

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

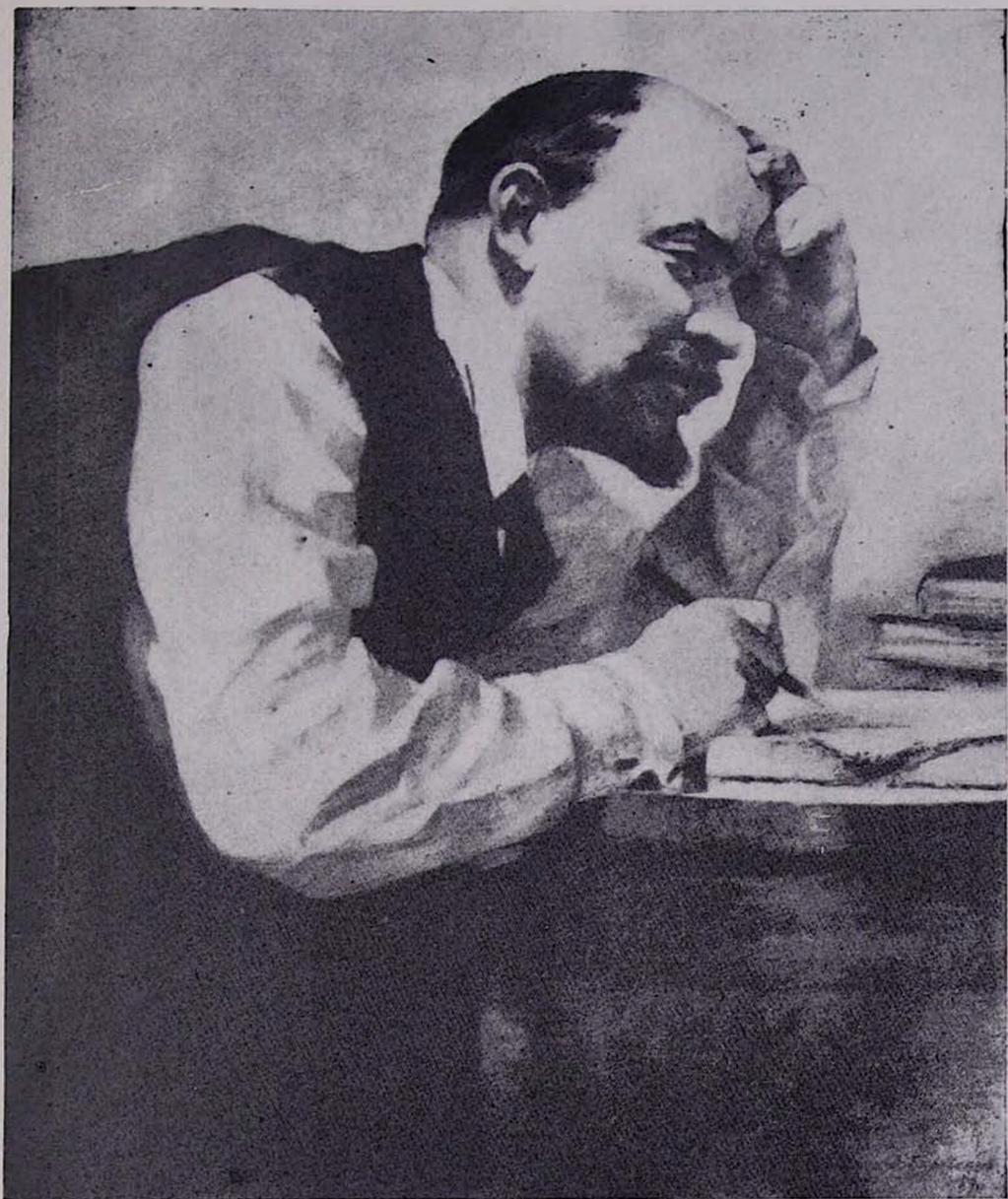
Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալչալչյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Քաղևսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մխլրենյան, Հ. Հ. Ջալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Ղանդեկյան (պատ. թարգմանիչ), Տ. Վ. Գրմոյան

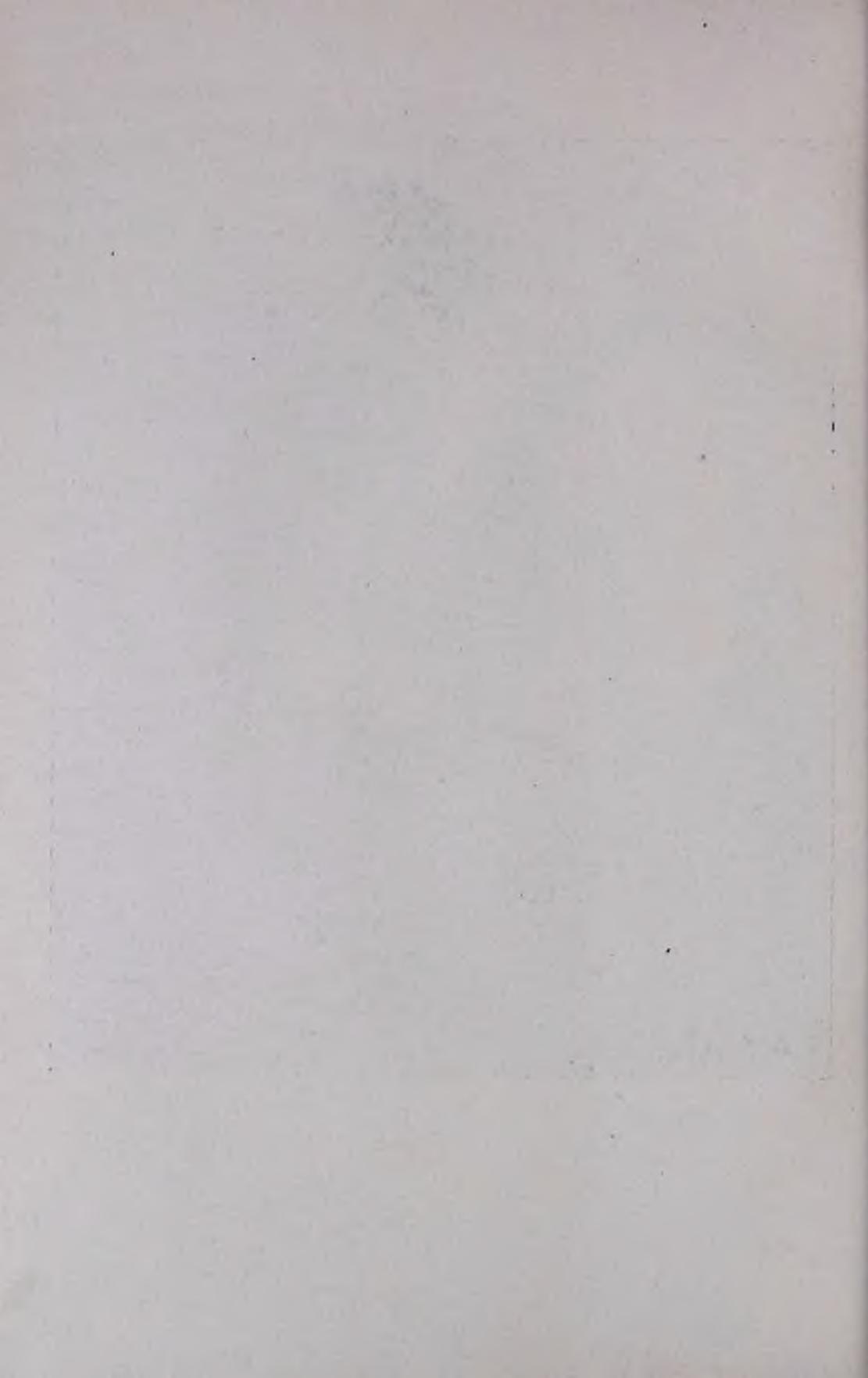
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. глав. редактора), *А. Н. Акопян*, *А. А. Алчуджан*, *А. А. Ароян*, *Г. Г. Бабаян*, *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

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24





Վ. Ի. ԼԵՆԻՆԻ ՊԱՏԳԱՄՆԵՐՈՎ

Ժողովրդական տնտեսության որակական բարեփոխությունն ու հզոր վերելքն ապահովող ժամանակակից բնագիտության հիմնական նյութերից մեկը՝ ֆիմիան, զբաղեցրել է մարֆսիզմի կլասիկներին ոչ միայն որպես մի գիտություն, որը մեծ շափով բացատրում է բնության մի շարք հիմնական օրենքները, հաստատում դիալեկտիկական մատերիալիզմի դուրյթները, այլև որպես մի գիտություն, որի նորագույն նվաճումները մեծ հեղաշրջում են առաջացրել և շարունակում են այդ հեղաշրջումը գիտության, տեխնիկայի, էկոնոմիկայի բոլոր բնագավառներում: Մասնավորապես, Վ. Ի. Լենինը ֆիմիայի վրա ուշադրություն է դարձրել ոչ միայն նյութի ճանաչելիության, «իրն ինքնինը»-ը «իրը մեզ համար» դառնալու, ատոմի բաժանելիության, ֆիմիական կապի բնույթի և այլ փիլիսոփայական հարցերի տեսակետից («Մատերիալիզմ և էմպիրիոկրիտիցիզմ» աշխատության մեջ), ի թիվս այլ ավյալների օգտագործելով ֆիմիայի նորագույն նվաճումները մաթիմիզմի դեմ մղած փիլիսոփայական փայլուն պայքարում, այլև «ոչ գաղափարական» պայքարի «խաղաղ» պայմաններում: Հայտնի է, օրինակ, նրա մեծ հետաքրքրությունը ֆարաժուսի ստորերկրյա գազիֆիկացիայի մասին Գ. Ի. Մենդելևևի առաջարկի նկատմամբ: Լենինը մեծագույն ուշադրություն և արտակարգ հոգատարություն էր ցուցաբերում գիտության և գիտնականների, այդ թվում նաև ֆիմիկոսների նկատմամբ նաև այն ժամանակ, երբ նա ամբողջովին խորասուզված էր սովետական նոր հասարակարգի շինարարությամբ: Այդ պայմաններում էլ նա ժամանակ և սահմանափակություն էր գտնում զբաղվելու գիտության, տեխնիկայի ու կուլտուրայի ամենաբազմազան հարցերով, գիտնականների ու աշխատանքային և կենցաղային պայմաններով: Հանրահայտ են Լենինի արտակարգ հետաքրքրությունն ու մեծագույն ուշադրությունը ԳՈՒԼՈՒ-ի պլանի, ռադիոյի կատարելագործման, ժամանակակից ռուսաց լեզվի գիտական բառարան ստեղծելու և շատ կարևոր այլ և այլ հարցերի նկատմամբ: Չի կարելի առանց հուզմունքի և հիցամունքի կարդալ այդ տարիներին Լենինի ստորագրած փաստաթուղթը, թեկուզ այն, որով առաջարկվում է Գուբկինի գլխավորությամբ մի խումբ ինժեներների՝ «հեռուստայանը մոտեցող համառությամբ և պետական օրգանների անընչան օժանդակությամբ» վառվող թերթափառերի ու սապրոպիլի մանրամասն գիտական հետազոտություն զարգացնելու և իխտիոլ, սև լաֆ, գանազան օճառներ, պարաֆիններ, ամոնիումի սուլֆատ և այլ օգտակար նյութեր ստանալու գործնական եղանակ մշակելու կապակցությամբ այդ գործի հետագա զարգացումն անմիջապես ապահովել ֆինանսներով, վերացնել բոլոր խոչընդոտները և արգելակները, խումբը պարգևատրել աշխատանքային կարմիր դրոշի շքանշանով և դրամական մեծ գումարով:

Սոցիալիզմի միակ նյութական հիմքը Լենինը համարում էր մեքենայական արդյունաբերությունը ժամանակակից բարձր տեխնիկայի, գիտության, էլեկտրականության հիման վրա: Դրանով էր պայմանավորված երկրի էլեկ-

տրբիֆիկացիային նրա արտակարգ կարևորությունն առաջ, կոմունիզմը որպես «սովետական ինքնապաշտպանությունն ապրուստի ողջ երկրի էլեկտրիֆիկացիան» ձևակերպելը: Գրանից էլ ելնելով, Կովկասի կոմունիստներին ուղղված իր ճշգրիտ կազմակերպման նամակում նա Կովկասի ժողովուրդների կենսականորեն կարևոր առաջնահերթ խնդիրներն էր համարում ազգամիջյան խաղաղություն հաստատելը, ռոպման աշխատանքները և էլեկտրիֆիկացիան, որպես երկրամասի ժողովուրդների հետագա բարօրության և բարգավաճման կարևորագույն պայման:

Հայտնի է, որ մինչև սովետական կարգերի հաստատվելը Հայաստանում առհասարակ արդյունաբերություն չկար, եթե հաշվի չառնենք Ալավերդու և Ղափանի պղնձահանքերի օտարերկրյա կոնցեսիաները և մի քանի մանր-մունր տնայնագործական կիսագործարան-արհեստանոցները: Բնականաբար չկար և ֆիմիական արդյունաբերություն, գոյություն չուներ ոչ մի գիտական հիմնարկություն ու բարձրագույն ուսումնական հաստատություն, միջնակարգ որևէ տեխնիկական ուսումնարան, լաբորատորիա:

Երկրում սովետական կարգերի հաստատվելը հայ ժողովուրդին փրկեց ֆիզիկական կործանումից, իսկ կենդանի պատգամների անշեղ կենսագործելու հետևողական լենինյան ազգային քաղաքականությունն վարելը և սովետական իրավահավասար եղբայրական ժողովուրդների դաշնակցային համերաշխ ընտանիքի մեջ մտնելը ապահովեցին նրա էկոնոմիկայի, կուլտուրայի ու գիտության աննախընթաց զարգացումն ու ծաղկումը, իսկական ազգային վերածնունդը: Անցած մտ հիսուն տարիների ընթացքում մեր հանրապետությունն աննանաչելիորեն փոխվել է՝ աղքատ, ծայր աստիճան հետամնաց ագրարային երկրից դարձել է վաղուց արդեն լիովին էլեկտրիֆիկացիայի ենթարկված բնակավայրերով և հզոր էլեկտրաէներգիայով զինված ինդուստրիալ-ագրարային երկիր, ժամանակակից առաջավոր արդյունաբերությամբ ու զարգացած, բարձր մեքենայացված գյուղատնտեսությամբ: Մեր հանրապետության արդյունաբերության արտադրանքը՝ հաստոցներ, ճեղքիչ և հաշվիչ մեքենաներ, զենքատորներ, տրանսֆորմատորներ, շարժական էլեկտրակայաններ, էլեկտրոնային սարք և այլն, արտահանվում է ոչ միայն ՍՍՀՄ բազմաթիվ ֆազակներ ու մարզեր, այլև արտասահմանյան 70 երկրներ (Անգլիա, Ճապոնիա, ԳՅՀ և այլն):

Հանրապետությունում արագ թափով զարգացող արդյունաբերության գլխավոր ճյուղերից մեկը հենց սկզբից հանդիսացավ ֆիմիական արդյունաբերությունը: Նրա հաջող զարգացման համար կային բարենպաստ պայմաններ:

Սկզբնական շրջանում ֆիմիկոսների առաջ դրված էին նոր սկզբնավորվող արդյունաբերության և ռաֆի կանգնող գյուղատնտեսության հրատապ պահանջ-մունկները բավարարելուն ուղղված խնդիրները: Այդ խնդիրների ուսումնասիրությունների արգասիքը եղավ նախ Երևանում, ապա Ղարաֆիլիսայում (Կիրովական) կալցիումի կարբիդի-ցիանամիդի և Երևանում բրոմպիկի արտադրության կազմակերպելը: Կարբիդի հզոր արդյունաբերություն ստեղծելը հետագայում մեծ շափով պայմանավորվեց ֆիմիական նաև այլ արտադրությունների առաջանալն ու զարգանալը Հայաստանում: Այնուհետև կառուցվեցին ու գործարկվեցին Երևանի բլրապարենային սինթետիկ կաուչուկի գործարանը, Կիրովականի ֆիմիական կոմբինատը:

