанололамина. Скорость реакции описывается уравнением второго порядка.

Эмульсионный способ полимеризации во многом отличается от других благодаря наличию огромной поверхности раздела фаз мицелл.

По представлению Мелковяна [1], не только рост цепи, но и генерация первичных радикалов с большей вероятностью протекает в поверхностных слоях мицелл.

Юрженко и сотрудниками изучено [2] влияние мицелл на кинетику распада ряда перекисей (персульфата калия, гидроперекиси третичного бутила) в водных растворах мыл. Ими установлено, что энергия активации термического распада персульфата снижается на 4—7 ккал/моль. Предполагается, что персульфат разлагается гомогенно в водной среде и гетерогенно на поверхности раздела фаз. Изучение влияния натриевых солей карбоновых кислот от формиата до лаурата привело Юрженко и сотрудников к выводу, что снижение энергии активации распада персульфата обусловлено наличием мицелл в воде. Натриевые соли низших карбоновых кислот обладают только электролитными свойствами.

Из данных Фермора и Пейзанера [3] следует, что катионы анионоактивных эмульгаторов играют важную роль. По мнению авторов [36], на поверхности мицелл имеется определенная разность потенциалов за счет двойного электрического слоя, состоящего из адсорбционных и диффузионных слоев.

Каталитическое действие поверхности эмульгатора изучено также Вильшанским [4].

Исследуя скорость окисления додецилмеркаптана персульфатом в присутствии лаурата натрия, Кольтгоф и Миллер [5] предполагают сначала непосредственную реакцию между анионами $S_2O_8^{2-}$ и анионоактивным мылом $RCOO^-$ с образованием свободных радикалов $SO_4^{\cdot-}$ и $RCOO^{\cdot}$.

В другой работе [6] ими установлен интересный факт: в отсутствия персульфата додецилмеркаптан с измеримой скоростью окисляется в насыщенном кислородом водном растворе лаурата натрия до соответствующего дисульфида.

Все вышеизложенные факты говорят о том, что наличие мыла способствует распаду персульфата. По всей вероятности, последний процесс протекает на поверхности раздела фаз. В этом отношении особый интерес представляет изучение кинетики реакций, протекающих между персульфатом и третичными аминспиртами в присутствии различных эмульгаторов. Этот интерес определяется тем, что в отличие от терми-

ческого распада одного персульфата, имеющего радикальный, но не цепной характер, распад персульфата в присутствии третичных аминоспиртов имеет радикально-цепной характер, а кислород играет явно замедляющую роль [7]. В данном случае влияние мицелл должно нагляднее сказаться на механизме и скорости реакции.

Экспериментальная часть

Применялись: персульфат, пятикратно перекристаллизованный из бидистиллята, триэтаноламин марки «для хелатометрии». Опыты велись в атмосфере гелия особой чистоты. За скоростью реакции следили йодометрическим определением в пробах количества непрореагировавшего персульфата. В качестве эмульгатора служил мерзолят натрия (МТ) ($C_{16}H_{31}SO_3Na$). Применялся бидистиллят. Содержимое реактора четырекратно откачивалось, каждый раз в течение двух минут, промывалось гелием.

Влияние кислорода и эмульгатора на скорость реакции персульфат+триэтаноламин. Опыты ставились при $25^\circ C$, с начальными концентрациями реагентов: $[P]_0 = [A]_0 = 0,02$ моль/л.

Из рисунка 1 следует, что кислород в отсутствие мерзолята натрия сильно тормозит начальную скорость реакции, однако, после «замедленного» периода распад персульфата протекает с самоускорением. Интересно, что при наличии кислорода глубина реакции больше в отсутствие МТ.

Действие мицелл анионоактивного эмульгатора (МТ), на скорость реакции персульфат+триэтаноламин зависит от присутствия в системе кислорода. (Количество МТ, добавляемого в систему, значительно выше ККМ).

Влияние мицелл МТ на скорость реакции персульфат+триэтаноламин четко видно при ведении процесса в атмосфере инертного газа. Наличие в системе 1,5% МТ увеличивает скорость реакции почти в 2 раза, но с увеличением количества МТ до 5% скорость реакции уменьшается, оставаясь все же большей, чем в отсутствие МТ. По-видимому, это связано с хорошей адсорбцией кислорода воздуха на поверхности мицелл. Следовательно, при одинаковых условиях откачки кислорода из системы его оставшееся количество тем больше, чем больше количество мицелл в системе. Вследствие стехиометрии реакции $2A:IP$ расход персульфата в присутствии 1,5% МТ за 50 минут составляет примерно 96%.

Влияние стирола на скорость реакции. В работе [7] предполагалось, что реакция персульфат+триэтаноламин радикально-цепная. Поэтому надо было ожидать ингибирования реакции мономером. В качестве ингибитора был взят стирол, действие которого изучалось в присутствии 3% МТ при 25° .

Рисунок 2 показывает, что при наличии мицелл стирол замедляет расход персульфата примерно в 2—2,5 раза, причем действие стирола не зависит от количества его в пределах от 0,05 до 0,3 мл в 20 мл смеси. Видимо, это обусловлено насыщенностью водной фазы стиролом. Раст-

воримость последнего в воде около $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 30° , а 0,05 мл стирола в 20 мл смеси составляет около $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, т. е. наименьшее количество взятого стирола на два порядка больше его растворимости в чистой воде. Из рисунка 2, также видно, что расход персульфата в присутствии стирола протекает без индукционного периода.



Рис. 1. Кинетика расходования персульфата в атмосфере гелия. Условия опытов: $(P)_0 = (A)_0 = 0,02$ м/л, $t = 25^\circ$, $x - \text{MT} = 1,5\%$; $\circ - \text{MT} = 3,0\%$; $\square - \text{MT} = 5,0\%$; $\bullet - \text{MT} = 0$; $+$ — $\text{MT} = 0$ в воздухе; $\triangle - \text{MT} = 3\%$ в воздухе.

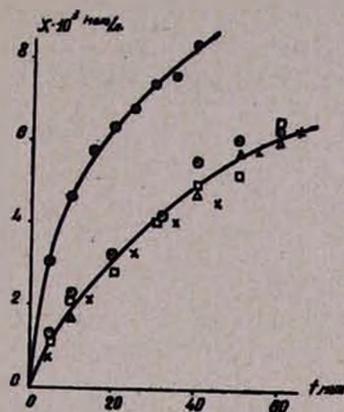


Рис. 2. Влияние стирола на кинетику расходования персульфата в атмосфере гелия. Условия опытов: $(P)_0 = (A)_0 = 0,02$ м/л, $\text{MT} = 3,0\%$, $t = 25^\circ$; $\bullet - (\text{стирол}) = 0$; $x - 0,05$ мл; $\circ - 0,2$ мл; \square и $\triangle - 0,3$ мл.

Влияние начальных концентраций реагентов на скорость реакции.

Реакция персульфат+триэтаноламин очень чувствительна к концентрации реагентов; поэтому влияние количества реагентов изучалось в узком интервале. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Условия опытов: $t = 25^\circ\text{C}$, $\text{MT} = 3,0\%$, реакция в атмосфере гелия

Время, мин.	$[A]_0 = [P]_0 = 0,02$	$[A]_0 = 0,02;$ $[P]_0 = 0,01$	$[A]_0 = [P]_0 = 0,01$
5	3,0	1,5	0,7
10	4,8	3,1	1,0
15	6,0	3,0	1,4
20	6,6	3,5	1,6

$x \cdot 10^3$ моль/л

Полученные данные показывают, что скорость реакции в отсутствие кислорода, при наличии в реакционной смеси МТ, в малом интервале изменений начальных концентраций реагентов описывается уравнением второго порядка; порядок по отдельным компонентам первый.

Влияние температуры на скорость реакции изучалось в интервале 20—35° при условии $[P]_0 = [A]_0 = 0,02$ моль/л, $[MT]_0 = 3\%$. Кинетические данные удовлетворяют интегралу уравнения $W = K(P-x)(A-2x)$ при $[P]_0 = [A]_0$.

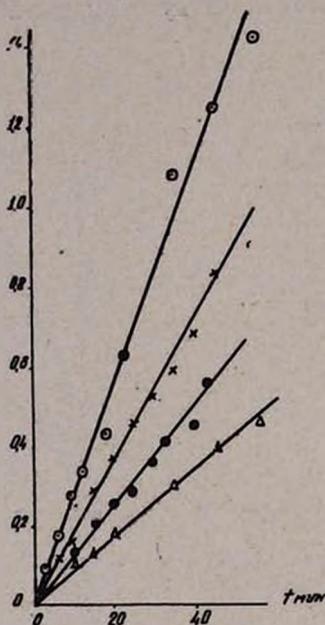


Рис. 3. Зависимость функции $\lg \frac{P-x}{P-2x}$ от времени. Δ —20°; \bullet —25°; \times —30°; \circ —35°.

Из температурной зависимости константы скорости, определенной из углов наклона прямых (рис. 3), рассчитана эффективная энергия активации, оказавшаяся равной 13,45 ккал/моль, т. е. почти на 2 ккал/моль меньше, чем в отсутствие мерзолоя. Следовательно, эмульгатор снижает значение эффективной энергии активации.

Ереванский государственный
университет

Поступило 25 III 1967

ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ + ՏՐԻԲՈՒՆՈՒԱՄԻՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ռ. Մ. ԱԿՈՊՅԱՆ Ե Ն. Ն. ՉԱԼԹԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Գրականության մեջ սակավաթիվ են պերսուլֆատի քայքայման արագության վրա էմուլգատորների ազդեցության պարզարանմանը նվիրված աշխատությունները:

տանքները: Սույն աշխատանքի նպատակն է պարզել, թե անիոնաակտիվ էմուլզատորը՝ նատրիումի մերզոլլատը ազդո՞ւմ է արդյոք պերսուլֆատ+տրիէթանոլամին ռեակցիայի կինետիկայի վրա:

Ստացված տվյալներից հետևում է, որ ռեակցիոն սիստեմում միջինների առկայությունը նվազեցնում է ռեակցիայի ակտիվացման էֆեկտիվ էներգիան: Թթվածնազուրկ պայմաններում պերսուլֆատ+տրիէթանոլամին ռեակցիան մերզոլլատի ներկայությամբ ավելի արագ է ընթանում, քան այդ վերջինի բացակայությամբ: Ցույց է տրված, որ պերօքսիդային ռադիկալների համար հարմար որսիչ հանդիսացող ստիրոլը դանդաղեցնում է սույն ռեակցիան: Ռեակցիայի արագությունը մերզոլլատի ներկայությամբ նույնպես արտահայտվում է երկրորդ կարգի հավասարումով: Պերսուլֆատի մեկ մոլի հետ ռեակցիայի մեջ է մտնում տրիէթանոլամինի երկու մոլ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 338 (1966).
2. Т. И. Юрженко, Г. И. Громова, ЖОХ, 16, 1505 (1946); А. И. Юрженко, О. Л. Бражникова, Н. М. Лихолет, Укр. хим. ж., 21, 586 (1955); А. И. Юрженко, О. Л. Бражникова, ЖОХ, 26, (1956); С. С. Иванов, А. И. Юрженко, Изв. высших учебных заведений (химия и химическая технология), № 4, 13 (1958).
3. а) Н. А. Фермор, А. Б. Пейзнер, Колл. ж., 15, 292 (1953); б) 16, 297 (1954).
4. В. А. Вильшанский, Автореферат диссертации, Одесса, 1966.
5. I. Kolthoff, I. Miller, J. Am. Chem. Soc., 73, 5118 (1951).
6. I. Kolthoff, I. Miller, J. Am. Chem. Soc., 74, 4419 (1952).
7. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, ДАН АрмССР, 39, № 1, 35 (1964).

ГЕТЕРОЦЕПНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

IX. ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ СОКАТАЛИЗАТОРОВ НА СКОРОСТЬ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПИХЛОРИДРИНА С АЦЕТОНИТРИЛОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗОБУТИЛАТА АЛЮМИНИЯ

А. А. ДУРГАРЯН и Р. М. БЕГИНЯН

Исследовано влияние CO_2 , H_2O , *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, *н*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, CH_3COCl на кинетику сополимеризации эпихлоргидрина с ацетонитрилом и на полимеризацию эпихлоргидрина под действием изобутилата алюминия.

Найдево, что все вышеприведенные соединения, кроме *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, в количестве от 0,5 до 1 моля на моль катализатора уменьшают индукционный период, в основном увеличивая начальную скорость реакции. Изобутиловый спирт при концентрации больше 0,6 моль на моль катализатора увеличивает индукционный период и скорость сополимеризации. Катализатор, гидролизованый водой (0,5 моля на моль катализатора), весьма мало активен. Обсуждается механизм влияния этих веществ на скорость реакции.

Алкоголяты алюминия являются катализаторами монокомпонентных систем стереоспецифической полимеризации.

Как таковые они привлекли внимание многих исследователей. Исследована полимеризация многих мономеров под действием этих катализаторов. Исследована также кинетика полимеризации окиси этилена [1], окиси пропилена [2], фенилглицидилового эфира [3] под действием алкоголятов алюминия и влияние воды на кинетику полимеризации [1]. До сих пор считается, что полимеризация под действием алкоголятов алюминия протекает по координационно-анионному механизму, но вопрос о механизме реакции еще не решен окончательно [4].

В связи с тем, что изопропилат и изобутилат алюминия (ИБА) по их влиянию на общую закономерность зависимости состава сополимера от состава исходной смеси очень близки к катализаторам SnCl_4 , ZnCl_2 , AlCl_3 при сополимеризации эпоксидов с нитрилами [5, 6], возникает вопрос о механизме сополимеризации под действием алкоголятов алюминия. С целью выяснения этого вопроса нами исследовано влияние некоторых сокатализаторов катионной полимеризации на кинетику сополимеризации под действием ИБА. Исследовано влияние газообразного CO_2 на скорость сополимеризации и на состав сополимера в бензоле (во всех случаях скорость сополимеризации без указания мономеров и катализаторов относится к сополимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) с ацетонитрилом (АЦН) в присутствии изобутилата алюминия). Эти данные приведены в таблице 1. Они показывают, что в атмосфере CO_2 выход сополимера больше, чем в атмосфере N_2 и что практически CO_2 не влияет на состав сополимера. Данные таблицы 2 показывают, что хемосорби-

рованный CO_2 также увеличивает процент превращения в растворе бензола. С целью получения более подробных данных исследовано влияние хемосорбированной CO_2 на скорость сополимеризации в массе dilatометрическим методом. Полученные данные приведены на рисунках 1 и 2.

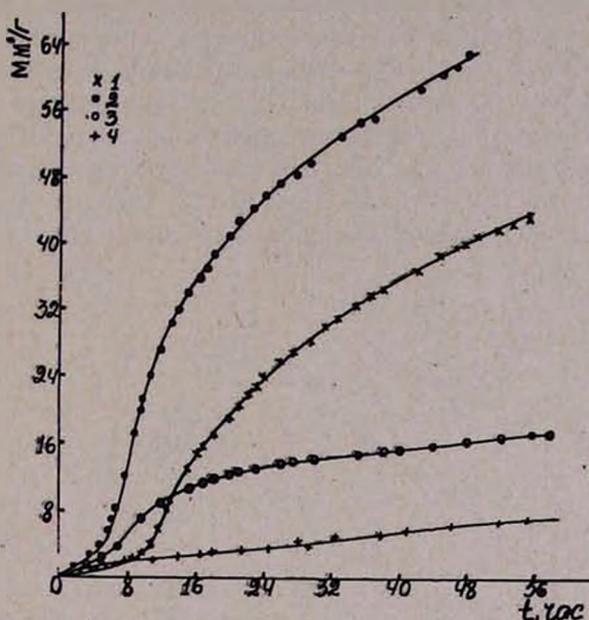


Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации эквимолярной смеси ЭХГ и АЦН под действием 1,5 мол. % ИБА (катализатор оставлен в эксикаторе 10 дней после перегонки) [при 70° в массе и влияния сокатализаторов: 1 — без сокатализатора; 2 — CO_2 ; 3 — гидролизованный (0,5 моля воды на моль ИБА); 4 — гидролизованный катализатор (3) + CO_2 .

Данные рисунков 1 и 2 показывают, что, а) во всех случаях реакция имеет индукционный период; б) углекислый газ уменьшает индукционный период и увеличивает скорость полимеризации; в) чем больше оставляется ИБА в эксикаторе с серной кислотой, тем меньше индукционный период реакции; г) гидролизованный водой и высушенный катализатор мало активен; д) обработка гидролизованного катализатора углекислым газом дезактивирует катализатор. Прибавление воды к смеси мономеров, наоборот, активирует его в начальный период реакции [7]. Углекислый газ уменьшает индукционный период также при гомополимеризации ЭХГ (рис. 3). В одной серии опытов исследовано влияние *n*-пропилхлорметилового эфира, хлористого ацетила, уксусного ангидрида на кинетику сополимеризации ЭХГ с АЦН (рис. 4). В этом случае мономеры и сокатализаторы перегнаны за день до опыта. Как показывают данные рисунка 4, все приведенные сокатализаторы уменьшают индукционный период, мало изменяют скорость реакции, кроме уксусно-

го ангидрида, в случае которого начальная скорость больше, но через 10 часов скорость сильно замедляется. По сокращению индукционного периода сокатализаторы располагаются так: $\text{CH}_3\text{COCl} > \text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{Cl} > (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Опыты, имевшие целью выяснение влияния предварительного нагревания сокатализатора с катализатором в присутствии и отсутствии нитрила на кинетику сополимеризации, проведены следующим образом. В одном случае чистый катализатор, в другом — смесь катализатора, сокатализатора и нитрила, в третьем — смесь катализатора и сокатализатора в дилатометрах, закрытых притертыми пробками, выдерживали в термостате при 70°C в течение 4 часов. Далее эксперимент проводился описанным образом (рис. 5). В данном случае *n*-пропилхлорметилловый эфир более активен как сокатализатор, чем хлористый бензил.

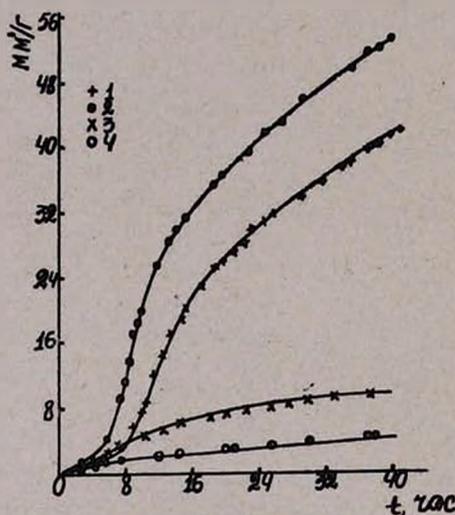


Рис. 2. Кинетические кривые сополимеризации эквимольной смеси ЭХГ и АЦН. Использованы катализаторы рисунка 1, но оставлены в колбах с притертыми пробками в эксикаторе еще 4 дня.

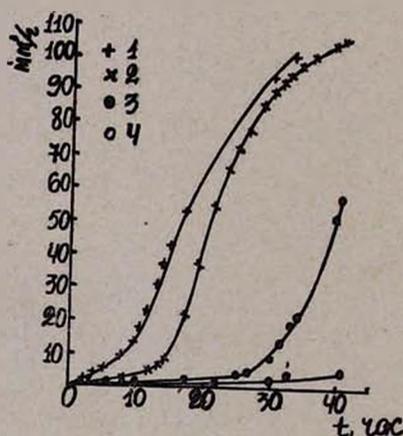


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ЭХГ под действием 1,5 мол-% ИБА (свежеперегнаный) при 70° в массе в присутствии сокатализаторов: 1 — $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{Cl}$ (в молях ИБА : $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{Cl} = 1:0,5$); 2 — CO_2 ; 3 — без сокатализатора; 4 — $\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (в молях ИБА : $\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{OH} = 1:0,5$).

Пропилхлорметилловый эфир сильно сокращает индукционный период и увеличивает скорость реакции; хлористый бензил почти не изменяет индукционный период, но немного увеличивает скорость реакции. Присутствие нитрила при предварительном нагревании очень мало влияет на кинетику сополимеризации. Сопоставление данных рисунков 4 и 5 показывает, что предварительное нагревание увеличивает скорость реакции. Данные рисунка 3 показывают, что пропилхлорметилловый эфир сильно уменьшает индукционный период и в случае гомополимеризации

ЭХГ. Исследовано также влияние разных количеств изобутилового спирта на кинетику сополимеризации. Изобутиловый спирт в количестве 0,5 моля на моль катализатора немного уменьшает индукционный период и увеличивает скорость сополимеризации, при эквимольном соотношении увеличивает и индукционный период, и скорость сополимеризации [7]. Предварительное нагревание катализатора вместе с сокатализатором увеличивает начальную скорость сополимеризации, мало изменяя индукционный период, а присутствие АЦН мало влияет на скорость реакции, немного изменяя индукционный период (рис. 6). Изобутиловый спирт сильно увеличивает индукционный период гомополимеризации ЭХГ (рис. 3).

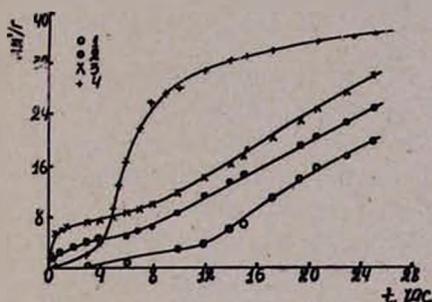


Рис. 4. Кинетические кривые сополимеризации эквимольной смеси ЭХГ и АЦН под действием 1,5 мол. % ИБА, при 70° в массе в присутствии сокатализаторов (эквимольное соотношение ИБА и сокатализатора): 1 — чистый; 2 — $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{Cl}$; 3 — CH_3COCl ; 4 — $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Мономеры и сокатализаторы перегнаны на день раньше опыта и оставлены в эксикаторе в колбах с притертыми пробками.

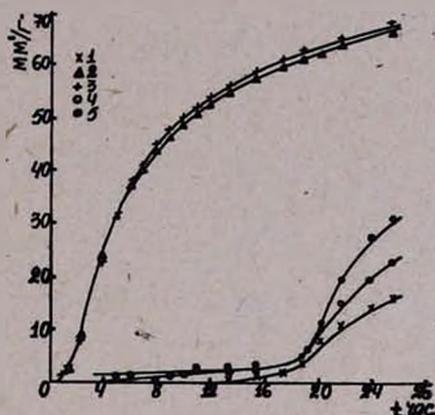
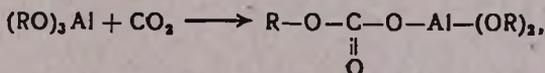
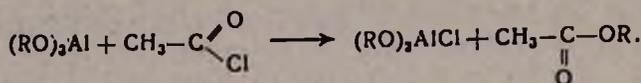


Рис. 5. Влияние сокатализаторов и АЦН на кинетику сополимеризации эквимольной смеси ЭХГ и АЦН (эквимольное соотношение катализатора, сокатализатора и АЦН). Смесь катализатора, сокатализатора и АЦН оставлена на ночь в дилатометрах, закрытых притертыми пробками, потом нагрета 4 часа при 70°, после чего охлаждена и прибавлена мономерная смесь: 1 — без сокатализатора; 2 — $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{Cl}$, CH_3CN ; 3 — $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{Cl}$; 4 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, CH_3CN ; 5 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$.

Приведенные соединения могут повлиять на кинетику сополимеризации, в основном, следующим образом. а) Эти соединения (кроме изобутилового спирта) реагируют с ИБА, превращая его в новые координационно-ненасыщенные соединения, которые могут функционировать, как активные катализаторы. Так, например, согласно Тищенко [8], алкоголяты алюминия реагируют с CO_2 следующим образом:



хлористый ацетил реагирует так [9]:



б) Возможно, что приведенные соединения, реагируя с ИБА, способствуют превращению координационно-насыщенного соединения алюминия в циклических мерах (ди-, три- и др.) [10, 11] в координационно свободный алкоголь (разрушение стабильного димера и других мер),

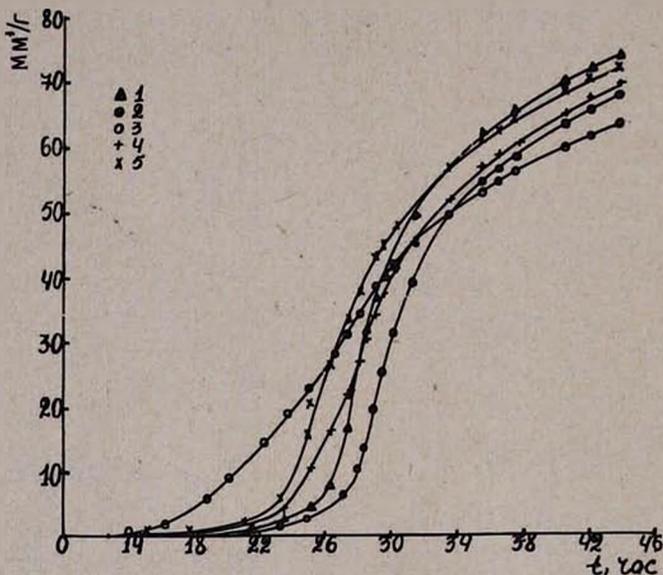


Рис. 6. Влияние изобутилового спирта, АЦН и их предварительного нагревания с ИБА на кинетику сополимеризации эквимольной смеси ЭХГ и АЦН под действием 1,5 мол. % ИБА при 70° в массе (эквимольное соотношение ИБА, *изо*-C₄H₉ОН и АЦН): 1 — *изо*-C₄H₉ОН, CH₃CN; 2 — *изо*-C₄H₉ОН; 3 — без сокатализатора; 4 — *изо*-C₄H₉ОН, 5 — *изо*-C₄H₉ОН, CH₃CN. В случае 1, 2 и 3 смесь ИБА, *изо*-C₃H₇ОН и АЦН нагрета 6 часов при 70°, а в случае 4 и 5 оставлена 6 часов при комнатной температуре до прибавления мономеров.

который в момент образования и является активным катализатором. в) Возможно, что использованные нами соединения функционируют в качестве сокатализаторов катионной полимеризации, подобно тому, как функционируют с катализаторами Фриделя-Крафтса.

Изобутиловый спирт не реагирует с ИБА, следовательно, предположения а) и б) для него исключаются. Вода в качестве гидролизующего агента сильно уменьшает скорость сополимеризации (а), а в смеси мономеров увеличивает ее (в). Следовательно, катализ реакции сополимеризации стабильными координационно-ненасыщенными продуктами, образующимися при реакции ИБА с сокатализаторами, минимум в двух случаях: изобутиловый спирт и вода [7], не имеет места. Катализ полу-

ченными продуктами не может быть общим и основным для всех исследованных веществ. Нам кажется более вероятным одновременное протекание процесса в двух направлениях б), в) и а), в) и их совместное влияние на скорость сополимеризации. Так, например, влияние CO_2 можно объяснить тем, что он ускоряет процесс разрушением стабильного п-мера или образованием нового соединения. Вода дезактивирует катализатор посредством гидролиза, но активирует его как сокатализатор (в), возможно, также путем разрушения стабильных п-меров (б). Изобутиловый спирт действует в основном только как сокатализатор (в). Уксусный ангидрид, хлористый ацетил, *n*-пропилхлорметиловый эфир, хлористый бензил могут активировать катализатор приведенными тремя способами, но по известным нам данным нет возможности решить вопрос о том, какой из этих способов более сильно влияет и в каком направлении на скорость и индукционный период реакции.

Экспериментальная часть

Очистка мономеров, бензола и приготовление ИБА см. [5]. Использован катализатор после двухкратной перегонки. Изобутиловый спирт марки «чда» высушен ИБА и перегнан. Уксусный ангидрид марки «чда» использован без перегонки, хлористый ацетил и *n*-пропилхлорметиловый эфир перегнаны. Хлористый бензил марки «ч» перегнан в вакууме и использована средняя фракция. Опыты в ампулах и дилатометрах проведены уже описанным нами способом [5], с той разницей, что используются свежеперегнанные реагенты.

Катализатор помещался в ампулы и к нему прибавлялась смесь мономеров, сокатализатора и растворителя (если опыт проводился в растворе и в присутствии сокатализатора), после чего ампулы заполнялись азотом. Приведенные в таблице 1 опыты проведены по описанию [5],

Таблица 1

Влияние газообразного CO_2 на процент превращения и на состав сополимера при сополимеризации ЭХГ с АЦН под действием изобутилата алюминия (в бензоле при 70° в ампулах)

Концентрация мономеров в бензоле, моль/л		Молярная доля АЦН в исходной мономерной смеси	Кол-во ИБА в молях на 100 мол. мономеров	Время протекания реакции, часы	Содержание азота в сополимере, %	Профиль-трован под давлением	Процент превращения
ЭХГ	АЦН						
1,45	4,23	0,745	2,0	108	2,27—2,27	CO_2	42,9
1,36	4,20	0,755	2,0	132	2,08—2,18	N_2	26,0
0,86	5,48	0,864	2,0	108	3,07—3,08	CO_2	27,0
0,89	5,34	0,857	2,0	102	3,72—3,87	CO_2	26,0
0,91	5,25	0,851	2,0	144	3,66—3,92	N_2	21,2
2,91	1,28	0,305	2,0	96	1,64—1,63	N_2	23,7
2,98	1,37	0,315	2,61	54	—	CO_2	48,0
2,98	1,37	0,315	2,61	54	—	N_2	23,7

но растворы в некоторых опытах профильтрованы под давлением CO_2 (из сухого льда), высушенного силикагелем. Изменение объема в дилатометрах измерялось катетометром.