Այսպես ղու ձձմբական բքվի գործարանը. Երևանի «Պոլիվինիլացետատ», Կիրովականի ացետատային մետաքսի, Երևանի կենցաղային քիմիայի, ղեղագործական. քիմիական ռեակտիվների, վիտամինների, «Պոլիպլաստ» և ուրիշ գործարաններ: Հանրապետության քիմիական արդյունաբերության զարգացումն այն աստիճան արագ է ընթացել, որ ներկայումս Հայաստանը Սովետական Միության քիմիական կարևորագույն կենտրոններից մեկն է և իր արտադրանքի ծավալով ու տեսակներով Միության մեջ գրավում է երրորդ տեղը՝ Ռուսաստանյան քեղերացիայից և Ուկրաինական ՍՍՀ-ից հետո: Ժամանակակից սարքավորումներով ու բարձրորակ ինժեներա-տեխնիկական և բանվորական կադրերով է ապահովված Հայաստանի քիմիական արդյունաբերության ներկայիս արտադրանքը: Արտադրվում են՝ աղաթթու, ազոտական և ձձմբական բթուներ, կծու նատրոն, ամոնիակ, պղնձի արջասպ, կալցիումի կարբիդ և ցիանամիդ, դիցիանդիամիդ, քացախաթթու, մելամին, միզանյութ, հանքային պարարտանյութեր, բույսերի վնասատուների դեմ պայքարի թունամիջոցներ, էլոբապրենային կաուչուկ, լատեքսներ, ավտոդողեր, ռետինա-տեխնիկական իրեր, սինթետիկ խեժեր, պաստմասսաներ, լաքեր և ներկեր, պոլիվինիլային ալկոհոլ, վինիլֆլեքս, վինիլացետատ, արհեստական մետաքսաթել, զանազան տեսակի ապակիներ, ապակյա մանրաթել և գործվածք, բյուրեղապակի, սահեստական կարունդներ, կենցաղային քիմիայի ապրանք, քիմիական ռեակտիվներ և այլն, որոնցից շատերը ՍՍՀՄ սահմաններում արտադրվում են միայն մեր հանրապետությունում, համապատասխանում են համաշխարհային շափանիչներին և արտահանվում են նաև արտասահմանյան մոտ երեսուն երկրներ (Անգլիա, Ճապոնիա, Ֆրանսիա և այլն): Արտադրանքի շատ տեսակների տեխնոլոգիան Սովետական Միությունում առաջին անգամ յուրացված և կատարելագործված է մեր հանրապետության ձեռնարկություններում: Մեր հանրապետության քիմիական արդյունաբերության մասնագետներն անհրաժեշտ գիտատեխնիկական օգնություն են ցույց տվել և շարունակում են ցույց տալ Սովետական Միության մի շարք այլ քաղաքներում և որոշ սոցիալիստական երկրներում կազմակերպվող քիմիական արտադրական ձեռնարկությունների նախագծման, կառուցման և տեխնոլոգիական պրոցեսների յուրացման գործում:

Մեծ են առաջիկա տարիների ընթացքում մեր քիմիական արդյունաբերության զարգացման հեռանկարները:

Քիմիական արդյունաբերության և ողջ ժողովրդական տնտեսության հարանուն վերելքի հետ միասին, նրա պահանջմունքներին և նյութատեխնիկական հնարավորություններին համապատասխան փոխվում և ընդարձակվում էին նաև քիմիական արդյունաբերության ու գիտության խնդիրները, ստեղծվում էին այդ խնդիրները լուծելու համար անհրաժեշտ գիտական հիմնարկները: Ակգրևական շրջանում քիմիական հետազոտական աշխատանքները կատարվում էին համալսարանի քիմիական ամբիոններին կից 1922 թ. ստեղծված լաբորատորիաներում և նույն թվականին կազմակերպված Ժողովնախորհի-Հող-ժողովմատի կենտրոնական միացյալ լաբորատորիայում, իսկ 1930 թվականից՝ նաև նոր բացված բուսերի քիմիական լաբորատորիաներում: 1935 թ. ՍՍՀՄ ԳԱ Հայկական ֆիլիալի (Արմֆան) քիմիական ինստիտուտի ստեղծումով քիմիական ինժեներային հետազոտական հիմնարկի գոյության սկիզբը դրվեց, որը 1943 թ. Հայկական ԳԱ կազմակերպվելու կապակցությամբ դարձավ Ակադե-

միայն հիմնական առաջատար ինստիտուտներից մեկը, իսկ հետագայում անելով բաժանվեց անօրգանական և օրգանական ֆիզիկայի հետազոտական ինֆոնորյուն ինստիտուտների: Շուտով Ակադեմիայի համակարգում ստեղծվեցին նաև Նուրբ օրգանական ֆիզիկայի ինստիտուտը և Քիմիական ֆիզիկայի լաբորատորիան, իսկ Ակադեմիայի համակարգից դուրս՝ Պոլիմերային էյուրեթի գիտահետազոտական և Նախագծային ինստիտուտը, Ավտոմատիկայի և պոլիմերային սոսինձների ինստիտուտները կիրավակնում, էլեկտրավակումային ասպակու գիտահետազոտական ինստիտուտի Հայաստանի ֆիլիալը, պրոբլեմային լաբորատորիաներ Համալսարանում և Դյուպատնտեսական ինստիտուտում, և շատ ուրիշ ինստիտուտներ ու լաբորատորիաներ:

Քիմիական գիտահետազոտական ինստիտուտների և լաբորատորիաների աշխատանքները սերտորեն կապված են հանրապետության և ՍՍՀՄ ժողովրդական տնտեսության ակտուալ գիտական պրոբլեմների և պահանջմունքների հետ: Այդ հիմնարկների մեծ մասն ապահովված է համապատասխան սարքավորմամբ և ապարտուրայով, իսկ մի քանիսն էլ՝ փորձնական-տեխնոլոգիական բազայով (գործարան):

Կատարված հետազոտությունների արդյունքների հիման վրա Հայաստանի ֆիզիկոսների ձեռք բերած գործնական գլխավոր նվաճումները համառոտակի կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ. մշակված և արտադրության մեջ ներդրված են նոր կատալիզատորներ և տեխնոլոգիական պրոցեսներ, որոնք զգալիորեն բարձրացնում են աշխատանքի արտադրողականությունը, արտադրանքի որակը, իջեցնում ինֆլաթիոն, կանխում կորուստները: Ստացված և արտադրության մեջ ներդրված են նոր կառույցներ և լատեքսներ, բյուրապրենի անընդհատ պոլիմերացման եղանակ, բնական գազի շերտօֆսիդացման պիրոլիզով ացետիլենի ստացումը: Կառուցված են կարբիդի և ցիմենտի գործարաններ, կազմակերպվել է ցիանամիդի և մոլիբդենի դեմ պայքարելու թունաֆիզիկատի (կրոտիլինի) արտադրություն, նոր եղանակով բյուրաշրջանի ստանալու արտադրամաս: Կառուցվել են էլեկտրահալմամբ աշխատող ասպակու գործարան, տեղական հումքից ալյումինիումի օֆսիդ, պարտլանդ-ցեմենտ, պոտաշ, սոդա, ճարձումի և կալցիումի մետասիլիկատներ և երևանիտներ արտադրելու խոշոր լեռնա-ֆիզիկական կոմբինատ, տեսակավոր ասպակու և բյուրեղապակու գործարան: Բժշկական պրակտիկայի մեջ ներդրվել են դիտիլին (մկանային ռելաքսանտ), սուրբիսոլին (շնչառության խթանիչ), գանգլերոն (ստենոկարդիայի դեմ), ֆվատերոն (հիպերտոնիայի և ինֆարկտի դեմ) արտադրող (աստմալի դեմ), մեսֆենալ, ֆուրոմեթգան (ստամոքսի խոցի դեմ) դեղամիջոցները. կառուցվել և գործարկվել է ֆիզիկական ռեակտիվների գործարան, որի արտադրանքի տեսակների մի մասը Սովետական Միությունում առաջին անգամ է արտադրվում. կառուցվում են մի շարք այլ գործարաններ:

Լույս են տեսնում «Հայկական ֆիզիկական ամսագիրը» և այլ պարբերականներ: Հայաստանի ֆիզիկոսները սովետական շրջանում հրապարակել են ֆիզիկական կարևոր դասագրքեր, մենագրություններ, շուրջ երեք հազար գիտական աշխատություն: Անել է որակյալ ֆիզիկոսների մի ամբողջ սերունդ, որոնց պատրաստման գործին մեծապես օգնել են ՍՍՀՄ ԳԱ Մոսկվայի, Լենինգրադի և երկրի այլ քաղաքների ինստիտուտներից ու բուհերից շատերը, ինչպես և խոշորագույն գիտնականները:

Սովետական Միությունում ֆիմիական արդյունաբերության ստեղծումը և նրա հզոր զարգացումը մեծապես նպաստեց ժողովրդական տնտեսության բազմաթիվ կարևոր նյութերի, ժողովրդի բարեկեցության, կուլտուրայի նոր վերելքին, բարձրացրեց երկրի պաշտպանունակությունը, նպաստեց տիեզերքի նրվանմանը: Այդ հաջողություններում իրենց լուսման ունեն նաև Հայաստանի ֆիմիական արդյունաբերությունը, Հայաստանի ֆիմիկոսները:

Անշեղորեն կենսագործելով Լենինի ավանդները՝ արդյունաբերության առաջատար նյութերն ըստ ամենայնի արագ տեմպերով զարգացնելու վերաբերյալ, հիմնվելով հանրապետությունում ֆիմիական արդյունաբերության հաջող զարգացման և ֆիմիական գիտության ծաղկման վրա, Կոմունիստական կուսակցության ու սովետական իշխանության մշտական հոգատարության և օժանդակության առկայության պայմաններում Հայաստանի ֆիմիկոսներն իրենց կարողությունների շարժով պատվով կկատարեն մեր երկրում կոմունիզմի նյութա-տեխնիկական բազան կառուցելու մասին ՍՄԿԿ XXIII համագումարի և ԿԿ պլենումների որոշումները:

Վ. Դ. ԱԶԱՏՅԱՆ

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.138.2+546.11

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА ВОДОРОДНЫХ
ЭЛЕКТРОДАХ С НИКЕЛЬ—АЛЮМИНИЕВЫМ
КАТАЛИЗАТОРОМ РАЗНОГО СОСТАВА

Н. Ф. СЕМИЗОРОВА, Э. Г. МИСЮК,
О. К. ДАВТЯН и Г. И. ЖУЛАВСКАЯ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт
комплексного электрооборудования

Поступило 14 VII 1969

Исследовано электроокисление водорода в интервале температур 30—200° и при давлении 1 и 20 атм на водородных электродах с никель—алюминиевым катализатором, содержание алюминия в котором варьирует в пределах 0,5—10 ат. %. Энергия активации этого процесса зависит от состава катализатора (минимальное значение ее соответствует катализатору, содержащему 1 ат. % Al), давления водорода и температуры.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 11.

Целью настоящей работы является исследование процесса электроокисления водорода в интервале 30—200° на пористых двуслойных электродах, в которых в качестве катализатора используется система никель—алюминий; содержание алюминия в ней варьирует от 0,5 до 10 ат. %.

Методика исследования и полученные результаты

Электроды (диаметром 50 мм) были изготовлены металлокерамическим способом. Соотношение катализатора и опорного порошка никеля в активном слое электродов составляло 1:2,5 по весу.

Для приготовления Ni—Al катализаторов разного состава использовались основная углекислая соль никеля и азотнокислая соль алюминия. Навеска соли алюминия растворялась в таком количестве воды, чтобы при обработке соответствующего количества соли никеля образовалась однородная кашица. После сушки смеси солей разлагались в электропечи при 600° в течение 2 часов, а затем восстанавливались в токе водорода при 600° в течение 5—7 часов. Порошки растирались и просеивались через сито № 004. Порошок никеля готовился термической грануляцией порошка карбонильного никеля, после чего в него вводилось 10% порообразователя путем пропитки раствором карбоната аммония и последующей сушки. Размер частиц катализатора и порошка никеля колебался в пределах 10—40 мк. Активная

масса напрессовывалась на предварительно изготовленные (металлокерамическим путем) запорные слои при давлении $1,5 \text{ т/см}^2$, после чего электроды спекались в течение 1 часа при 1000° в атмосфере водорода. Указанным образом была изготовлена серия электродов, отличающихся по составу катализатора, содержащего 0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 ат. % Al.

Исследование электрохимической активности электродов проводилось в электрохимической ячейке, которая позволяла поддерживать температуру электролита в интервале $30\text{--}200^\circ$, давление водорода—до 20 атм и обеспечивала автоматическое поддержание заданного перепада давлений между газом и электролитом на электродах. Электролитический водород из баллона редуцировался до необходимого давления, проходил систему очистки силикагелем и активированным углем и через систему автоматического поддержания перепада давлений подавался в газовые полости двух электрододержателей, в которых закреплялись однотипные электроды. Исследование электродов проводилось путем снятия поляризационных кривых при двух режимах работы электродов: I — в интервале $30\text{--}100^\circ$, давлении в 1 атм и перепаде давлений в $0,3\text{--}0,4 \text{ атм}$ поляризационные кривые снимались после прогрева электродов до 100° и установления стабильного потенциала; II — в интервале $50\text{--}200^\circ$, давлении водорода над электролитом 20 атм и том же перепаде давлений, производился нагрев до 200° и после выдерживания в течение 4—5 часов снимались поляризационные кривые. В одном и том же интервале температур эти режимы отличаются только изменением давления водорода от 1 до 20 атм . Измерение поляризации исследуемого электрода производилось относительно аналогичного электрода, но не подвергающегося поляризации, с помощью потенциометра Р-307. В экспериментах при атмосферном давлении изменение потенциала контролировалось также по вольмометру электроду. Использовался 35%-ный раствор КОН с добавкой 4% LiOH. Поляризация электродов производилась постоянным током.

В таблице приводятся величины плотности тока (i , ма/см^2), полученные на основе поляризационных кривых всех типов электродов при пересечении их изопотенциальными прямыми $\eta = 40, 60, 80$ и 100 мв .

На рисунке 1 приведены поляризационные кривые для электрода, содержащего катализатор с 1 ат. % Al. Общий ход этих кривых характерен и для всех других электродов, но в зависимости от содержания алюминия в катализаторе их наклон к оси абсцисс меняется, обуславливая разную плотность тока при одинаковой поляризации для данной температуры.