Приготовление катализатора с хемосорбированным CO_2 . Углекислый газ пропускался через измельченный катализатор, защищенный от влаги трубкой, заполненной силикагелем.

Гидролиз ИБА. В колбу помещался бензольный раствор ИБА и к нему прибавлялся ацетоновый раствор воды (на один моль ИБА брались 0,5 моля воды). Раствор оставлялся в эксикаторе в течение дня, после чего растворители удалялись в вакууме.

Таблица 2

Влияние хемосорбированного изобутилатом алюминия CO_2 на процент превращения при сополимеризации ЭХГ с АЦН (в бензоле, при 70° , в ампулах, катализатор: 2 моля на 100 молей мономеров)

Концентрация мономеров в бензоле, моль/л		Молярная доля АЦН в исходной мономерной смеси	Количество хемосорбированного CO_2 в молях на моль катализатора	Время протекания реакции, часы	Процент превращения
ЭХГ	АЦН				
2,58	2,58	0,5	—	30	—
2,58	2,58	0,5	0,32	30	19,2
2,58	2,58	0,5	0,48	30	21,5
2,58	2,58	0,5	0,32	48	22,4
2,58	2,58	0,5	0,48	48	42,7
2,56	2,57	0,501	—	18	0
2,56	2,57	0,501	0,28	18	1,42
2,56	2,57	0,501	—	30	1,06
2,56	2,57	0,501	0,28	30	6,73
2,56	2,57	0,501	—	66	9,46
2,56	2,57	0,501	0,28	66	13,07

Приготовление гидролизованного ИБА с хемосорбированным CO_2 . Углекислый газ пропускался через измельченный, заранее частично гидролизованный катализатор, защищенный от влаги трубкой, заполненной силикагелем. Опыты, соответствующие кривым каждого рисунка, проведены одновременно.

ՀԵՏԵՐՈՇՂԹԱՅՍԿԱՆ ՀԱՄԱՏՆՂ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄ

Ճ. ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՄԱՏՆՂ ԿԱՏԱԽԻՉԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ԻՉՈՐՈՒՑԻՒԼԱՏՈՎ ԷՊԻՔԼՈՐՉԻՊՐԻՆԻ ԵՎ ԱՑԵՏՈՆԻՏՐԻԼԻ
ՀԱՄԱՏՆՂ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԴԱՐՑԱՆ Լ Բ. Մ. ԲԵԳԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է ածխաթթվական գազի, ջրի, իզոբուտիլ սպիրտի, ն-պրոպիլբրոմիդի և բենզոլի ջրի լուծույթի, ացետիլի ջրի լուծույթի և քացախաթթվի անհիդրիդի ազդեցությունը էպիքլորհիդրինի և ացետոնիտրիլի էկվիմոլային խառնուրդի համատեղ պոլիմերման կինետիկայի վրա, ալյումինիումի իզոբուտիլատի ազդեցությամբ, 70°-ում, հիմնականում մասսայում: Ուսումնասիրվել է ածխաթթվական գազի, իզոբուտիլսպիրտի և ն-պրոպիլբրոմիդի ազդեցությունը էպիքլորհիդրինի պոլիմերիզացիայի կինետիկայի վրա:

Ածխաթթվական գազը, ջուրը, ն-պրոպիլբրոմիդի և ացետիլի ջրի լուծույթը, քացախաթթվի անհիդրիդը փոքրացնում են ռեակցիայի ինդուկցիոն ժամանակամիջոցը: Իզոբուտիլ սպիրտը, երբ կատալիզատորի և իզոբուտիլ սպիրտի մոլային հարաբերությունը հավասար է 1:0,5 մի քիչ փոքրացնում է ռեակցիայի ինդուկցիոն ժամանակամիջոցը և մեծացնում արագությունը, իսկ 1:1 մոլային հարաբերության ժամանակ մեծացնում է ռեակցիայի ինդուկցիոն ժամանակամիջոցը և արագությունը: Հիդրոլիզված կատալիզատորի (կատալիզատորի մեկ մոլին 0,5 մոլ ջուր) ակտիվությունը ցածր է: Ալյումինիումի իզոբուտիլատի հետ իզոբուտիլ սպիրտի նախնական տաքացումն ավելացնում է համատեղ պոլիմերացման արագությունը: Խեմոսորբված ածխաթթվական գազը, ն-պրոպիլբրոմիդի և ացետիլի ջրի լուծույթի կիրառումն անհիդրիդի պոլիմերացման ինդուկցիոն ժամանակամիջոցը և ավելացնում արագությունը: Իզոբուտիլ սպիրտը (1:1) խիստ ավելացնում է ռեակցիայի ինդուկցիոն ժամանակամիջոցը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Y. Ishii, Y. Yamashita, S. Sumi, Kobunshi Kagaku, 20, 403 (1963).
2. M. Hayashi, Y. Yamashita, Y. Ishii, C. A., 61, 3201 (1164); Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 1489 (1963).
3. М. Ф. Сорокин, А. С. Михайлова, Высокомол. соед., 6, 677 (1964).
4. Дж. Фурукова, Т. Саегуса. «Полимеризация альдегидов и окисей». Изд. Мир, Москва, 1965, стр. 254.
5. А. А. Дугарян, Р. М. Бегинян, Высокомол. соед., 8, 1926 (1966).
6. А. А. Дугарян, Р. М. Аракелян, Высокомол. соед., 8, 1321 (1966).
7. А. А. Дугарян, Р. М. Бегинян, Высокомол. соед. (в печати).
8. В. Тищенко, ЖРФХО, 31, 784 (1900).
9. R. K. Mehrotra, J. Indian Chem. Soc., 39, 237 (1962), [C. A., 56, 1534 (1962)].
10. J. J. Chinar, Jr. D. Whittaker, V. P. Fernandez, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2318 (1963).
11. R. C. Mehrotra, J. Indian Chem. Soc., 30, 585 (1953).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 552.122+553.61

ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ
 ДИСПЕРСИЯХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ САРИГЮХ

Г. С. АСРАТЯН, Н. Н. КРУГЛИЦКИЙ, А. А. МХИТАРЯН и Э. Г. АГАБАЛЬЯНЦ

Методами рентгеноструктурного, комплексного дифференциально-термического и электронно-микроскопического анализа изучен ряд особенностей глин саригюхского месторождения. Показано, что они состоят из монтмориллонита с небольшими примесями кремнезема и кристобаллита. Изученные глины обладают достаточно высокими гидрофильными свойствами, повышенной дисперсностью и относятся к щелочным бентонитам. Структурно-механический анализ дисперсий глин показал, что они при минимальной концентрации дисперсной фазы образуют высокоустойчивые коагуляционные структуры с повышенными значениями структурно-механических констант и характеристик и по картине развития деформаций относятся к III структурно-механическому типу.

Установлена взаимосвязь между кристалло-химическими, физико-химическими и структурно-механическими свойствами водных дисперсий саригюхских глин и уточнены представления о гидрофильности глин и глинистых минералов.

Одной из важнейших проблем современной практики глубокого и сверхглубокого бурения является проблема создания высококачественных и солеустойчивых промывочных жидкостей на основе природного минерального сырья. Эта задача наиболее успешно может быть решена путем комплексного минералогического, физико-химического и структурно-механического анализов подобного рода материалов [1].

В настоящем сообщении нами дана оценка коллоидно-химических свойств глин саригюхского месторождения и процессов структурообразования в их водных дисперсиях.

В геологическом отношении саригюхское месторождение представлено двумя пластами. С поверхности до глубины 15—17 м (редко до 40—50 м) залегает пласт светло-желтого цвета глин, а ниже—более мощный пласт бутылочно-зеленого цвета. Выделив из последнего пограничный с подстилающими породами слой глин толщиной до 10—15 м, все месторождение мы рассматриваем как три горизонта — верхний (I), средний (II) и нижний (III). Как показали рентгенографические исследования (рис. 1), эти глины состоят преимущественно из монтмориллонита с небольшими примесями кварца и кристобаллита. По содержанию указанных компонентов все три горизонта отличаются незначительно друг от друга, хотя, как будет показано далее, имеется некоторое различие по гидрофильным и структурно-механическим свойствам.

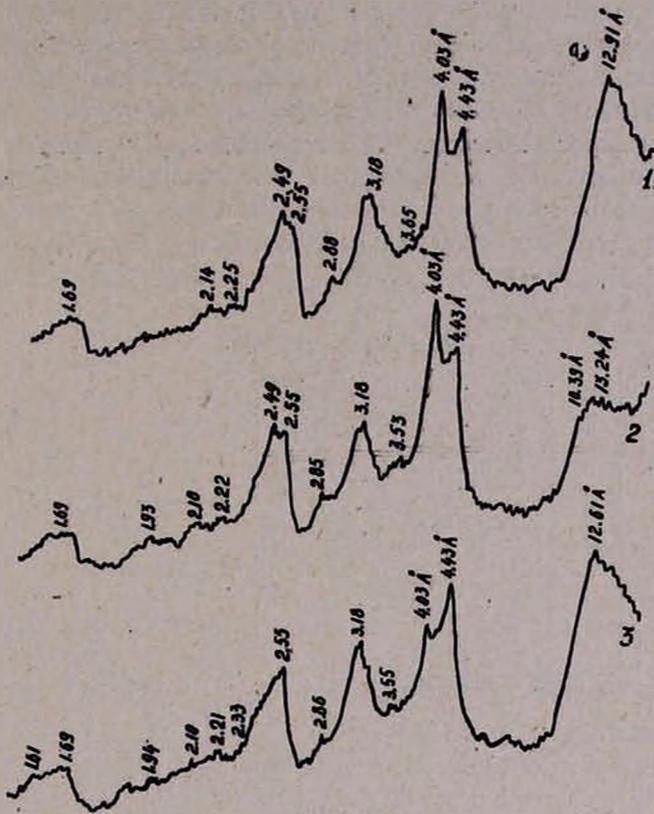


Рис. 1. Рентгенограммы саригюхских глин: 1 — I горизонт; 2 — II горизонт; 3 — III горизонт.

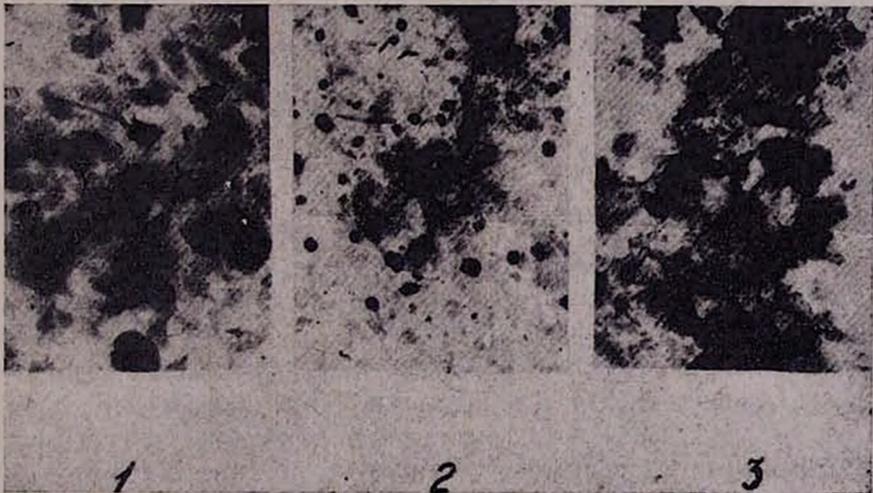


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки саригюхских глин: 1, 2, 3 — то же, что на рис. 1.

Данные рентгенографии хорошо подтверждаются электронно-микроскопическими исследованиями (рис. 2) и комплексным дифференциально-термическим анализом (рис. 3). Кривые КДТА содержат эндотермические и экзотермические пики, характерные для монтмориллонита. На электронно-микроскопических снимках хорошо просматриваются бесформенные, хлопьевидные, расплывчатые чешуйки монтмориллонита и шаровые образования аморфного кремнезема. Изредка встречаются вкрапления игольчатых кристаллов палыгорскита, присутствие которого

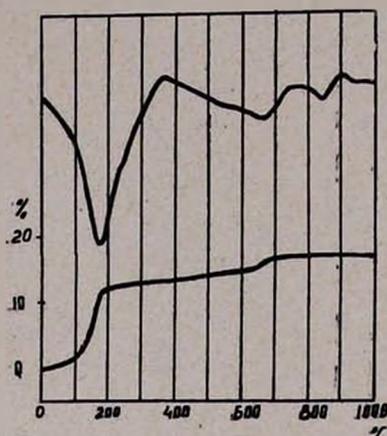


Рис. 3. Кривая нагревания саригюхской глины I горизонта.

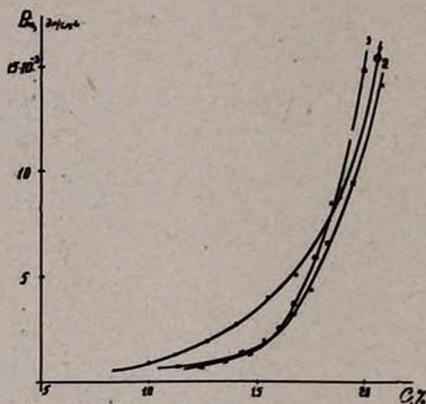


Рис. 4. Зависимость пластической прочности саригюхских глин от концентрации твердой фазы: 1, 2, 3 — то же, что и на рис. 1; ○ — I горизонт; × — II горизонт; △ — III горизонт.

частично подтверждается также данными рентгенограмм.

По данным механического анализа, саригюхские глины содержат частицы следующих размеров: $<0,01$ мм—80—90%, в том числе $<0,001$ мм—60—70%. Суммарная обменная емкость глин I, II и III горизонтов соответственно равна 88,3; 78,5 и 73,8 мг/экв/100 г образца. Из обменных катионов обнаружены Na^+ и K^+ (65—75%), Ca^{2+} (15—22%) и Mg^{2+} (8—10%). Эффективная удельная поверхность, рассчитанная по теплоте смачивания природных образцов (при 110° и в вакууме 10^{-1} мм рт. ст. за 6 часов), достигает 400—500 м²/г, что свидетельствует о высокой гидрофильности [2] саригюхских монтмориллонитов всех трех горизонтов.

Структурно-механические свойства. Анализ процессов структурообразования в водных дисперсиях саригюхских глин был произведен методами физико-химической механики дисперсных систем Ребиндера и его школы [3]. Определения структурно-механических свойств и пластической прочности были осуществлены на приборах Вейлера-Ребиндера и коническом пластометре [4].

Для сравнения структурированных дисперсий глин различных горизонтов нами были установлены их критические концентрации, отвечаю-

щие одному и тому же физико-химическому состоянию системы глина— вода. С этой целью были получены функциональные зависимости пластической прочности P_m от концентрации дисперсной фазы C ; $P_m = f(C)$ (рис. 4).

Как видно из рисунка 4, зависимости $P_m = f(C)$ могут быть аппроксимированы в виде двух прямолинейных участков, расположенных под различным углом наклона по отношению к оси концентраций. Следует указать, что на первом, более пологом, участке начинается процесс развития коагуляционных структур, завершающийся во всем объеме системы при достижении критической концентрации дисперсной фазы (табл. 1).

Таблица 1
Пластическая прочность суспензий саригюхских глин

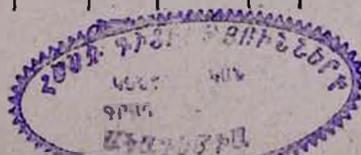
Горизонт	$C_{кр}$, %	$P_m \cdot 10^{-3}$, дн/см ²
Верхний (I)	14,0	2,7
Средний (II)	16,4	2,8
Нижний (III)	15,6	2,0

В дальнейшем коагуляционная структура как бы наполняется активными структурообразующими элементами, что приводит к резкому росту пластической прочности [1]. Повышение значений критической концентрации происходит в ряду I → III → II горизонта, что хорошо согласуется с описанными выше кристалло-химическими и физико-химическими исследованиями и объясняется некоторым увеличением в глинах (в этом же ряду) инертных неструктурообразующих добавок в виде кремнезема и кристобаллита.

В суспензиях глин с критической концентрацией дисперсной фазы были определены структурно-механические константы и рассчитаны структурно-механические характеристики, условный модуль деформации E_* , дающий энергетическую оценку взаимодействия частиц в системе, и коэффициент устойчивости $K_y = \epsilon_0/C$ коагуляционных структур (табл. 2).

Таблица 2
Структурно-механические свойства суспензий саригюхских глин

Горизонт	$C_{кр}$, %	Структурно-механические константы					Структурно-механические характеристики				K_y	Тип
		$E_1 \cdot 10^{-8}$, дн/см ²	$E_2 \cdot 10^{-8}$, дн/см ²	$E_3 \cdot 10^{-8}$, дн/см ²	$P_{кр}$, дн/см ²	$\eta_1 \cdot 10^{-5}$, лз	λ	$\frac{P_{кр}}{\eta_1} \cdot 10^6$, сек ⁻¹	θ_1 , сек	$E_* \cdot 10^{-2}$, эрг/см ³		
Верхний (I)	14,0	88,5	475	74,6	500	2708	0,157	1,85	3630	619	5	III
Средний (II)	16,4	93,0	497	78,0	558	3087	0,158	1,81	3970	660	4,1	III
Нижний (III)	15,6	110	587	92,5	600	4000	0,158	1,50	4300	826	4,4	III



Анализ полученных результатов показывает, что в ряду $I \rightarrow II \rightarrow III$ горизонтов наблюдается закономерный рост условно-мгновенного модуля упругости сдвига E_1 , модуля эластичности E_2 , равновесного модуля E , условного статического предела текучести P_k , наибольшей пластической (шведовской) вязкости η_1 , периода истинной релаксации θ_1 и условного модуля деформации.

Значения медленной эластичности λ и статической пластичности P_k/η_1 не обнаруживают какой-либо четкой зависимости от некоторого изменения состава саригюхских глин различных горизонтов. Понижение величин коэффициента устойчивости коагуляционных структур глин II и III горизонтов следует отнести за счет уменьшения числа активных структурообразующих частиц в единице объема в силу повышенного содержания в этих глинах кремнезема и кристобаллита.

По картине деформационного процесса водные дисперсии исследуемых глин относятся к III структурно-механическому типу, для которого свойственно преобладание быстрых эластических деформаций ϵ_0 над медленными эластическими ϵ_1 и пластическими ϵ_2 . Такое соотношение деформаций характерно для высокоустойчивых и качественных глинистых дисперсий, в том числе промысловых жидкостей для бурения нефтяных и газовых скважин. Это достаточно убедительно подтверждается данными определения технических свойств буровых растворов на основе саригюхских глин [6].

Данные по физико-химическим свойствам саригюхских глин хорошо увязываются со структурно-механическим анализом их водных дисперсий и разъясняют ошибочные представления о том, что повышенные значения структурно-механических показателей натриевых монтмориллонитов определяются высокими гидрофильными свойствами таких материалов. На самом же деле большие значения структурно-механических констант и характеристик (при достаточно низкой концентрации дисперсной фазы—14—16,4%) определяются ярко выраженным процессом пептизации и самопроизвольного диспергирования Na-монтмориллонитов, а также образованием больших диффузных слоев вокруг Na-иона, участвующих в построении пространственного каркаса и передающих энергию взаимодействия структурных элементов на расстояние десятков и сотен ангстрем. Следовательно, в данном случае проявляются два фактора, усиливающие взаимодействие частиц друг с другом—увеличение числа активных структурообразующих частиц в единице объема и участие вторичных адсорбционных слоев воды. По этой причине, Na-монтмориллониты, будучи даже менее гидрофильны, чем Ca-монтмориллониты (по теплоте смачивания), образуют прочную высокотиксотропную коагуляционную структуру при минимальной (по сравнению с последними) концентрации дисперсной фазы.

ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱԴՈՅԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԸ ՍԱՐԻԳՅՈՒՂԻ
ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ԿԱՎԵՐԻ ԶՐԱՅԻՆ ՍՈՒՍՊԵՆՁԻԱՆԵՐՈՒՄ

Գ. Ս. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Ն. Ն. ԿՐՈՒԳՆԻՑԿԻ, Հ. Հ. ՄԵԻՔԱՐՅԱՆ և Է. Գ. ԱՂԱՐԱՅԱՆՑ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցազային անալիզի մեթոդներով հետազոտվել են Հայաստանի Մարիգյուղի հանքավայրի վերին (I), միջին (II) և ներքին (III) հորիզոնների կավերը:

Ցույց է տրված, որ վերջիններս հիմնականում բաղկացած են մոնոմորֆիլ-լոնիտ միներալից, պարունակելով շատ քիչ խառնուկներ՝ քվարց և կրիստոբալիտ: I—III հորիզոնների կավերի իոնափոխանակման ընդհանուր տարողու-թյունը տատանվում է 88,3—73,8 մգ-էկվ/100գ-ի սահմաններում և հիմնա-կանում կազմված է $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ իոններից, իսկ նույն կավերի էֆեկտիվ տեսա-կարար մակերեսը, հաշված ըստ թրջման ջերմության, հասնում է մինչև 400—500 մ²/գ:

Ֆիզիկա-քիմիական մեխանիկայի մեթոդներով հետազոտված են կառուց-վածքագոյացման պրոցեսները տարբեր հորիզոնների կավերի շրային դիսպեր-սիաներում: Ցույց է տրված, որ նման սիստեմները բնութագրվում են բարձր մեխանիկական (դեֆորմացիոն) հատկութուններով և գերազանցապես արագ դեֆորմացիաների զարգացում են դրսևորում: Ըստ դեֆորմացիաների զարգաց-ման պատկերի Սարիգյուղի հանքավայրի կավերը դասվում են III կառուցված-ք-մեխանիկական տիպին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

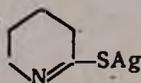
1. Н. Н. Круглицкий, Автореф. докт. диссерт., Киев, 1967.
2. Ф. Д. Овчаренко, Гидрофильность глины и глинистых минералов, Изд-во АН УССР, Киев, 1961.
3. Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер, Колл. ж. 17, 2, 107 (1955); П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика—новая область науки, Изд-во «Знание», Москва, 1958; ВВХО им. Менделеева, 8, 2, 161 (1963); Сб. «Физико-химическая механика дисперсных структур», Изд-во «Наука», 1966, стр. 3.
4. Ф. Д. Овчаренко, С. П. Ничипоренко, Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третинник, Исследования в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов, Изд-во «Наукова думка», Киев, 1965; Ф. Д. Овчаренко, Н. Н. Круглицкий, С. П. Ничипоренко, Э. Г. Агабальянц, Палыгорскит в бурении, Изд-во «Техніка», Киев, 1966.
5. Г. С. Асратян, Тезисы докладов республиканского семинара по промысловым жидкостям при бурении в соленосных отложениях, Изд-во «Наукова думка», Киев 1967.

К ПРИМЕНЕНИЮ ТИОПИПЕРИДОНА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

II. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТИОПИПЕРИДОНА С СЕРЕБРОМ

В. М. ТАРАЯН, А. А. САРКИСЯН и А. В. МУШЕГЯН

Методами потенциометрического и амперометрического титрования, а также методом кондуктометрии установлено, что тиопиперидон взаимодействует с ионом серебра с образованием труднорастворимого соединения:



Эта реакция положена в основу потенциометрического определения макроколичеств и амперометрического определения микроколичеств серебра.

Ранее опубликованное сообщение было посвящено реакции тиопиперидона с золотом (III) [1].

В данной статье изложены результаты исследования реакции иона серебра с тиопиперидоном.

Экспериментальная часть

Тиопиперидон был получен взаимодействием пиперидона с пятисернистым фосфором [2]. После многократной перекристаллизации из кислоты препарат плавился при 94°, что хорошо согласуется с литературными данными. Рабочий раствор тиопиперидона готовился растворением точной навески вещества в небольшом количестве уксусной кислоты и дальнейшим разбавлением полученного раствора в мерной колбе. Применялись 0,001—0,1 М растворы тиопиперидона.

Раствор серебра был получен растворением точной навески химически чистого серебра в азотной кислоте. Реакция Ag^+ иона с тиопиперидоном исследовалась методами потенциометрического и амперометрического титрования, а также методом кондуктометрии и турбидиметрии.

Исследование системы Ag(I) —тиопиперидон методом потенциометрического титрования. Потенциометрическое титрование проводилось на потенциометре ППТВ-1. Индикаторным электродом служил серебряный, а электродом сравнения—ртутидодный электроды. Кислотность титруемого раствора контролировалась с помощью рН-метра ЛПУ-01. Результаты потенциометрического титрования раствора серебра тиопиперидоном приведены в виде кривой на рисунке 1.

Скачок потенциала на кривой потенциометрического титрования наступает при молярном отношении реагирующих компонентов $Ag^+ : Thioipip^* = 1,0 : 1,0$. Потенциал перегиба равен 610 мв. Последующее добавление раствора реагента новых скачков не вызывает. Титрование проводилось в широком интервале значений рН от 1 до 6. С самого начала потенциометрического титрования $Ag(I)$ тиопиперидоном, независимо от рН среды, выпадает серебристый осадок. Последующее добавление избытка реагента приводит к полному растворению осадка при отношении $Ag^+ : Thioipip = 1,0 : 2,0$. Однако этот момент не отмечается в процессе титрования соответствующим относительно заметным изменением потенциала.

Химический анализ полученного осадка (таблица 1), подтвердил, что его состав соответствует формуле C_5H_8NSAg .

Таблица 1

Наименование элемента	Теорет. содерж., %	Практич. содерж., %	Абсолют. ошибка
C	27,05	25,61	1,39
H	3,65	3,50	0,15
S	14,40	13,50	0,9
Ag	48,60	48,00	0,6

На основании полученных кривых потенциометрического титрования было рассчитано значение величины произведения растворимости образующегося нерастворимого соединения серебра. Оно оказалось равным $2,0 \cdot 10^{-7}$.

Исследование системы $Ag(I)$ —тиопиперидон методом кондуктометрии. Определение удельной электропроводности производилось путем измерения сопротивления растворов, содержащих компоненты исследуемой системы, на реохордном мостике Р-38. С этой целью предварительно готовилась серия растворов с постоянной концентрацией серебра и переменной концентрацией тиопиперидона с молярным отношением реагирующих компонентов $Ag^+ : Thioipip = 1,0 : 0,25; 1,0 : 0,5$ и т. д.

Значения удельной электропроводности членов этой серии приведены в виде графика на рисунке 2. Из этих данных следует, что удельная электропроводность исследуемой системы повышается вплоть до молярного отношения $Ag : Thioipip = 1,0 : 1,0$. Дальнейшее добавление тиопиперидона почти не изменяет удельной электропроводности рассма-

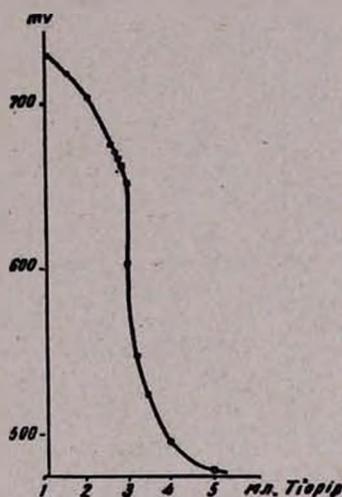


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования азотно-кислого серебра тиопиперидоном: $C_{Ag^+} = 1 \cdot 10^{-1}$ М; $C_{Thioipip} = 1 \cdot 10^{-1}$ М.

* Здесь и далее Thioipip — тиопиперидон.

триваемой системы. С целью выяснения причины повышения удельной электропроводности при добавлении тиопиперидона к раствору азотно-кислого серебра было исследовано изменение рН в вышеупомянутой серии растворов. Для этого измерялось значение рН каждого члена серии. При этом оказалось, что вплоть до молярного отношения $Ag : Thioipr = 1,0 : 1,0$ значение рН понижается, после чего остается без изменения (рис. 3).

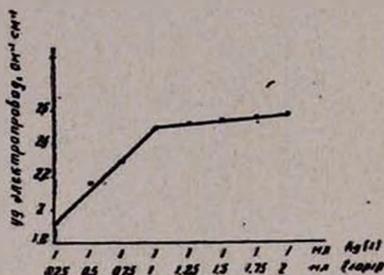


Рис. 2. Исследование системы: $Ag(I)$ —тиопиперидон методом кондуктометрии: $C_{Ag^+} = 4,4 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{Thioipr} = 1,10 \cdot 10^{-1}$ М.

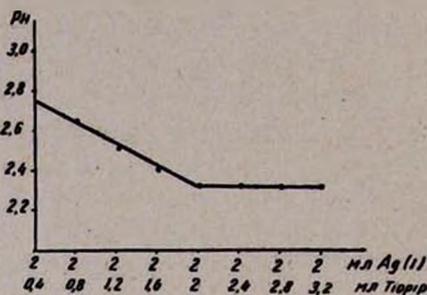


Рис. 3. Кривая изменения кислотности в системе $Ag(I)$ —тиопиперидон $C_{Ag^+} = 8 \cdot 10^{-2}$ М; $C_{Thioipr} = 1,00 \cdot 10^{-1}$ М.

Таким образом, повышение удельной электропроводности исследуемой системы следует объяснить возрастанием кислотности в процессе взаимодействия иона серебра с тиопиперидоном, что, по-видимому, имеет место в связи с вытеснением серебром водорода, стоящего у одной из реакционных групп реагента.

Исследование системы $Ag(I)$ —тиопиперидон методом амперометрического титрования. Амперометрическое титрование серебра тиопиперидоном проводилось на обычной амперометрической установке с вращающимся графитовым электродом с приложением напряжения +0,2 при различных значениях рН от 1 до 6. Ход кривых в указанном интервале кислотности совершенно аналогичен, а перегиб на них наблюдается при молярном отношении $Ag : Thioipr = 1,0 : 1,0$ (рис. 4).

Четкость перегиба на кривых возрастает при добавлении к титруемому раствору 40% по объему ацетона. Пропорциональность между величиной диффузионного тока и концентрацией серебра соблюдается в интервале $2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$ М Ag^+ .

Исследование системы $Ag(I)$ —тиопиперидон турбидиметрическим методом. Реакция иона серебра с тиопиперидоном исследовалась и методом турбидиметрии. С этой целью предварительно готовилась серия растворов с постоянной концентрацией серебра и переменной концентрацией тиопиперидона с молярным отношением реагирующих компонентов $Ag^+ : Thioipr = 1,0 : 0,25, 1,0 : 0,5$ и т. д. Оптическая плотность полу-

чений растворов измерялась на фотометре ФЭК-56 (светофильтр № 2-365 н.м.).

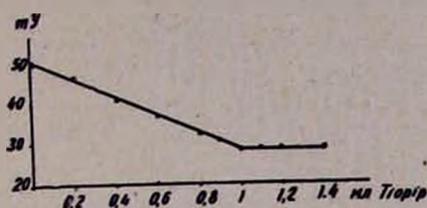


Рис. 4. Кривая амперометрического титрования азотнокислого серебра тиопиперидоном: $C_{Ag^+} = 2 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{Thiohip} = 5 \cdot 10^{-3}$ М.

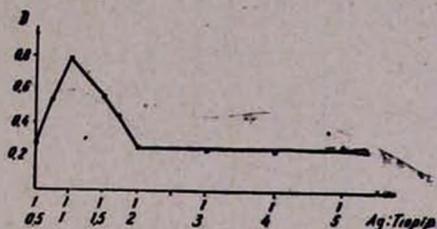


Рис. 5. Исследование системы Ag(I)—тиопиперидон методом турбидиметрии: $C_{Ag^+} = 8,86 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{Thiohip} = 8,68 \cdot 10^{-3}$ М.

Как видно из приведенных на рисунке 5 данных, оптическая плотность исследуемых растворов закономерно повышается вплоть до молярного отношения компонентов, равного 1,0 : 1,0. У последующих членов испытываемой серии оптическая плотность постепенно снижается, доходит до минимума при отношении $Ag^+ : Thiohip = 1,0 : 2,0$. При дальнейшем добавлении реагента величина оптической плотности не изменяется. Таким образом, в отличие от трех вышеперечисленных физико-химических методов, метод турбидиметрии четко регистрирует второй этап реакции серебра (1) с тиопиперидоном, т. е., по-видимому, образовавшийся труднорастворимый осадок состава $Ag:Thiohip = 1,0:1,0$ растворяется с образованием двукоординированного иона серебра с тиопиперидоном.

Исследование труднорастворимого соединения серебра методом инфракрасной спектроскопии. Для выяснения структуры полученного соединения серебра были сняты ИК спектры реагента—тиопиперидона (крив. 1 рис. 6) и соединения серебра (крив. 2 рис. 6).

Интерпретация ИК спектра тиопиперидона привела к следующим результатам: по литературным данным характерное поглощение $>NH$ группы лежит в области $3020-3140 \text{ см}^{-1}$; по виду и смещению полос можно судить о сильной ассоциации межмолекулярного и внутримолекулярного характера: Группа $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{N} \\ \parallel \\ \text{S} \end{matrix}$ в тиолактамах харак-

теризуется несколькими полосами поглощения в области 1560, 1110 и $1290-1390 \text{ см}^{-1}$. Сравнение областей основных частот колебания тиопиперидона с полученным соединением серебра дает основание судить о существенных изменениях структуры последнего (сравнение кривых 1 и 2, рис. 6). В первую очередь это касается поглощения в области 1605 см^{-1} , изменения формы поглощения в области

1105 см^{-1} , колебания в области >NH и появления новых полос в области 1030—1040, 885, 720, 750 см^{-1} и т. д.

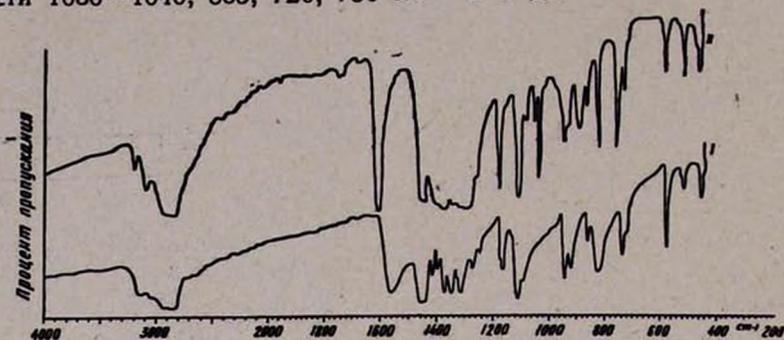
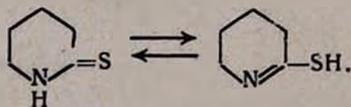


Рис. 6. Инфракрасные спектры: I — тиопиперидона и II — его серебряной соли.

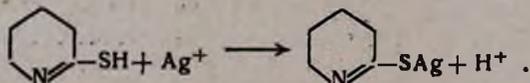
Из полученных данных для нас представляет интерес полоса в области 1600 см^{-1} , которая отчетливо выражена в спектре соединения серебра и появляется в спектре этого соединения вместо поглощения 1560 см^{-1} (деформационное колебание >NH), которое характеризует тиопиперидон. Эту частоту мы приписываем >C=N- группе, которая появляется вследствие изомеризации продукта тиопиперидона. Поглощение в области 720—750 см^{-1} можно отнести к >C-S- группе.

Обсуждение полученных результатов

Исследование системы Ag(I) —тиопиперидон методом потенциометрического и амперометрического титрования, а также методом кондуктометрии показало, что указанные компоненты системы реагируют друг с другом с образованием труднорастворимого осадка при отношении 1,0:1,0. Методом инфракрасной спектроскопии выяснена структура образующего осадка. В растворе, по-видимому, устанавливается тиолактам-тиолактимное таутомерное равновесие:



Затем стоящий у серы водород, замещаясь на серебро, переходит в раствор, чем следует объяснить повышение кислотности в процессе титрования раствора серебра тиопиперидоном (рис. 4):



Второй этап реакции серебра (1) с тиопиперидоном оказалось возможным зарегистрировать лишь турбидиметрическим методом. Четкое исчезновение осадка при отношении $Ag^+ : \text{Thiopip} = 1:2$ позволяет предположить, что образующийся осадок растворяется в избытке тиопиперидона с образованием соответствующего растворимого комплексного соединения, где координационная связь серебра со второй молекулой реагента, по-видимому, осуществляется за счет атома азота. В отличие от первого этапа реакции, во втором выделения иона водорода не имеет места, о чем свидетельствуют данные кондуктометрического и потенциометрического метода (рис. 2 и 3). Следует отметить, что содержащий это соединение почти бесцветный раствор, разлагаясь довольно быстро, на свету темнеет, очевидно, выделяя элементарное серебро. Это обстоятельство нисколько, однако, не мешает применению тиопиперидона в качестве реагента для потенциометрического и амперометрического определения макро- и микроколичеств серебра, поскольку этими методами конечная точка титрования отмечается при отношении компонентов 1,0 : 1,0.

В этой связи было испробовано потенциометрическое титрование макроколичеств серебра непосредственным титрованием до «потенциала перегиба». Как известно, этот вариант потенциометрического титрования можно осуществлять со скоростью обычного объемно-аналитического титрования. Полученные результаты оказались хорошо воспроизводимыми.

С практической точки зрения представляет интерес возможность амперометрического титрования микроколичеств серебра тиопиперидоном, осуществимого в довольно широком интервале концентрации серебра ($2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$ М) в 40%-ном растворе ацетона, в присутствии ограниченных количеств меди и других элементов (таблица 2 и 3).

Таблица 2

Результаты амперометрического титрования серебра тиопиперидоном

В водном растворе				В 40%-ном растворе ацетона			
взято Ag, мг	найдено Ag, мг	о ш и б к и		взято Ag, мг	найдено Ag, мг	о ш и б к и	
		мг	%			мг	%
1,728	1,685	-0,043	- 2,49	0,540	0,545	+0,005	+0,93
1,296	1,348	+0,052	+ 4,00	0,432	0,430	-0,002	-0,46
1,080	0,864	-0,216	-20,00	0,324	0,329	+0,005	+1,54
0,856	0,899	+0,043	+ 5,00	0,270	0,268	-0,002	-0,74
0,540	0,411	-0,129	-23,90	0,216	0,218	+0,002	+0,92
0,432	0,389	-0,043	-10,00	0,108	0,109	+0,001	+0,92
0,214	0,203	-0,011	- 5,14	0,0540	0,0538	-0,0002	-0,34

Таблица 3

Результаты амперометрического титрования серебра
в присутствии сопровождающих ионов
(в 40%-ном растворе ацетона)

Взято Ag, мг	Найдено Ag, мг	Моляр. относит. количество добав- ляемого реагента	О ш и б к и	
			мг	%
0,750	0,755	Ag : Cu 1 : 112	+0,005	+0,66
0,270	0,267	Ag : AsO ₃ ³⁻ 1 : 80	-0,003	-1,10
0,270	0,267	Ag : AsO ₃ ³⁻ 1 : 160	-0,003	-1,10
0,270	0,268	Ag : AsO ₃ ³⁻ 1 : 240	-0,002	-0,74
0,270	0,266	Ag : AsO ₃ ³⁻ 1 : 800	-0,004	-1,50
0,270	0,267	Ag : Pb 1 : 100	-0,003	-1,10
0,270	0,266	Ag : Pb 1 : 125	-0,004	-1,50

Ереванский государственный университет,
кафедра аналитической химии

Поступило 6 VII 1967

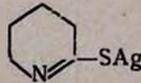
ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՔԻՄԻԱՅՈՒՄ ԹԻՈՊԻՊԵՐԻԴՈՆԻ ԳՈՐԾԱԴԻՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՐՑԻ ՄԱՍԻՆ

II. ԹԻՈՊԻՊԵՐԻԴՈՆԻ ԵՎ ԱՐՄԱԹԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՑԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՐԴՍՅԱՆ, Ա. Վ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ

Ա մ փ ո ւ լ ի մ

Պոտենցիոմետրիկ, ամպերոմետրիկ և կոնդուկտոմետրիկ տիտրման ինչպես նաև ԻԿ-սպեկտրոսկոպիկ հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ թիոպիրիդոնը արծաթ իոնի հետ փոխազդում է առաջացնելով դժվարալուծ միացություն հետևյալ բաղադրությամբ՝



Այս ուսումնասիրության օգտագործվում է արծաթի որոշման համար՝ միկրոքանակները ամպերոմետրիկ եղանակով և մակրոքանակները պոտենցիոմետրիկ եղանակով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, А. А. Саркисян, Арм. хим. ж., 19, 932 (1966).
2. J. Tafel, P. Lawaczeck, Ber., 58, 1592 (1905). J. V. Kostir, L. Padr. Chem. Listy, 40, 276 (1946).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.955+547.314.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ
 АЦЕТИЛЕНА В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ. I.

Л. А. ГАСПАРЯН, Н. Г. КАРАПЕТЯН, А. С. ТАРХАНЫН, Р. М. МНАЦАКАНЯН,
 Т. К. МАНУКЯН и М. Г. ИЕРУСАЛИМСКАЯ

Изучена кинетика каталитического гидрохлорирования ацетилен в растворах хлористой меди при 60 и 80°C.

Показано, что пиролизный ацетилен пригоден для промышленного синтеза винилхлорида в растворах хлористой меди. Описана схема лабораторной установки купрокаталитического синтеза винилхлорида и методика хроматографического анализа реакторных газов.

Целью настоящей работы является изучение кинетики купрокаталитического гидрохлорирования ацетилен в винилхлорид (ВХ) с применением хроматографического метода анализа продуктов реакции.

Имеется ряд работ по исследованию кинетики реакции жидкофазного гидрохлорирования ацетилен в солянокислых растворах сулемы, хлористой меди или их смеси [1—11]. Однако можно сказать, что нет данных о порядке этой реакции по компонентам катализатора и реагентам. Сообщения о зависимости скорости реакции от концентрации или активности катализирующих агентов (CuCl или HgCl_2) весьма скудные [1,3—5,7,15].

Методика эксперимента

Исследование жидкофазного гидрохлорирования ацетилен в растворах хлористой меди проводилось на установке, схема которой приведена на рисунке 1, при температурах 60 и 80° в стеклянном реакторе диаметром 25 мм, с фильтром Шотта № 1, помещенном в водяной термостат.

Ацетилен (смесь карбидного и пиролизного) из заводской линии проходил сернокислотную и щелочную очистку; хлористый водород получался взаимодействием соляной и серной кислот и у входа в реактор смешивался с ацетиленом. Опыты проводились в пенном режиме в кинетической области, при максимальной общей конверсии ацетилен ниже 5%, при скорости пропускания его 20 л/час на 50 мл воды. Хлористая медь подвергалась специальной очистке промывкой слабым раствором соляной кислоты и спиртом (или ацетоном) с последующей сушкой в вакууме. Химический анализ на Cu^1 после очистки показывал наличие практически 100% CuCl . Катализатор готовился из чистых реактивов непосредственно в реакторе, в струе ацетилен. Концентрация кислоты в нем определялась по методике, описанной в [16].

При исследовании процесса каталитического синтеза ВХ анализ продуктов реакции часто проводят методом определения общего хлора по Лунну и Кобе, по Фольгарду или иными аналогичными методами [9 13, 14]. Такой метод анализа ВХ отнимает много времени и является ненадежным, т. к. в газовой смеси могут быть и другие хлорсодержащие продукты, искажающие результаты анализов. Приведенных недостатков лишен хроматографический метод анализа, позволяющий быстро и точно определять не только ВХ, но и возможные примеси, образующиеся в процессе реакции.

Анализ продуктов превращения ацетиленов нами проводился на хроматографе ХЛ-4, установленном непосредственно на линии выхода реакторных газов, которые предвари-

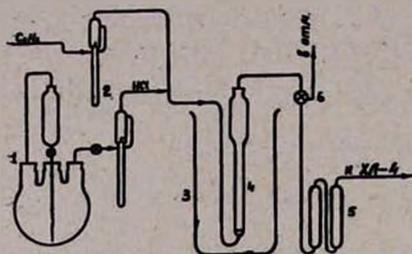


Рис. 1. Схема лабораторной установки гидрохлорирования ацетиленов в винилхлорид. 1 — установка для получения HCl; 2 — реометры; 3 — стеклянный термостат; 4 — реактор; 5 — склянки для поглощения влаги и HCl; 6 — трехходовой кран.

тельно пропускались через склянки для поглощения HCl-газа и осушки от влаги.

Из испытанных различных неподвижных фаз: вязелиновое масло (ВМ), диметилформамид (ДМФ), полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА), N-метилпирролидон (N-МП), триэтиленгликоль (ТЭГ), трикрезилфосфат (ТКФ) и их комбинаций наиболее удачным оказался ТКФ, нанесенный в количестве 8—10% на ТЗК, предварительно обработанный 2%-ным раствором соды и прокаленный при температуре 800—

900° в течение трех часов. Отобранная фракция активированного ТЗК с величиной частиц 0,25—0,32 мм засыпается в U-образные колонки длиной в 3 м. Газ-носитель (гелий или азот) пропускается со скоростью 4 л/час при давлении в 1 атм. При температуре хроматографирования 40° время выхода пика ВХ равно 2 мин. 50 сек.

Для анализа ВХ, синтезируемого купрокаталитическим способом, отпадает необходимость применения длинных составных колонок с несколькими неподвижными фазами и можно вполне обойтись колонкой длиной в 2—3 м. Так как ВХ синтезируется не только из карбидного ацетиленов, но и из пиролизного (или их смеси), то возникает необходимость выявить также примеси пиролизного ацетиленов и возможные продукты их превращения в процессе реакции. ТКФ, нанесенный на ТЗК, вполне удовлетворяет поставленной задаче. На колонке длиной до трех метров при температуре 40° хорошо разделяются воздух, ацетилен, пропандиен, метилацетилен, ВХ, винилацетилен, винилиденхлорид, транс-дихлорэтилен, хлоропрен, ацетальдегид, гидрохлориды метилацетиленов и пропандиена (2,2-дихлорпропан, 2-хлорпропен и 1-хлорбутен-2), а также и другие соединения C₂, C₃, C₄.

При токе детектора 120 ма (газ-носитель гелий) можно определять ВХ до концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ %. Количество ВХ вычисляется измерением площади пика хроматограммы и по калибровочной кривой, полученной

с помощью ВХ-ректификата, разбавлением последнего инертным газом, служащим газом-носителем для хроматографа.

Обсуждение экспериментальных данных

Изучение зависимости скорости реакции образования ВХ от парциального давления ацетилена (P_A) проводилось при температуре 80° и при постоянном составе катализатора, содержащего 7,5 мол CuCl_2 ,

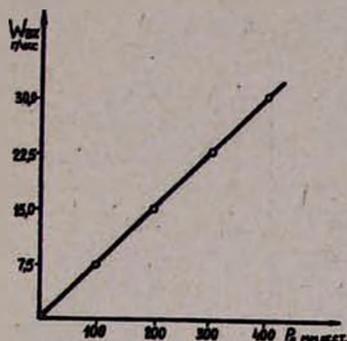


Рис. 2. Зависимость скорости реакции гидрохлорирования ацетилена в винилхлорид от парциального давления ацетилена.

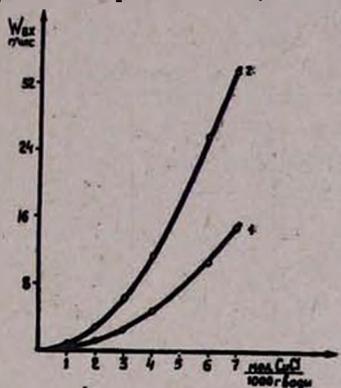


Рис. 3. Зависимость скорости реакции гидрохлорирования ацетилена от аналитической концентрации CuCl_2 : 1 — при 60° , 2 — при 80° .

3,7 мол. NH_4Cl , 5,5 мол. HCl на 1000 г воды. P_A изменялось разбавлением азотом при сохранении постоянной объемной скорости смеси ацетилен + азот. Как видно из рисунка 2, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, исходящую из начала координат под углом 45° , что подтверждает имеющиеся в литературе указания о первом порядке зависимости скорости реакции от P_A [4, 9, 15].

Изучение зависимости скорости реакции образования ВХ от концентрации хлористой меди проводилось при температурах 60 и 80° , при постоянной объемной скорости ацетилена. Концентрация CuCl_2 варьировалась от 0,5 до 7 молей на 1000 г воды при постоянных значениях остальных компонентов катализатора (NH_4Cl —4,5 мол., HCl —5,5 мол. на 1000 г воды). Как видно из рисунка 3, получен второй порядок зависимости скорости реакции от аналитической концентрации CuCl_2 . Обработка данных в билогарифмических координатах приводит к прямым, тангенс угла наклона которых равен 2. На такой же порядок скорости реакции указывает Вестин при изучении реакции гидрохлорирования ацетилена методом растворимости при температуре 25° [15]. Полученные данные указывают на то, что в кинетически активном комплексе гидрохлорирования ацетилена участвуют два иона меди (или две молекулы CuCl_2).

Полученные зависимости скорости реакции гидрохлорирования ацетилена в ВХ от P_A и концентрации CuCl_2 , при прочих равных усло-

виях, позволяют вывести кинетическое уравнение скорости реакции следующего вида:

$$W_{\text{ВХ}} = k \cdot P_{\text{А}} \cdot [\text{CuCl}]^2,$$

где k — постоянная для данных условий.

Расчет постоянной k для опытов, проведенных при температурах 60 и 80°, приведен в таблице.

Таблица

Скорость реакции образования ВХ при 60 и 80°

$T, ^\circ\text{C}$	$\text{CuCl},$ моль/1000 г воды	$P_{\text{А}},$ мм рт. ст.	$W_{\text{ВХ}},$ г/час	$K = \frac{W_{\text{ВХ}}}{P_{\text{А}} \cdot [\text{CuCl}]^2} \cdot 10^3,$ г/мм рт. ст. · моль · час
60	1	572	0,292	0,511
60	2	572	1,042	0,456
60	3	572	2,334	0,453
60	4	572	4,500	0,491
60	5	572	7,500	0,524
60	6	572	10,540	0,512
60	7	572	14,830	0,529
60	7	435	11,290	0,530
80	1	435	0,667	1,533
80	2	435	2,725	1,566
80	3	435	6,465	1,650
80	4	435	11,380	1,634
80	5	435	17,500	1,610
80	6	435	25,900	1,654
80	7	435	32,700	2,533
80	7	400	30,150	1,535
80	7	300	22,580	1,536
80	7	200	15,100	1,540
80	7	100	7,580	1,545

Для учета возможного изменения $P_{\text{А}}$ при варьировании концентрации CuCl была измерена упругость паров воды и HCl над исследуемыми каталитическими растворами. В отличие от водных растворов, в солянокислых растворах CuCl и NH_4Cl парциальное давление паров воды и HCl над растворами не изменяется, т. е. эксперимент ведется при практически постоянном $P_{\text{А}}$ равном 572 мм рт. ст. при 60° и 435 мм рт. ст. при 80°.

В работах [15, 17] показано, что растворимость ацетилена в водных растворах CuCl , NH_4Cl , HCl — первого порядка от концентрации CuCl . Между тем, как видно из приведенной таблицы, зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена от концентрации CuCl — второго порядка.

Согласно литературным данным [12, 15], хлористая медь в солянокислых растворах хлористого аммония находится в виде анионных комплексов CuCl_3^{-2} , CuCl_2^{-} и других. Приведенные факты указывают на то, что основная масса растворенного ацетилена (до 95%) связывается с CuCl , образуя купроацетиленовые комплексы $\text{CuCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$, $\text{CuCl}_2^{-} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ и т. д., и лишь ничтожно малая доля такого комплекса, взаимодействуя с другой молекулой CuCl или ионом Cu^+ , приводит к образованию активно-го промежуточного соединения для гидрохлорирования ацетилена.

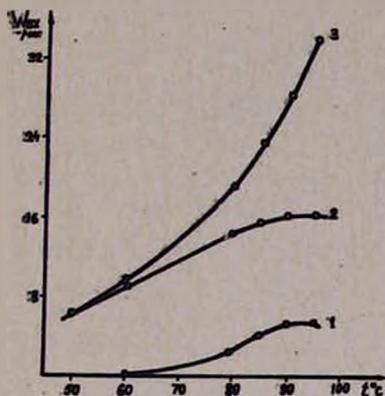


Рис. 4. Влияние температуры на скорость образования: 1 — ацетальдегида; 2 — винилхлорида; 3 — винилхлорида при постоянном парциальном давлении ацетилена.

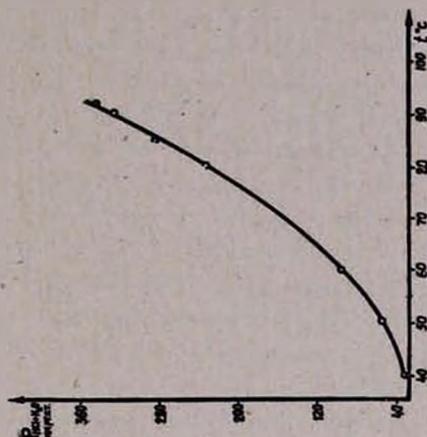


Рис. 5. Зависимость суммарной упругости паров воды и HCl над каталитическим раствором от температуры.

С повышением температуры скорость образования ВХ возрастает и проходит через максимум при температуре около 95° (рис. 4, кривая 2). При этом аналогичный ход кривой с тем же максимумом имеет также скорость образования побочного продукта — ацетальдегида (кривая 1). Такой ход кривых скорости образования этих продуктов следует объяснить тем, что выше 90° давление паров воды и HCl резко возрастает, что приводит к соответствующему уменьшению P_A (опыты велись при постоянном общем давлении) и растворимости ацетилена, и, естественно, к падению скорости реакции. На самом деле, измерение упругости паров HCl и воды над каталитическим раствором при повышении температуры показывает ее резкий рост (рис. 5). Соответственно падает P_A .

Учет величины парциального давления ацетилена приводит к зависимости скорости реакции образования ВХ от температуры, изображенной кривой 3 рисунка 4.

Как видно из рисунка 4, при постоянном P_A с повышением температуры на каждые 20° скорость реакции гидрохлорирования ацетилена в ВХ возрастает в 2 раза.

ՊՂԵՁԻ ՄՈՆՈՔԼՈՐԻԴԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԱՅՆՏԻԼԵՆԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ
ՀԻԴՐՈՔԼՈՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ. I:

1. Ա. ԳԱՐԱԳԵՏԱՆ, Ն. Գ. ԿԱՐԱԳԵՏԱՆ. 2. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ,
Ռ. Մ. ՄՆԱՑԱԿԱՆՅԱՆ, Բ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՐՈՒՍԱԼԻՄՍԿԱՅԱ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է պղնձի մոնոքլորիդի լուծույթներում ացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիայի կինետիկան 60 և 80°-ում: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի արագութունն առաջին կարգի է ըստ ացետիլենի պարցիալ ճնշման երկրորդ կարգի՝ ըստ CuCl -ի անալիտիկ կոնցենտրացիայի:

Ջերմաստիճանը 20°-ով բարձրացնելիս ռեակցիայի արագութունն աճում է 2 անգամ:

Ցույց է տրված, որ պիրոլիզային ացետիլենը պիտանի է CuCl -ի լուծույթներում արտադրական եղանակով վինիլի ջրորիզ ստանալու համար:

Առաջարկված է վինիլի ջրորիզի և ստացվող կողմնակի նյութերի անալիզը բրոմատոգրաֆիական մեթոդ:

Քրոմատոգրաֆիական բաժանումը իրականացված է 40°-ում, 3 մետր երկարութուն ունեցող սյունակում, 8% տրիկլորեթիլֆոսֆատով ծծեցված Ջիկենյան հանքի աղյուսի (տրեպելի) վրա:

Նկարագրված է ացետիլենի կուպրոկատալիտիկ հիդրոքլորման լաբորատորիական սարքի սխեման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Арутюнян, С. Марутян, Каучук и резина, 1937, № 2, 36.
2. Н. Козлов, ЖПХ, 10, 116 (1937).
3. Р. М. Флид, Изв. высших уч. завед., химия и хим. технол., 2, 946 (1959).
4. Н. Г. Қарапетян, А. С. Тарханян, Н. С. Лебедев, А. Н. Любимова, НТС ГНТК СМ Арм.ССР, химия и хим. техн., № 1, 16 (1961).
5. Г. К. Опарица, Р. Н. Гурский, В. Ф. Иванов, Л. В. Терентьева, Тр. Всесоюзного научно-техн. совещания по состоянию производства, научно-исслед. и проектных работ по винилхлориду, поливинилхлориду и сополимерам винилхлорида, г. Дзержинск, 1946, стр. 88.
6. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, там же, стр. 67.
7. Н. Г. Қарапетян, А. С. Тарханян, А. С. Бахтамян, там же, стр. 82.
8. Р. М. Флид, там же, стр. 133.
9. Р. М. Флид, Н. Ф. Алексеева, Т. Е. Хмелевская, Н. А. Гайдай, Кин. и кат., 4, 698 (1963).
10. R. Vestin, I. Cedergren, L. Arro, Acta Chem. Scand., 17, 1093 (1963).
11. Р. М. Флид, ЖФХ, 32, 2339 (1958).
12. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, АЙнеграт, Ереван, 1963, стр. 112—117.
13. Р. Е. Lunn, Р. А. Kove, Ind. Eng. Chem., 4, 633 (1954).
14. К. Maemoto, N. Selke, M. Hlrate, Chem. of Polim., 15, 162, 660 (1958).
15. R. Vestin, L. Arro, Acta Chem. Scand., 17, 1225 (1963).
16. А. С. Тарханян, В. В. Варгамян, НТС ГНТК СМ Арм.ССР, химия и хим. техн., № 1, 23 (1962).
17. А. С. Тарханян, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1953.

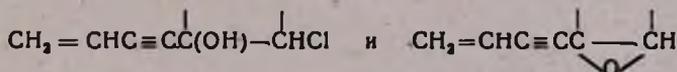
ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ХЛОРГИДРИНОВ И ОКИСЕЙ

Л. Л. НИКОГОСЯН, М. Г. АВЕТЯН и С. Г. МАЦОЯН

С целью получения новых типов эпоксидных полимеров изучена способность ряда винилацетиленовых окисей и хлоргидринов типа $\text{CH}_2 = \text{CHC} \equiv \text{CC}(\text{OH}) - \text{CHCl}$ и $\text{CH}_2 = \text{CHC} \equiv \text{C} - \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}$ к радикальной полимеризации и выявлены некоторые кинетические особенности этой реакции.