На основе данных таблицы графическим путем определена энергия активации суммарного процесса электроокисления водорода. На рисунке 2 (А и В) представлены в качестве примера (как типичные для всех электродов) зависимости $\lg i - \frac{1}{T}$ при поляризации 40, 60,

Таблица

Зависимость плотности тока от величины поляризации и температуры на электродах с никель—алюминиевым катализатором разного состава при давлении водорода в 1 и 20 атм (соответственно I и II режимы) и перепада давлений 0,3—0,4 атм (C_{Al} — концентрация Al в катализаторе, ат. %)

		t, °C																	
i, ма/см ²	η, мв	30		50		60		70		80		90		100		125	150	175	200
		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	II	II	II	II		

 $C_{Al} = 0,0$ ат. %

40	1,1	1,8	0,6	2,2	0,9	2,8	1,4	3,3	2,0	4,0	3,4	4,9	6,0	13,0	23,0	33,0	40,0
60	1,6	2,6	0,8	3,0	1,4	3,6	2,1	4,3	2,7	5,4	4,5	6,5	8,0	20,0	32,0	45,0	52,0
80	2,1	3,2	1,0	3,8	1,9	4,2	2,5	5,3	3,7	6,6	5,2	7,8	9,7	25,0	40,0	55,0	65,0
100	2,6	4,0	1,6	4,6	2,4	5,0	3,2	6,0	4,3	8,0	6,3	9,3	11,4	29,5	47,0	67,0	77,0

 $C_{Al} = 0,5$

40	0,9	1,3	1,0	1,5	1,4	1,7	2,0	2,7	2,8	3,2	4,8	4,5	6,0	14,0	21,0	28,0	42,0
60	1,5	2,0	1,7	2,3	2,0	2,5	2,9	3,7	4,0	4,5	6,2	6,1	8,0	18,0	30,0	37,0	59,0
80	2,0	2,7	2,0	3,0	2,6	3,4	3,8	4,5	5,1	5,6	7,2	7,4	9,6	21,0	36,0	45,0	72,0
100	2,5	3,3	2,6	3,7	3,2	4,1	4,5	5,7	6,0	6,8	8,0	8,8	10,8	24,0	41,0	51,0	85,0

 $C_{Al} = 1,0$

40	1,7	2,0	3,5	2,4	4,0	2,7	5,6	3,0	6,0	3,3	9,0	4,0	16,0	32,0	41,0	52,0	70,0
60	2,2	2,8	4,2	3,3	4,8	3,7	6,9	4,2	8,0	4,6	11,6	5,7	24,0	48,0	61,0	80,0	96,0
80	2,7	3,6	4,7	4,2	5,6	4,8	8,2	5,3	10,0	6,0	15,0	7,3	32,0	64,0	80,0	100,0	120,0
100	3,1	4,3	5,2	5,0	6,4	6,0	9,4	6,6	14,0	7,2	18,8	8,8	—	79,0	97,0	113,0	136,0

 $C_{Al} = 2,5$

40	0,7	1,1	1,7	1,3	2,4	1,9	—	3,0	3,4	3,3	4,0	4,4	6,0	12,0	28,0	45,0	51,0
60	1,1	1,8	2,2	2,3	3,2	3,0	—	4,4	4,6	4,8	5,2	6,2	8,0	13,0	42,0	60,0	70,0
80	1,6	2,6	2,7	3,0	4,0	4,0	—	5,4	5,7	6,0	6,0	7,6	10,4	16,0	51,0	72,0	87,0
100	2,0	3,2	3,0	3,6	4,6	5,1	—	6,6	6,6	7,2	7,5	9,3	12,4	20,0	58,0	81,0	101,0

 $C_{Al} = 5,0$

40	1,1	2,0	1,9	2,3	2,0	3,1	2,8	3,3	—	4,0	3,8	5,9	4,6	9,0	17,0	28,0	36,0
60	1,6	2,7	2,4	3,3	2,7	4,6	3,6	4,9	—	6,0	4,9	8,0	6,0	12,0	23,0	38,0	49,0
80	2,8	3,6	2,9	4,2	3,2	6,0	4,3	6,4	—	7,6	6,0	9,6	6,8	14,0	28,0	48,0	58,0
100	3,4	4,3	3,3	4,9	3,6	7,4	4,9	7,8	—	9,4	6,7	11,5	7,5	17,0	32,0	55,0	66,0

 $C_{Al} = 7,5$

40	1,2	2,0	2,0	2,5	2,4	2,7	2,6	3,2	3,4	4,0	4,4	5,6	5,5	10,0	16,0	27,0	35,0
60	1,7	2,9	2,5	3,6	3,0	3,8	3,5	4,3	4,4	5,7	5,4	7,8	5,8	14,0	21,0	37,0	49,0
80	2,2	3,6	2,9	4,6	3,6	4,8	4,2	5,4	5,4	7,2	6,4	10,0	8,2	16,0	26,0	46,0	60,0
100	2,7	4,6	3,3	5,4	4,0	5,6	4,7	6,5	6,2	8,8	7,3	12,0	9,4	18,0	30,0	54,0	70,0

 $C_{Al} = 10,0$

40	0,7	1,2	2,2	1,6	—	2,4	2,8	4,0	3,6	5,4	4,7	6,8	7,2	10,0	16,0	35,0	50,0
60	1,1	1,9	2,7	2,3	—	3,7	3,6	5,9	4,8	7,8	6,4	9,3	9,4	13,0	22,0	50,0	69,0
80	1,6	2,7	3,1	3,2	—	4,8	4,5	8,0	6,0	10,0	8,4	12,0	11,6	16,0	27,0	63,0	82,0
100	2,2	3,6	3,5	4,0	—	6,0	5,2	10,0	7,2	12,6	10,6	14,7	13,4	19,0	33,0	73,0	95,0

80 и 100 мв для электродов, исследованных при режимах I и II, соответственно.

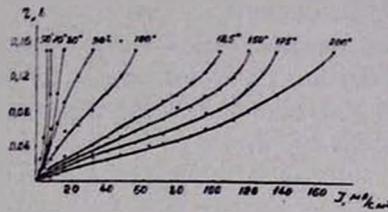


Рис. 1. Поляризационные кривые электроокисления водорода в интервале 50—200°, давления в 1 атм, переладе давлений 0,3—0,4 атм на электроде, содержащем катализатор с 1 ат. % Al.

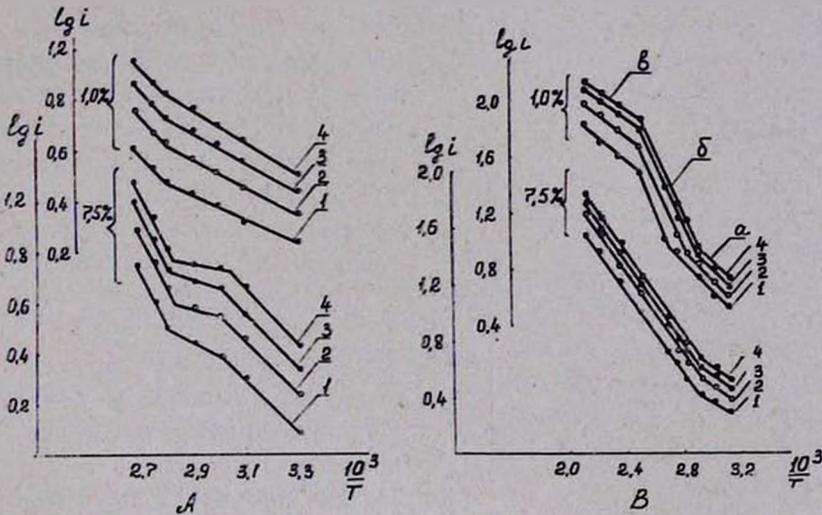


Рис. 2. Изменение логарифма плотности тока на водородном электроде с катализатором, содержащим 1,0 и 7,5 ат. % Al, от обратной абсолютной температуры при поляризациях: 1 — 40; 2 — 60; 3 — 80; 4 — 100 мв; А — давление водорода — 1 атм; В — 20 атм.

На рисунке 2А приведены два типа кривых, соответствующих электродам, содержащим катализаторы с 1,0 и 7,5 ат. % Al. Первые кривые имеют два прямолинейных участка с одним перегибом. Такие же кривые характерны и для катализаторов с 0,5 и 2,5 ат. % Al. Вторые кривые характерны для катализаторов с 0,0; 5,0; 7,5 и 10 ат. % Al. Прямолинейные участки в областях 30—60 и 80—100° разделены переходной областью 60—80°, в которой рост плотности тока с температурой замедляется; начиная с 80° наблюдается более резкий наклон прямых. В областях 30—60 и 80—100° на электродах разного состава электроокисление водорода при давлении в 1 атм обусловлено двумя значениями энергии активации, каждое из которых зависит от состава катализатора.

При повышении давления водорода до 20 атм и расширении области температуры (50—200°) наблюдаются зависимости $\lg i - \left(\frac{1}{T}\right)$, подобные приведенным на рисунке 2В для катализаторов с 1,0 и 7,5 ат. % Al. Для катализаторов с 0,0; 0,5; 2,5 и 5,0 ат. % Al эти зависимости имеют такой же вид, как и для катализатора с 1 ат. % Al, т. е. наблюдаются три участка (а, б, в), соответствующие интервалам температур 50—80, 80—100 и 100—200°, причем участки а и в — более пологие, а участок б — крутой. Зависимости, полученные для катализатора с 7,5 ат. % Al, характерны также для катализатора с 10,0 ат. % Al. В данном случае наблюдаются только два прямолинейных участка в области температур 50—70 и 70—200°. Подобно зависимостям, приведенным на рисунке 2А, и характерным для электроокисления водорода при давлении в 1 атм, наклон участков а, б и в зависимостей $\lg i - \frac{1}{T}$

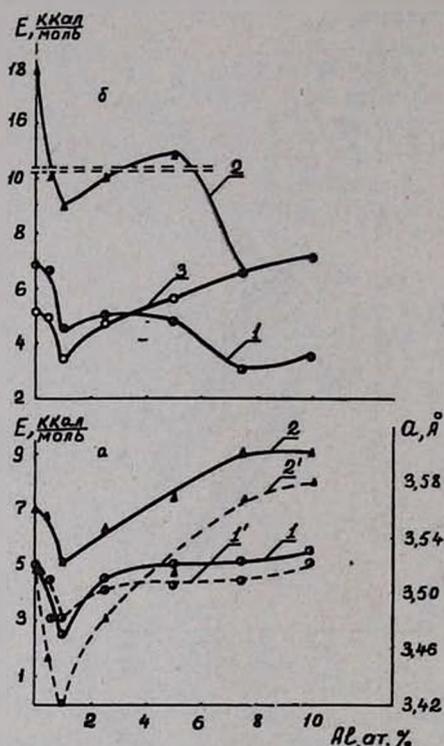


Рис. 3. Зависимость энергии активации электроокисления водорода от состава катализатора при давлениях водорода в 1 атм (а) и 20 атм (б), в интервале температур: 1—30—80; 2—80—100 и 3—100—200°. Кривыми 1' и 2' обозначены изменения параметра решетки поверхностного слоя и объема кристалла, полученные в [1].

для этого процесса при давлении водорода в 20 атм не изменяется с поляризацией электродов и зависит от их состава. На рисунке 3 (а и б) приведены значения энергии активации суммарного процесса электроокисления водорода при давлении в 1 и 20 атм, соответственно, в зависимости от состава катализатора. Одновременно для сравнения на рисунке 3а приводятся кривые изменения параметра решетки катализаторов, определенные рентгенографическим (кр. 1') и электронографическим (кр. 2') методами в работе [1]. Как следует из рисунка 3 (а, б), энергия активации суммарного процесса электроокисления водорода на никель—алюминиевом катализаторе зависит от содержания в нем алюминия. Кроме того, для одного и того же состава наблюдаются разные значения энергии активации, обусловленные различными режимами исследования электродов. При 30—80° и 1 атм (кр. 1, рис. 3а) энергия активации изменяется в пределах 2,5—5,5 ккал/моль; при этом минимум наблюдается

для катализатора, содержащего 1,0 ат. % Al. При более высоких температурах (80—100°) энергия активации (кр. 2, рис. 3а) увеличивается на 2,5—3,5 ккал/моль, т. е. в зависимости от состава она изменяется в пределах 5,0—9,0 ккал/моль. Минимум ее соответствует, по-прежнему, катализатору, содержащему 1,0 ат. % Al. Сопоставление этих кривых с кривыми изменения параметра решетки (1' и 2') показывает, что в интервале низких температур (30—80°) энергия активации изменяется с составом катализатора симбатно изменению параметра решетки в объеме (кр. 1 и 1'), в то время как в интервале 80—100° изменение ее сходно с изменением параметра решетки поверхностного слоя катализатора (кр. 2 и 2').

Повышение давления с 1 до 20 атм в этих интервалах температур приводит к более сложной зависимости энергии активации от состава катализатора (рис. 3, кр. 1 и 2). Первоначальный ее ход восстанавливается, когда при этом давлении температура повышается до 100—200° (рис. 3б, кр. 3).

Интерпретация полученных результатов

1. Возникает вопрос, чем обусловлены наблюдающиеся закономерности в изменении энергии активации суммарного процесса электроокисления водорода и как протекает этот процесс, каков его механизм.

Мы считаем, что этот суммарный процесс включает в себя следующие возможные процессы: 1) диффузию водорода к поверхности катализатора в газовой фазе и пленке электролита; 2) хемосорбцию его на этой поверхности; 3) миграцию хемосорбированного водорода от места хемосорбции к участкам поверхности, где происходит его ионизация. Этот процесс может происходить как на доли поверхности, находящейся в контакте с газом, так и на поверхности, находящейся в контакте с электролитом; 4) ионизацию атомов водорода, т. е. электрохимическую стадию процесса.

Если бы лимитирующим был процесс диффузии водорода в порах электрода или пленке электролита, энергия активации не зависела бы от состава катализатора. В действительности этого не наблюдается. Сопоставление полученных нами данных с энергией активации хемосорбции водорода, определенной экспериментально (1,5 ккал/моль [2], 15,4 ккал/моль [3], 22,9 ккал/моль [4, 5]) и рассчитанной теоретически (57—75 ккал/моль [3]), показывает, что они меньше этих значений (величина 1,5 ккал/моль относится к интервалу температур 0—30°) и, следовательно, процесс электроокисления не лимитируется хемосорбцией водорода. Независимость энергии активации суммарного процесса от величины поляризации является показателем того, что электрохимическая стадия (процесс ионизации атомов водорода) также не является лимитирующей.

Таким образом, по методу исключения приходится принять, что лимитирующим является процесс миграции водорода. Если сопоставить зависимость энергии активации электроокисления водорода при атмосферном давлении в интервале $30-80^\circ$ от состава катализатора (рис. 3а, кр. 1) с энергией активации миграции в тех же условиях водорода, хемосорбированного на этих же катализаторах, полученной нами в работе [6], станет видно, что они совершенно аналогичны (ход кривых и величины энергии активации одинаковы). Это является доказательством того, что лимитирующей стадией суммарного процесса электроокисления водорода действительно является процесс миграции хемосорбированного водорода от места его хемосорбции к участкам, где происходит ионизация.

2. Чем же обусловлено наблюдающееся изменение энергии активации с составом катализатора? Результаты исследования структуры катализатора показывают, что параметр решетки его изменяется с составом так, как это представлено на рисунке 3а (кр. 1'). Это значит, что d -характеристика, по Полингу [7], должна изменяться в них в обратной зависимости, т. е. наибольшему уменьшению параметра решетки будет соответствовать наибольшее увеличение d -характеристики, а это, в свою очередь, влияет на прочность связи, и, следовательно, на теплоту хемосорбции и энергию активации суммарного процесса электроокисления водорода.

3. Какова же причина изменения энергии активации электроокисления водорода повышением температуры при давлении водорода в 1 атм (рис. 3а, кр. 2)? Эти результаты можно объяснить, если рассматривать две формы адсорбции водорода на никеле: молекулярную и атомарную. Подтверждением существования этих форм адсорбции является целый ряд работ [8—10 и др]. Молекулярная форма имеет положительный заряд и рассматривается как молекулярный ион водорода; это — слабая форма хемосорбции. Атомарная форма имеет небольшой отрицательный заряд и характеризуется как прочная хемосорбция. Указанные две формы хемосорбции водорода сосуществуют на поверхности катализатора. Миграция их должна происходить с разной энергией активации: слабая форма, которая десорбируется при $30-80^\circ$ — с малой энергией активации, и прочная форма, десорбирующаяся при 100° и выше — с большей энергией активации. Изменение условий (температура, давление водорода) приводит к изменению доли этих форм хемосорбции водорода на поверхности катализатора, а поэтому и степени участия их в процессе миграции водорода и его электроокисления.

Рассмотрим с этой точки зрения результаты, полученные при давлении водорода в 1 атм (рис. 3а, кр. 1, 2). Процесс электроокисления водорода при этих условиях можно представить таким образом. При хемосорбции водорода образуются прочная форма (связанная с диссоциацией молекулы на атомы и локализирующаяся на определенных активных центрах) и слабая форма. Поскольку в указанном интервале

температур первая не обладает подвижностью, доставка водорода к контакту трех фаз осуществляется за счет миграции молекулярной формы адсорбции водорода по поверхности катализатора, покрытой локализованной атомарной формой. Кривая 1 на рисунке 3а выражает изменение энергии активации процесса, лимитируемого этой миграцией. Идентичность кривой 1 (рис. 3а) и кривой, представленной на рисунке 5 работы [6], выражающей зависимость энергии активации миграции хемосорбированного водорода, указывает на то, что процесс жидкофазного гидрирования малеиновой кислоты в интервале 25—60° контролируется также миграцией молекулярной формы хемосорбированного водорода. Полученное в работе [11] значение энергии активации миграции молекулярной формы водорода на напыленных пленках никеля (3,4 ккал/моль) находится в достаточном согласии с нашими данными и подтверждает правильность интерпретации процесса электроокисления водорода в интервале 30—80° и давлении в 1 атм.

При 80—100° молекулярная форма десорбируется, остается, главным образом, атомарная форма, миграция которой протекает с большей энергией активации. Это приводит к увеличению энергии активации суммарного процесса (кр. 2. рис. 3а).

4. Как отмечалось, кривые 1 и 2 рисунка 3а аналогичны кривым изменения параметра решетки катализаторов с изменением их состава (кр. 1' и 2'), полученным рентгенографическим и электронографическим методами и отражающими объемные и поверхностные свойства, соответственно. Подвижность (или десорбция) слабо связанной формы, имеющей положительный потенциал, связана с частичным (или полным) присоединением электрона. Последнее, в основном, определяется работой выхода электрона и, следовательно, объемными свойствами металла. Этим объясняется сходство кривых 1 и 1' на рисунке 3а. При повышенных же температурах (80—100°) прочно связанная форма приобретает подвижность. Скорость миграции ее и энергия активации этого процесса, в основном, будут определяться прочностью связи с поверхностными атомами, и, следовательно, они будут зависеть от структуры поверхностного слоя катализатора. Поэтому кривые 2 и 2' на рисунке 3а сходны.