Ранее было показано, что при радикальной полимеризации алифатических винилэтинилкарбинолов и их эфиров образуются линейные растворимые полимеры, содержащие циклические звенья в основной цепи [1].

Представлялось интересным изучить поведение винилацетиленовых хлоргидринов и окисей в условиях радикальной полимеризации с целью получения новых эпоксидных полимеров. В настоящей работе исследована возможность полимеризации некоторых винилацетиленовых хлоргидринов и окисей типа



и свойства образующихся при этом полимеров. Синтез мономеров осуществляли по ранее описанной методике — взаимодействием хлорноватистой кислоты с диенинами и последующим отщеплением элементов хлористого водорода от полученных хлоргидринов [2].

Изучение полимеризации проводили в блоке, при нагревании в присутствии радикального инициатора — динитрила азоизомаляной кислоты (ДАК).

На рисунке 1 приведены кинетические кривые полимеризации изученных нами трех хлоргидринов (а) и отвечающих им эпоксидных (б) мономеров.

Как видно из полученных результатов (рис. 1), по мере утяжеления алкильных остатков реакционная способность обоих видов мономеров уменьшается; при этом винилацетиленовые хлоргидрины полимеризуются гораздо медленнее соответствующих эпоксидов. Это, по-видимому, объясняется влиянием атома хлора в молекуле хлоргидрина, так как винилэтинилкарбинолы, без наличия атома хлора в α -положении к гидроксилу, полимеризуются с большой скоростью и образуют полимеры с высоким выходом [1].

Для количественной характеристики реакционной способности хлоргидринов и соответствующих им эпоксидов на примере 2-метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ола-2 и 2-метил-оксидо-1,2-гексен-5-ина-3 были вычислены эффективные энергии активации процесса полимеризации.

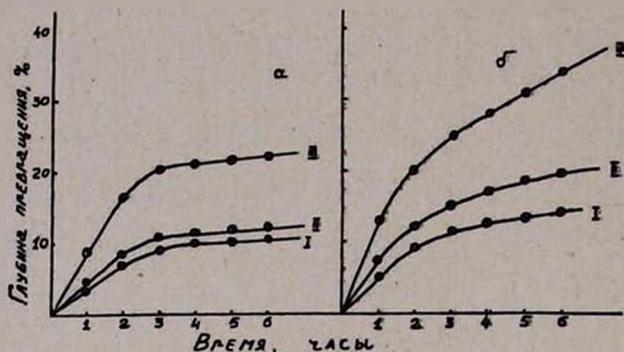


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации в массе при 80° в присутствии 0,5 мол. % ДАК: а — хлоргидрины: I — 1-винилэтинил-2-хлорциклогексанол-1; II — 3-метил-2-хлоргептен-6-ин-4-ол-3; III — 2-метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ол-2. б — оксиды: I — 1-винилэтинил-оксидо-1,2-циклогексан; II — 3-метил-оксидо-2,3-гептен-6-ин-4; III — 2-метил-оксидо-1,2-гексен-5-ин-3.

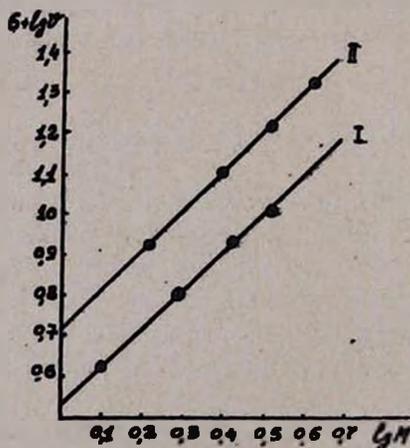


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости полимеризации ($\lg V$) от логарифма концентрации мономера ($\lg M$) в растворе бензола при 80° : I — 2-метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ол-2, концентрация ДАК 0,0285 моль/л; II — 2-метил-оксидо-1,2-гексен-5-ин-3, концентрация ДАК 0,0271 моль/л.

этой целью определен порядок реакции относительно мономера и инициатора: поставлены опыты при различных начальных концентрациях мономеров и ДАК в строго определенных условиях. Как видно из рисунка 2, прямолинейная зависимость скорости полимеризации ($\lg V$) (до глубины полимеризации 15%) от первой степени начальной концен-

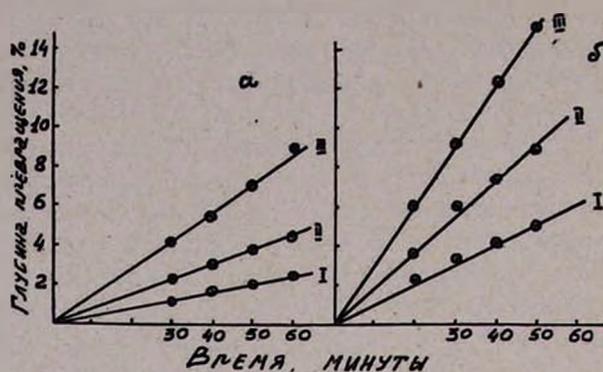


Рис. 4. Кинетика полимеризации в массе в присутствии 0,5 мол. % ДАК при I—70°; II—75° и III—80°. а—2-метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ол-2; б—2-метил-оксидо-1,2-гексен-5-ин-3.

Таблица 1

Значения K и α

Мономер	$10^4 \cdot K$			α , ккал/моль
	70°	75°	80°	
2-Метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ол-2	0,35	0,65	1,13	25,92
2-Метил-оксидо-1,2-гексен-5-ин-3	1,30	2,25	3,72	24,55

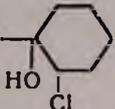
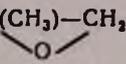
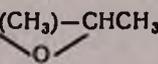
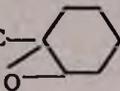
Таким образом, исследуемый винилацетиленовый эпоксид полимеризуется быстрее хлоргидрина более чем в 3 раза. Это подтверждается еще тем, что молекулярные веса эпокисей приблизительно в 2,6 раза больше, чем соответствующих хлоргидринов.

Все полученные полимеры представляют собой белые порошки, растворимые в бензоле, толуоле, ацетоне, не растворимые в воде, петролейном эфире. Значения температуры размягчения, характеристической вязкости и остаточной ненасыщенности полимеров, а также данные их спектроскопического исследования приведены в таблице 2. На основании полученных данных можно предположить, что ранее предложенный нами цепной циклический механизм полимеризации алифатических винилэтинилкарбинолов [1] можно распространить и на винилацетиленовые хлоргидрины и эпоксины. Такой механизм полимеризации исследуемых мономеров подтверждается результатами определения остаточной ненасыщенности (около 50%) их полимеров и данными ИК-спектроскопии в области валентных колебаний тройной связи ($2225-2232 \text{ см}^{-1}$) и однозамещенной двойной связи пятичленного кольца ($1645-1653 \text{ см}^{-1}$).

Как и следовало ожидать, при обработке диоксановых растворов полимерных хлоргидринов винилацетиленового ряда с помощью КОН происходит количественное отщепление элементов HCl с образованием

Таблица 2

Некоторые свойства полимеров, полученных при полимеризации винилацетиленовых хлоргидринов и эпоксидов в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 80°

Мономер	Т. размягчения полимера, °C	[η*]	Общая ненасыщен. полимера**, о/о (сред.)	Валентные колебания (в полимерах), см ⁻¹	
				(C=C),	(C≡C),
CH ₂ =CHC≡CC(CH ₃)(OH)—CH ₂ Cl	110—120	0,030	—	1645	2228
CH ₂ =CHC≡CC(CH ₃)(OH)—CH(Cl)CH ₃	115—125	0,034	—	1653	2228
CH ₂ =CHC≡CC— 	140—150	0,065	—	1645	2225
CH ₂ =CHC≡CC(CH ₃)—CH ₂ 	270—280	0,079	51,30	1647	2232
CH ₂ =CHC≡CC(CH ₃)—CHSCH ₃ 	—	0,083	49,90	—	—
CH ₂ =CHC≡C— 	—	0,090	—	1645	2228

* Характеристическая вязкость полимера в бензоле при 20°.

** При расчете на единицу мономера (100%).

эпоксидных полимеров, которые нами были получены также при непосредственной полимеризации винилацетиленовых эпоксидов. Таким образом, полимеризацией и сополимеризацией винилацетиленовых эпоксидов или аналогичной реакцией с участием винилацетиленового хлоргидрина, с последующим дегидрохлорированием, можно ввести в полимерную цепь желаемое количество эпоксидных групп. Следует отметить, что, судя по величинам характеристической вязкости (см. табл. 2), молекулярные веса полученных полимеров сравнительно небольшие, и в этом отношении они напоминают эпоксидные смолы. Полученные нами эпоксиполимеры, подобно эпоксидным смолам, под действием различных реагентов (диаминов, гликолей, дикарбоновых кислот, трехфтористого бора) способны вулканизоваться (отверждаться) с образованием трехмерных структур и, поэтому, могут найти применение для ряда технических целей [3].

Экспериментальная часть

Полимеризация винилацетиленовых хлоргидринов и эпоксидов. Ампулы, содержащие свежеперегнанный мономер [2] и азонициатор (ДАК), охлаждали (—20°), продували чистым азотом и после вакуумирования запаивали и нагревали в термостате в течение определенного времени. Полимер освобождали от мономера переосаждением и;

бензольного раствора петролейным эфиром и сушили в вакууме (10 мм) при 40—60° до постоянного веса. Глубину полимеризации устанавливали по весу полученного полимера. Определение остаточной ненасыщенности, характеристической вязкости и температуры размягчения полученных полимеров проводили как описано раньше [1].

Эпоксидирование полимерных хлоргидринов. Смесь раствора 1 г поли-2-метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ола в 20 мл диоксана и 1,5 г тонкоизмельченного KOH перемешивали 4 часа при комнатной температуре и 1 час при 40—45°. Полимер очищали двукратным осаждением из диоксанового раствора водой, сушили в вакууме (10 мм) при 40—50°. Получено 0,72 г (95,6%) эпоксиполимера со степенью эпоксидирования 98,1%.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 30 V 1967

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐՀԻԳՐԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՕՔՍԻԳՆԵՐԻ ԻՆԳԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Լ. Լ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ, Մ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նոր տեսակի էպօքսիդային պոլիմերներ ստանալու նպատակով ուսումնասիրված է վինիլացետիլենային օքսիդների և քլորհիդրինների ուղիկալային պոլիմերացումը և պարզաբանվել են այդ ռեակցիաների մի քանի կինետիկական առանձնահատկությունները:

Նկատվել է, որ էպօքսիդային մոնոմերի դեպքում պոլիմերացման արագությունը կախված է հարուցիչի կոնցենտրացիայի 0,63 աստիճանից: Հարաբերականության սովորական օրենքից շեղումը կարելի է բացատրել նրանով, որ շղթաների խզումը մասնակիորեն տեղի է ունենում աճող ուղիկալի և ինհիբիտորի ռեակցիայի հետևանքով: Իսկ ոչ մեծ ինքնաարգելակումը ամենայն հավանականությամբ կարելի է բացատրել էպօքսիդային խմբավորման իզոմերացմամբ:

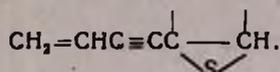
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Н. М. Морляк, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 16, 347, 571 (1963); 17, 319, 329 (1964).
2. М. Г. Аветян, Л. Л. Никогосян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 19, 430 (1966).
3. Химические реакции полимеров, I, Москва, 1967, стр. 140.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ТИООКСИДЕЙ

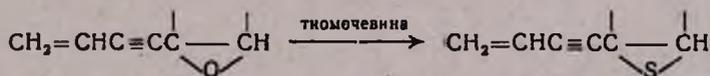
Л. Л. НИКОГОСЯН, М. Г. АВЕТЯН и С. Г. МАЦОЯН

С целью получения тиоэпоксидных полимеров изучена радикальная полимеризация некоторых винилацетиленовых тиоокисей типа



Благодаря способности подвергаться вулканизации под действием различных реагентов, эпоксидные полимеры нашли широкое техническое применение в производстве лаков, клеев, электроизоляционных материалов, армированных пластиков и т. д. [1]. Однако, сернистые аналоги эпоксидных полимеров (тиоэпоксидные полимеры) остались до сих пор почти неизученными. Это объясняется, по-видимому, трудностью введения тиоокисных групп в полимерную цепь и, в частности, синтеза мономеров, содержащих, наряду с тиоокисным кольцом, ненасыщенные группировки, способные к полимеризации.

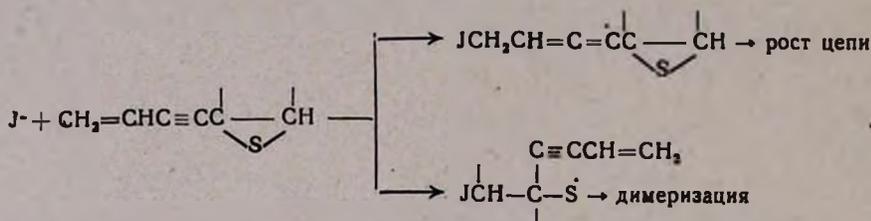
В связи с нашими исследованиями циклической полимеризации винилацетиленовых соединений представлял интерес синтез тиоокисей винилацетиленового ряда с целью создания тиоэпоксидных полимеров. Синтез винилацетиленовых тиоокисей осуществляли путем обработки соответствующих окисей тиомочевинной в водноспиртовом растворе при 10°.



Замещение эпоксидного кислорода на серу протекает с выходом 41—46%; в случае применения роданистого калия вместо мочевины выход винилацетиленовых тиоокисей резко снижается вследствие осмоления продукта реакции. Таким путем были получены 2-метилсульфидо-1,2-гексен-5-ин-3, 2-метилсульфидо-2,3-гептен-6-ин-4 и 1-винилэтинилсульфидо-1,2-циклогексен, полимеризацию которых проводили в присутствии динитрила азоизомаляной кислоты (ДАК).

На рисунке 1 приведены результаты блочной полимеризации синтезированных винилацетиленовых тиоокисей в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 80°. Как видно из рисунка, с уменьшением алкильных заместителей мономеров скорость полимеризации повышается, что, очевидно, обусловлено пространственными затруднениями, однако, при этом максимальная степень превращения не превышает 12,5%.

Из данных, приведенных ранее [2], и из рисунка 1 следует, что способность винилацетиленовых окисей к радикальной полимеризации значительно больше, чем соответствующих сернистых аналогов. По-видимому, тиоокисное кольцо, в отличие от окисного, под влиянием свободного радикала легко раскрывается и вовлекается в реакцию. При взаимодействии иницирующего радикала ($J\cdot$) с винилэтинильной группировкой мономера происходит рост цепи с образованием тиоокисного полимера; взаимодействие же с тиоокисным кольцом мономера приводит к образованию сульфидного радикала, который путем рекомбинации превращается в дисульфидное соединение:



Реакция димеризации сульфидных радикалов приводит к быстрому уменьшению концентрации инициатора в системе, и поэтому при низких глубинах превращения винилацетиленовых тиоокисей процесс полимеризации прекращается. Интересно отметить, что после прекращения полимеризации, при внесении в систему новой порции инициатора глубина превращения значительно повышается (см. рис. 1).

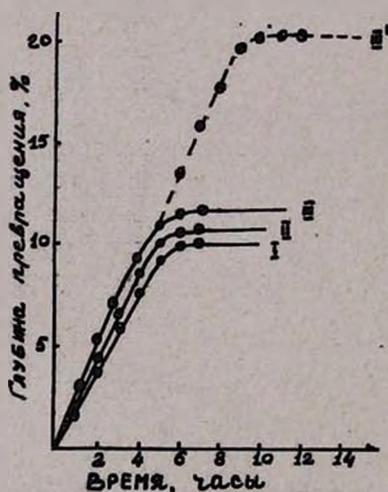


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации в блоке при 80° в присутствии 0,5 мол. % ДАК; I—винилэтинил-сульфидо-1,2-циклогексема; II—3-метил-сульфидо-2,3-гептен-6-ина-4; III—2-метилсульфидо-1,2-гексен-5-ина-3; III'—2-метилсульфидо-1,2-гексен-5-ина-3 (после прекращения полимеризации внесено еще 0,5 мол. % ДАК).

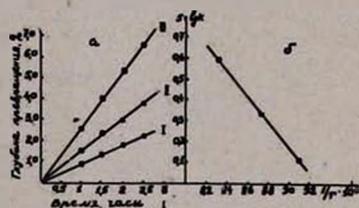


Рис. 2. а—Кинетика полимеризации в массе в присутствии 0,5 мол. % ДАК при: I— 70° ; II— 75° и III— 80° ; б—зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg K$) от обратной абсолютной температуры ($1/T$); 2-метилсульфидо-1,2-гексен-5-ина-3.

При определении порядка реакции полимеризации относительно мономера и инициатора, на примере 2-метил-сульфидо-1,2-гексен-5-ина-3

оказалось, что общая скорость полимеризации, как в случае многих мономеров, пропорциональна концентрации мономера в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора. В соответствии с указанной закономерностью из начальных стационарных скоростей (см. рис. 2а) этого мономера были вычислены эффективные константы скорости полимеризации при 70, 75 и 80°, величины которых равны $0,13 \cdot 10^{-4}$; $0,21 \cdot 10^{-4}$ и $0,4 \cdot 10^{-4}$ моль/сек. соответственно. Таким образом, энергия активации процесса полимеризации 2-метил-сульфидо-1,2-гексен-5-ина-3 в блоке, определенная графически (см. рис. 2б), составляет 26,7 ккал/моль.

Продукты радикальной полимеризации винилацетиленовых тиооксидей представляют собой светло-желтые, плавкие, низкомолекулярные ($[\eta]$ 0,01—0,02) ненасыщенные вещества (см. таблицу), которые растворимы в бензоле и ацетоне, но не растворимы в воде и петролейном эфире. Исходя из значения остаточной ненасыщенности ($\sim 50\%$), можно предположить, что полимеризация винилацетиленовых тиооксидей протекает по циклическому механизму, предложенному для винилацетиленовых спиртов [3]. Полученные тиоэпоксидные смолы под влиянием сшивающих агентов (диаминов, гликолей и т. п.) легко отверждаются.

Таблица

Некоторые свойства тиоэпоксидных смол, полученных полимеризацией винилацетиленовых тиооксидей в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 80°

Мономер	Т. размягчения полимера, °С	$[\eta]^*$	Общая ненасыщенность полимера, % (сред.)**
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC} \begin{array}{l} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{S} \end{array}$	110—120	0,020	50,8
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC} \begin{array}{l} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{CHCH}_3 \\ \diagdown \text{S} \end{array}$	140—150	0,012	50,3
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{C} \begin{array}{l} \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$	180—190	0,015	49,9

* Характеристическая вязкость полимера в бензоле при 20°.

** При расчете на единицу мономера (100%/о); определение проводили бромид-броматным методом [3].

Экспериментальная часть

2-Метил-сульфидо-1,2-гексен-5-ин-3. К раствору 12 г тиомочевины в 46 мл 60%-ного водного раствора спирта при охлаждении (10°) по каплям прибавили 15 г 2-метил-оксидо-1,2-гексен-5-ина-3, разбавленного

17 мл водного спирта. Реакцию при перемешивании продолжали 3 часа.

Продукт тщательно экстрагировали эфиром, промыли водой, высушили сульфатом магния и разогнали в вакууме, Получено 7 г (41,2%) 2-метил-сульфидо-1,2-гексен-5-ина-3 с т. кип. 34—36° при 4 мм, n_D^{20} 1,5250; d_4^{20} 0,9673. M_{RD} найдено 39,318, вычислено 37,857. Найдено %: S 25,37. $C_7H_{14}S$. Вычислено %: S 25,81.

3-Метил-сульфидо-2,3-гептен-6-ин-4. Аналогично предыдущему опыту, из 16 г тиомочевины в 65 мл 60%-ного водного спирта и 21 г 3-метил-оксидо-2,3-гептен-6-ина-4 в 25 мл 60%-ного водного спирта получено 10,5 г (44,3%) 3-метил-сульфидо-2,3-гептен-6-ина-4 с т. кип. 55—59° при 7 мм; n_D^{20} 1,5210; d_4^{20} 0,9311; M_{RD} найдено 45,066, вычислено 42,475. Найдено %: S 22,74. $C_8H_{16}S$. Вычислено %: S 23,19.

1-Винилэтинил-сульфидо-1,2-циклогексан. Из 6,5 г тиомочевины в 25 мл 60%-ного водного спирта и 8 г 1-винилэтинил-оксидо-1,2-циклогексана в 17 мл 60%-ного водного спирта получено 4,1 г (46,0%) 1-винилэтинил-сульфидо-1,2-циклогексана с т. кип. 78—80° при 1 мм; n_D^{20} 1,5660; d_4^{20} 1,0476; M_{RD} найдено 51,148, вычислено 49,481. Найдено %: S 19,13. $C_{12}H_{18}S$. Вычислено %: S 19,51.

Полимеризация. Винилацетиленовую тиоокись и инициатор (ДАК) помещали в ампулу, дегазировали при охлаждении и запаивали в атмосфере чистого азота. По окончании полимеризации полимеры выделяли и очищали переосаждением из бензольного раствора петролейным эфиром и сушили в вакууме до постоянного веса.

Институт органической химии

АН АрмССР

Поступило 6 VII 1967

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԹԻՈՔՍԻԴԻՆԵՐԻ ՍԻՆՔԵԶ ԵՎ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Լ. Լ. ՆԻԿՈԳՈՍՅԱՆ, Մ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ի մ

Վինիլացետիլենային թիոքսիդների սինթեզն իրականացված է համապատասխան օքսիդները թիոմիդանյութի շրտսպիրտային լուծույթով մշակելով: Ստացված են 2-մեթիլ-սուլֆիդ-1,2-հեքսեն-5-ին-3, 3-մեթիլ-սուլֆիդ-2,3-հեպտեն-6-ին-4 և 1-վինիլէթինիլ-սուլֆիդ-1,2-ցիկլոհեքսան:

Ուսումնասիրված է համապատասխան թիոքսիդներին պոլիմերացումը բըլոկում, ազո-իզոկարագաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ:

Նկատվել է, որ վինիլացետիլենային թիոքսիդներն ավելի դանդաղ են պոլիմերանում, քան նրանց համապատասխանող օքսիդները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, ИЛ, Москва, 1962.
2. Л. Л. Никогосян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 21, 675 (1968).
3. С. Г. Мацоян, Н. М. Морляя, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 347 (1963).

УДК 678-13+547.281.2+547.381

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА С АКРОЛЕИНОМ

С. М. ВОСКАНЯН, Н. Г. КАРАПЕТЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН и Т. Ш. МИГРАНЯН

Рассмотрены вопросы стабилизации полиацетальдегида путем сополимеризации ацетальдегида с акролеином в присутствии анионных и координационно-анионных катализаторов.

В настоящем сообщении описывается сополимеризация ацетальдегида с акролеином, предпринятая для получения стабильных полимеров ацетальдегида.

В 1960 году на международном симпозиуме по макромолекулярной химии Марк сообщил о работах, ведущихся по сополимеризации ацетальдегида с акролеином с целью получения вулканизирующихся эластомеров [1]. Несколько позже Марк и Огата [2] кратко упомянули о тройном сополимере ацетальдегида с формальдегидом и акролеином, без подробного описания процесса полимеризации и свойств полученного сополимера.

Других сообщений, касающихся сополимеризации ацетальдегида с акролеином, в литературе нет.

Экспериментальная часть

Сополимеризация ацетальдегида с акролеином проводилась на различных катализаторах ионного характера: анионных, катионных, координационно-анионных и модифицированных циглеровских катализаторах. Количество ацетальдегида и акролеина во всех опытах было постоянным и равнялось 10 и 2 мл, соответственно. Температура реакции —78°; растворителями служили, в основном, гептан и толуол.

Очистка и осушка ацетальдегида производилась, как описано ранее [3]. Акролеин дважды отгонялся для освобождения от примесей и стабилизатора, выдерживался в атмосфере инертного газа над молекулярными ситами 5 Å и снова ректифицировался. Очищенные образцы акролеина хранились в запаянных ампулах. Техника проведения сополимеризации и выделения полимеров аналогична ранее описанной [3].

Полученные образцы сополимеров, в основном, твердые, нерастворимые в органических растворителях вещества, от белого до бледножелтого цвета, не имеющие определенной точки плавления; начиная с 160° медленно меняются в цвете и не плавятся до 250—300°. Предварительный подбор каталитических систем показал, что катионные катализаторы плохо инициируют полимеризацию указанных мономеров. На примере сополимеризации ацетальдегида с метилвинилкетонем было найдено, что одним из катализаторов, успешно инициирующим сополимеризацию, является смесь литийбутилата с триизобутилалюминием (LiAlR_4), а также

комплекс последнего со вторичными ароматическими аминами, как дифениламин (ДФА), неозон «Д» и др. [3]. Кроме указанных катализаторов, с целью сополимеризации ацетальдегида с акролеином испытывались гидролизованый триизобутилалюминий, циглеровские катализаторы и др. Результаты опытов приведены в таблице 1. На перечисленных

Таблица 1

Подбор каталитических систем для сополимеризации ацетальдегида с акролеином

Условия полимеризации: C_{AlR_3} 0,08 г/мл, C_{LiBut} 0,026 г/мл, C_{TiCl_4} 0,076 г/мл, C_{ZnEt_2} 0,08 г/мл, ацетальдегид 10 мл, акролеин 2 мл, толуол 10 мл; температура полимеризации -78° , продолжительность реакции 20 часов

Компоненты каталитической системы, мл		Весовые соотношения I/II	Активатор, г	Выход, г	Потери в весе при 160° за 30 мин, %
I	II				
AlR_3 , 1	$LiBut$, 1	3,07	—	2,20	67,7
AlR_3 , 1	$LiBut$, 2	1,52	—	2,40	72,0
AlR_3 , 1	$LiBut$, 1	3,07	Неозон, 0,1	2,25	66,4
AlR_3 , 1	$LiBut$, 2	1,52	0,05	2,45	73,0
AlR_3 , 1	$LiBut$, 3	1,02	ДФА 0,1	6,20	82,0
AlR_3 , 3	$TiCl_4$, 1	3,15	—	2,40	84,0
AlR_3 , 1	H_2O , 0,04	2,0	—	0,2	91,0
$ZnEt_2$, 2	—	—	—	3,1	68,0
AlR_3 , 2	—	—	—	1,8	92,0

в таблице катализаторах выход полимера не превышает 40% от суммы весов исходных мономеров. Изопропилат алюминия и диэтилцинк, рекомендованные Фурукава как активные катализаторы полимеризации ацетальдегида [4], также оказались мало эффективными при совместной полимеризации. Ввиду малых выходов полученных продуктов, а также худших термических свойств они нами не изучались.

В дальнейшем выяснилось, что катализаторы анионного характера, как $Al(изо-C_4H_9)_3$ и $LiAl(изо-C_4H_9)_3C_4H_9$, можно активировать триэтилоламинами (ТЭА).

Выход полимеров при совместной полимеризации ацетальдегида с акролеином при применении систем $LiAlR_4/ТЭА$ и $AlR_3/ТЭА$ имеет порядок 50—80%. Кроме того, термостабильность сополимеров, полученных на этих катализаторах, намного выше термостабильности сополимеров, полученных без применения ТЭА (ср. табл. 1). Из рисунка 1 видно, что наибольший выход полимера получается при $AlR_3/ТЭА=0,27$ и $LiAlR_4/ТЭА=0,6$.

Микроструктура сополимеров. ИК-спектральное изучение стабильных образцов сополимеров в виде пленок показало, что в продукте присутствуют характерные полосы поглощения винильной 915 см^{-1} и карбонильной 1731 см^{-1} групп, эфирной группировки 1080 см^{-1} . За-

метна также полоса поглощения при 1640 см^{-1} , соответствующая $-\text{C}=\text{C}-$ группировке.

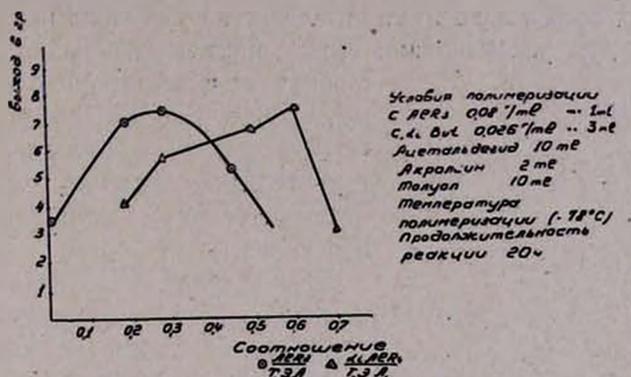
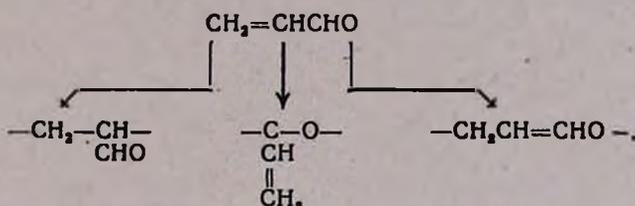
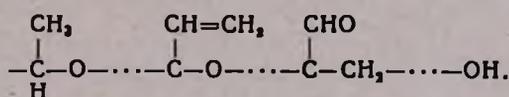


Рис. 1.