5. Повышение давления водорода до 20 атм существенным образом сказывается на зависимости энергии активации электроокисления водорода от состава катализаторов (рис. 3б). В температурном интервале 30—80° наблюдается зависимость, представленная кривой 1, ход которой объясняется, по-видимому, разным влиянием давления водорода на соотношение форм хемосорбции водорода на катализаторах разного состава. При повышении температуры от 30—80 до 80—100° при указанном давлении энергия активации электроокисления водорода возрастает (кр. 2, рис. 3б) подобно тому, как это наблюдалось и при давлении в 1 атм, и объясняется теми же причинами (т. е. преимущественным участием в электроокислении водорода его атомарной формы): однако возрастание это в случае высокого давления бо-

лее значительно (особенно для катализаторов с 0,0 и 0,5 ат. % Al) и может быть обусловлено тем, что электроокислению могут подвергаться также атомы водорода, диффундирующие из решетки катализатора. Дальнейшее повышение температуры до 100—200° приводит к превращению атомарной формы хемосорбированного водорода в молекулярную; поэтому процесс электроокисления протекает преимущественно с участием молекулярной формы водорода, мигрирующей на поверхность катализатора, вследствие чего энергия активации этого процесса уменьшается (кр. 3, рис. 3б).

Итак, полученные результаты показывают, что процесс электроокисления водорода является довольно сложным; он зависит от соотношения форм адсорбции водорода и определяется их миграцией. Соотношение же форм адсорбции водорода зависит как от природы катализатора, так и от условий (температуры, давления). Поэтому в различных условиях на Ni—Al катализаторах разного состава процесс электроокисления протекает с разной энергией активации.

ՋՐԱԾՆԻ ԷԼԵԿՏՐՈՔՍԻՂԱՑՈՒՄԸ

Ն. Յ. ՍԵՄԻՉՈՐՈՎԱ, Է. Գ. ՄԻՍՅՈՒԿ, Հ. Կ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Գ. Ի. ԺՈՒԼԱՎՍԿԱՅԱ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է ջրածնի էլեկտրաօքսիդացումը ջրածնական էլեկտրոդների վրա, Ni—Al կատալիզատորի օգնությամբ (Al-ի բաղադրությունը՝ 0,5—10 ատ. %), 30—200°C-ում, 1 և 20 մթն ջրածնի ճնշման, ճնշման 0,4 մթն անկման պայմաններում: Հաստատված է, որ այդ պրոցեսի ակտիվացման էներգիան կախված չէ էլեկտրոդի բեռնացումից և փոփոխվում է՝ կախված կատալիզատորի բաղադրությունից և պրոցեսի պայմաններից (ջերմաստիճան, ջրածնի ճնշում):

30—80° ջերմաստիճանային տիրույթում և ջրածնի 1 մթն ճնշման պայմաններում ստացված ակտիվացման էներգիայի մեծությունները համընկնում են այդ կատալիզատորների վրա քիմիապես սորբված ջրածնի միգրացիայի ակտիվացման էներգիայի մեծությունների հետ: Ելնելով դրանից և հաշվի առնելով նիկելի վրա ջրածնի քիմիական սորբցիայի ակտիվացման մեծությունը, գալիս ենք այն եզրակացության, որ ջրածնի էլեկտրաօքսիդացման արագությունը որոշող պրոցեսը ջրածնի միգրացիան է՝ սկսված նրա ադսորբված տեղից դեպի այն գոտին, որտեղ անմիջականորեն կատարվում է էլեկտրաօքսիդացումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. К. Давтян, Э. Г. Мисюк, Н. Ф. Семизорова, А. Н. Софронков, Арм. хим. ж. (в печати).
2. Ж. Жермен, Гетерогенный катализ, ИЛ, Москва, 1961, стр. 71.

3. G. Okamoto, J. Horluti, K. Hirota, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), 29, 223 (1936).
4. О. С. Ксенжск, Топливные элементы, Изд. „Наука“, Москва, 1964, стр. 4.
5. Э. Юсти, М. Пилькун, В. Шайбе, А. Винзель, Высокоактивный водородный диффузионный электрод, ИЛ, Москва, 1962.
6. Э. Г. Мусюк, Н. Ф. Семизорова, Л. К. Ягунова, Арм. хим. ж. (в печати).
7. L. Pauling, Proc. Roy Soc., A 196, 343 (1949).
8. W. A. Pllskin, R. P. Eischens, Z. phys. Chem., 24, b. 1—2 (1960).
9. G. C. P. Mignolet, Discuss. Farad. Soc., 8, 105 (1950).
10. W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, Bull. Soc. Chim. Belg., 67, 465 (1958).
11. T. A. Delchar, F. C. Tompkins, Trans. Farad. Soc., 64, 1915 (1968).

ЗАВИСИМОСТЬ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА
 СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С БЕНЗАЛЬДЕГИДОМ
 ОТ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА

А. Н. МАМЯН и А. М. БАБЕРЦЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 V 1969

Изучено влияние содержания полярной составляющей в сополимере стирола с бензальдегидом на внутримолекулярные взаимодействия методом дипольных моментов. Показано, что увеличение содержания полярной составляющей в сополимере приводит к уменьшению дипольного момента сополимера на полярное звено, что свидетельствует о более эффективном внутримолекулярном взаимодействии.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 4.

Исследование внутримолекулярного взаимодействия в полимерах может быть проведено путем изучения эффективных дипольных моментов в растворе, где почти исключается взаимодействие между отдельными макромолекулами.

Как для полимеров, так и для сополимеров дипольный момент на полярное звено обусловлен взаимной корреляцией полярных групп в цепи, т. е. зависит от микроструктуры цепи и значения дипольного момента полярной группы, причем основным фактором, определяющим корреляцию, является взаимодействие ближайших звеньев. Следовательно, изменение микроструктуры цепи должно привести к изменению среднего дипольного момента на полярное звено.

В случае сополимера одним из путей изменения микроструктуры цепи является изменение его состава. Михайловым с сотрудниками [1] исследован этот эффект в отношении сополимера метилметакрилата со стиролом.

Целью данной работы является исследование внутримолекулярного взаимодействия в сополимере бензальдегида со стиролом путем определения эффективного дипольного момента полярного звена в сополимерах различного состава.

Известно, что дипольные моменты макромолекул определяются путем измерения диэлектрической проницаемости их разбавленных растворов с последующим анализом полученных данных на основе теории поляризации конденсированной среды, так как даже в бесконечно разбавленном растворе полимера каждый диполь находится в поле других диполей той же молекулы. В указанном аспекте Букингеймом [2] получена расчетная формула дипольного момента на мономерную единицу полярного звена. Однако в случае сополимера, благодаря включению звеньев аполярного состава, взаимное влияние полярных групп несколько ослаблено и поэтому для расчета удельной поляризации растворенного сополимера в бесконечно разбавленном растворе ($P_c = P_{2\infty}$) применимо уравнение Хальверштадта и Кумлера [3]:

$$P_c = P_{2c} = \frac{3zV_2}{(\epsilon_1 + 2)^2} + (V_1 + \beta) \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \quad (1)$$

ϵ_1 и V_1 — соответственно диэлектрическая проницаемость и удельный объем растворителя, $z = \frac{d\epsilon_{12}}{d\omega_2}$ и $\beta = \frac{dV_{12}}{d\omega_2}$; ϵ_{12} и V_{12} — диэлектрические проницаемости и удельные объемы растворов; ω_2 — весовая доля сополимера в растворах.

Предпосылкой применимости этого уравнения является линейность функций $\epsilon_{12} = f(\omega_2)$ и $V_{12} = \varphi(\omega_2)$.

Изучено влияние роста содержания полимерной составляющей, т. е. бензальдегида в сополимере на внутримолекулярное взаимодействие.

Изучены четыре состава сополимера, мольная доля бензальдегида (N_2) в которых была: $N_2 = 0,20; 0,30; 0,37$ и $0,48$. Сополимеры указанных составов синтезированы Дургаряном с сотрудниками [4] и для целей очистки дополнительно переосаждались и высушивались в вакууме при 50° до постоянного веса.

Из каждого сополимера указанных составов готовились бензольные растворы различных концентраций и методом измерения емкостей определялись диэлектрические проницаемости этих растворов. Одновременно для данного состава сополимера пикнометрически определялись плотности (с точностью до $\pm 0,0001$ г/см³) приготовленных бензольных растворов различных концентраций и рассчитывались удельные объемы. Все измерения велись при 25° . Экспериментальные данные сведены в таблице 1.

Согласно графикам экспериментальных данных, зависимости $\epsilon_{12} = f(\omega_2)$ и $V_{12} = \varphi(\omega_2)$ линейны. Графически определялись α и β , а по уравнению (1) вычислялись удельные поляризации сополимеров данного состава (P_c).

Поскольку сополимер — двухкомпонентная система, то

$$P_c = (1 - N_2) P_1 + N_2 P_2.$$

Индексы 1 и 2 относятся к неполярной и полярной составляющим сополимера [1]; следовательно, удельная поляризация бензальдегида (P_0):

$$P_0 = P_2 = \frac{P_c - (1 - N_2) P_1}{N_2} \quad (2)$$

Таблица 1

N_2	ω_2	ϵ_{12}	V_{12}
0,20	0,0051	2,2788	1,1439
	0,0065	2,2831	1,1435
	0,0101	2,2846	1,1427
	0,0139	2,2995	1,1418
0,30	0,0039	2,2780	1,1440
	0,0064	2,2820	1,1434
	0,0093	2,2831	1,1424
	0,0155	2,2882	1,1412
0,37	0,0012	2,2778	1,1447
	0,0037	2,2798	1,1441
	0,0054	2,2819	1,1437
	0,0080	2,2827	1,1431
0,48	0,0044	2,2829	1,1445
	0,0067	2,2843	1,1438
	0,0092	2,2857	1,1432
	0,0118	2,2875	1,1424

Удельная поляризация полистирола (P_n) вычислялась по табличным данным плотности и диэлектрической проницаемости при 25°: $P_n = 0,3228 \text{ см}^3/\text{г}$.

Величина среднего дипольного момента на мономерное звено бензальдегида ($\mu_{\text{эф}}$) рассчитывалась по формуле:

$$\mu_{\text{эф}} = 0,0128 [(P_0 M_0 - R_0) T]^{1/2}, \quad (3)$$

где M_0 — молекулярный вес бензальдегида, R_0 — рефракция бензальдегидной единицы, рассчитывалась согласно свойству аддитивности:

Таблица 2

N_2	α	β	$P_c, \text{см}^3/\text{г}$	$P_0, \text{см}^3/\text{г}$	$\mu [D]$
0,20	1,167	-0,241	0,4834	1,1260	2,08
0,30	0,822	-0,250	0,4215	0,6518	1,43
0,37	0,691	-0,227	0,4038	0,5420	1,14
0,48	0,655	-0,280	0,3817	0,4455	0,91

$R_0 = 30,71 \text{ см}^3$. Полученные на основе графиков данных таблицы 1 значения α и β и результаты расчетов по уравнениям (1) и (2) удельной поляризации сополимера данного состава и мономерного звена бензальдегида в нем и по уравнению (3) эффективного дипольного момента на мономерное звено приведены в таблице 2.

График функции $\mu_{\text{эф}} = f(N_2)$ дан на рисунке. Согласно результатам исследования, увеличение мольной доли бензальдегида в сополимере приводит к уменьшению дипольного момента на мономерное звено.

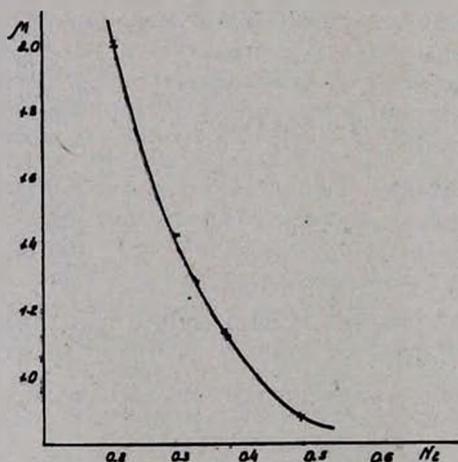


Рис. 6

Это свидетельствует о более эффективном внутримолекулярном взаимодействии. Действительно, увеличение содержания бензальдегида, т. е. полярной составляющей в сополимере, должно привести к изменению корреляции полярных групп в цепи. Вероятнее всего, корреляция полярных групп изменяется вследствие изменения их чередования в цепи сополимера в связи с изменением состава.

ՄՏԻՐՈՒԻ ԵՎ ԲԵՆՉԱԼԳԵՀԻԳԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԴԻՊՈԼ ՄՈՄԵՆՏԻ
ԿԱԽՈՒՄԸ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԲԱՂԱԳՐՈՒԹՅՈՒՆԻՅ

Ա. Ն. ՄԱՄՅԱՆ և Ա. Մ. ԲԱԲԵՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Համատեղ պոլիմերի տարբեր կոնցենտրացիայի բենզոլային լուծույթների դիէլեկտրիկական հաստատունի և տեսակարար խտության չափման եղանակով հետազոտված է ստիրոլի և բենզալդեհիդի համատեղ պոլիմերի դիպոլ մոմենտի կախումը պոլիմերի բաղադրությունից: Հետազոտված են համատեղ պոլիմերներ, որոնցում բենզալդեհիդի մոլային բաժինը (N_2) եղել է 0,20; 0,30; 0,37 և 0,48: Նշված բաղադրությունների համար համապատասխանաբար ստացված են բենզալդեհիդի միավորի դիպոլ մոմենտների (μ) հետևյալ արժեքները՝ 2,08, 1,43, 1,14 և 0,91:

Եզրակացված է, որ ստիրոլի և բենզալդեհիդի համատեղ պոլիմերի բաղադրության փոփոխությունն ազդում է բևեռային խմբերի կոռելացիայի վրա, հատկապես շղթալում բևեռային խմբերի հաջորդականության փոփոխության առումով: Բևեռային խմբերը դասավորված են ավելի փոքր ինտերվալներով, որի հետևանքով ներմոլեկուլային փոխազդեցությունն ավելի զգալի է դառնում և դժվարացնում է բևեռային խմբերի կողմնորոշումը արտաքին դաշտում: այդ արտահայտվում է դիպոլ մոմենտի նվազումով, համատեղ պոլիմերում բենզալդեհիդի բաղադրության աճին զուգընթաց:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокотемп. соед., т. 9, В 162 (1967).
2. H. Buckingham, Proc. Roy. Soc., A, 238, 235 (1956).
3. I. F. Halverstadt, W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc., 64, 2988 (1954).
4. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Э. А. Карапетян, Г. С. Сарксян, Арм. хим. ж. (в печати).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.34 + 546.35 + 546.621

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ
 ИЗ ФТОРАЛЮМИНАТОВ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ Li_3AlF_6 — Rb_3AlF_6

Г. Г. БАБАЯН, К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН и С. А. БАБАЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 14 XI 1969

Проведено термографическое и кристаллооптическое исследование системы Li_3AlF_6 — Rb_3AlF_6 . Показано, что эти вещества образуют одно инконгруэнтно плавящееся соединение состава $\text{LiRb}_2\text{AlF}_6$.

Рис. 2, табл. 3, библи. ссылки 5.

До настоящего времени комплексные соединения, состоящие из фторалюминатов щелочных металлов, недостаточно изучены.

Системы, содержащие фториды щелочных металлов и фторид алюминия, впервые изучены Пушиным и Басковым [1]. Позднее изучением этих систем занялись Федотьев и Тимофеев [2] и Дергунов [3]. Исследованиями авторов подтверждается образование конгруэнтно плавящихся соединений типа Me_3AlF_6 (где Me — щелочной металл). Однако данные, опубликованные разными авторами о температурах плавления этих соединений, противоречивы. Система, содержащая Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6 , подробно изучена [4], но литературные сведения о системе, содержащей Li_3AlF_6 , Rb_3AlF_6 и Cs_3AlF_6 , отсутствуют.

Для восполнения этого пробела необходимо исследование бинарной системы Li_3AlF_6 — Rb_3AlF_6 , результаты которого будут использованы при построении диаграммы плавкости системы Li_3AlF_6 — Rb_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 .

Экспериментальная часть

Необходимые для изучения системы Li_3AlF_6 — Rb_3AlF_6 фторалюминаты лития и рубидия были приготовлены из химически чистых фторидов алюминия, лития и рубидия путем растворения эквимолекулярных количеств AlF_3 в расплавах LiF и RbF при 850—950°. Во избежание нарушения стехиометрического состава синтезируемого соединения из-за большой летучести фторида алюминия количество последнего в исходной шихте превышало расчетное значение. Величина излишка AlF_3 для данных условий была предварительно определена опытным путем. Это дало возможность изготовить в достаточных количествах фторалюминаты лития и рубидия состава Li_3AlF_6 .

и Rb_2AlF_6 с удовлетворительной точностью. Средние пробы, отобраные из приготовленных солей, были подвергнуты химическому анализу (табл. 1).

Таблица 1

Химические составы средних проб

Элементы	Расчетный состав, вес. %	Содержание, вес. %	Элементы	Расчетный состав, вес. %	Содержание, вес. %
Li	12,9	12,6	Rb	64,4	64,0
Al	16,6	16,4	Al	6,8	7,0
F	70,5	70,9	F	28,8	29,2

Как видно из таблицы, составы полученных продуктов близки к расчетным.

Диаграмма плавкости системы $Li_3AlF_6-Rb_2AlF_6$ строилась на основании температурных эффектов, отвечающих фазовым превращениям, происходящим при охлаждении различных по составу расплавов.

Термограммы для каждого расплава записывались на саморегистрирующем дериватографе „МОМ“ с использованием платина—платинородиевой термодпары. В качестве инертного материала использовалась прокаленная окись алюминия. Ввиду сильной агрессивности исследуемых веществ их синтез и сплавление образцов осуществлялись в платиновой посуде. В связи с возможностью нарушения соотношения компонентов в образцах во время сплавления их состав после кристаллизации контролировался путем химического анализа [5]. Однако полученные сплавы по составу практически не отличались от исходных смесей.

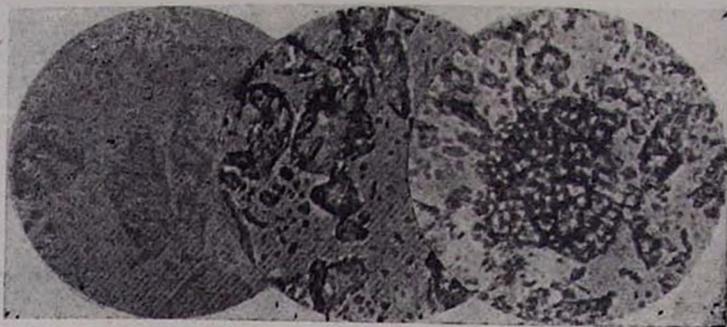
Для построения диаграммы плавкости системы $Li_3AlF_6-Rb_2AlF_6$ было произведено детальное исследование 25 образцов, содержащих от 100% Li_3AlF_6 до 100% Rb_2AlF_6 с интервалом 2—5%. В некоторых случаях запись термограммы повторялась для подтверждения наличия сингулярных точек. С помощью полученных термограмм были определены температуры фазовых превращений (табл. 2).

Таблица 2

Составы и температуры превращений образцов

Содержание Li_3AlF_6 в образце, мол. %	Температуры фазовых превращений, °C		
	t_1	t_2	t_3
0			
100	780	—	—
97,8	766	—	618
95,6	762	—	618
93,2	750	—	618
90,7	735	—	619
88,0	720	—	619
85,2	698	—	619
82,0	685	—	618
78,8	655	—	621
74,9	640	—	620
71,0	—	—	618
66,7	638	—	618
62,1	659	—	619
56,9	680	—	619
50,0	699	—	620
44,9	709	—	619
38,2	732	716	618
33,3	775	718	618
30,2	792	720	—
25,0	819	718	—
21,4	837	712	—
17,6	860	710	—
11,4	885	702	—
4,8	919	698	—
0,0	930	—	—

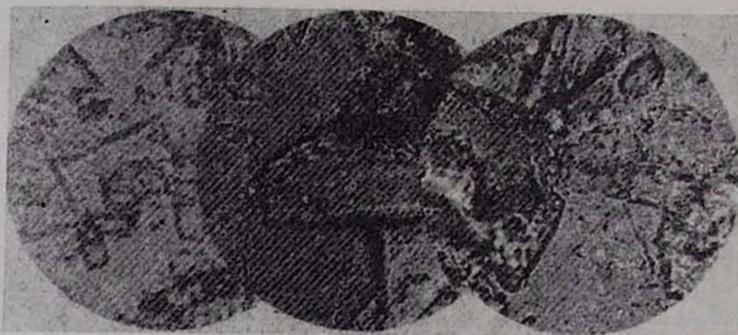
Ряд образцов был исследован кристаллооптически (табл. 3 и рис. 1).



а

б

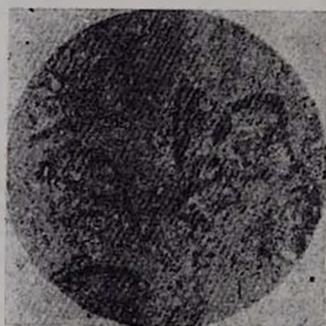
в



г

д

е



ж

Рис. 1. Микрофотографии образцов.

Таблица 3

Результаты кристаллооптических исследований

Состав образца, мол. %	Индекс микрофотографии образца на рисунке 1	Кристаллическая характеристика образца
100% Li_3AlF_6	а увеличено в 180 раз	Игольчатые слабодвупреломляющие кристаллы с хорошо выраженной спайностью. Часть из них с полисинтетическими двойниками. Показатель преломления $N < 1,408$. Интерференционная окраска серая. Кристаллы в основном образуют агрегаты. Оптически положительное погасание косое. Угол погасания $50-55^\circ$.
35,6% Li_3AlF_6 + +4,4% Rb_3AlF_6	б увеличено в 200 раз	В основном наблюдаются кристаллы Li_3AlF_6 ; видны также кристаллы новообразованного соединения.
71% Li_3AlF_6 + +29% Rb_3AlF_6	в увеличено в 200 раз	Наблюдаются две фазы: Li_3AlF_6 и новообразованное соединение. Отчетливо видно эвтектическое прорастание двух фаз.
50% Li_3AlF_6 + +50% Rb_3AlF_6	г увеличено в 200 раз	В поле наблюдения значительное место занимают кристаллы новообразованного соединения. Видны первичные выделения, близкие к фторалюминату лития.
33,3% Li_3AlF_6 + +66,7% Rb_3AlF_6	д увеличено в 200 раз	Наблюдаются кристаллы неправильной формы. Двупреломление меньше 0,01. Интерференционная окраска серая. Показатель преломления $N = 1,422$.
21,4% Li_3AlF_6 + +78,6% Rb_3AlF_6	е увеличено в 200 раз	Наблюдаются две фазы: Rb_3AlF_6 и новообразованное соединение. Кристаллы покрыты бороздками.
100% Rb_3AlF_6	ж увеличено в 180 раз	Видны изотропные кристаллы неправильной формы. Показатель преломления $N = 1,414$.

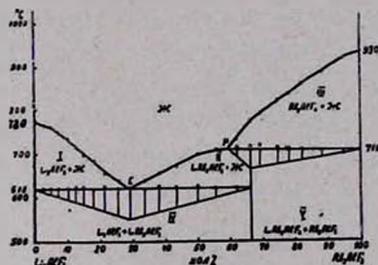


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы $\text{Li}_3\text{AlF}_6-\text{Rb}_3\text{AlF}_6$.

По результатам термографических и кристаллооптических исследований построена диаграмма плавкости системы $\text{Li}_3\text{AlF}_6-\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ (рис. 2), содержащая пять полей кристаллизации образующегося и исходных соединений.

Таким образом, диаграмма плавкости системы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—Rb}_3\text{AlF}_6$ содержит одно инконгруэнтно плавящееся соединение типа двойной соли фторалюминатов лития и рубидия.

ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՖՏՈՐԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏՆԵՐԻՑ
ԲԱՂԿԱՑԱԾ ՍԻՍՏԵՄԻ ՖԻԶԻԿԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—Rb}_3\text{AlF}_6$ ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱՎՄԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ

2. Գ. ԲԱՐԱՑԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ս. Ա. ԲԱՐԱՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Կատարվել է $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—Rb}_3\text{AlF}_6$ սխտեմի թերմոգրաֆիկ և բյուրեղագույ-
տիկական ուսումնասիրություն: Ցույց է տրվել, որ այդ նյութերն առաջաց-
նում են մեկ ինկոնգրուենտ հալվող $\text{LiRb}_3\text{AlF}_6$ միացությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. А. Пушкин, А. В. Басков, ЖРХО, 45, 82 (1913).
2. П. П. Федотьев, К. Тимофеев, Металлургия, 7, 60 (1933).
3. Е. П. Дергунов, ДАН СССР, 60, 1185 (1948).
4. Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 20, 503 (1967).
5. А. П. Белоусова, И. В. Власова, С. Б. Степина, В. Е. Плущева, Сб. докладов II Всесоюзного совещания по редким и щелочным элементам, Новосибирск, 1967, стр. 394.

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Х. ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕНИЯ

Д. С. ГАЙБАКЯН, Х. С. БАБАЯН и Ц. А. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 VII 1968

Методом тонкослойной хроматографии изучено влияние некоторых факторов на результаты количественного определения рения в растворах, содержащих молибден, ванадий и вольфрам.

Рис. 4, библиографические ссылки 6.

Нами исследована возможность применения метода тонкослойной хроматографии для анализа ренийсодержащих растворов. Было предложено несколько вариантов разделения и идентификации ионов рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) [1, 2, 3] и несколько смесей растворителей в качестве подвижных фаз для количественного определения рения в растворах, содержащих молибден, ванадий и вольфрам [4, 5, 6].

Целью настоящей работы является исследование влияния некоторых факторов на количественное определение рения указанным методом.

Методика исследования. На старт наносили растворы, содержащие несколько микрограммов рения, молибдена, ванадия и вольфрама в отдельности и их смесь. Для обнаружения пятен ионов пластинки опрыскивали 10%-ным солянокислым раствором хлористого олова и 50%-ным водным раствором роданида калия или натрия; при этом появлялись окрашивания: оранжевое, красное, желтое и желто-зеленое, соответственно.

Результаты и их обсуждение

Измерялась общая поверхность пятна путем умножения ее наибольшей длины на наибольшую ширину. Калибровочный график построен следующим образом: на стартовой линии слоя окиси алюминия на расстоянии 2,0 см друг от друга наносили точно измеренные объемы (4 мкл) стандартного раствора соединения рения, содержащего

0,1; 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 $\mu\text{кг}$ этого элемента. После хроматографирования и проявления измерялись площади пятен, а затем строился калибровочный график откладыванием на оси ординат площади пятен (мм^2), а на оси абсцисс—концентрации элемента.

Было исследовано влияние на величину поверхности пятна ионов рения и значения его R_f следующих факторов: состава подвижной фазы, длины слоя носителя и степени активации, а также влияние молибдена, ванадия и вольфрама. Результаты приведены на рисунках 1—4.

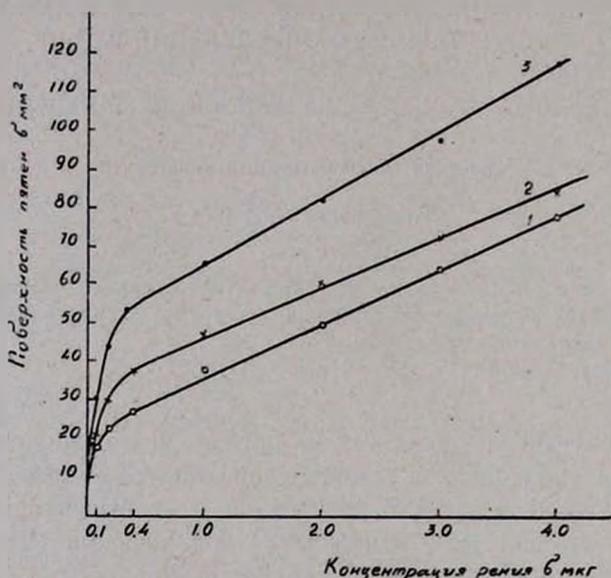


Рис. 1. Зависимость поверхности пятна от концентрации рения при различных составах подвижной фазы: 1—пропанол— NH_4OH (75:25); 2—бутанол—метанол— NH_4OH (60:20:20); 3—бутанол—метанол— H_2O (70:20:10).

Как видно из рисунка 1, величина поверхности пятен ионов рения зависит от природы подвижной фазы. При применении в качестве подвижной фазы смеси бутанол—метанол— H_2O (70:20:10) поверхность пятна при всех концентрациях рения больше, чем при подвижной фазе, содержащей аммиак. Присутствие воды и метанола в подвижной фазе способствует расширению пятна вследствие значительной поперечной диффузии на слое окиси алюминия. Присутствие же аммиака, наоборот, затрудняет расширение пятна, но увеличивает R_f ионов рения.

Выбор подвижной фазы зависит от кислотности анализируемого раствора. При анализе щелочных растворов лучше применять подвижные фазы, содержащие аммиак.

Для исследования влияния длины пробега подвижной фазы на величину поверхности пятна на шести пластинках с разной длиной слоя носителя—2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5 и 15,0 см (рис. 2), наносились

определенные объемы раствора рения разных концентраций. Выяснилось, что длина пробега подвижной фазы почти не влияет на величину R_f ионов рения, но с увеличением длины пробега значительно увеличивается поверхность пятна вследствие увеличения поперечной диффузии. Для массовых анализов мы предлагаем длину пробега 10 см, так как при большем пробеге время намного удлиняется (рис. 3), а для экспрессных методов анализа лучшей является длина пробега подвижной фазы 5 см.

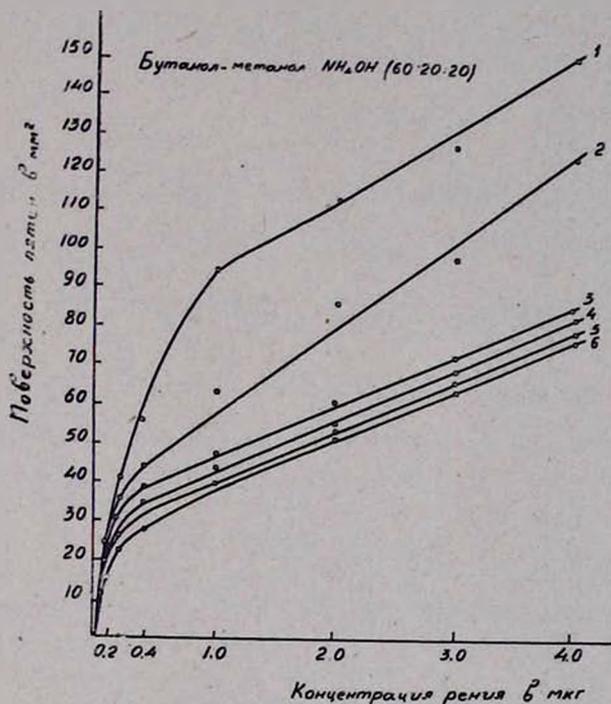


Рис. 2. Зависимость поверхности пятна от концентрации рения при различных длинах носителя: 1 — 15; 2 — 12; 3 — 10; 4 — 7,5; 5 — 5,0; 6 — 2,5 см.

Для исследования влияния степени активации слоя окиси алюминия мы сушили три пластинки по 15 минут при 50, 100 и 150° и хроматографировали при других постоянных параметрах опытов. Степень активации существенно не меняет величины R_f и поверхности пятен.

В следующих сериях опытов исследовалось влияние толщины слоя носителя. Слой окиси алюминия имел толщину 0,1; 0,25; 0,50 и 1,0 мм. С увеличением толщины слоев уменьшается величина поверхности пятен (рис. 4) вследствие глубинного распределения ионов рения, а соответствующие величины R_f , наоборот, увеличиваются. Последнее, вероятно, объясняется тем, что чем толще слой, тем шире каналы носителя, через которые перемещаются ионы рения. Для аналитических целей лучше применять слой толщиной 0,25 или 0,5 мм.

При применении указанных подвижных фаз ионы молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) не влияют на результаты определения рения, так как эти ионы остаются на стартовой линии и количественно отделяются от рения.