Наличие указанных групп в сополимере согласуется с данными Шульца [5] и дает основание предполагать, что акролеин, сополимеризуясь с ацетальдегидом, включается в основную цепь согласно схеме:



Имелись также полосы поглощения, характерные для гидроксильной группы ($3352\text{--}3460 \text{ см}^{-1}$). Последние являются, по всей вероятности, конечными гидроксильными группами в цепях макромолекул:



Очевидно, что на основании данных только спектрального анализа нельзя прийти к заключению о получении сополимера указанного состава. Однако, сравнительно высокая термическая стабильность продуктов, полученных на каталитической системе $\text{LiAlR}_4/\text{ТЭА}$, по сравнению с образцами гомополимеров ацетальдегида как атактического, так и изотактического строения, а также наличие акролеина в продукте (5—6%) по данным элементарного анализа на углерод, может служить доказательством образования сополимеров. Количественное содержание двойной связи и альдегидной группы в образцах полимеров нам не удалось установить ни бромированием, ни реакцией с фенолгидразином и его 2,4-динитропроизводным, ввиду плохой растворимости полученных продуктов.

Термостабильность. Для характеристики образцов сополимеров в первую очередь изучалась их термостабильность. Она выражалась в уменьшении веса в процентах за 30 минут нагревания при 160° . Температура 160° , по рекомендации Керна, применяется и для определения стабильности полимеров формальдегида, не защищенных по концевым группам [6]. Это давало нам возможность сравнить термостабильность полученных образцов с термостабильностью полиформальдегида.

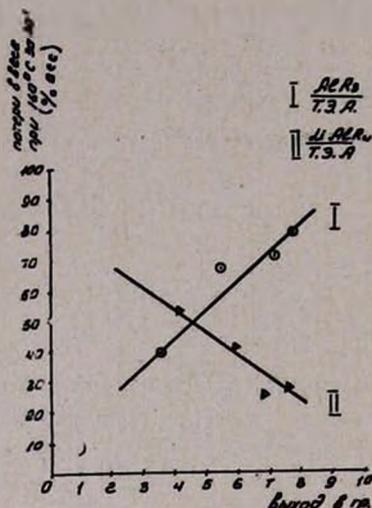


Рис. 2.

На рисунке 2 показана зависимость стабильности сополимеров от выхода при применении каталитических систем $\text{AlR}_2/\text{ТЭА}$ и $\text{LiAlR}_4/\text{ТЭА}$.

У образцов, полимеров, полученных на $\text{AlR}_2/\text{ТЭА}$, с повышением выхода стабильность снижается, а у образцов, полученных на $\text{LiAlR}_4/\text{ТЭА}$, наоборот, повышается. Это обусловлено, по всей вероятности, тем, что в случае применения каталитической системы $\text{AlR}_2/\text{ТЭА}$ количество акролеина, вступившего в

сополимеризацию с ацетальдегидом, с увеличением выхода становится незначительным. При применении каталитической системы $\text{LiAlR}_4/\text{ТЭА}$ содержание акролеина, вступившего в сополимеризацию с ацетальдегидом, составляет 5—6% при достижении максимального выхода,

Стабильность сополимера ацетальдегида с акролеином лишь незначительно отличается от стабильности неблокированного концевыми группами полиформальдегида. Как известно, макромолекулы полиацетальдегида, как и полиформальдегида, заканчиваются гидроксильными группами. Это является одной из основных причин низкой стабильности обоих полимеров. Кроме того, оба полимера, в особенности полиацетальдегид, весьма чувствительны к действию кислот. Начинаясь с концов цепи деполимеризация полиацетальдегида приводит к образованию мономерного ацетальдегида, который, окисляясь, превращается в смесь уксусной и надуксусной кислот, атакующих, в свою очередь, основную полимерную цепь. Во избежание указанных процессов концевые группы полиформальдегида защищают ацетилизацией уксусным ангидридом (Дельрин). Попытки стабилизации образцов ацетальдегида с акролеином ацетилизацией окончились неудачно и нами был выбран другой путь стабилизации: во-первых, связывание выделяющегося ацетальдегида, препятствующее его превращению в кислоту и, во-вторых, введение стабилизатора общего назначения для защиты основной цепи. В качестве акцепторов ацетальдегида были выбраны первичные ароматические амины, а в качестве стабилизаторов — вторичные ароматические амины и фенолы.

Для равномерного распределения к навеске полимера добавлялась смесь стабилизаторов, растворенных в спирте или ацетоне. После двухчасового стояния растворитель удалялся в вакууме (до постоянного веса полимера).

Таблица 2

Дополнительная стабилизация сополимера ацетальдегида с акроленом
Условия полимеризации: каталитическая система $AlR_3/TЭА$; растворитель
толуол 10 мл; температура полимеризации $-78^\circ C$

№ образца	Вес полимера, г	Растворитель	Стабилизаторы, г		Потеря в весе при 160° за 30 мин, %	
			диамид адипиновой кислоты	неозон „Д“	до стабилизации	после стабилизации
1	1	Этиловый спирт	0,014	0,006	65	55
2	1	.	0,014	0,006	62	51
3	0,5	.	0,007	0,003	63	54

Были испытаны также комбинации диамида адипиновой кислоты с фенилтио-мочевинной, N,N' -дифенил-*п*-фенилендиамином, дифениламино, ди-*трет*-бутилфенолом и др. Результаты аналогичны вышеприведенным.

Из данных таблицы 2 видно, что примененные нами стабилизаторы лишь незначительно улучшают термостабильность полученных полимерных материалов. Последнее подтверждает наблюдение Сметса и Дельзена о ионном характере процессов деструкции и деполимеризации полимеров ацетальдегида, в которых ингибиторы радикальных процессов не оказывают существенного влияния.

Несмотря на то, что полученные сополимеры в некоторых случаях имеют стабильность, равную стабильности нестабилизированного полиформальдегида, они пока не могут удовлетворить требованиям, предъявляемым к стабилизированным полимерам формальдегида типа «Дельрин» или «Целкон».

Работа по созданию стабильных сополимерных материалов на базе ацетальдегида продолжается.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 27 VI 1966

ԱԿՐՈՂԻՆԻ ՀԵՏ ԱՅԵՏԱԼԴԵԶԻԴԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Ս. Մ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ե. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Գ. Ա. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ և Բ. Շ. ՄԻՀՐԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրվել են պոլիացետալդեհիդի շերմակայունացման հարցերը, ացետալդեհիդը անիոնային և կոորդինացիոն-անիոնային կատալիզատորների ներկայությամբ ակրոլիինի հետ համատեղ պոլիմերացման ենթարկելով: Ցույց

է տրված, որ տրիէթանոլամինով ձևափոխված անիոնային կատալիզատորները հաշոդությամբ հարուցում են ացետալդեհիդի և ակրոլեինի համատեղ պոլիմերացման ռեակցիան:

LiAlR_4 և տրիէթանոլամին կատալիզատորի ներկայությամբ ստացված պոլիմերների նմուշների ջերմակայունությունը բարձրանում է ելքի մեծանալու հետ միաժամանակ, իսկ AlR_3 և տրիէթանոլամին կատալիտիկ սխեմայի ներկայությամբ ստացված նմուշների ջերմակայունությունը հակադարձ կախման մեջ է գտնվում ելքի մեծանալուց:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Марк, Химия и технология полимеров, № 7—8, 18 (1960).
2. G. Mark, H. Ogata, J. Polymer. Sci. Part A 1, 3439 (1963).
3. Н. Г. Карапетян, С. М. Восканян, О. А. Тоноян, Г. А. Чухаджян, Изв. АН АрмССР, ХИ, 18, 371 (1965).
4. J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujii, Makromol. Chem., 44/46, 398 (1961).
5. R. Schulz, Makromol. Chem., № 60, 1/2, 139 (1963).
6. W. Kern, H. Cherdron, V. Jaaks, H. Baader, H. Delbig, A. Glefer, L. Höhr, A. Wildenau, Ang. Chem., 73, 177 (1961); А. Керн, Х. Чердрон, Ф. Джекс, Х. Баадер, Х. Дейбиг, А. Гифер, Л. Хёр, А. Вилденау, Химия и технология полимеров, № 12, 50 (1961).
7. G. Smets, G. Delzene, Makromol. Chem., 18, 101 (1956).
8. G. Smets, G. Delzene, Makromol. Chem., 23, 16 (1957).

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА С СУЛЬФОХЛОРИДАМИ

М. В. ВАСИЛЯН, В. Д. АЗАТЯН, Г. Т. ЕСАЯН и А. А. АГАРОНЯН

Исследовано взаимодействие сульфохлоридов с натриевым алкоголятом диметилэтинилкарбинола, а также непосредственно с последним в присутствии едких щелочей или пиридина. Установлено, что при этом вместо ожидаемых сульфозэфиров образуются соли соответствующих сульфокислот. Аналогичны результаты и в случае применения диметилвинил- и диметилэтилкарбинолов. Первично-вторичный диол—1,2-пропиленгликоль нормально образовал дисульфозфир. В отсутствии щелочного реагента диметилэтинилкарбинол под действием сульфохлоридов превращается в смесь ацетиленового, алленового и 1,3-диенового хлорида.

Литературные данные о получении сульфозэфиров насыщенных и ненасыщенных третичных спиртов довольно скудны.

Указывается, что при взаимодействии 1-этинилциклогексанола с *n*-толуолсульфохлоридом в среде пиридина происходит дегидратация карбинола и вместо ожидаемого сульфозэфира образуется гексенилацетилен [1]. *трет.*-Бутиловый эфир *n*-толуолсульфокислоты был получен из *трет.*-бромистого бутила и тозилата серебра при низких температурах [2].

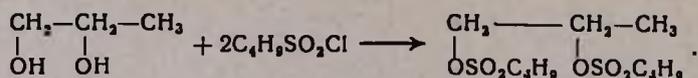
Ранее было показано нами, что симметричные третичные ацетиленовые γ -гликоли [3] и диметилвинилэтинилкарбинол [4] в виде алкоголятов натрия легко вступают в реакцию с сульфохлоридами с образованием ожидаемых сульфозэфиров.

Было интересно выяснить поведение ацетиленовых карбинолов при взаимодействии с сульфохлоридами. С этой целью был выбран простейший ацетиленовый третичный спирт — диметилэтинилкарбинол.

При взаимодействии сульфохлоридов с алкоголятом карбинола часть сульфохлорида превращалась в натриевую соль сульфокислоты, а часть получалась обратно. Общий метод получения сульфозэфиров — действие сульфохлоридов на спирты в присутствии едких щелочей или пиридина, как и в случае диметилвинилэтинилкарбинола [4], также не дал положительных результатов. Ожидаемые сульфозэфиры не получают и в присутствии едкого кали в среде диэтилового эфира, успешно примененного для получения пропаргиловых эфиров ароматических сульфокислот [5], или в среде ацетонитрила [1], в присутствии водного раствора едкого натра [6], газообразного аммиака [7] и пиридина. В последнем случае из продуктов реакции были выделены водорастворимые кристаллические вещества, по данным элементарного анализа соответствующие пиридиниевым солям сульфокислот $RSO_2OH \cdot C_5H_5N$. Подобные соединения были получены и при взаимодействии сульфохлоридов с целлюло-

зой в присутствии пиридина [8]. Образование водорастворимых кристаллических соединений было ранее нами обнаружено и при взаимодействии ацетиленовых γ -гликолей (бутин-2-диол-1,4, 2,5-диметилгексин-3-диол-2,5 и 2,4,7,9-тетраметилдецин-5-тетраол-2,4,7,9) с сульфохлоридами в присутствии пиридина [3]. Строение этих соединений — как сульфозэфиров — не было с достоверностью доказано. В свете вышеприведенных данных становится ясным, что эти вещества также были пиридиновые соли сульфокислот (т. пл. и другие свойства идентичны).

Ввиду такого результата, для сравнения было интересно выяснить поведение в этой реакции различных спиртов (диметилвинилкарбинола, диметилэтилкарбинола, пропаргилового спирта, пинаконгидрата, пропандиола-1,2) в присутствии пиридина. В случае диметилвинил- и диметилэтилкарбинолов была получена пиридиновая соль сульфокислоты, с пропаргиловым спиртом результаты реакции оказались неоднозначными. Судя по данным элементарного анализа (S, Cl, N), образовавшийся в результате реакции твердый осадок содержал, кроме соли сульфокислоты, также некоторое количество хлористоводородной соли пиридина, свидетельствующей о частичном протекании реакции в сторону образования сульфозэфира, который, однако, не мог быть выделен. Последний является основным продуктом реакции в случае пропандиола-1,2:

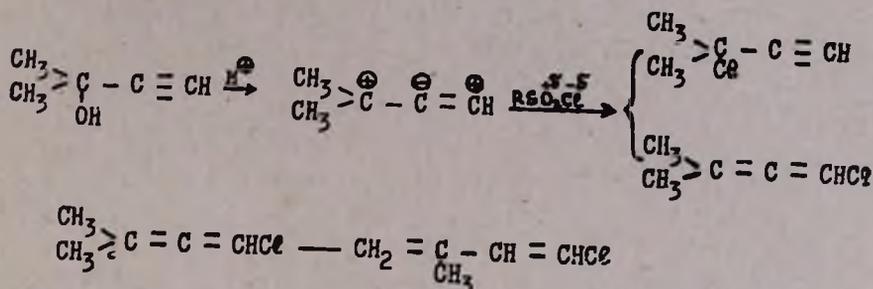


Эти данные говорят о том, что образованию пиридиновых солей сульфокислот способствуют как ацетиленовая связь, так и третичность гидроксила.

В литературе имеются указания на то, что сульфозэфиры могут быть получены и взаимодействием сульфохлоридов с избытком спирта в отсутствие щелочного реагента [9]. Применение этого метода в случае диметилэтилкарбинола также не привело к образованию сульфозэфира. Продукт реакции по данным элементарного анализа и ИК спектроскопии представлял собою смесь ацетиленового, алленового и 1,3-диенового хлоридов. Образование хлоридов при взаимодействии сульфохлоридов с гидроксилсодержащими соединениями отмечено в литературе [10].

С другой стороны, известно, что хлорид диметилэтилкарбинола в присутствии медного катализатора ($\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$) изомеризуется в 4-хлор-2-метилбутадиен-2,3 и 2-метил-4-хлорбутадиен-1,3 [11].

По данным ряда авторов некоторые превращения ацетиленовых карбинолов в кислой среде обуславливаются образованием карбкатиона [12]. Вероятно, что в нашем случае под влиянием хлористого водорода, сопутствовавшего сульфохлориду, образуется карбкатион, который и вступает в реакцию с атомом галоида сульфохлорида с образованием ацетиленового и алленового хлоридов. Последний в условиях опыта частично изомеризуется в 1,3-диеновый хлорид:



В пользу такого механизма реакции говорит то, что диметилвинил- и диметилэтилкарбинолы при взаимодействии с сульфохлоридами в тех же условиях не образовали хлоридов.

Экспериментальная часть

Взаимодействие диметилэтилкарбинола с сульфохлоридами. А. В присутствии едких щелочей. К раствору 8,4 г (0,1 моля) карбинола в 200 мл абсолютного толуола при перемешивании в течение 1,5 часов прибавлено 2,3 г (0,1 г-ат.) мелко нарезанного натрия. Полученный алкоголь через капельную воронку прибавлен к 17,7 г (0,1 моля) бензолсульфохлорида. Реакционная смесь прокипчена на водяной бане в течение шести часов, после чего полученный продукт промыт водой, подкисленной соляной кислотой; органический слой просушен над сульфатом магния. Растворитель отогнан в вакууме водоструйного насоса, а остаток подвергнут перегонке в вакууме. Выделена единственная фракция, перегоняющаяся при 127—132°/18 мм (при повторной перегонке—122°/8 мм). Вес 12 г, бензолсульфохлорид (характерный запах, результаты хроматографического и элементарного анализов). После выпаривания водного слоя до малого объема выделены бесцветные кристаллы, не плавящиеся с почернением при нагревании выше 250—260° (натриевая соль бензосульфокислоты).

Аналогичные результаты получены при взаимодействии сульфохлоридов с карбинолом при применении в качестве щелочного реагента порошкообразного едкого кали в эфире или ацетонитриле, водного раствора едкого натра, а также при использовании вместо бензолсульфохлорида алкансульфохлоридов, например, изобутансульфохлорида. В случае применения аммиака в условиях получения эфиров сульфокислот [7] выделены соответствующие сульфамиды.

Б. В присутствии пиридина. 1) С бензолсульфохлоридом. К раствору 4,2 г (0,05 моля) карбинола в 15 мл сухого пиридина при охлаждении льдом и перемешивании прибавлено 8,85 г (0,05 моля) бензолсульфохлорида. Реакционная смесь оставлена при комнатной температуре около суток. Выпавшие кристаллы перекристаллизованы из этанола; т. пл. 115—118°, растворяются в воде. Выход 5,8 г (49,1%). Найдено %: S 12,68; N 6,09 · C₁₁H₁₁SO₃N. Вычислено %: S 13,50; N 5,90.

2. С бензилсульфохлоридом. Аналогично из 9,5 г (0,05 моля) бензилсульфохлорида и 4,2 г (0,05 моля) карбинола получено 3,7 г (29,5%) кристаллов комплекса; т. пл. 118—120°. Найдено %: S 13,65; N 6,10. $C_{12}H_{13}SO_3N$. Вычислено %: S 12,75; N 5,57.

3) С *изоамилсульфохлоридом*. Аналогично из 8,5 г (0,05 моля) *изоамилсульфохлорида* и 4,2 г (0,05 моля) карбинола получено 3,6 г комплекса (31,1%); т. пл. 110—115°. Найдено %: N 5,80. $C_{10}H_{17}SO_3N$. Вычислено %: N 5,90.

Взаимодействие диметилвинилкарбинола с бензолсульфохлоридом в присутствии пиридина. В тех же условиях из 4,3 г (0,05 моля) диметилвинилкарбинола, 8,8 г (0,05 моля) бензолсульфохлорида и 16 г пиридина получено 6 г (50,8%) комплекса; т. пл. 115—118°. Смешанная проба с образцом, полученным при взаимодействии диметилэтинилкарбинола с бензолсульфохлоридом, не дает депрессии температуры плавления (найдено % N 5,62).

Взаимодействие диметилэтилкарбинола с бензолсульфохлоридом в присутствии пиридина. Аналогично, из 4,4 г (0,05 моля) диметилэтилкарбинола, 8,8 г бензолсульфохлорида и 16 г пиридина получено 8,4 г (71,1%) комплекса с т. пл. 116—118°, идентичного с предыдущим.

Ди(бутансульфозфир) пропандиола-1,2. К раствору 15 г (0,2 моля) пропандиола-1,2 и 31 г пиридина в 20 мл абсолютного бензола при охлаждении льдом и постоянном перемешивании прибавлено 59 г (0,185 моля) бутансульфохлорида. Реакционная смесь оставлена на два часа, после чего образовавшийся осадок (хлоргидрат пиридина) отфильтрован и фильтрат перегнан в вакууме. Основная фракция перегналась при 217°/4 мм; 45 г (72,2%); n_D^{20} 1,4762, d_4^{20} 1,2000. Найдено MR^D 74,39, % S 20,01. $C_{11}H_{24}O_6S_2$. Вычислено MR^D 72,4, % S 20,25.

Взаимодействие диметилэтинилкарбинола с сульфохлоридами в отсутствие щелочи. Смесь 9 г (0,051 моля) бензолсульфохлорида и 27 г (0,3214 моля) диметилэтинилкарбинола была оставлена при комнатной температуре до исчезновения запаха сульфохлорида, для чего потребовалось 20 дней. Реакционная смесь разбавлена водой и экстрагирована эфиром, эфирный экстракт высушен над безводным сернокислым магнием. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Выделена фракция с т. кип. 33°/12 мм, перегнавшаяся при атмосферном давлении в основном при 125—126°; вес 2,6 г; n_D^{20} 1,5240, d_4^{20} 1,0828. Серы не обнаружено. Найдено %: Cl 32,00. Обнаруженные в ИК спектре частоты характеризуют $C\equiv N$ (3300 cm^{-1}), алленовую группировку (1950 cm^{-1}), $=CH_2$ в 1,3-диене (3070, 1580, 1620 cm^{-1}) и гидроксильную группу (3430 cm^{-1}). Эти данные говорят о том, что в изучаемом продукте содержатся в основном хлориды (C_5H_7Cl ; вычислено %: Cl 34,63) — ацетиленовый, алленовый, 1,3-диеновый с примесью исходного карбинола.

Аналогичные результаты получены проведением реакции при нагревании на кипящей водяной бане в течение 6, 12 и 24 часов, а также при применении вместо бензолсульфохлорида *изоамилсульфохлорида*.

При взаимодействии диметилвинил- и диметилэтилкарбинолов с бензолсульфохлоридом в упомянутых выше условиях среди продуктов реакции не обнаружены фракции, соответствующие хлоридам или эфиру сульфокислоты; выделены лишь смолообразные вещества и часть исходного сульфохлорида.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 8 VII 1967

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

III. ԴԻՄԵԹԻԼԵԹԻՆԻԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ՓՈԽԱԶԴՈՒՄԸ ՍՈՒԼՖՈՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Մ. Վ. ՎԱՍԻԳԱՆ, Վ. Դ. ԱԶԱՏՅԱՆ, Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ և Ա. Ա. ԱԶԱՐՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված է դիմեթիլէթինիլկարբինոլի նատրիումական ալկոհոլատի, ինչպես նաև կարբինոլի ռեակցիան բենզոլ- և ալկանսուլֆոքլորիդների հետ հիմքերի (KOH, NaOH, ամոնիակ) ներկայությամբ: Պարզված է, որ բոլոր դեպքերում սպասվող սուլֆոէսթերների փոխարեն գոյանում են համապատասխան սուլֆոթթոնների աղերը: Պիրիդինի գործադրության դեպքում ստացվում են սուլֆոթթոնների պիրիդինիումական աղերը: Համանման կոմպլեքսներ են ստացվում նաև դիմեթիլվինիլ- և դիմեթիլէթիլկարբինոլներ գործադրելիս: Առաջնա-երկրորդային դիոլը՝ 1,2-պրոպիլենգլիկոլը նորմալ ձեւով գոյացնում է դիսուլֆոէսթեր:

Դիմեթիլէթինիլկարբինոլը հիմքերի բաղակայությամբ սուլֆոքլորիդների հետ գոյացնում է ացետիլենային, ալլենային և 1,3-դիենային քլորիդներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Eglinton, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1950, 3650.
2. H. M. R. Hoffman, J. Chem. Soc., 1965, 6748.
3. В. Д. Азатян, М. В. Василян, Г. Т. Есаян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 258 (1963).
4. В. Д. Азатян, М. В. Василян, Л. Н. Айрапетян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 535 (1965).
5. О. А. Приб, М. С. Малиновский, ЖОХ, 33, 653 (1963).
6. R. A. Raphael, F. Sondheimer, J. Chem. Soc., 1950, 2100; Синтезы орг. препаратов т. I, ИЛ, Москва, 1949, 149.
7. Ф. Азингер, Парафиновые углеводороды. Москва, Гостоптехиздат, 1959, 385.
8. R. W. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 79, 1175 (1957).
9. F. Krafft, A. Ross, Ber., 25, 2255 (1892).
10. F. Krafft, A. Ross, Ber., 26, 2823 (1893).
11. А. Е. Фаворский, Т. А. Фаворская, С. ч., 200, 839 (1935).
12. G. F. Hennon, R. B. Davis, D. E. Maloney, J. Am. Chem. Soc., 71, 2813 (1949); A. Dornow, F. Ische, Ber., 83, 880 (1956).

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ГУАНИДИНОВ

Т. Р. ОВСЕПЯН и А. А. АРОЯН

С целью изучения симпатолитических свойств синтезирован ряд производных гуанидина.

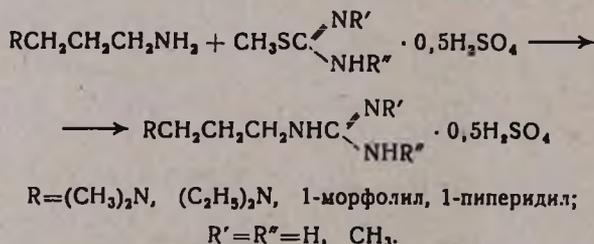
Большой интерес в качестве гипотензивных средств приобрели симпатолитические вещества, тормозящие передачу нервных импульсов в области окончаний симпатических нервов.

Такие свойства были обнаружены у некоторых эфиров холина (ксилохоллин) и бензилалкиламмониевых производных (орнид). Однако применение таких соединений при лечении гипертонической болезни ограничивается рядом недостатков [1].

Более эффективным является гуанэтидин (октадин), который в настоящее время применяется при лечении гипертонической болезни [2].

Терапевтическая эффективность его явилась основанием для дальнейшего развития поисковых работ в этом ряду. Так был синтезирован N-бензил-N',N''-диметилгуанидин (бетанидин) [3].

Продолжая работы, начатые ранее одним из нас [4] в области получения симпатолитических веществ, нами также был предпринят синтез некоторых гуанидинов, содержащих как алифатические, так и ароматические и гетероциклические радикалы. Для изучения влияния заместителей, стоящих у атома азота гуанидина на биологическую активность, были получены как монозамещенные, так и тризамещенные производные гуанидина. Синтез моно- и некоторых тризамещенных гуанидинов, имеющих два одинаковых заместителя, осуществлялся по следующей схеме:

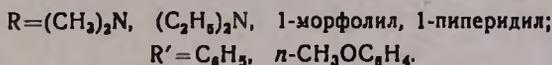
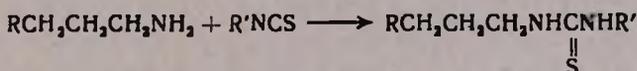


Необходимые для синтеза диамины были получены восстановлением соответствующих нитрилов алюмогидридом лития [5].

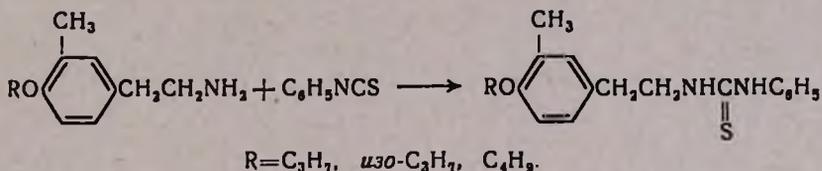
Гуанидины получались взаимодействием диаминов с сульфатом S-метил- и S,N',N''-триметилизотиомочевины в водноспиртовом растворе при нагревании на водяной бане. При этом замечается относительно легкое взаимодействие S,N',N''-триметилизотиомочевины по сравнению с S-метилизотиомочевиной. В случае последней требуется более длительное время нагревания. Все эти производные гуанидина—белые кристал-

лические вещества с четкой температурой плавления. Однако, помимо основных продуктов реакции, были выделены еще иные соединения, имеющие сравнительно высокую температуру плавления. Исследование этих соединений продолжается.

С целью получения замещенных гуанидинов, имеющих разные заместители у атомов азота, была выбрана другая схема синтеза. Начальной стадией было получение N',N'' -замещенных тиомочевин. Такие соединения представляют самостоятельный биологический интерес. Некоторые из них известны в литературе и испытаны как антитуберкулезные, антигистаминные и гипогликемические средства [6]. Для получения этих веществ диамины были введены во взаимодействие с ароматическими изотиоцианатами в спиртовом растворе:

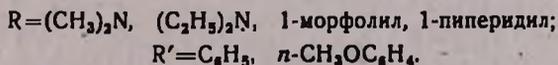
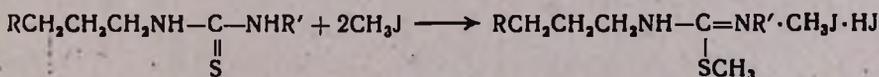


В качестве первичных аминов были использованы также ароматические амины, в частности замещенные в бензольном кольце фенэтиламины:

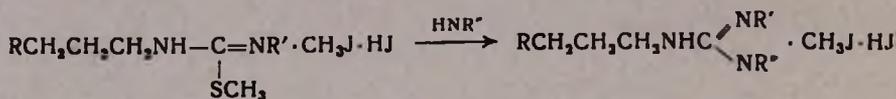


Все синтезированные производные тиомочевин — устойчивые кристаллические вещества с четкой температурой плавления.

При дальнейшем взаимодействии производных тиомочевин с йодистым метилом возникли затруднения, связанные с присутствием второй аминогруппы в молекуле. В начальных опытах мы брали эквимолярное количество йодистого метила; выяснилось, что часть йодистого метила расходуется на солеобразование. Этим и объяснялся небольшой выход полученных соединений (23%). В дальнейшем мы брали избыток йодистого метила и меняли длительность нагревания. В этом случае хотя и наблюдали повышение выходов, но не всегда удавалось выделить кристаллическое вещество. Очень гладко реакция шла в случае N -(3-метил-4-бутоксифенэтил)- N' -фенилтиомочевин, где отсутствует вторая аминогруппа. Реакция проводилась в этиловом спирте при нагревании на водяной бане в течение 18 часов:



Далее, полученные соединения вводились в реакцию с первичными и вторичными аминами в среде этанола:



R = (CH₃)₂N, (C₂H₅)₂N, 1-морфолил, 1-пиперидил;

R' = C₆H₅, *n*-CH₂OC₆H₄, R'' = (CH₃)₃, HCH₃, HC₂H₅.

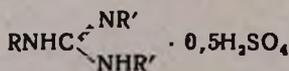
Из всех использованных производных тиомочевины были получены в кристаллическом виде только некоторые тризамещенные гуанидины; остальные получались в виде незагвердевающих масел.

Экспериментальная часть

Сульфат N-(γ-диметиламинопропил)-гуанидина. К раствору 0,01 моля γ-диметиламинопропиламина в 8 мл этанола прибавляют раствор 0,01 моля сульфата S-метилизотиомочевины в 8 мл воды и смесь кипятят 10 часов. Растворитель отгоняют и остаток перекристаллизовывают из этанола.

Аналогично получены остальные гуанидины этого ряда. Физико-химические константы и данные элементарного анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1



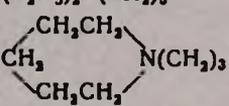
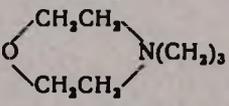
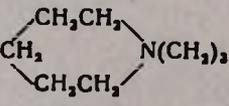
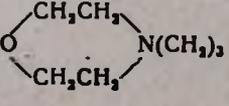
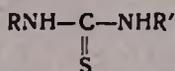
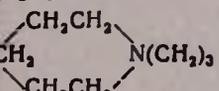
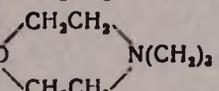
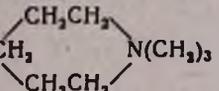
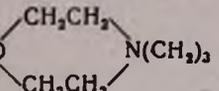
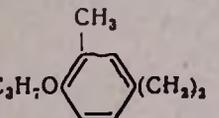
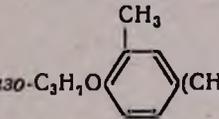
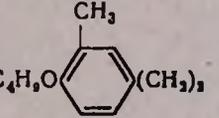
R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %	
					найдено	вычислено
(CH ₃) ₂ N(CH ₂) ₃	H	47,3	225—227	C ₉ H ₁₈ N ₄ ·0,5H ₂ SO ₄	7,93	8,29
(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₃	H	79,2	78—80	C ₉ H ₂₀ N ₄ ·0,5H ₂ SO ₄	6,90	7,24
	H	73,9	130—131	C ₉ H ₂₀ N ₄ ·0,5H ₂ SO ₄	7,11	6,87
	H	70,2	121—122	C ₉ H ₁₈ N ₄ ·0,5H ₂ SO ₄	7,12	6,81
(CH ₃) ₂ N(CH ₂) ₃	CH ₃	56,7	221—223	C ₉ H ₁₈ N ₄ ·0,5H ₂ SO ₄	7,01	7,24
(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₃	CH ₃	72,0	244—246	C ₁₀ H ₂₄ N ₄ ·0,5H ₂ SO ₄	6,81	6,43
	CH ₃	69,2	139—141	C ₁₁ H ₂₄ N ₄ ·0,5H ₂ SO ₄	6,44	6,13
	CH ₃	36,1	214—216	C ₁₀ H ₂₂ N ₄ O·0,5H ₂ SO ₄	6,57	6,23

Таблица 2



R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3$	C_6H_5	85,7	114—115 ¹	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$	18,17	17,70	13,24	13,51
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3$	C_6H_5	82,8	119—120,5 ²	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}$	16,01	15,83	11,82	12,08
	C_6H_5	79,4	109—110 ³	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}$	14,79	15,15	11,30	11,55
	C_6H_5	81,2	128—129 ⁴	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OS}$	15,30	15,04	10,92	11,48
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3$	<i>n</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	80,3	117—118	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OS}$	15,81	15,71	12,29	11,99
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3$	<i>n</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	64,1	84—85	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OS}$	14,01	14,22	10,70	10,85
	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	88,0	135—136,5	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OS}$	14,03	13,67	10,10	10,42
	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	59,5	112—113 ⁵	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	13,50	13,58	10,74	10,36
	C_6H_5	87,2	92—93	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OS}$	8,82	8,53	10,03	9,75
	C_6H_5	83,0	97—98	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OS}$	8,92	8,53	10,05	9,75
	C_6H_5	63,4	89,5—90	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OS}$	8,44	8,12	9,31	9,36

1, 2, 3 — Т. пл. по лит. данным соответственно—110—111°, 115—116°, 109—110° [7].

4 — Т. пл. по лит. данным 126° [6].

5 — Т. пл. по лит. данным 107° [8].

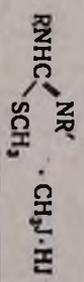
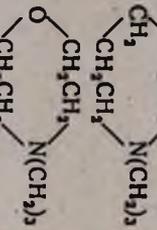
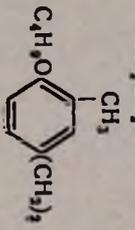
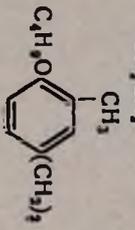


Таблица 3

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	N		S		%	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
(CH ₂) ₂ N(CH ₂) ₂ (C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₂	C ₆ H ₅ n-CH ₂ OC ₂ H ₅	72,3 77,9	131—133 149—150	C ₁₄ H ₂₀ J ₂ N ₂ S C ₁₅ H ₂₁ J ₂ N ₂ OS	7,82 7,91	8,06 7,62	5,87 6,12	6,15 5,82	48,45 46,30	48,70 46,04
	C ₆ H ₅	23,6	194—195	C ₁₇ H ₂₆ J ₂ N ₂ S	7,21	7,48	5,97	5,71	44,98	45,21
	C ₆ H ₅	23,3	187—188	C ₁₆ H ₂₅ J ₂ N ₂ OS	7,27	7,46	5,35	5,69	45,42	45,06
	C ₆ H ₅	97,8	125—126	C ₁₇ H ₂₅ J ₂ N ₂ OS	5,88	5,78	6,92	6,62	26,48	26,19

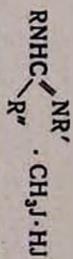
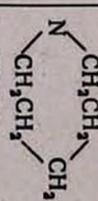
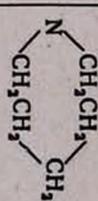
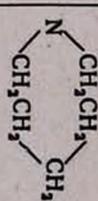
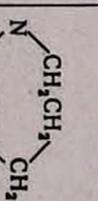
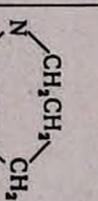


Таблица 4

R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
						N	J		
(CH ₂) ₂ N(CH ₂) ₂	n-CH ₂ OC ₆ H ₄	HNCS ₂ H ₂	47,3	169—171	C ₁₆ H ₂₂ J ₂ N ₂ O	найдено 10,56	вычислено 10,22	найдено 45,92	вычислено 46,29
(CH ₂) ₂ N(CH ₂) ₂	C ₆ H ₅	HNCH ₂	22,4	219—220	C ₁₆ H ₂₀ J ₂ N ₂ O	найдено 10,11	вычислено 10,26	найдено 46,70	вычислено 46,46
(CH ₂) ₂ N(CH ₂) ₂	C ₆ H ₅		48,3	179—181	C ₂₁ H ₂₈ J ₂ N ₄	найдено 9,14	вычислено 9,36	найдено 42,82	вычислено 42,41
	C ₆ H ₅		69,0	113—115	C ₂₀ H ₂₅ J ₂ N ₄ O	найдено 9,07	вычислено 9,31	найдено 42,64	вычислено 42,20
	C ₆ H ₅		38,5	185—187	C ₂₅ H ₃₀ J ₂ N ₂ O	найдено 8,41	вычислено 8,06	найдено 23,87	вычислено 24,33

Сульфат N-(γ-диметиламинопропил)-N,N''-диметилгуанидина. К раствору 0,01 моля γ-диметиламинопропиламина в 8 мл этанола прибавляют раствор 0,01 моля сульфата S,N',N''-триметилизотиомочевины в 8 мл воды и смесь кипятят 5 часов. Растворитель отгоняют и остаток перекристаллизовывают из этанола.

Аналогичным образом получены остальные гуанидины этого ряда, физико-химические константы и данные элементарного анализа которых приведены в таблице 1.

N-(γ-Диметиламинопропил)-N'-фенилтиомочевина. К теплomu раствору 0,02 моля фенилизотиоцианата в 10 мл этанола прибавляют раствор 0,02 моля γ-диметиламинопропиламина в 10 мл этанола и смесь кипятят 4 часа. Выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из этанола.

Аналогичным образом получены все остальные производные тиомочевины, приведенные в таблице 2.

Йодгидрат S-метил-N-(γ-диметиламинопропил)-N'-фенилтиомочевины. К раствору 0,015 моля N-(γ-диметиламинопропил)-N'-фенилтиомочевины в 10 мл этанола прибавляют раствор 0,03 моля йодистого метила в 10 мл этанола и смесь кипятят 18 часов. После обработки безводным эфиром, а затем этанолом выделившаяся твердая масса кристаллизуется.

Аналогично получены йодгидраты остальных производных тиомочевины, приведенных в таблице 3.

Йодгидрат N-(γ-морфолинопропил)-N'-метоксифенил-N''-метилгуанидина. Смесь 0,003 моля йодгидрата S-метил-N'-метоксифенил-N''-(γ-диметиламинопропил)-тиомочевины и 0,0032 моля этиламина в 25 мл безводного этанола кипятят 4 часа. Растворитель отгоняют, оставшееся масло обрабатывают безводным эфиром и затем кристаллизуют из ацетона.

Аналогично получены йодгидраты гуанидинов, приведенных в таблице 4.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 4 VII 1967

ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԳՈՒԱՆՈՒԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Բ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ Ե Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո շ փ ո ՚ մ

Իրրև հիպոթենզիվ դեղամիջոցներ մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում սիմպատոլիտիկ նյութերը, որոնք արգելակում են ներվային իմպուլսների հաղորդումը սիմպատիկ ներվային վերջավորություններին: Այդ դեղամիջոցներից ամենաէֆեկտիվը հանդիսացավ գուանէթիդինը, որն այժմ կիրառվում է հիպերտոնիկ հիվանդության բուժման համար: Չլնեչով այս տվյալներից, մենք

և սինթեզել ենք գուանիդինի մի շարք ածանցյալներ: Նրանց մի մասը ստացել ենք դիալիլամինապրոպիլ-, մորֆոլինապրոպիլ- և պիպերիդինապրոպիլամինների փոխազդեցությամբ S-մեթիլ և S,N,'N"-տրիմեթիլթիոմիզանյութի սուլֆատի հետ: Լրիվ տեղակալված գուանիդիններ սինթեզելու համար նույն դիամինները, ինչպես նաև բենզոլի օղակում տեղակալված ֆենէթիլամինները սեակցիայի մեջ ենք մտցրել ֆենիլ- և պ-մեթօքսիֆենիլդոթիոցիանատներին հետ: Ստացված համապատասխան թիոմիզանյութի ածանցյալների վրա մեթիլի յոդիդով ազդելով ստացել ենք S-մեթիլ թիոմիզանյութի ածանցյալներ: Առաջնային և երկրորդային որոշ ամինների հետ վերջիններիս փոխազդեցմամբ ստացել ենք համապատասխան տեղակալված գուանիդիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. A. Bain, R. F. Fielden, *Lancet*, 2, 478 (1957).
2. R. A. Maxwell, R. P. Mull, A. J. Plummer, *Experientia*, 15, 267 (1959), *И. Х. Фельдман, О. М. Ларнер*, *Мед. пром. СССР*, 16, 16 (1962).
3. E. Montuschi, *Lancet*, 2, 7363, 817 (1964).
4. A. A. Ароян, С. П. Кочарян, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 17, 543 (1964); A. A. Ароян, А. Е. Есаян, *Арм. хим. ж.*, 21, 407 (1968).
5. A. A. Ароян, Р. Ш. Аршакян, Т. Ф. Овсепян, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 16, 277 (1963).
6. P. C. Eisman, E. A. Konoorka, R. L. Mayer, *Am. Rev. Tuberc.*, 70, 121 (1954); [C. A., 49, 6456g (1955)]. С. Г. Фридман, *ЖОХ*, 23, 278 (1953); S. S. Tiwari, A. Swaroop, *J. Indian Chem. Soc.*, 38, 245 (1961).
7. E. E. Campaigne, F. Jacoby, *El. Crisol*, 7, 19 (1953).
8. Ng. Ph. Вuu-Hoi, Ng. D. Xuong, J. M. Gazare, *Bull. soc. chim. France*, 1956, 307-

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА С ДИВИНИЛ-, β-АЛКОКСИЭТИЛВИНИЛ- И β,β'-ДИАЛКОКСИКЕТОНАМИ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

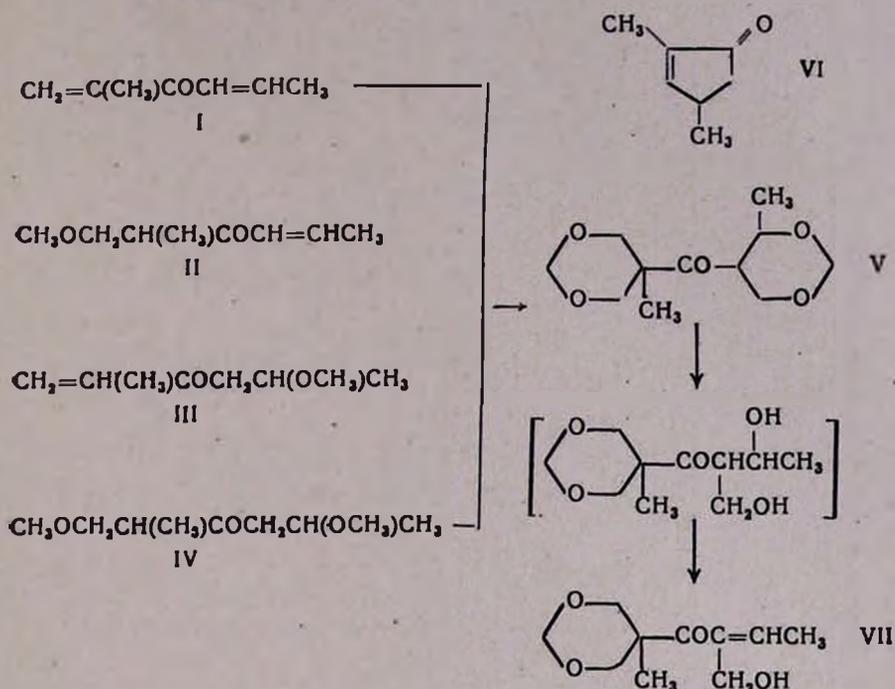
С. А. ВАРТАНЯН, С. К. ПИРЕНЯН и Р. В. ТОКМАДЖЯН

Показано, что дивинилкетон (I), β-метоксиэтилвинилкетон (II), (III) и β,β'-диметоксикетон (IV) вступают в реакцию конденсации с формальдегидом в присутствии 40%-ной серной кислоты при 60°, в течение 6 часов, с образованием *м*-диоксановых кетонов.

Ранее нами было установлено [1], что 5-метилгексадиен-1,4-он-3, 1-алкокси-5-метилгексен-4-он-3 и 1,5-диметокси-5-метилгексанон-3 вступают в реакцию конденсации с параформальдегидом или формалином в присутствии 40%-ной серной кислоты, образуя соответствующие *м*-диоксановые соединения.

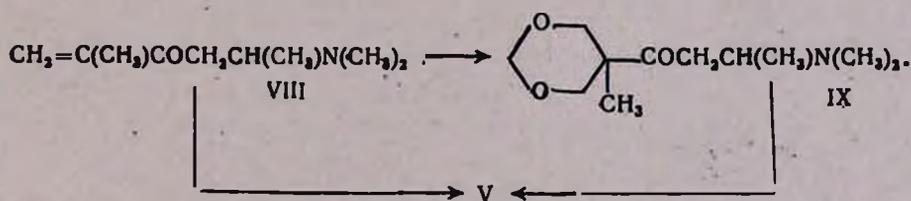
В настоящей работе показано, что дивинилкетон (I), β-метоксиэтилвинилкетон (II), (III) и β,β'-диметоксикетон (IV) также вступают в конденсацию с параформальдегидом при их нагревании с 40%-ной серной кислотой в течение 6 часов, при 60°, с образованием *бис-м*-диоксанового кетона (V). В ходе реакции обнаружены также циклопентенон (VI), который является продуктом циклизации дивинилкетона (I), и в небольшом количестве *м*-диоксановый кетол (VII).

По-видимому, и в этом случае первоначальным актом реакции является отщепление метанола от метоксикетонов (II), (III) и (IV) с образованием дивинилкетона (I). Последний вступает в реакцию с формальдегидом, образуя *бис-м*-диоксановый кетон (V) и частично циклизуется в циклопентенон (VI). При проведении конденсации в течение 12 часов содержание кетола (VII) в реакционной смеси увеличивается, а кетона (V)—уменьшается. Образование кетола (VII), по всей вероятности, происходит через гидролиз *бис-м*-диоксанового кетона (V), с последующим отщеплением одной молекулы воды от промежуточно образовавшегося кетодиола, что нами доказано отдельным экспериментом:



В соединении (VII) обнаружена одна гидроксильная группа (по Церевитинову). В нем найдены частоты сопряженной с карбонильной группой двойной связи (1650 см^{-1}), карбонильной группы (1700 см^{-1}) гидроксильной группы (в пределах $3350\text{—}3540 \text{ см}^{-1}$) и *m*-диоксанового кольца ($1070, 1090, 1170 \text{ см}^{-1}$).

β -Диметиламиноэтилвинилкетон (VIII), полученный при взаимодействии дивинилкетона (I) и метоксикетонов (II и (III) с водным раствором диметиламина, также конденсируется с формальдегидом, образуя *m*-диоксановый аминокетон (IX) и бис-*m*-диоксановый кетон (V). *m*-Диоксановый аминокетон (IX), в свою очередь, в тех же условиях также конденсируется с формальдегидом, образуя бис-*m*-диоксановый кетон (V):



В этом случае циклопентенон не получается и основным продуктом реакции является *m*-диоксановый аминокетон (IX).

При проведении конденсации в формалине метоксивинилкетоны (II) и (III), наряду с циклопентенонем, бис-*m*-диоксановым кетоном (V) и *m*-диоксановым кетолом (VII), образуют метокси-*m*-диоксановые соединения (X) и (XI). Образование значительного количества циклопентено-

Результаты опытов, полученные при проведении конденсации с параформальдегидом при 60°C

Таблица

Исходное вещество, г	Кол-во па- раформа, г	Кол-во 40%'-ной H ₂ SO ₄ , г	Продолжи- тельность реакции, часы	Кол-во по- лученного в-ва, г	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	n _D ²⁰	Выход, %	А н а л и з, %					
									на й д е н о			в ы ч и с л е н о		
									С	Н	N	С	Н	N
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
(I) 15	15	15	6	2,7 (VI)*	60/10	—	—	18	—	—	—	—	—	—
				9,1 (V)**	121/2	99 (из эта- нола)	—	28,9	57,56	7,95	—	57,39	7,82	—
				1,6 (VII)***	132/2	—	1,4895	5,8	59,85	8,15	—	60,00	8,00	—
(II) 15	15	15	6	2,4 (VI)	—	—	—	20,7	—	—	—	—	—	—
				8,9 (V)	—	—	—	36,6	—	—	—	—	—	—
				1,9 (VII)	—	—	—	9,0	—	—	—	—	—	—
(II) 15	15	15	12	2,7 (VI)	—	—	—	23,3	—	—	—	—	—	—
				3,4 (V)	—	—	—	14,0	—	—	—	—	—	—
				8,4 (VII)	—	—	—	39,8	—	—	—	—	—	—
(III) 15	15	15	6	2,7 (VI)	—	—	—	23,3	—	—	—	—	—	—
				9,3 (V)	—	—	—	38,2	—	—	—	—	—	—
				1,6 (VII)	—	—	—	7,6	—	—	—	—	—	—
(III) 15	15	15	12	3,4 (VI)	—	—	—	29,3	—	—	—	—	—	—
				3,2 (V)	—	—	—	13,1	—	—	—	—	—	—
				7,1 (VII)	—	—	—	33,6	—	—	—	—	—	—
(IV) 15	15	15	6	1,8 (VI)	—	—	—	19,0	—	—	—	—	—	—
				8,9 (V)	—	—	—	44,8	—	—	—	—	—	—
				2,4 (VII)	—	—	—	13,8	—	—	—	—	—	—
(V) 15	15	15	6	5,3 (VII)	—	—	—	40,7	—	—	—	—	—	

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
(VIII) 15	15	15+10 г 100%-ной	4	1,4 (V) 16,8 (XIII) 10,1 (IX)***	—	291 (из этанола)	—	6,3 48,5	40,18	6,49	3,85	40,33	6,72	3,92
(IX) 8	8	10+5 г 100%-ной	6	4,2 (V)	—	—	—	49	—	—	—	—	—	—
(X) 5	2,5	5	6	3,4 (V)	—	—	—	59,6	—	—	—	—	—	—
(XI) 5	2,5	5	6	3,1 (V)	—	—	—	54,5	—	—	—	—	—	—
(X) 5	—	15 мл 30%-ной NH(CH ₃) ₂	1	6,8 (XII) 4,1 (XIIa)****	—	305 (из этанола)	—	77	40,00	6,42	3,95	40,33	6,72	3,92
(XI) 3,8	—	10 мл 30%-ной HN(CH ₃) ₂	1	4,2 (XIII) 2,6 (IX)****	—	—	—	64,3	—	—	—	—	—	—

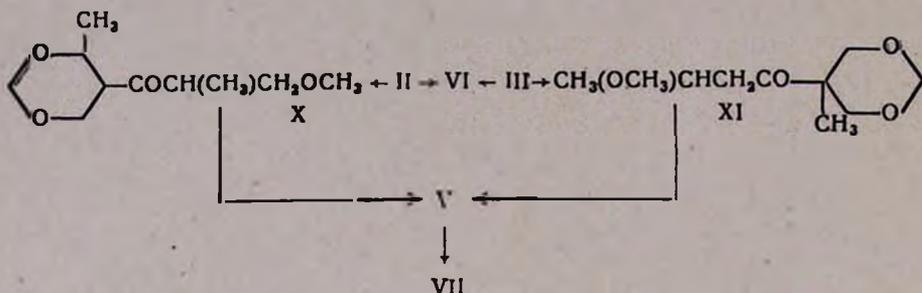
* Семикарбазон плавится при 168° [2].

** 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 201° (из этанола). Найдено %: С 50,00; Н 5,30; N 13,83. C₁₇H₂₂N₄O₆. Вычислено %: С 49,75; Н 5,36; N 13,66.*** Одна гидроксильная группа (по Церевитинову); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 148° (из этанола). Найдено %: С 50,15; Н 5,08; N 14,65. C₁₈H₂₀N₄O₇. Вычислено %: С 50,52; Н 5,26; N 14,73.

**** Выходы вычислены, исходя из йодметилатов.

на и сравнительно низкий выход метокси-*m*-диоксанов (X) и (XI) свидетельствуют о том, что и в этом случае имеет место отщепление метанола и образование дивинилкетона (I), часть которого циклизуется, а часть превращается в соединения (V) и (VII).

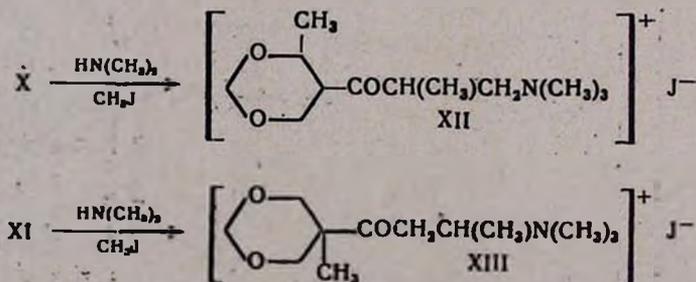
При более длительном времени реакции (12 часов) выход алкоксикетонов (X) и (XI) и *бис-m*-диоксанового кетона (V) уменьшается, а выход кетола (VII) увеличивается:



Образование метокси-*m*-диоксановых кетонов (X) и (XI) объясняется тем, что в слабнокислом растворе отщепление метанола от метоксикетонов (II) и (III) и от метокси-*m*-диоксановых кетонов (X) и (XI) происходит труднее, чем в сильнокислой среде. При более длительном нагревании метанол уже отщепляется от соединений (X) и (XI), и образовавшиеся промежуточные *m*-диоксановые винилкетоны реагируют с формальдегидом, образуя *бис-m*-диоксановый кетон (V). Отдельными опытами показано, что метокси-*m*-диоксановые соединения (X) и (XI) в тех же условиях конденсируются с формальдегидом, образуя кетон (V).

При проведении конденсации аминокетона (VIII) в формалине также происходит частичное отщепление диметиламина и образуется дивинилкетон (V), так как в продуктах реакции обнаружено значительное количество циклопентенона (VI) (см. табл. 2).

Взаимодействием диметиламина с метокси-*m*-диоксановыми кетонами (X) и (XI) получают соответствующие *m*-диоксановые аминокетоны (IX), (XIIa), которые, вследствие их осмоления при перегонке, были выделены в виде йодметилатов (XII) и (XIII):



Таким путем полученный продукт (XIII) оказался идентичным с йодметилатом соединения (IX), синтезированного из β -диметиламиноэтилви-

Таблица 2

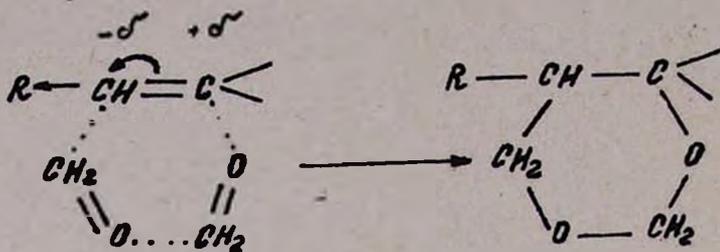
Результаты опытов, полученные при проведении конденсации в 75 мл 24%-ного формалина при 60°C

Исходное вещество, г	Кол-во H ₂ SO ₄ , г	Продолжительность реакции, часы	Кол-во полученного вещества, г	Т. кип. °C/мм	n _D ²⁰	Выход, %	Анализ, %			
							найдено		вычислено	
							С	Н	С	Н
(I) 15	6	6	5,6 (VI)	—	—	37,33				
			7,9 (V)			25,20				
			0,8 (VII)			2,93				
(I) 15	6	12	5,0 (VI)			33,33				
			5,1 (V)			16,26				
			5,9 (VII)			21,61				
(II) 15	6	6	3,1 (VI)	97/2	1,4650	26,67	60,02	9,06	59,40	8,91
			5,9 (X)*			27,64				
			3,5 (V)			14,40				
			1,4 (VII)			6,63				
(II) 15	6	12	2,7 (VI)			23,23				
			3,5 (V)			14,40				
			8,4 (VII)			39,77				
(III) 15	6	6	2,1 (VI)	93/2	1,4670	18,10	60,00	9,04	59,40	8,91
			5,5 (XI)**			25,77				
			4,7 (V)			19,34				
			1,2 (VII)			5,70				
(III) 15	6	12	3,5 (VI)			30,10				
			3,2 (V)			13,20				
			7,1 (VII)			33,61				
(VIII) 15	14	8	2,7 (VI)			25,40				
			5,2 (V)			23,40				
			1,9 (VII)			9,8				
			6,9 (XIII)			—				
			4,15 (IX)			20,0				

* 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 142° (из этанола). Найдено %: N 14,36.
C₁₀H₁₂N₄O₇. Вычислено %: N 14,65.

** 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 149° (из этанола). Найдено %: N 14,71.
C₁₀H₁₂N₄O₇. Вычислено %: N 14,65.

нилкетона (VIII) при его конденсации с формальдегидом. По всей вероятности, реакция формальдегида с указанными соединениями протекает следующим образом:



где: $R = -COCH_2CH_2OR'$, $-COCH=CH_2$; $-COCH_2CHN<$.

Продукты, полученные разными путями, оказались идентичными. Кристаллические продукты идентифицированы с помощью смешанных проб.

Опыты проводились как описано ранее [1].

Результаты опытов, а также анализы полученных соединений и их температуры плавления приведены в таблицах 1 и 2.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 V 1967

ՀԱՊԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

IV. ՊԱՐԱՆՈՐՄԱԿԵՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻԱՆ ԴԻՎԵՐՏ, β -ԱԿՈՐՍՒԹԻՎԻՆԻԼ- և β,β' -ԴԻԱԿՈՐՍՒԿԵՑՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ԾՄՄԱԿԱՆ ԲԲՎԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ս. Կ. ՓԻՐԵՆՅԱՆ և Ռ. Վ. ԹՈՔՄԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նույց է տրված, որ (I) դիվինիլկետոնը, (II, III) β -մեթօքսիկետոնները և (IV) β,β' -դիմեթօքսիկետոնը 60° -ում, 6 ժամվա ընթացքում 40%-անոց ծծմբական թթվի ներկայությամբ ֆորմալդեհիդի հետ տաքացնելիս առաջացնում են բիս-մ-դիօքսանային կետոն (V) և մ-դիօքսանային կետոլ (VII), Յորմալինում (II և III) մեթօքսիկետոնները հիմնականում առաջացնում են մեթօքսի-մ-դիօքսանային կետոններ (X և XI): Միևնույն ժամանակ ռեակցիոն խառնուրդում առաջանում է նաև ցիկլոպենտենոն (VI):

Փորձերի պայմաններն ու արդյունքները, ինչպես նաև ստացված միացությունների և նրանց մի քանի բյուրեղական ածանցյալների անալիզն ու որոշ ֆիզիկական հաստատումները բերված են 1 և 2 աղյուսակներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Арм. хим. ж., 21, 401 (1968).
2. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1944, 65.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.943+546.224

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИТОВ В СУЛЬФАТЫ
 КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ПРИСУТСТВИИ
 ОКИСЛОВ АЗОТА

Г. О. ГРИГОРЯН

Изучен механизм окисления нона SO_3^- в SO_4^- на примере иницированного окислами азота окисления сульфитов натрия и аммония. Показано, что процесс описывается цепной радикальной схемой, включающей реакции ионов и ион-радикалов.