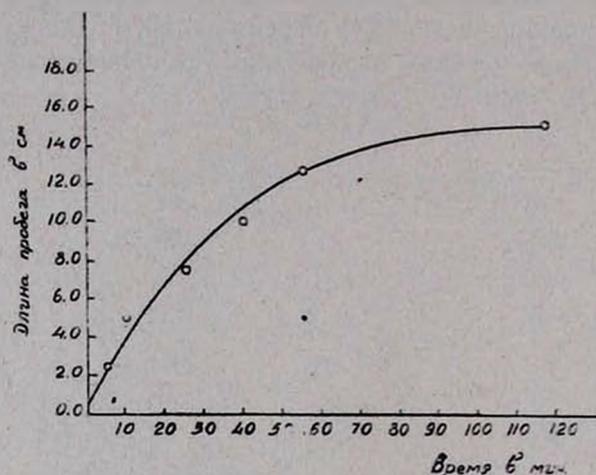


Рис. 3. Скорость перемещения подвижной фазы.

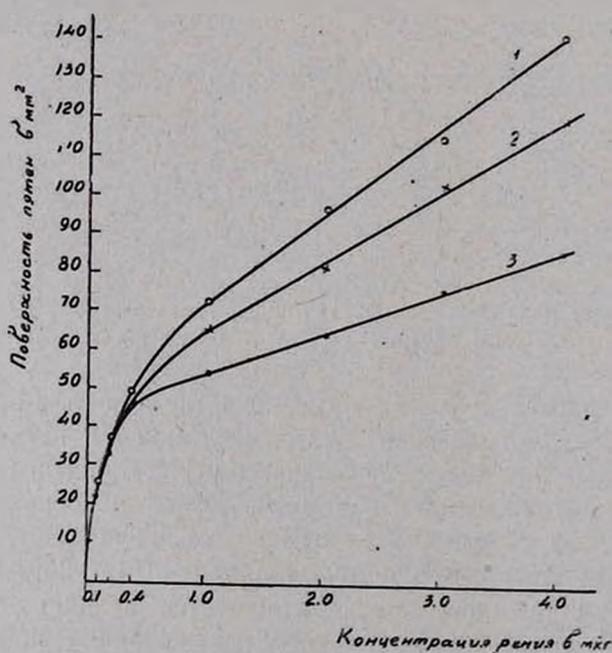


Рис. 4. Зависимость поверхности пятна от концентрации рения при различной обработке слоя носителя: 1 — раствором 4 н HCl; 2 — 15 н уксусной кислоты; 3 — необработанный слой.

Таким образом, можно предложить следующие стандартные условия для получения воспроизводимых данных при количественном определении рения на незакрепленном слое окиси алюминия.

В зависимости от кислотности исследуемого ренийсодержащего раствора можно применить одну из предложенных систем растворителей в качестве подвижной фазы, применяя слои окиси алюминия толщиной 0,25—0,5 мм. Длина пробега подвижной фазы для массовых анализов 10, для ускоренных — 5,0 см. В указанных условиях получают воспроизводимые данные с точностью для концентрации > 1 мкг рения — 5, а < 1 мкг — 10%. Обнаруживаемый минимум составляет 0,20 мкг.

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ՏԱՐԲԵՐԻ ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏԱԳՐԱՅԻԱ

Х. ՄԻ ՔԱՆԻ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՌԵՆԻՈՒՄԻ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ՎՐԱ

Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ, Խ. Ս. ԲԱԲՍՅԱՆ և Ց. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

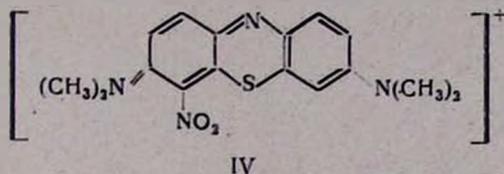
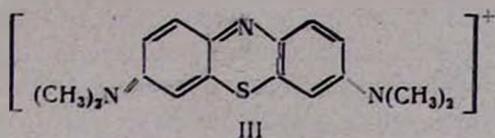
Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ալլումինիումի օքսիդի չամրացված շերտի վրա վերընթաց նրբաշերտ քրոմատագրաֆիական եղանակով ուսումնասիրվել է ռենիումի քանակական որոշման վրա մի քանի գործոնների ազդեցությունը:

Ռենիումի որոշման վերաբրտադրելի սվլալներ ստանալու հոմար առաջարկված են փորձի հետևյալ պայմանները. կիրառել վաճառվող ալլումինիումի օքսիդի չամրացված 0,25—0,50 մմ հաստութլամբ շերտ, շարժուն ֆազի հոսքի երկարութլունը մասսայական անալիզների դեպքում 10 սմ, իսկ արագանալիզի համար՝ 5 սմ, շերտի համաչափ և ամուր դասավորութլուն ապակյա թիթեղի վրա: Այս պայմաններում 1 մկգ ռենիումից ալելի քանակների դեպքում որոշման ճշտութլունը կազմում է 5%, իսկ ալելի պակաս քանակների դեպքում՝ 10%: Հալտնաբերվող նվազագույն քանակութլունն է 0,2 մկգ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ը. Տ. Գայբակյան, Մ. Մ. Ատուրյան, Արմ. քիմ. յ., 20, 696 (1967).
2. Ը. Տ. Գայբակյան, Մ. Մ. Ատուրյան, տայ յե, 20, 806 (1967).
3. Ը. Տ. Գայբակյան, տայ յե, 22, 13 (1969).
4. Ը. Տ. Գայբակյան, տայ յե, 22, 219 (1969).
5. Ը. Տ. Գայբակյան, տայ յե, 23, 91 (1970).
6. Ը. Տ. Գայբակյան, տայ յե, 23, 93 (1970).



Экспериментальная часть

Растворы красителей готовили растворением навески красителя в соответствующем объеме воды, а раствор золота (III)—растворением химически чистого металлического золота в царской водке с последующей денитрацией. Концентрацию полученного раствора золота устанавливали меркуроредуктометрически с потенциометрической индикацией конечной точки титрования [3]. Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре СФ-4А.

Кислотность водной фазы регулировали добавлением бромистоводородной кислоты. Для извлечения соединения AuBr_4^- -аниона с исследуемыми красителями наиболее подходящим экстрагентом оказалась смесь дихлорэтана с трихлорэтиленом (1 : 1). Образующиеся соединения бромаурата с красителями практически количественно извлекаются однократной экстракцией 10 мл экстрагирующей смеси (при соотношении водной и органической фаз, равном 1 : 1). Равновесие экстракции достигается примерно за 2—3 минуты и оптическая плотность экстрактов не изменяется в течение нескольких часов. Полученные данные указывают на возможность максимальной экстракции золота при рН водной фазы, равном 1,0. При указанной кислотности реагент несколько извлекается в органическую фазу (оптическая плотность „холостого“ опыта 0,07—0,20), но поскольку данные хорошо воспроизводимы и флуктуаций не наблюдается, результаты достаточно точны.

С дальнейшим увеличением кислотности водной фазы экстракция тройного соединения золота уменьшается, очевидно, вследствие образования дважды протонированных форм красителей, которые образуют слабозэкстрагируемое соединение с AuBr_4^- -ионом.

При изучении влияния избытка реагента на экстракцию комплекса золота было установлено, что для достижения максимальной оптической плотности 10 мл водной фазы должны содержать 1,2 мл 0,04%-ного раствора красителя I, 1,0 мл 0,025%-ного красителя II и 1,2 мл 0,02%-ного раствора красителя III или IV.

В оптимальных условиях образования и экстракции соединений бромаурата были сняты их спектры поглощения. Для экстрактов образующихся соединений характерна полоса поглощения при 660 н.м, за исключением соединения с красителем I, максимум на кривой светопоглощения которого наблюдается при 650—655 н.м (рис. 1—4).

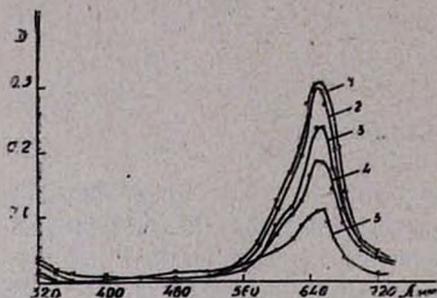


Рис. 1. Светопоглощение дихлорэтантрихлорэтиленовых экстрактов соединений AuBr_4^- -иона с красителем I в зависимости от кислотности водной фазы (по отношению к экстракту красителя. $l = 10$ мм). 1 — $\text{pH} = 1,0$; 2 — $\text{pH} = 2,0$; 3 — $0,5$ н HBr ; 4 — $1,0$ н HBr и $\text{pH} = 3,0$; 5 — $3,0$ н HBr . $[\text{AuBr}_4^-] = 5,08 \cdot 10^{-6}$.

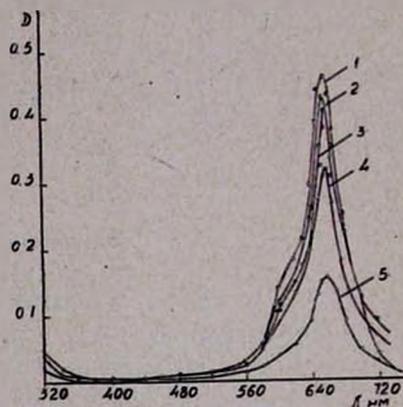


Рис. 2. Светопоглощение дихлорэтантрихлорэтиленовых экстрактов соединений AuBr_4^- -иона с красителем II в зависимости от кислотности водной фазы (по отношению к экстракту красителя. $l = 10$ мм). 1 — $\text{pH} = 1,0$; 2 — $\text{pH} = 2,0$; 0,5 и $1,0$ н HBr ; 3 — $\text{pH} = 3,0$; 4 — $3,0$ н HBr ; 5 — $5,0$ н HBr . $[\text{AuBr}_4^-] = 5,08 \cdot 10^{-6}$.

Закон Бера для окрашенных экстрактов бромаурата с красителями I, II, III и IV соблюдается в интервале концентрации $0,25$ — $4,0$, $0,25$ — $5,0$, $0,125$ — $4,5$ и $0,25$ — $4,0$ $\mu\text{кг/мл}$ Au, соответственно.

Среднее значение кажущегося мольного коэффициента погашения экстрактов, рассчитанное по данным калибровочного графика, оказалось равным для соединений красителя I — $6,1 \cdot 10^4$; II — $8,8 \cdot 10^4$; III — $9,6 \cdot 10^4$ и IV — $7,2 \cdot 10^4$. Отношение компонентов в образующихся ассоциатах, т. е. отношение бромаурат-аниона к катиону красителя, было определено методом изоляричных серий*. Из изоляричной диаграммы „состав—оптическая плотность“ (рис. 5) следует, что экстремальной точке соответствует отношение стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ 1 : 1.

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-фотометрического определения золота. 10 мл анализируемого раствора помещают в делительную воронку, добавляют такое коли-

* При определении отношения катиона красителя I к AuBr_4^- -аниону оптическая плотность изменялась незакономерно, вследствие чего данные приводятся только для красителей II, III и IV.

чество бромистоводородной кислоты, чтобы обеспечить оптимальную кислотность водной фазы, соответствующее количество красителя и после перемешивания 10 мл экстрагирующей смеси. Экстрагируют 2–3 минуты. После разделения фаз измеряют оптическую плотность относительно экстракта из „холостого опыта“.

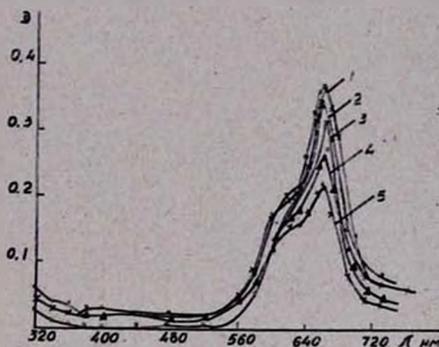
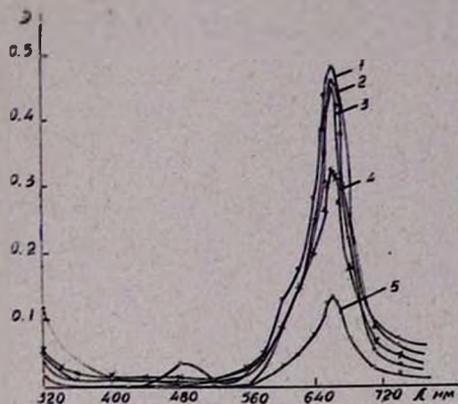


Рис. 3. Светопоглощение дихлорэтан-трихлорэтиленовых экстрактов соединений AuBr_4^- -иона с красителем III в зависимости от кислотности водной фазы (по отношению к экстракту красителя. $l=10$ мм). 1 — $\text{pH}=1,0$; 2 — $\text{pH}=2,0$; 0,5 и 1,0 н НВг; 3 — $\text{pH}=3,0$; 4 — 3,0 н НВг; 5 — 5 н НВг. $[\text{AuBr}_4^-] = 5,08 \cdot 10^{-6}$.

Рис. 4. Светопоглощение дихлорэтан-трихлорэтиленовых экстрактов соединений AuBr_4^- -иона с красителем IV в зависимости от кислотности водной фазы (по отношению к экстракту красителя. $l=10$ мм). 1 — $\text{pH}=1,0$ и $\text{pH}=2,0$; 2 — $\text{pH}=3,0$; 3 — 0,5 н и 1,0 н НВг; 4 — 3,0 н НВг; 5 — 5,0 н НВг. $[\text{AuBr}_4^-] = 5,08 \cdot 10^{-6}$.

Количество золота находят по калибровочному графику, построенному аналогично.

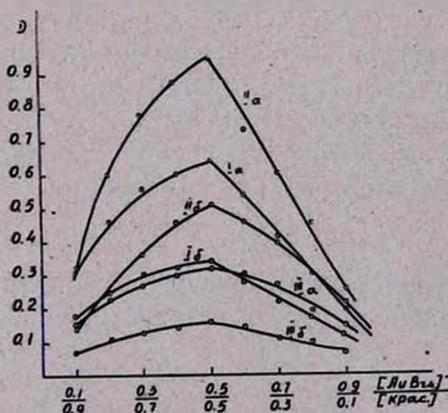


Рис. 5. Изомерная диаграмма „состав—оптическая плотность“ системы: 1 — AuBr_4^- -ион—краситель II; 2 — AuBr_4^- —краситель III; 3 — AuBr_4^- —краситель IV. (Суммарная концентрация а) $2,54 \cdot 10^{-4}$ М; б) $1,27 \cdot 10^{-4}$ М).

Была проверена избирательность одного из вышеописанных реагентов—метиленового голубого, в найденных для него оптимальных условиях (см. табл.).

Таблица
Влияние сопутствующих элементов на избирательность экстракции ассоциата AuBr_4^- -иона с тетраметилтионином. ($[\text{AuBr}_4^-] = 5,08 \cdot 10^{-6}$ М).

И о н	$\frac{[\text{ИОН}]^*}{[\text{AuBr}_4^-]}$	$D_{\text{ин}}$
	—	0,430**
Cu^{2+}	1160	0,435
Zn^{2+}	740	0,435
Fe^{3+}	1700	0,435
SeO_3^{2-}	32	0,440
TeO_3^{2-}	12	0,437
NO_3^-	200	0,440
SO_4^{2-}	900	0,455

* [Ион]—концентрация постороннего иона.

** Оптическая плотность золото-содержащего экстракта в отсутствии постороннего иона.

Мешают сурьма, ртуть, таллий, свинец.

Сопоставление полученных результатов с ранее описанными [1, 2] позволяет сделать следующие выводы. Оптимальная кислотность водной фазы при экстракции бромаурата заметно шире. Подчиняемость закону Бера также наблюдается в более широком интервале концентрации золота. Однако чувствительность и избирательность экстракционно-фотометрического определения золота экстракцией последнего в виде соединения хлораурата с тиазиновыми красителями заметно выше.

ՄԻ ՔԱՆԻ ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԵՐԻ ՀԵՏ ԲՐՈՄԱՈՒՐԱՏ-ԻՈՆԻ
ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ջ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է թիազինային ներկերի՝ զիմեթիլթիոնինի, տրիմեթիլթիոնինի, տետրամեթիլթիոնինի և նրա մոնոնիտրոածանցյալի նեոբրոմաուրատ-իոնի փոխազդեցությունը:

Առաջացած միացութիւնները էքստրակտվում են դիքլորէթանի և տրիքլորէթիլենի խառնուրդով: Որոշվել է ջրալին ֆազի օպտիմալ թթվութիւնը և նկարահանվել են չամպատասխան կլանման սպեկտրները:

Որոշվել են ֆոտոմետրիայի չիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները: Հաստատվել է ներկի կատիոնի և բրոմատուրատ-իոնի նարաբերութիւնն առաջացած ասոցիատում: Ուսումնասիրվել է խանգարիչ իոնների ազդեցութիւնը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Д. А. Микаелян, Арм. хим. ж., 21, 829 (1968).
2. В. М. Тараян, Д. А. Микаелян, Арм. хим. ж., 22, 308 (1969).
3. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Зав. лаб., 18, 1066 (1952).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921+547.233.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXIV. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
 СОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИЛЬНУЮ ГРУППУ НАРЯДУ
 С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ВИНИЛЬНОЙ

М. Г. ИНДЖИКЯН, Р. Б. МИНАСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

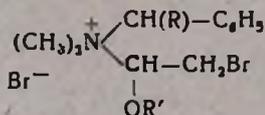
Поступило 9 X 1969

Установлено, что бензильная и α -метилбензильная группы вовлекаются в реакцию перегруппировки-расщепления по четырехчленному циклическому механизму. Библ. ссылок 1.

Ранее было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа 1-алкокси-2-бромэтильную группу, под действием водной щелочи подвергаются реакции перегруппировки-расщепления с образованием вторичных аминов и сложных эфиров или соответствующих кислот [1].

Интересно было выяснить, не может ли группа бензильного типа быть мигрирующей в реакции перегруппировки-расщепления.

Настоящая работа посвящена выяснению этого вопроса. Изучено щелочное расщепление бромистого диметилбензил-(1-бутоксн-2-бромэтил)-(I), бромистого диметил- α -метилбензил-(1-этоксн-2-бромэтил)-(II) и хлористого диметилбензил-(металлил)аммония (III).



I R=H, R'=C₄H₉, II R=CH₃, R'=C₂H₅

Расщепление соли I привело к образованию диметиламина, диметилбензиламина, бутилацетата и смолы. В случае же соли II наряду с диметиламином и диметил- α -метилбензиламином был получен сложный эфир, соответствующий, по данным элементарного анализа, продукту реакции перегруппировки-расщепления. Однако полученный

Щелочное расщепление бромистого диметил- α -метилбензил-(1-этокси-2-бромэтил)аммония (II). 18,7 г смеси, содержащей соль II, нагревалось на кипящей водяной бане с 8,3 г (0,147 моля) едкого кали в 25 мл воды в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником и склянкой Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты. После расщепления остаток в реакционной колбе был экстрагирован эфиром. эфирный экстракт прибавлен к содержимому приемника, эфирный слой отделен. Перегонкой получено 1,5 г (0,00781 моля) этилового эфира 3-фенилмасляной кислоты с т. кип. 175—180°/3 мм; d_4^{20} 1,0828; n_D^{20} 1,5290; MR_D 54,68, вычислено 55,56. Найдено %: С 74,76; Н 8,67. $C_{12}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 8,33. ИК ν_{CH} аром. 3020. 3060; ν_{C-C} аром. 1600; $\nu_{C=O}$ 1730; монозамещ. бензол 710, 760, 1880, 1940. ν_{C-O} 1160, 1250 cm^{-1} .

Окислением эфира получена бензойная кислота.

В перегонной колбе осталось 1,1 г смолы. Найдено %: С 74,76; Н 8,67. $C_{12}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 8,33. Обратным титрованием соединенных солянокислых растворов получено 0,05125 моля амина. Подщелочением, экстрагированием эфиром и перегонкой выделено 0,01672 моля диметиламина и 4,4 г (0,0295 моля) диметил- α -метилбензиламина с т. кип. 92—93°/28 мм; n_D^{20} 1,5058; т. пл. пикрата 135°. Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами.

В остатке в реакционной колбе титрованием обнаружено 0,09429 г-ат. ионного галоида.

Щелочное расщепление хлористого диметилбензилметаллил-аммония (III). Опыт проводился аналогично предыдущему. Расщепление происходило при температуре песочной бани 105—109°. Взято 4,8 г (0,0212 моля) соли и 2,4 г (0,042 моля) едкого кали в 7,2 мл воды. Перегонкой эфирного экстракта получено 0,6 г (17,4%) 2,2-диметил-3-фенилпропаналя с т. кип. 97—98°/5 мм; d_4^{20} 0,9848; n_D^{20} 0,5150; MR_D 49,50, вычислено 49,31. Найдено %: С 81,13; Н 8,55. $C_{11}H_{14}O$. Вычислено %: С 81,48; Н 8,64. ИК $\nu_{C=C}$ аром. 1580. 1605; $\nu_{C=O}$ 1720; монозамещ. бензол. 1802; 1880; 1945; ν_{CH} 2720; ν_{CH} аром. 3030; 3060; $\nu_{CH=CH}$, 3080 cm^{-1} . 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 122—123°.

Перегонкой солянокислого раствора и количественным осаждением из первых порций получено 0,5 г (6,9%) того же 2,4-динитрофенилгидразона. Суммарный выход альдегида 24,3%.

Титрованием получено 0,0205 моля амина. Из этого количества выделено 0,006 моля (28,3%) диметиламина с т. пл. пикрата 156°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 2,3 г (57,3%) продукта стивенсовской перегруппировки с т. кип. 108—112°/10 мм; d_4^{20} 0,9150; n_D^{20} 1,5130; MR_D 62,01, вычислено 61,99. ИК $\nu_{C=C}$ 1648; ν_{-CH_2} 3032; ν_{C-S} 1608; ν_{CH} аром. 3040 cm^{-1} . Пикрат, т. пл. 139—140°.

ՀԵՏԱԶՆՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXIV. ՊՈՏՆԵՑԻԱՎ ԿԻՆԻԱՅԻՆ ԽՄԲԻ-ՉԵՏ ՄԵԿՏԵՂ ԲԵՆՁԻԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ
ԳԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂՆԵՐԻ շԻՄԵԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄ

Մ. Շ. ԽԿՃԻԿՅԱՆ, Բ. Բ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ ալիլային խմբի հետ մեկտեղ 1-ալկ-
օքսի-2-բրոմէթիլ խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերը
չրային հիմքի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղք-
ման ռեակցիայի, առաջացնելով երկրորդային ամիններ և էսթերներ, կամ
սրանց համապատասխան թթուները:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրվել, որ ալիլային տիպի խումբը
բենզիլ խմբով փոխարինելիս տեղի է ունենում վերախմբավորման-ճեղքման
ռեակցիա՝ քառանդամ ցիկլիկ մեխանիզմով: Ստացված պրոդուկտների կա-
ռուցվածքները հաստատվել են ՄՄՈ-ի և ԻՆ սպեկտրների միջոցով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Инджикян, Р. Б. Минсян, А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, 18; 572 (1965).

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ЭТИЛЕНИМИНОВ

М. Г. АВЕГЯН, Л. Л. НИКОГОСЯН, М. Г. АРУТЮНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 15 XI 1968

Изучено присоединение дихлоруретана к дивинилацетиленовым углеводородам. Установлено, что при эквимольном соотношении компонентов дихлоруретан присоединяется к двойной связи диенина без затрагивания тройной связи. Исследована радикальная полимеризация полученных винилацетиленовых этилениминов и установлено, что реакция полимеризации протекает по цепному циклическому механизму.

Рис. 2 табл. 1, библиограф. ссылок 5

Несмотря на значительный успех в области химии этиленимина, этиленимины винилацетиленового ряда оставались до сих пор неизвестными.

В связи с нашими исследованиями по синтезу и полимеризации винилацетиленовых соединений, содержащих трехчленные циклы, представляло интерес изучение также винилацетиленовых этилениминов.

Недавно был найден [1] новый синтез алкилзамещенных этилениминов путем присоединения N,N-дихлоркарбамата к олефинам с последующим восстановлением с помощью бисульфата натрия и щелочным расщеплением полученных β-хлоркарбаматов.

При распространении этой реакции на дивинилацетиленовые углеводороды оказалось, что при эквимольном соотношении компонентов дихлоруретан предпочтительно присоединяется к замещенной двойной связи диенина без затрагивания тройной связи. Однако в условиях методики [1] нам не удалось выделить в чистом виде как первичные продукты присоединения, так и продукты их дальнейшего превращения из-за осмоления при перегонке или в процессе реакции. Было найдено, что осмолению целевого продукта значительно способствует также наличие воды в реакционной среде.

Поэтому пришлось несколько видоизменить условия синтеза: промежуточные продукты были использованы в сыром виде без очищения (перегонки): расщепление проводили с помощью диэтиленгликоля натрия, исключая образование воды, с одновременной отгонкой продукта реакции в вакууме.

Таким путем из дивинилацетилена, винилизопропенилацетилена, 1,2-диметилдивинилацетилена, 1-метил-2-этилдивинилацетилена и ди-

На примере 2-метил-2-винилэтилэтиленимина определен порядок реакции полимеризации изучаемых соединений относительно мономера и инициатора. Как видно из рисунков 2а, б, общая скорость полимеризации *моль/л. сек.*, аналогично винильным мономерам, пропорциональна концентрации мономера *моль/л.* в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора *моль/л.* В соответствии с этим, из начальных скоростей (рис. 1б) были вычислены суммарные константы скорости полимеризации при 70, 75 и 80°, равные

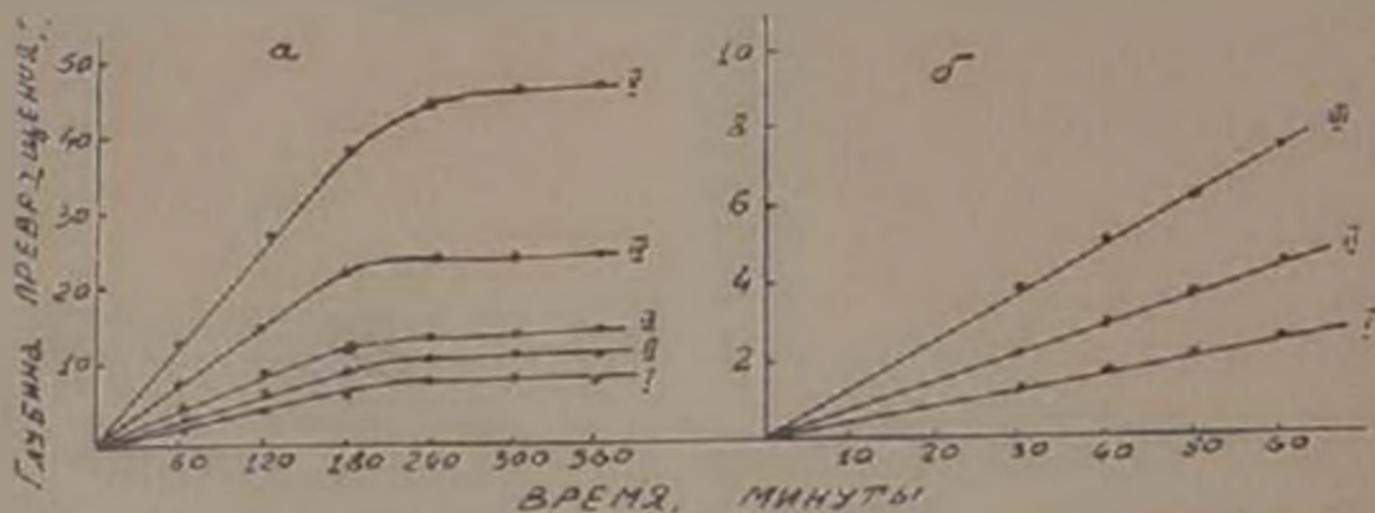


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации в массе в присутствии 0,5 мол % ДАК: а — при 80°: I — 2-метил-2-изопропенилэтилэтиленимин; II — 3-метил-2-этил-2-винилэтилэтиленимин; III — 2,3-диметил-2-винилэтилэтиленимин; IV — 2-метил-2-винилэтилэтиленимин; V — 2-дицилэтилэтиленимин; б — 2-метил-2-винилэтилэтиленимин при: 1 — 70°; 2 — 75°; 3 — 80°.

$2,3 \cdot 10^{-7}$, $3,9 \cdot 10^{-7}$ и $6,9 \cdot 10^{-7}$ *моль/л. сек.*, соответственно. На основании этих величин вычисленная графическим способом общая энергия активации процесса полимеризации 2-метил-2-винилэтилэтиленимина составляет 25,19 *ккал/моль* (рис. 2б).

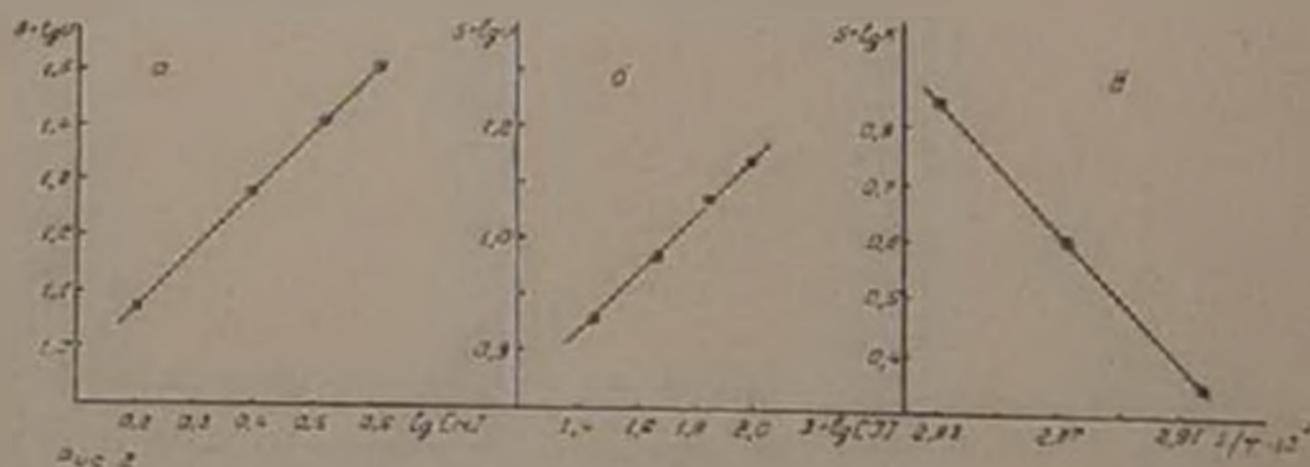


Рис. 2. 2-Метил-2-винилэтилэтиленимин: а — зависимость логарифма скорости полимеризации ($\lg V$) от логарифма концентрации мономера ($\lg M$ в бензоле при 80°); б — зависимость логарифма скорости полимеризации ($\lg V$) от логарифма концентрации ДАК ($\lg I$); в — зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg K$) от обратной абсолютной температуры ($1/T$)

Все полученные полимеры винилацетиленовых этилениминов представляют собой светло-желтые плавкие порошки с сравнительно небольшим молекулярным весом, растворимые в бензоле, толуоле, аце-

тоне, соляной кислоте, но не растворимые в воде, петролейном эфире. Значения температуры размягчения, характеристической вязкости ($[\eta]$) и данные валентных колебаний двойной $\nu_{C=C}$ и тройной $\nu_{C\equiv C}$ связей полимеров приведены в таблице.

Таблица

Некоторые свойства полимеров винилацетиленовых этилениминов
(в массе, в присутствии 0,5 мол.-% ЛАК при 80°)

М о н о м е р	Т. разм. полимера, °С	$[\eta]$ поли- мера в бен- золе при 20°	Валентные колебания (в полимере), cm^{-1}	
			$\nu_{C=C}$	$\nu_{C\equiv C}$
$CH_2=CHC \begin{array}{c} \diagup \\ NH \\ \diagdown \end{array} CCH-CH_2$	85-95	0,115	1647	2233
$CH_2=CHC \begin{array}{c} \diagup \\ NH \\ \diagdown \end{array} CC(CH_3)-CH_2$	90-100	0,095	1645	2228
$CH_2=CHC \begin{array}{c} \diagup \\ NH \\ \diagdown \end{array} CC(CH_3)-CHCH_3$	120-130	0,092	1648	2228
$CH_2=CHC \begin{array}{c} \diagup \\ NH \\ \diagdown \end{array} CC(C_2H_5)-CHCH_3$	124-134	0,090	—	—
$CH_2=C(CH_3)C \begin{array}{c} \diagup \\ NH \\ \diagdown \end{array} CC(CH_3)-CH_2$	115-125	0,140	—	—

В ИК спектрах очищенных образцов полученных полимеров, наряду с полосой поглощения двузамещенной (несопряженной) тройной связи (2228—2233 cm^{-1}), имеются частоты однозамещенной двойной связи циклопентанового кольца (1645—1648 cm^{-1}), что дает основание предположить о протекании полимеризации изученных мономеров по цепному циклическому механизму, предложенному для полимеризации винилэтинилкарбинолов [4].