Выведенное на основании предложенной схемы выражение для скорости процесса хорошо описывает экспериментальные данные.

Получение серной кислоты из бедных по содержанию SO_2 выхлопных газов не представляет практического интереса.

Между тем, годовая потеря сернистого газа с выхлопными газами составляет десятки миллионов тонн, выброс огромного количества SO_2 в атмосферу отравляет окружающее заводы пространство.

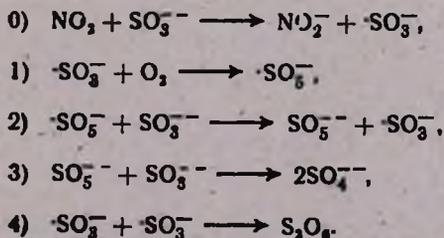
Разработан ряд способов утилизации этих газов абсорбцией органическими растворителями или щелочами и карбонатами с получением высокопроцентного сернистого газа и соответствующих солей.

В работах [1—3] предложен новый способ утилизации выхлопных сернистых газов с получением сульфитов кальция, магния, калия и др., а также сульфата и бисульфата аммония, с применением последнего для разложения апатитового концентрата, с получением многокомпонентного азотнофосфатного-калийного удобрения [3].

Показано [1—3], что скорость окисления SO_3^- в SO_4^- кислородом воздуха в присутствии окислов азота — как газового инициатора — зависит от концентрации образующихся сульфитов, окислов азота и кислорода в газовой фазе.

На основании полученных данных было сделано предположение, что процесс, по-видимому, протекает по цепному механизму, с образованием ион-радикала $\cdot\text{SO}_3^-$. Предполагаемый механизм аналогичен механизму окисления сульфитов в сульфат с иницированием металлами переменной валентности или механизму фотохимического окисления, предложенному Габером и Бекстером [4, 5].

В случае применения окислов азота, как газового инициатора, процесс окисления можно представить следующим образом [1]:



В связи с этим был изучен процесс окисления SO_3^- в SO_4^- при поглощении сернистого газа гидроокисями кальция, бария, магния, натрия и аммония в случаях, когда: а) Поглотитель и образующиеся сульфат-сульфиты труднорастворимы [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_3 и CaSO_4]; б) Поглотитель растворим, а образующиеся сульфат-сульфиты нерастворимы [$\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaSO_3 и BaSO_4]; в) Поглотитель и образующийся сульфит хорошо растворимы, а сульфат менее растворим (KOH , K_2SO_3 и K_2SO_4); г) Поглотитель и образующийся сульфит труднорастворимы, а сульфат растворим [$\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgSO_3 и MgSO_4] и д) Поглотитель и образующиеся сульфит-сульфаты растворимы [NH_4OH , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_3 , Na_2SO_4].

В результате было показано, что растворимость образующихся сульфитов и сульфатов имеет решающее значение при превращении SO_3^- в SO_4^- . Так, процесс окисления CaSO_3 в CaSO_4 лимитируется количеством SO_3^- в растворе. При увеличении концентрации окислов азота от 0 до 0,3% (объемные) степень превращения SO_3^- в SO_4^- растет от 0,35 до 53%, т. е. более чем в 150 раз. Дальнейшее увеличение концентрации окислов азота до 2,38% не приводит к увеличению степени превращения SO_3^- в SO_4^- [1]. Более характерна эта зависимость при окислении сульфита магния. В этом случае образующийся в процессе сульфат магния растворим и не обволакивает молекул сульфитов, что создает условия для перехода всех новых монов в раствор. Растворимость сульфита магния выше, чем сульфита кальция. При 20° содержание SO_3^- -ионов в растворе в случае сульфита магния больше, чем при сульфите кальция, примерно в 225 раз; поэтому при содержании окислов азота в газовой фазе 0,005% степень окисления достигает 97,5% и получается концентрированный раствор MgSO_4 (20–23% в пересчете на безводный) [1].

Процесс поглощения сернистого газа и превращения образующегося сульфит-иона в сульфат не лимитируется растворимостью исходного поглотителя (щелочи), что хорошо видно при сравнении данных, полученных при изучении процесса поглощения SO_2 гидроокисью кальция и бария и окисления образующегося SO_3^- . Растворимость $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в условиях опыта (20°) в 30 раз больше растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$; степень же окисления (%) при прочих равных условиях, в случае CaSO_3 —54,8, а BaSO_3 —32,4 [1]. Когда концентрация SO_3^- в растворе велика, она практически не лимитирует процесса окисления SO_3^- в SO_4^- . На процесс влияет положительно также увеличение концентрации окислов азота и кислорода, что проверено при окислении K_2SO_3 [1].

Таким образом, механизм окисления SO_3^- в SO_4^- во всех указанных случаях может быть качественно объяснен приведенной схемой.

Настоящая работа поставлена с целью количественного изучения процесса окисления иона SO_3^- в SO_4^- на примере окисления сульфитов натрия и аммония. Как следует из схемы, скорость процесса окисления SO_3^- в SO_4^- определяется выражением:

$$W = \frac{d(\text{SO}_4)}{dt} = K_2 (\text{SO}_5^-) (\text{SO}_3^-). \quad (1)$$

Для замены концентрации (SO_5^-) в уравнении (1) концентрацией исходных веществ составляем кинетические дифференциальные уравнения для концентрации промежуточных веществ:

$$\frac{d(\text{SO}_5^-)}{dt} = K_2 (\text{SO}_5^-) (\text{SO}_3^-) - K_3 (\text{SO}_5^-) (\text{SO}_3^-),$$

$$\frac{d(\text{SO}_3^-)}{dt} = K_1 (\text{SO}_3^-) (\text{O}_2) - K_2 (\text{SO}_5^-) (\text{SO}_3^-),$$

$$\frac{d(\cdot\text{SO}_3^-)}{dt} = K_0(\text{NO}_2)(\text{SO}_3^-) - K_1(\cdot\text{SO}_3^-)(\text{O}_2) - K_4(\cdot\text{SO}_3^-)^2,$$

$$\frac{d(\text{SO}_3^{\cdot-})}{dt} = -K_2(\cdot\text{SO}_3^-)(\text{SO}_3^{\cdot-}) - K_3(\text{SO}_3^{\cdot-})(\text{SO}_3^{\cdot-}).$$

Из условия стационарности следует, что

$$K_0(\text{NO}_2)(\text{SO}_3^-) = K_4(\cdot\text{SO}_3^-)^2.$$

После решения этих уравнений в условиях стационарности и подстановки текущей концентрации $(\text{SO}_3^{\cdot-})$ в уравнение (1) находим следующее выражение для скорости процесса:

$$W = K_1 \sqrt{\frac{K_0(\text{NO}_2)(\text{SO}_3^-)}{K_4}} \cdot (\text{O}_2) \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин.}} \quad (2)$$

или

$$W = K' \sqrt{(\text{NO}_2)(\text{SO}_3^-)} \cdot (\text{O}_2) \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин.}} \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что скорость окисления $\text{SO}_3^{\cdot-}$ в SO_4^- пропорциональна концентрации кислорода, корню квадратному из концентрации окислов азота и ионов сульфита.

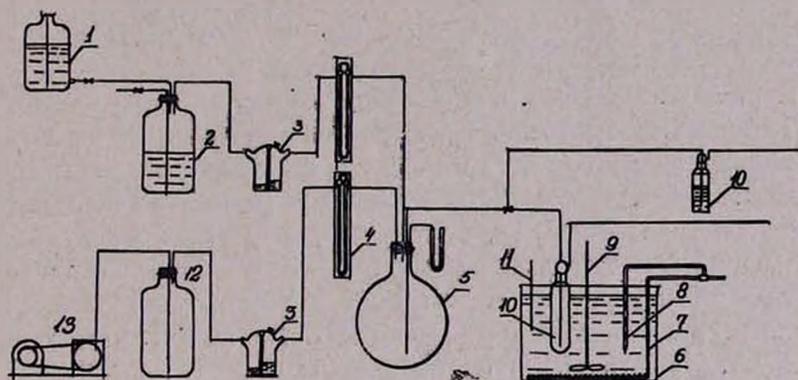


Рис. 1. Схема опытной установки. 1 — сосуд Мариотта; 2 — сосуд с окисью азота — увлажнитель воздуха; 4 — реометры; 5 — окислительный объем; 6 — термостат; 7 — электронагреватель; 8 — контактный термометр; 12 — ресивер; 13 — воздушный насос.

С целью замедления процесса окисления реакция проводилась в щелочной среде. Для получения сульфита натрия был использован перекристаллизованный Na_2SO_3 марки „х.ч.“. Процесс окисления изучался на экспериментальной установке (рисунок 1).

В начале опыта включалась воздуходувка (13); воздух пропускался через ресивер (12) в склянку Тищенко — увлажнитель (3), затем он с определенной скоростью, измеряемой реометром (4), поступал в смеситель-окислитель. По достижении необходимого расхода воздуха в сосуде (2) создавалось давление; затем через лентиль в систему направлялась

окись азота через окислительный объем (смеситель) (5). В начале опыта газовая смесь шла в обход реактора. После установления устойчивого режима поворотом трехходового крана газовая смесь направлялась в систему.

Реактором служили цилиндры емкостью 200 мл, диаметром 3,7 см. Расход воздуха составлял 1,8 мл/мин. Реактор был помещен в термостат, температура в котором регулировалась контактным термометром.

Влияние концентрации окислов азота и продолжительности опыта на скорость процесса. Опыты проводились в следующих условиях; расход газовой смеси—1,8 мл/мин., количество сульфита—100 мл, концентрация—141 г/л, температура опыта 20°, рН—9,6; концентрация окислов азота изменялась от 0 до 1,125% (объемных), продолжительность опытов—2—90 минут.

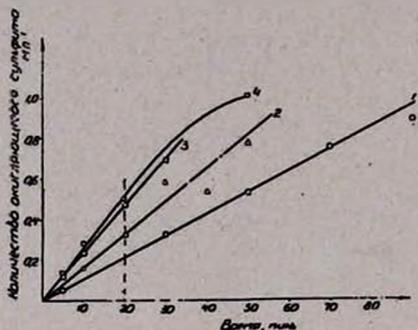


Рис. 2. Зависимость количества окисляющегося сульфита натрия от продолжительности опыта.

На основании полученных результатов в дальнейшем опыты проводились при времени контакта 10—20 минут. Из данных, представленных на рисунке 2, следует, что за двадцать минут количество окисляющегося сульфита натрия (моль/л) при концентрации окислов азота (%) 0,225, 0,45, 0,90 и 1,125 составляет соответственно 0,210, 0,325, 0,466 и 0,510. С использованием этих данных построена зависимость квадрата скорости от концентрации окислов азота. Как следовало ожидать, согласно уравнению (3), эта зависимость прямолинейная.

Зависимость скорости реакции от концентрации окислов азота проверена также на процессе окисления сульфита аммония. Исследования проводились при следующих условиях: количество сульфита аммония 50 мл, концентрация сульфита 71, 146, 262 и 456 г/л, расход воздуха 1,67 мл/мин., температура опыта 20°, продолжительность опыта—20 минут.

В этом случае наблюдается линейная зависимость между квадратом скорости и концентрацией окислов азота.

Влияние концентрации кислорода на скорость процесса. Концентрация кислорода в газовой смеси изменялась практически от 13 до 98%. Опыты проводились при температуре 20°, скорости газового потока 1,8 мл/мин., количестве поглотителя 100 мл, концентрации 141 г/л, про-

должительности опыта 10 минут, концентрации окислов азота 0,45, $pH=9,6$.

Зависимость скорости процесса превращения сульфита натрия от концентрации кислорода имеет прямолинейный характер, т. е. удовлетворяет уравнению (3) (до концентрации 70—80% и, соответственно, степени превращения 60—70%). Снижение скорости реакции при концентрации кислорода 70—80 объемных процентов может быть объяснено диффузионными явлениями на поверхности контакта фаз.

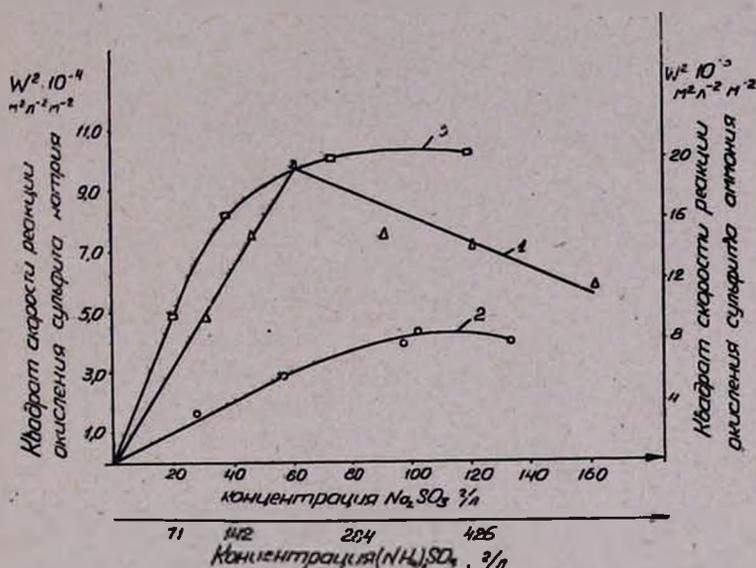


Рис. 3. Зависимость квадрата скорости реакции окисления сульфита натрия (кр. 1 и 2) и аммония (кр. 3) от их концентрации.

Влияние концентрации сульфитов. Концентрация сульфита аммония изменялась от 71 до 426 г/л, а сульфита натрия—от 30 до 160 г/л. При окислении сульфита аммония и натрия среда была щелочной, т. е. в реактор подавалась также щелочь. Так, при окислении сульфита натрия щелочность составляла 12 г/л ($pH=9,6$). Результаты экспериментов представлены на рисунке 3. Как следует из графика, при окислении сульфита натрия, не содержащего гидроксида натрия, квадрат скорости реакции с увеличением концентрации растет прямолинейно до концентрации сульфита 60 г/л; дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению скорости реакции (кр. 2). Это явление не наблюдается при окислении сульфитов, содержащих щелочь. Наличие щелочи в реакционной зоне приводит к тому, что после определенной концентрации сульфитов не наблюдается линейная зависимость, но при этом скорость не обратно пропорциональна концентрации сульфита (кр. 1 и 3) как в случае без щелочи (кр. 2). Объяснением этого может быть следующее. Для сильных электролитов удельная электропроводность тем выше, чем больше концентрация ионов в объеме одного $см^3$. Однако, когда концентрация раствора становится достаточно высокой, возрастает влияние взаимного

притяжения ионов. Оно может стать более сильным, чем влияние увеличения общей концентрации электролита в растворе. Взаимодействие этих факторов приводит к максимальной удельной электропроводности. Дальнейшее повышение концентраций электролита вызывает уменьшение удельной электропроводности раствора.

Влияние температуры на скорость процесса окисления сульфита натрия изучалось при температурах 1, 10, 20 и 35°. Условия опыта: скорость воздуха—1,8 мл/мин., количество поглотителя—100 мл. концентрация окислов азота—0,45%. Результаты экспериментов представлены на рисунке 4. Как видно из графика кинетических кривых, увеличение температуры до 20° приводит к возрастанию скорости процесса. Дальнейшее увеличение приводит к снижению скорости окисления. Следует отметить, что отрицательный эффект имеет место также при окислении сульфитов

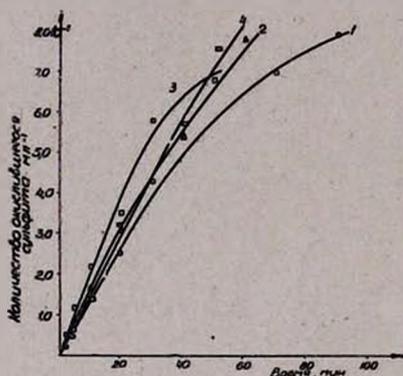


Рис. 4. Зависимость количества окисленного сульфита натрия от температуры и продолжительности опыта.

Таким образом, анализ экспериментального материала показывает, что для окисления сульфитов кислородом воздуха в присутствии окислов азота, как газового инициатора, может быть предложена вышеуказанная схема.

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 18 I 1967

ՕՂԻ ԲԹՎԱՍԵՆՈՎ ԱԶՈՏԻ ՕՔՍԻԴԱՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՍՈՒՖԻՏՆԵՐԸ ՍՈՒՖԻՏՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՆԵԼՈՒ ՄԵԿԱՆԻԶՄԸ

Գ. Չ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ազոտի օքսիդների, որպես հարուցիչների ներկայութայամբ նատրիումի և ամոնիումի սուլֆիտների օքսիդացիայի վրա ուսումնասիրված է օդի թթվածնով SO_3^- -իոնների օքսիդացումը SO_4^- -ի:

Յուլց է տրված, որ օքսիդացման պրոցեսը շղթայական իոնառադիկալային ընթացք ունի:

Ուսումնասիրված պրոցեսի հիման վրա դուրս է բերված ռեակցիայի արագության անալիտիկ արտահայտությունը, որով բացատրված են ստացված փորձնական տվյալները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 165, 249, 313 (1959); 13, 101, 397 (1960), 14, 27 (1961).
2. М. Г. Манселян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, С. С. Караханян, ЖПХ 34, 934 (1961).
3. Г. О. Григорян, Р. М. Киракосян, Арм. хим. ж., 20, 164 (1967).
4. J. J. Vackstrom, Z. Phys. Chem., 25, 122 (1934).
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, Москва, 1958.

ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПИРОЛИЗНОГО АЦЕТИЛЕНА
 В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ПРОМЫШЛЕННОГО,
 СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА И ХЛОРОПРЕНА

III. О РАСТВОРИМОСТИ ПРОПАДИЕНА В ВОДНЫХ
 РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

А. Н. ЛЮБИМОВА, А. С. ТАРХАНЫН и А. К. ПОГОСЯН

Изучены закономерности растворения пропадиена в 0,3 и 6,38 мол. солянокислых растворах хлористой меди и зависимости от их состава, парциального давления и температуры.

По кривым скорости растворения сделан вывод, что в катализаторе димеризации ацетилена пропадиен не претерпевает химических превращений. В катализаторе гидрохлорирования винилацетилена при 50° степень превращения пропадиена не превышает 0,1%.

Осуществляемый в настоящее время переход производства «наирита» на ацетилен, получаемый термоокислительным пиролизом метана, содержащий реакционноспособные ненасыщенные соединения: метилацетилен, пропадиен, дивинил, диацетилен и другие вещества, вызывает необходимость изучить взаимодействие этих примесей с каталитическими растворами синтеза винилацетилена и хлоропрена. В этом аспекте нами были проведены работы с метилацетиленом и дивинилом [1, 2].

В данной работе приводятся результаты исследования закономерностей растворения и степени превращения пропадиена в указанных растворах.

Экспериментальная часть

Пропадиен был получен из бромистого аллила [3] и по данным хроматографического анализа содержал примерно 80% пропадиена, 8% пропилена и 12% 2-бромпропилена. Низкотемпературной ректификацией на колонне Коха и Гильберата [4] пропадиен был освобожден полностью от указанных примесей.

Процесс растворения, обусловленный комплексобразованием ненасыщенных углеводородов с компонентами растворов, изучался в статических условиях по методике, описанной в работе [5]. Величина растворимости определялась по кинетической кривой: объем поглощенного газа в мл или молях (ось ординат) — время в минутах (ось абсцисс) путем экстраполирования ее прямолинейного участка на ось ординат. Выражение величины растворимости S дано в молях на 1000 г воды.

Растворимость пропадиена в слабо солянокислых растворах хлористой меди. Процесс растворения пропадиена был изучен в зависимости от его парциального давления, содержания хлористой меди и хлористого аммония и температуры. Состав исследуемых растворов приведен в таблице 1.

Таблица 1
Состав исследуемых растворов в молях
на 100 г воды

№ растворов	CuCl	NH ₄ Cl	HCl
1	0	9,88	0,2
2	2,36	9,88	0,2
3	4,72	9,88	0,2
4	5,90	9,88	0,2
5	8,03	9,88	0,2
6	2,84	5,26	0,2
7	2,84	7,01	0,2
8	2,84	9,88	0,2

Влияние парциального давления пропадиена на процесс его растворения изучалось в растворе 5 при 80°. Парциальное давление варьировалось в диапазоне 200—800 мм путем соответствующего изменения общего давления в системе с учетом давления паров воды, которое составляло 280 мм. Результаты опытов изображены на рисунке 1. Как видно из рисунка, растворимость пропадиена в изученном интервале 200—800 мм пропорциональна его парциальному давлению. Эта закономерность распространяется и на область малых парциальных давлений 0—200 мм, так как прямая линия проходит через начало координат. Отсюда можно сделать вывод, что в производственных условиях, при возможных парциальных давлениях пропадиена в газе 5—10 мм, количество растворенного пропадиена в катализаторе синтеза винилацетилену будет пропорционально его молярной доле.

Изменение растворимости в зависимости от содержания в растворе хлористой меди изучалось при постоянных количествах хлористого аммония, воды и хлористого водорода. Хлористая медь варьировалась от 0 до 8,03 молей. Опыты проводились при 60° и общем давлении 680 мм. Результаты этой серии опытов изображены на рисунке 2. Вид кривой рисунка указывает на экспоненциальную зависимость растворимости от содержания хлористой меди. При обработке полученных результатов в логарифмических координатах установлен порядок растворимости по хлористой меди, равный 1,6.

На рисунке 3 представлено изменение растворимости пропадиена от содержания хлористого аммония в растворах 6, 7 и 8 при 60° и общем давлении 680 мм, показывающее, что с увеличением концентрации хлористого аммония растворимость уменьшается по экспоненциальному за-

кону. В логарифмических координатах найденная зависимость представляла прямую линию, по тангесу угла наклона которой был установлен порядок растворимости, равный 1,5. Уменьшение растворимости с увеличением содержания в растворе хлористого аммония наблюдалось ранее для ацетилен, винилацетилена [5], метилацетилен [1] и дивинила [2] и, по-видимому, связано с явлением взаимного вытеснения хлорионов из купрохлоридных комплексов этими углеводородами при их растворении.

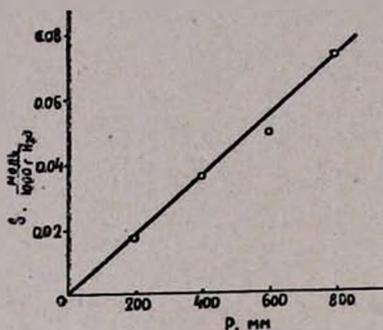


Рис. 1. Зависимость растворимости пропандиена от его парциального давления в слабо солянокислом растворе при 80°C.

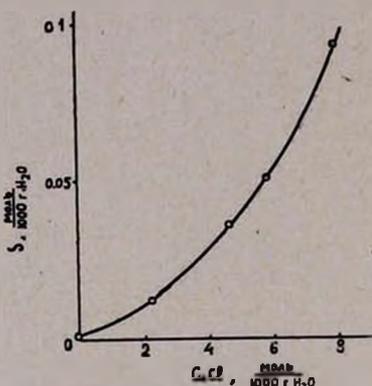


Рис. 2. Изменение растворимости пропандиена в слабо солянокислых растворах в зависимости от содержания хлористой меди при 60°C и общем давлении 680 мм.

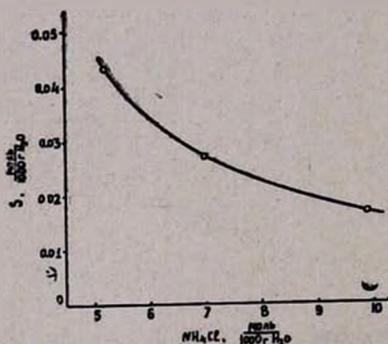


Рис. 3. Изменение растворимости пропандиена в слабо солянокислых растворах в зависимости от содержания хлористого аммония при 60°C и общем давлении 680 мм.

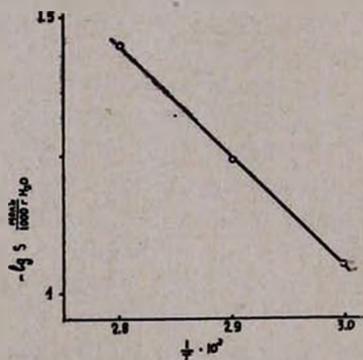


Рис. 4. Влияние температуры на растворимость пропандиена в растворе 5 при общем давлении 680 мм.

Влияние температуры на растворимость пропандиена в растворе 5 показано на рисунке 4. Как видно из рисунка, растворимость уменьшается с повышением температуры, что указывает на нестойкость образующихся комплексов. Это свойство комплексов очень важно для проведения производственного процесса регенерации каталитического раствора.

На рисунке 5 приведены кривые скорости растворения пропадиена—1 и ацетилена—2 в растворе 5 при 80° и общем давлении 680 мм.

Величины растворимости пропадиена и ацетилена составляют соответственно 0,0355 и 0,136 моль/1000 г H_2O . Скорость превращения ацетилена в продукты димеризации, гидратации и гидрохлорирования, определяемая, как принято [5, 6], по наклону прямолинейного участка кривой, составляет 0,0026 моль/мин., в то время как пропадиен не претерпевает указанных химических превращений, так как прямолинейный участок кривой идет параллельно оси абсцисс.

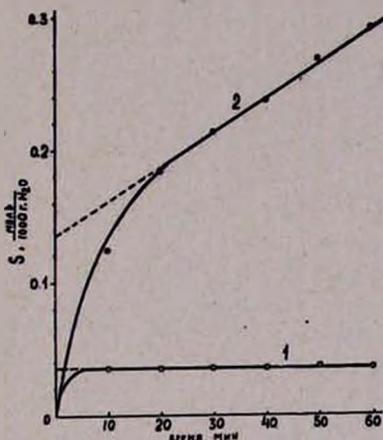


Рис. 5. Кривые скорости растворения пропадиена-1 и ацетилена-2 в растворе 5, при 80° и общем давлении 680 мм.

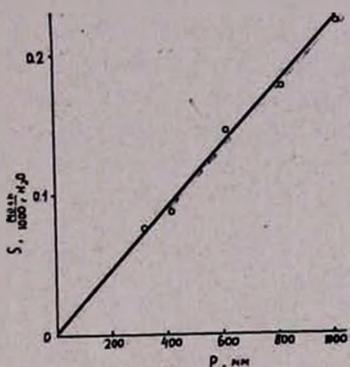


Рис. 6. Зависимость растворимости пропадиена от его парциального давления в сильно кислом растворе при 50° .

О растворимости пропадиена в сильно кислых растворах хлористой меди. Закономерности процесса растворения были изучены только в зависимости от двух факторов: парциального давления пропадиена и содержания хлористой меди. Варьирование температуры ($20-60^\circ$) и кислотности (6—14% HCl) не удалось, так как, даже при минимальном содержании в растворе хлористой меди (0,6—0,7 молей) происходило ее выпадение в осадок. Состав исследуемых растворов приведен в таблице 2.

Таблица 2

Состав растворов в молях на 1000 г воды

№ растворов	$CuCl$	HCl	$FeCl_3$
1 ¹	0,0	6,38	0,794
2 ¹	0,672	6,38	0,794
3 ¹	1,345	6,38	0,794
4 ¹	2,120	6,38	0,794
5 ¹	2,690	6,38	0,794

Парциальное давление пропадиена над раствором 5¹ варьировалось в диапазоне 320—1020 мм при 50°. Результаты представлены на рисунке 6. Из рисунка видно, что растворимость пропадиена подчиняется закону Генри не только в изученном пределе, но и в области 0—320 мм.

Влияние концентрации хлористой меди на растворимость (рисунок 7) выражено экспоненциальной кривой, которая в логарифмических координатах дает прямую линию с тангенсом угла наклона 1,3, характеризующим порядок растворимости по хлористой меди.

Как было показано выше, в слабо-кислых растворах порядок растворимости по хлористой меди составлял 1,6. Следовательно, при переходе от слабо-кислых к сильно-кислым растворам наблюдается уменьшение порядка растворимости, которое, по-видимому, определяется изменением состава комп-

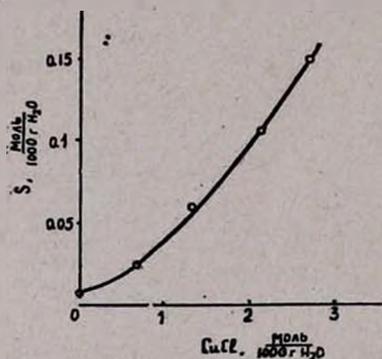


Рис. 7. Изменение растворимости пропадиена в зависимости от содержания хлористой меди в сильно солянокислых растворах при 50° и общем давлении 680 мм.

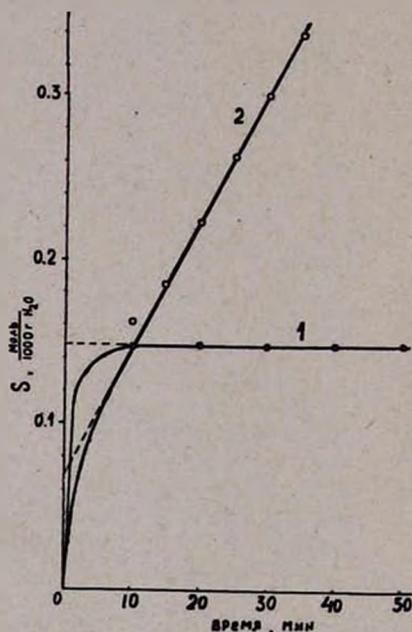


Рис. 8. Кривые скорости растворения: пропадиена—1 и винилацетилена—2 в сильно солянокислом растворе при 50° и общем давлении 680 мм.

лексных соединений в зависимости от кислотности. Аналогичный факт был отмечен для дивинила [2].

Для сравнения величины растворимости и степени превращения пропадиена и винилацетилена на рисунке 8 приведены кривые скорости растворения пропадиена—1 и винилацетилена—2 в растворе 5¹ при 50° и общем давлении 680 мм.

Растворимость пропадиена—0,1486 моль/1000 г H₂O примерно в 2 раза превышает растворимость винилацетилена—0,0697 мол/1000 г H₂O. Однако, степени их превращения в молярном растворе составляют соответственно 1 мл и 170 мл/мин.

Идентификация и количественная оценка продуктов превращения пропадиена в условиях синтеза винилацетиленов будут сообщены в последующей работе.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 19 VI 1967

**ՊԻՐՈՒԻԶԱՅԻՆ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԽԱՌՆՈՒԿՆԵՐԻ ՎԱՐՔԸ
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՔՆՐԱՊՐԵՆԻ ԱՐԴՅՈՒՆԱԲԵՐԱԿԱՆ
ՍԻՆԹԵԶԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ:**

III. ՊԵՆՆԻ ՔՆՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՊՐՈՊԱԴԻԵՆԻ ԼՈՒՄՆԼՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ:

Ա. Ն. ԼՅՈՒԲԻՄՈՎԱ, Չ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ և Ա. Ղ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ:

Ա մ փ ո փ ո տ մ

Ուսումնասիրված են պղնձի ջրորիդի թույլ և ուժեղ աղաթթվային լուծույթներում պրոպագիենի լուծվելու պրոցեսի օրինաչափությունները՝ կախված նրանց բաղադրությունից, պարցիալ ճնշումից և ջերմաստիճանից: Պարզված է, որ պրոպագիենի լուծելիությունը ուղիղ համեմատական է նրա պարցիալ ճնշմանը: Ցույց է տրված, որ թույլ թթվային լուծույթներից ուժեղ թթվային լուծույթներին անցնելիս լուծելիության կարգն ըստ պղնձի ջրորիդի նվազում է 1,6-ից մինչև 1,3:

Թույլ թթվային լուծույթներում պրոպագիենի լուծելիությունը հակադարձ համեմատական է ամոնիումի ջրորիդի պարունակության 1,5 աստիճանին:

Պարզված է, որ ջերմաստիճանը բարձրանալիս կոմպլեքսներն անկայուն են:

Լուծելիության արագության կորերից ելնելով արված է եզրակացություն, որ դիմերացման կատալիզատորի մեջ պրոպագիենը փոփոխության չի ենթարկվում:

Վինիլացետիլենի հիդրոքլորման կատալիզատորի մեջ 50°-ում պրոպագիենի փոխարկման աստիճանը չի անցնում 0,1%-ից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, М. А. Осипова, М. В. Александрова, Арм. хим. ж., 20, 553, (1967).
2. А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, А. К. Погосян, Арм. хим. ж., 21, 531 (1968).
3. Синтезы органических препаратов, сб. 1, ИЛ, Москва, 1949, стр. 191, 298; К. Вейганд. Методы эксперимента в органической химии, 2, ИЛ, Москва, 1950, стр. 356.
4. Э. Крель, Руководство по лабораторной ректификации, ИЛ, Москва, 1960, стр. 283.
5. А. С. Тарханян, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1953.
6. Л. В. Хажакян, ДАН Арм. ССР, 24, 67 (1957).

АДСОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ СТЭКА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Д. П. АВЕТИСЯН, Н. Г. КАРАПЕТЯН и А. С. ТАРХАНЫН

Определены изотермы адсорбции эмульгатора—СТЭК (натриевые соли нефтяных сульфокислот) из его водного раствора на активированных углях марок: А, АГ-3, БАУ, КАД-иодный, АГН, АР-3.

Исследована десорбция СТЭК'а с угля различными растворителями.

СТЭК применяется как эмульгатор при эмульсионной полимеризации хлоропрена. В стадии получения каучука СТЭК, попадая в сточные воды, не подвергается биологическому окислению.

Концентрация СТЭК'а в водоемах выше 1 мг/л оказывает вредное воздействие на флору и фауну водоемов. В связи с этим особое значение приобретает локальная очистка сточных вод от СТЭК'а концентрация которого в сточных водах достигает 500—700 мг/л.

В данной статье изложены исследования по разработке способа очистки сточных вод от эмульгатора СТЭК.

Экспериментальная часть

СТЭК — прозрачная и легкоподвижная жидкость с удельным весом 1,068—1,075.

Из испытанных нами методов очистки сточных вод от СТЭК'а: коагуляция солями алюминия, экстракция высшими спиртами, сорбция на ионообменных смолах и на активированном угле, наиболее эффективным оказался метод адсорбции на активированном угле следующих марок: ОУ сухой марки А, АГ-3, БАУ, КАД-иодный, АГН, АР-3.

С целью сравнительной оценки сорбционной способности исследуемых углей нами были определены изотермы адсорбции СТЭК'а на этих углях. В 250 мл колбы заливалось по 100 мл раствора с различными содержаниями СТЭК'а, и 1 г угля; взбалтывалось в течение 8—9 часов, до установления равновесия. После фильтрования определялась равновесная концентрация СТЭК'а в растворе колориметрическим методом Эванса. По разности исходной и равновесной концентраций определялось адсорбированное количество СТЭК'а. Графическое изображение опытных изотерм адсорбции дано на рисунке 1.

Полученные изотермы адсорбции описываются уравнением Фрейндлиха $a = \alpha C_p^n$ [1], константы которого определены соответствующим графиком в координатах $\lg a - \lg c$ (рис. 2). Опытные данные адсорбции

СТЭК'а удовлетворительно совпадают с данными, рассчитанными по уравнению Фрейндлиха. Из изотерм адсорбции следует, что наибольшую емкость по СТЭК'у имеет уголь ОУ сухой марки «А». Но будучи тонкодисперсным порошком, он затрудняет фильтрацию сточной воды через его слой. Очистка воды углем марки «А» возможна при условии контакта угля с водой во взвешенном слое [2].

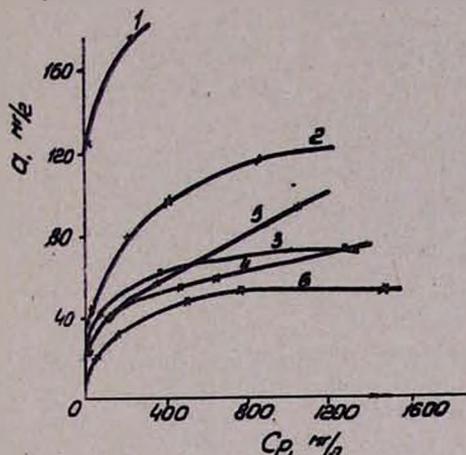


Рис. 1. Изотермы адсорбции СТЭК'а на углях различных марок: 1 — ОУ сухой марки «А», 2 — АГ, 3 — БАУ, 4 — КАД-йодный, 5 — АГН, 6 — АР-3.

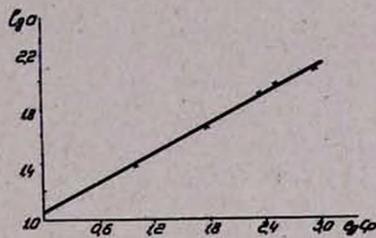


Рис. 2. Логарифмическая зависимость равновесной концентрации СТЭК'а от адсорбированного количества на угле АГ для определения коэффициентов уравнения Фрейндлиха.

Следующую наибольшую емкость по СТЭК'у имеет уголь марки АГ и дальнейшие исследования проводились на этом угле. Исследование кинетики адсорбции СТЭК'а в статических условиях проводилось следующим образом: в коническую 1 л колбу заливали отмеренный объем (400 мл) водного раствора СТЭК'а определенной концентрации и загружали нагеску угля. Затем раствор перемешивался. Через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора для определения концентрации СТЭК'а, и по этим данным судили о ходе адсорбции СТЭК'а во времени. Кривая изменения адсорбированного количества СТЭК'а во времени представлена на рисунке 3. Ход кривой показывает, что за 8 часов устанавливается адсорбционное равновесие, а также заметно замедление скорости процесса поглощения по мере насыщения угля.

Десорбция СТЭКа с активированного угля в статических условиях. Согласно теории Поляни [3], значительной десорбции вещества можно достичь, применяя растворитель, характеризующийся высоким адсорбционным потенциалом к адсорбенту

$$A_{кр} = RT \ln \frac{C_s}{C_p},$$

где C_s — концентрация насыщенного раствора,
 C_p — равновесная концентрация.

Из уравнения следует, что величина адсорбции из растворов будет уменьшаться с ростом адсорбционного потенциала растворителя.

Как показали работы Измайловой и Мушинской [4], наиболее широко применяемыми в промышленности растворителями являются ацетон, хлороформ, этанол, метанол, вода. Наиболее высокий адсорбционный потенциал к углю имеет ацетон.

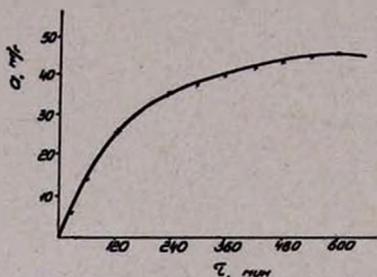


Рис. 3. Кинетика адсорбции СТЭК'а в зависимости от времени на угле АГ.

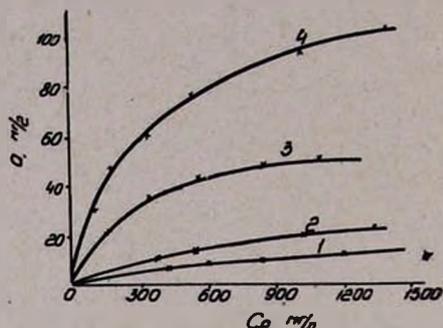


Рис. 4. Изотермы адсорбции СТЭК'а из различных растворителей на угле АГ. 1 — ацетон, 2 — этанол, 3 — хлороформ, 4 — вода.

Нами были получены изотермы адсорбции СТЭК'а на угле из разных растворителей. Испытаны ацетон, этиловый спирт, хлороформ, дихлорэтан, бензол, вода. СТЭК плохо растворяется в бензоле и в дихлорэтаноле, вследствие чего невозможно было получить изотермы адсорбции из них.

На рисунке 4 представлены изотермы адсорбции СТЭК'а из ацетона, этилового спирта, хлороформа и воды.

Из изотерм следует, что наиболее подходящим растворителем для десорбции СТЭК'а является ацетон, так как изотерма адсорбции из него лежит ниже остальных.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 20 XII 1966

СТЭК-ի ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՆ ԵՎ ԴԵՍՈՐԲՑԻԱՆ ԱԿՏԻՎԱՑՐԱՍ ԱՇՈՒԽԻ ՎՐԱ ՍՏԱՏԻԿ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ջ. Փ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ Ե Զ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Որոշված են ՄՏՔ-ի (նաֆթալին սուլֆոթթունների նատրիումական աղերի) ադսորբցիոն իզոթերմները ՕՄ շոր մակնիշի Ա, ԱԳ, ԲԱՄ, ԿԱԺ, ԱԳՆ, ԱՐ-Յ, ածուխների վրա: Բավարար չափով ապացուցված է, որ այդ իզոթերմները համապատասխանում են ֆրեյդլիխի հավասարմանը:

Որպես ՄՏՔ-ի լավագույն ադսորբենտ ընտրված է ԱԴ մականիշի ածուխը, որի վրա ՄՏՔ-ի ադսորբցիոն հավասարակշռությունը հաստատվում է 8 ժամում:

Ուսումնասիրված է ածուխից ՄՏՔ-ի դեսորբցիան տարբեր լուծիչներով՝ ացետոնով, էթանոլով, քլորոֆորմով, դիքլորէթանով, բենզոլով և ջրով: Դրանցից ամենաէֆֆեկտիվը ացետոնն է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. М. Дубилин «Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, Москва, 1935 г.
2. Сборник статей «Исследования в области промышленного применения сорбентов», изд. АН СССР, Москва, 1961, стр. 105.
3. W. Heine, M. Polanyi, Z. phys. Chem., 132, 384 (1918).
4. Н. А. Измайлов, С. Х. Мушинская, Укр. хим. ж., 20, 478 (1954)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127+542.938

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ
 КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ КУ-2

II. О СКОРОСТЯХ ГИДРОЛИЗА МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ
 ЖИРНЫХ КИСЛОТ C₂—C₆

М. Б. ОРДЯН, Я. Т. ЭЙДУС, Р. Х. БОСТАНДЖЯН и А. Е. АКОПЯН

Ранее [1] нами была исследована кинетика гидролиза эфиров уксусной кислоты и насыщенных спиртов в присутствии КУ-2 (Н-форма) в интервале температур 35—50°C.

Было показано, что с увеличением числа атомов углерода в алкильных (спиртовых) группах константа скорости гидролиза уменьшается. Из изомерных эфиров с наибольшей скоростью гидролизировались эфиры нормального строения; во всех реакциях кажущаяся энергия активации составляла ~ 14 ккал/моль.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния величины и строения кислотной группы на скорость гидролиза метиловых эфиров жирных кислот — от уксусной до капроновой — в присутствии катионита КУ-2 при 35, 40, 45 и 50°.

Экспериментальная часть

Физические константы исходных эфиров совпали с литературными данными.

Методика проведения опытов и обработка результатов не отличались от описанных ранее [1, 2]. Гидролиз проводился в присутствии 15% (от веса всей смеси) КУ-2 (Н-форма).

Весовое отношение количеств сложного эфира и воды составляло 2 : 1.

В таблице приведены константы скорости гидролиза исследованных эфиров.

Из полученных результатов видно, что с увеличением ацильного радикала метилового эфира на один атом углерода константа скорости уменьшается в 1,2—3 раза. Так, при 50° эфир уксусной кислоты гидролизировался в 2,9 раз быстрее эфира пропионовой, в 4,9—масляной, в 5,8—валериановой, в 11,6—капроновой кислот.

Из эфиров изомерных кислот с наибольшей скоростью гидролизировались эфиры кислот нормального строения. Отношение констант скорости

гидролиза метиловых эфиров масляной и изомасляной кислот составляло 1,2; валериановой и изовалериановой—3,3; капроновой и α,α -диметилмасляной [2]—10,3.

Таблица

Метиловый эфир кислоты	Температура, °C	$K \cdot 10^4$
уксусной	35	0,760
	40	1,105
	45	1,500
	50	2,182
пропионовой	35	0,306
	40	0,371
	45	0,610
	50	0,740
масляной	35	0,175
	40	0,221
	45	0,352
	50	0,444
изомасляной	35	0,129
	40	0,175
	45	0,262
	50	0,355
валериановой	35	0,132
	40	0,185
	45	0,267
	50	0,375
изовалериановой	35	0,036
	40	0,056
	45	0,074
	50	0,114
капроновой	35	0,051
	40	0,092
	45	0,103
	50	0,187

Температурный коэффициент гидролиза всех метиловых эфиров кислот C_2-C_6 K_{45}/K_{35} и K_{50}/K_{40} составляет 2, а кажущаяся энергия активации ~ 14 ккал/мол.

Ереванский отдел научно-исследовательского
института полимерных продуктов

Поступило 10 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Р. Х. Бюстанджян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 20, 873 (1967).
2. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Л. А. Саркисян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 19, 632 (1966).

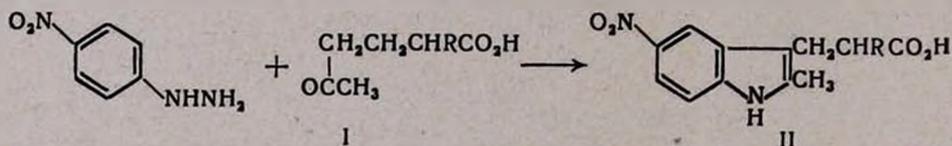
ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА.

XXI. α -АЛКИЛ- β -(2-МЕТИЛ-6-НИТРОИНДОЛИЛ-3)ПРОПИОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Н. М. ОГАНДЖАНЯН, Д. А. АВАНЕСОВА и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Ранее [1] был описан метод синтеза эфиров замещенных β -(индолил-3)пропионовых кислот, заключающийся в конденсации γ -ацетилмасляной кислоты и ее α -алкил-производных [1] с фенилгидразином в условиях реакции Фишера. Позже [2] было найдено, что при использовании в качестве одного из компонентов *n*-карбоксифенилгидразина с умеренными выходами могут быть получены эфиры 5-карбоксии-производных названных выше кислот индольного ряда; заметное снижение выходов, естественно, объясняется присутствием карбоксильной группы, затрудняющей электрофильное замещение в ароматическом ядре.

Представлялось интересным применить в этой реакции другое производное фенилгидразина, также имеющее электроноакцепторный заместитель—*n*-нитрофенилгидразин. Ожидаемые продукты реакции— α -алкил- β -(2-метил-5-нитроиндолил-3) пропионовые кислоты (II).



могут представить интерес в качестве промежуточных продуктов в синтезе аминокислот аналогичного строения с возможной биологической активностью; в литературе, в частности, описывались бис-(β -хлорэтильные) производные кислот этого ряда, обладающие канцеролитическими свойствами [3].

Поскольку наличие электроноакцепторного заместителя в бензольном кольце индольного ядра стабилизирует соединения индольного ряда по отношению к кислотам, конденсация γ -ацетилмасляных кислот с *n*-нитрофенилгидразином производилась не в разбавленном спиртовом растворе серной кислоты, применявшемся в упоминавшихся выше работах [1, 2], а в концентрированной соляной кислоте; в этих условиях кислоты (II) получались с выходами, колеблющимися в пределах 49,6—71%.

Экспериментальная часть

Исходные замещенные γ -ацетилмасляные кислоты получались разработанным ранее путем [4].

Смесь 15 г (0,1 моля) *п*-нитрофенилгидразина, 0,1 моля α -алкил- γ -ацетилмасляной кислоты и 320 мл концентрированной (уд. вес 1,17) соляной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 24—30 часов. После охлаждения осадок образовавшейся кислоты отфильтровывался, промывался холодной водой и высушивался на воздухе. Кислоты очищались кипячением их спиртовых растворов с углем и осаждением из отфильтрованных растворов водой. Выходы и свойства полученных кислот приведены в таблице.

Таблица

II, R=	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				найдено			вычислено		
				C	H	N	C	H	N
H	49,6	178—179	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ N ₂	57,80	5,06	11,10	58,06	4,83	11,28
CH ₃	53,0	205—206	C ₁₃ H ₁₄ O ₄ N ₂	59,60	5,62	10,50	59,53	5,38	10,68
C ₂ H ₅	54,2	227—228	C ₁₄ H ₁₆ O ₄ N ₂	61,18	6,08	10,10	60,80	5,83	10,14
C ₃ H ₇	71,1	208—209	C ₁₅ H ₁₈ O ₄ N ₂	62,41	6,02	9,36	62,06	6,25	9,65
C ₄ H ₉	61,7	177—178	C ₁₆ H ₂₀ O ₄ N ₂	63,20	6,33	9,01	63,14	6,62	9,20
C ₆ H ₅	57,8	221—222	C ₁₈ H ₁₈ O ₄ N ₂	66,76	5,04	8,38	66,65	4,97	8,64
C ₆ H ₅ CH ₂	57,1	181—182	C ₁₉ H ₁₈ O ₄ N ₂	67,69	5,21	8,28	67,44	5,36	8,28

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 24 VII 1967

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, С. П. Экмеджян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 291 (1957); А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, С. П. Экмеджян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 11, 127 (1958).
2. Ж. Г. Аюлян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж. (в печати).
3. J. De Graaf, L. Goodman, J. Org. Chem., 27, 1728 (1962).
4. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, М. Г. Тутерян, Изв. АН Арм. ССР, 1944, № 5—6, стр. 37; Г. Т. Татевосян, М. А. Никогосян, ДАН Арм. ССР, 3, 15 (1945); Г. Т. Татевосян, А. Г. Вардианян, ДАН Арм. ССР, 4, 97 (1946); Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, ЖОХ 17, 975 (1947).

Ընդհանուր և Ֆիզիկական Բիմիա

- Ն. Մ. Բեյլերյան, Ռ. Մ. Հակոբյան, Հ. Հ. Զալիկյան — Էմուլզատորի ազդեցու-
թյունը պերուլիֆատ + արիթմանուլադին սեպտիկայի կինեաիկայի վրա . . . 643
- Ա. Հ. Դուրգարյան, Ռ. Մ. Բեգիկյան — Հեռերոզոթայական համասեղ պոլիմերում,
X. Մի ջանի համասեղ կատալիզատորների ազդեցությունը ալյումինիումի
կոորուակաայով էպիթուրիզիների և ացետոնիարիլի համասեղ պոլիմերում
արագության վրա 648

Անօրգանական և ամալիտիկ Բիմիա

- Գ. Ս. Հասարյան, Ն. Ն. Կրուցիցկի, Հ. Հ. Մխիթարյան, Է. Գ. Ազարյայանց — Կա-
ուսցվածքադոսցման պրոցեսները Սարիգյուղի հանքավայրի կավերի ջրային
սուսակներում 656
- Վ. Մ. Քառայան, Ա. Ա. Սարգսյան, Ա. Վ. Մուշեղյան — Անալիտիկ քիմիայում թիո-
պիպերիդոնի զոքոպոլիմերային հարցի մասին: II. Թիոպիպերիդոնի և արծաթի
փոխազդեցության ուսումնասիրությունը 663

Օրգանական Բիմիա

- Լ. Ա. Գասպարյան, Ն. Գ. Կարապետյան, Հ. Ս. Քարխանյան, Ռ. Մ. Մնացականյան,
Ք. Կ. Մանուկյան, Մ. Հ. Ինրուսալիմսկայա — Պղնձի մոնոքլորիդի լուծույթ-
ներում ացետիլենի կատալիտիկ հիդրոքլորման սեպտիկայի ուսումնասիրու-
թյունը: I. 669
- Լ. Լ. Նիկողոսյան, Մ. Հ. Ավետյան, Ս. Գ. Մացոյան — Վինիլացետիլենային քլոր-
հիդրիդների և օքսիդների ազդեցության պոլիմերացման ուսումնասիրություն
. 675
- Լ. Լ. Նիկողոսյան, Մ. Հ. Ավետյան, Ս. Գ. Մացոյան — Վինիլացետիլենային թիոք-
սիպերի մինիթեղ և ազդեցության պոլիմերացման ուսումնասիրություն 681
- Ս. Մ. Ոսկանյան, Ն. Գ. Կարապետյան, Գ. Ա. Զուխաջյան, Ք. Ե. Միհրանյան — Ակ-
րոլինի հետ ացետալդեհիդի համասեղ պոլիմերացում 685
- Մ. Վ. Վասիլյան, Վ. Դ. Ազատյան, Հ. Տ. Սասյան, Ա. Ա. Ահարոնյան — Ացետիլե-
նային սպիրտների ածանցյալներ: III. Դիմիթիլէթիլենիկալքիլենոլի փոխազ-
դումը սուլֆոքլորիդների հետ 691
- Ք. Ռ. Հովսեփյան, Հ. Ա. Հարոյան — Տեղակալված զուանիդիլենների սինթեզ 696
- Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Փիրեկյան, Ռ. Վ. Քոքմաջյան — Չհագեցած միացություն-
ների քիմիա: XV. Պարաֆորմալդեհիդի սեպտիկայի գերվիլենի-, β-ալիլօքսիլէթիլ-
վիլենի- և β,β'-գերալիլօքսիլենոնների հետ ծծմբական թթվի ներկայությամբ
. 704

Քիմիական անալիզի

- Կ. Հ. Գրիգորյան — Օդի թթվածնով ազոտի օքսիդների առկայությամբ սուլֆիտ-
ները սուլֆատների օքսիդացնելու մեխանիզմը 711
- Ա. Ն. Լյուբիմովա, Հ. Ս. Քարխանյան, Ա. Ղ. Պողոսյան — Պերուլիզային ացետիլենի
իսանուկների վարքը վինիլացետիլենի և քլորապրենի արդյունաբերական
սինթեզի կատալիտիկ լուծույթներում: III. Պղնձի քլորիդի ջրային լուծույթ-
ներում պրոպանիլի լուծելիություն մասին 718
- Ջ. Փ. Ավետիսյան, Ն. Գ. Կարապետյան, Հ. Ս. Քարխանյան — СТЭК-ի ազոտրեցիան
և գետրեցիան սպիտակացրած ածուխի վրա ստատիկ պայմաններում 724

Կարճ հաղորդումներ

- Մ. Բ. Օրոյան, Յա. Տ. Էյզով, Ռ. Խ. Բառտանյան, Ա. Ե. Հակոբյան — Կարբոնական
թթուների էսթերների հիդրոլիզի կինետիկան: II. Ճարպային թթուների մե-
թիլային էսթերների հիդրոլիզի արագությունների մասին 725
- Ն. Մ. Սեանջանյան, Գ. Ա. Ավանեսովա, Գ. Տ. Քաղեոսյան — XXI. α-Ալիլի-β-(2-մե-
թիլ-6-նիտրոնիլոլի-8)պրոպիոնաթթուները 730

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

- Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян* — Влияние эмульгатора на кинетику реакции персульфат + триэтаноламин. I. 643
- А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян* — Гетероцепная сополимеризация. X. Влияние некоторых сокатализаторов на скорость сополимеризации эпихлоргидрина с ацетонитрилом под действием изобутилата алюминия. 648

Неорганическая и аналитическая химия

- Г. С. Асратян, Н. Н. Круглицкий, А. А. Мхитарян, Э. Г. Агабальянц* — Процессы структурообразования в водных дисперсиях глин месторождения Саригюх 656
- В. М. Тараян, А. А. Саркисян, А. В. Мушегян* — К применению тиопиперидона в аналитической химии. II. Исследование реакции тиопиперидона с сербром 662

Органическая химия

- Д. А. Гаспарян, Н. Г. Каралетян, А. С. Тарханян, Р. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, М. Г. Иерусалимская* — Исследование каталитического гидрохлорирования ацетилен в растворах хлористой меди. I. 669
- Л. Л. Никогосян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацоян* — Изучение радикальной полимеризации винилацетиленовых хлоргидринов и окисей 675
- Л. Л. Никогосян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацоян* — Синтез и изучение радикальной полимеризации винилацетиленовых тиоокисей 681
- С. М. Восканян, Н. Г. Каралетян, Г. А. Чухаджян, Т. Ш. Мигранян* — Сополимеризация ацетальдегида с акролеином 685
- М. В. Васильян, В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, А. А. Агаронян* — Производные ацетиленовых спиртов. III. Взаимодействие диметилэтинилкарбинола с сульфохлоридами 691
- Т. Р. Овсепян, А. А. Ароян* — Синтез замещенных гуанидинов 696
- С. А. Вартамян, С. К. Пиремян, Р. В. Токмаджян* — Химия непредельных соединений. XV. Взаимодействие формальдегида с дивинил-, β -алкоксиэтилвинил- и β, β' -диалкоксикетонами в присутствии серной кислоты 704

Химическая технология

- Г. О. Григорян* — Механизм окисления сульфитов в сульфаты кислородом воздуха в присутствии окислов азота 711
- А. Н. Любимова, А. С. Тарханян, А. К. Погосян* — Поведение примесей пропилового ацетилен в каталитических растворах промышленного синтеза винилацетилен и хлоропрена. III. О растворимости пропадиена в водных растворах хлористой меди 718
- Д. П. Аветисян, Н. Г. Каралетян, А. С. Тарханян* — Адсорбция и десорбция СТЭК'а на активированном угле в статических условиях 724

Краткие сообщения

- М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Р. Х. Боотанджян, А. Е. Акопян* — Кинетика гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот в присутствии КУ-2. II. О скоростях гидролиза метиловых эфиров жирных кислот C_2-C_8 728
- Н. М. Оганджонян, Д. А. Аванесова, Г. Т. Гатегосян* — Производные индола. XXII. β -Алкил- β -(2-гетил-5-нитроиндолил-3)пропионовые кислоты 730