Экспериментальная часть

2-Винилэтинилэтиленимин. К раствору 46 г дивинилацетилена в 250 мл сухого бензола в атмосфере азота (при перемешивании) по каплям добавляют 95 г дихлоруретана [5] с такой скоростью, чтобы температура реакционной среды не превышала 35—40°. На следующий день продукт реакции обрабатывают 600 мл 20%-ного раствора бисульфата натрия при охлаждении водой (10°). Органический слой отделяют, а водный тщательно экстрагируют эфиром, который добавляют к основному продукту и промывают 20%-ным раствором поваренной соли. После сушки сульфатом магния и полной отгонки

растворителей (частично в вакууме) вес сырого хлоркарбамата составлял 120 г; расщепление проводят по порциям (во избежание сильного осмоления).

В колбу, снабженную капилляром, помещают 12,0 г едкого натра и 100 г диэтиленгликоля. Колбу присоединяют к системе, состоящей из елочного дефлегматора с термометром и прямого холодильника, соединенного через вакуумный алонж к приемнику. Смесь нагревают при 120–130° в вакууме (10 мм) и удаляют образовавшуюся воду (около 4 мл).

К полученному диэтиленгликолю натрия добавляют 30 г сырого хлоркарбамата. Реакционную смесь встряхивают и быстро присоединяют к указанной системе. Реакцию расщепления проводят при 135–145° в вакууме (10–15 мм). При повторной перегонке отгона в вакууме получают 6,8 г (5,1% в пересчете на диенин) 2-винилэтилэтиленимина с т. кип. 15 мм; n_D^{20} 1,5230; d_4^{20} 0,9419. MR_D найдено 30,20, вычислено 28,84. Найдено %: N 14,97. $C_8H_{11}N$. Вычислено %: N 15,00.

Оксалат плавится при 89°. Найдено %: N 7,51. $C_8H_{11}NO_4$. Вычислено %: N 7,64.

2-Метил-2-винилэтилэтиленимин. Аналогично предыдущему, из 23 г винилпропионолкеттена в 125 мл бензола и 42 г дихлоруретана получают соответствующий хлоркарбамат (50 г). При расщеплении 30 г сырого хлоркарбамата, как описано выше, получают 7,3 г (48,3%) 2-метил-2-винилэтилэтиленимина с т. кип. 64–65°/15 мм; n_D^{20} 1,5080; d_4^{20} 0,9157; MR_D найдено 34,87, вычислено 33,45. Найдено %: N 12,97. $C_7H_{10}N$. Вычислено %: N 13,07.

Оксалат плавится при 80°. Найдено %: N 6,99. $C_7H_{11}NO_4$. Вычислено %: N 7,19.

2,3-Диметил-2-винилэтилэтиленимин. Из 30 г 5-метилгептадиен-1,5-ина-3 в 165 мл бензола и 45,5 г дихлоруретана получают соответствующий хлоркарбамат (66 г). При расщеплении 30 г сырого хлоркарбамата получают 7,0 г (44,08%) 2,3-диметил-2-винилэтилэтиленимина с т. кип. 57–59°/9 мм; n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 0,8984; MR_D найдено 39,78, вычислено 38,08. Найдено %: N 11,45. $C_9H_{13}N$. Вычислено %: N 11,55.

Оксалат плавится при 83°. Найдено %: N 6,50. $C_{10}H_{13}NO_4$. Вычислено %: N 6,62.

3-Метил-2-этил-2-винилэтилэтиленимин. Из 30 г 5-этилгептадиен-1,5-ина-3 в растворе 170 мл бензола и 39,5 г дихлоруретана получают соответствующий хлоркарбамат (61 г). При расщеплении 30 г сырого хлоркарбамата получают 8,2 г (48,2%) 3-метил-2-этил-2-винилэтилэтиленимина с т. кип. 70–72°/10 мм; n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 0,8977; MR_D найдено 44,29, вычислено 42,69. Найдено %: N 10,27. $C_9H_{13}N$. Вычислено %: N 10,35.

Оксалат плавится при 86°. Найдено %: N 6.10. $C_{11}H_{15}NO_4$. Вычислено %: N 6,21.

2-Метил-2-изопропенилэтинилэтиленимин. Из 20 г диизопрпенилацетилена в растворе 110 мл бензола и 30,5 г дихлоруретана получают соответствующий хлоркарбамат (44 г). При расщеплении 30 г сырого хлоркарбамата получают 6,3 г (40,5%) 2-метил-2-изопропенилэтинилэтиленимина с т. кип. 65—67°/13 мм; n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 0,9014; M_{R_D} найдено 39,46, вычислено 38,08. Найдено %: N 11,40. $C_8H_{11}N$. Вычислено %: N 11,55.

Оксалат плавится при 83°. Найдено %: N 6,57. $C_{10}H_{13}NO_4$. Вычислено %: N 6,62.

Полимеризация. Полимеризацию винилацетиленовых этилениминов в массе или растворе бензола проводили в ампулах в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты. После введения компонентов ампулу перед запаиванием продували азотом и вакуумировали при охлаждении. Запаиваемые ампулы термостатировали при данной температуре в течение определенного времени. Образовавшиеся полимеры переосаждали из растворов бензола петролевым эфиром и сушили в вакууме (10—20 мм) до постоянного веса.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԷԹԻԼԵՆԻՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ԻՔՍԻԿՈՒԱԿՆԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. Ջ. ԱՎԵՏՅԱՆ, Լ. Լ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ, Մ. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ Ե. Ո. Կ. ՄԱՅՈՅԱՆ

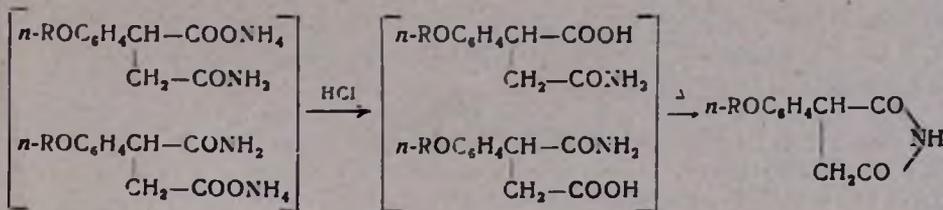
Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Ուսումնասիրված է դիքլորոլեթանի միացումը դիվինիլացետիլենային ածխաջրածիններին: Ցույց է արված, որ քաղաղրիչների էկլիմոլային չարաբերութիւնը դեպքում դիքլորոլեթանը միանում է դիենինի կրկնակի կապին. անձեռնամխելի թողնելով եռակի կապը:

Ուսումնասիրված է ստացված վինիլացետիլենային էթիլենիմինների ռադիկալային պոլիմերացումը և ենթադրված է, որ պոլիմերացման ռեակցիան ընթանում է ցիկլիկ շղթայական մեխանիզմով:

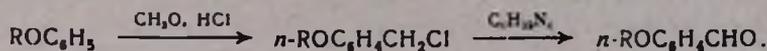
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. A. Foglia, D. Swern, J. Org. Chem., 31, 3625 (1966); 32, 75 (1967).
2. С. Г. Мацюк, И. М. Морляк, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 319 (1964).
3. С. Г. Мацюк, И. М. Морляк, А. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 67 (1965).
4. С. Г. Мацюк, И. М. Морляк, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 347-371 (1963); 17, 329 (1961).
5. „Синтезы органических препаратов“, Сб. 3, Изд. ИЛ, Москва, 1952, стр. 129.



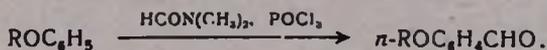
Для получения исходных *p*-алкоксибензальдегидов были проведены три известных метода:

1. Из алкоксибензолов через *p*-алкоксибензилхлориды:



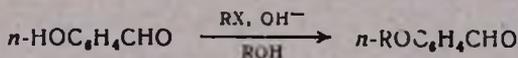
Для низкокипящих алкоксибензолов реакция хлорметилирования без катализаторов [2, 3], а также дальнейшее превращение их в соответствующие альдегиды с помощью гексаметилентетрамина протекает с удовлетворительными выходами [4, 5]. Однако, как показали наши опыты, с удлинением алкильного радикала выходы *p*-алкоксибензилхлоридов сильно снижаются, достигая в случае гексилалкоксибензола 10—15%. Применение безводного хлористого цинка приводит к ряду побочных реакций, а количество основного продукта не увеличивается.

2. Формилирование *p*-алкоксибензолов:



По литературным данным, формилирование алкоксибензолов диметилформамидом с помощью хлороксида фосфора проведено только с анизолом и фенолом (выход 30—40%) [6]. При формилировании следующих членов гомологического ряда было установлено, что с удлинением алкильного радикала выход альдегидов постепенно снижается в интервале от 40 (при R=CH₃) до 6% (при R *изо*-C₅H₁₁). Наряду с основным продуктом реакции выделяется также исходный алкоксибензол.

3. Алкилирование *p*-оксибензальдегида



осуществлялось несколькими способами, отличающимися друг от друга характером как применяемого растворителя, так и конденсирующего щелочного агента [7,8,9].

Наилучшие результаты получаются при применении натриевых алколюлятов, соответствующих используемому алкилгалогениду. Как видно из таблицы 1, в условиях реакции все альдегиды, кроме *p*-изобутоксibenзальдегида, получают с достаточно хорошими выходами. В других случаях, например, в циклогексаноне в присутствии углекислого калия выход гексилалкоксибензальдегида составляет 25%, а в циклогексаноле с едким кали—64% [10].

Установлено также, что как йодистый, так и бромистый изобутил в условиях этой реакции превращаются в изобутилен, т. е. конкурирующая реакция замещения подавляется отщеплением галондоводорода в присутствии альдегидной группы. Так, при получении изобутоксibenзола из фенола и бромистого изобутила в сильнощелочной среде подобие отщепление галондоводорода незначительно и выход изобутоксibenзола достигает 80—84%. Для получения *p*-изобутоксibenзальдегида лучшим исходным продуктом является *p*-изобутоксibenзилхлорид.

Конденсация полученных альдегидов с малоновым эфиром велась по реакции Кневенагеля, как в присутствии каталитического количества пиперидина, так и действием уксусного ангидрида. Как показывают опыты, с изменением алкильного радикала алкоксильной

группы выходы продуктов реакции меняются с повышением при четном числе углеродных атомов в радикалах как нормального, так и изостроения.

Для проверки влияния соответствующей альдегиду кислоты проводился контрольный опыт с *п*-этоксibenзальдегидом [12]. Перед использованием альдегид повторно обрабатывался бисульфитом натрия и после разложения перегонялся в вакууме в токе сухого азота. Выход *п*-этоксibenзилденмалоната при этом падал от 74,7 до 51,0%.

Имеется указание о необходимости добавления *п*-нитробензойной кислоты при конденсации *п*-нитробензальдегида, однако при работе с продажным *п*-нитробензальдегидом был получен *п*-нитробензилденмалонат с 65—70% выходом, а с этиловым эфиром циануксусной кислоты—выход порядка 85,7%. Необходимость присутствия кислоты объясняется катализирующей способностью солей пиперидина, что подтверждается успешным применением ацетата аммония как одного из лучших катализаторов конденсации.

п-Алкоксибензилденмалонаты при перегонке в вакууме получались в виде маслообразных жидкостей с кристаллами.

В случае конденсации бензальдегида [14] в присутствии как пиперидина, так и уксусного ангидрида получались две фракции с большим интервалом точек кипения. Однако ни одна из фракций при долгом хранении не закристаллизовывалась.

Как показали данные хроматографического анализа, при присоединении цианистого водорода к *п*-алкоксибензилденмалонатам под действием образовавшейся щелочи происходили:

а) частичное омыление *п*-алкоксибензилденмалонатов с образованием натриевых солей малоновых кислот, которые при обработке соляной кислотой превращались в малоновые кислоты, а затем отщеплением двуокиси углерода—в соответствующие β -замещенные акриловые кислоты. Последние оказались идентичными с побочными продуктами реакции присоединения;

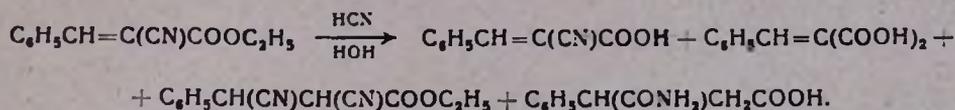
б) частичное омыление и декарбоксилирование продукта присоединения цианистого водорода с образованием β -циан- β -*п*-алкоксифенилпропионовых кислот, образование которых было доказано встречным синтезом и идентификацией;

в) частичный гидролиз нитрилокислот до соответствующих амидокислот, которые сравнивались с амидокислотами, полученными при взаимодействии ангидридов *п*-алкоксифенилантиарных кислот с аммиаком;

г) выделение незначительного количества α -циан- α -*п*-алкоксифенилметилмалонатов, в то время как исходные *п*-алкоксибензилденмалонаты не были обнаружены.

При омылении продуктов присоединения в щелочной среде были обнаружены *п*-алкоксибензилденмалоновые, *п*-алкоксифенилакриловые и *п*-алкоксифенилантиарные кислоты, а также вещество неустановленного строения. Изучалась также реакция присоединения цианистого водорода к этиловому эфиру α -циан- β -фенилакриловой кислоты, полученному по методу Лапворза и Бекера [15]. Было установлено, что, наряду с образованием этилового эфира α,β -дициан- β -фенилпропионо-

вой кислоты, происходит также частичное омыление эфирной группы с образованием α -циан- β -фенилакриловой кислоты, гидролиз циано-группы с образованием бензилиденмалоновой кислоты и гидролиз α,β -дициан- β -фенилпропионовой кислоты с образованием фенилсукцинамовой кислоты:



Опыты показали, что можно провести присоединение цианистого водорода к свободной бензилиденмалоновой кислоте.

На хроматограмме смеси продуктов реакции и соответствующих соединений, полученных отдельно, проявляются в одной точке.

После омыления продуктов присоединения свободные кислоты очищались перекристаллизацией.

Большинство ангидридов, полученных из кислот и уксусного ангидрида или хлористого ацетила, представляют собой кристаллические вещества, плохо растворимые в эфире и разлагающиеся при перегонке. При взаимодействии с аммиаком они превращались в сукцинамовые кислоты, по-видимому, смесь α - и β -изомеров.

Для циклизации сукцинамовые кислоты подвергались нагреванию с одновременным удалением воды [16]. В реакционной смеси в указанных условиях частично остается непрореагировавшая амидокислота, которая легко удаляется перекристаллизацией.

Определение температур плавления сукцинимидов, однородность которых проверялась хроматографически как в тонком слое окиси алюминия, так и на силикагеле с двумя системами растворителей, показало чередование с повышением при четном числе углеродных атомов алкильного радикала алкоксильной группы.

Сукцинимиды подвергались ИК спектроскопированию Хажакяном и Дургарян. Найдено, что в кристаллическом состоянии сукцинимиды с нечетным числом углеродных атомов в алкоксильной группе отличаются наличием пика в области 3300 см^{-1} . В растворах же в хлороформе или четыреххлористом углероде это отличие исчезает.

Исследования противосудорожной активности, проведенные Акоюян и Герасимян, свидетельствуют о наличии заметного эффекта при судорогах, вызванных коразолом. У соединений с четным числом углеродных атомов в алкоксильной группе активность выше. Подробные данные фармакологических исследований будут опубликованы отдельно. Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблицах 1—5.

Экспериментальная часть

n-Изобутоксibenзальдегид. а) Из 99,25 г (0,5 моля) *n*-изобутоксibenзилхлорида и 105,14 г (0,75 моля) гексаметилентетрамина в 200 мл

ледяной уксусной кислоты и 200 мл воды получено 120 г бисульфитного соединения, а затем 54 г (60,6%) свободного альдегида с т. кип. $162^{\circ}/4\text{мм}$.

б) Из 75 г (0,5 моля) изобутоксibenзола, 46,72 г (0,64 моля) диметилформамида и 66 г (0,62 моля) хлорокиси фосфора получено 9 г (10%) свободного альдегида с т. кип. $135^{\circ}/0,5\text{мм}$, а также 46 г (0,3 моля) изобутоксibenзола.

в) Смесь алкоголята из 5,29 г (0,23 г-ат) натрия и 150 мл алканаола, соответствующего алкилгалогениду, и 24,4 г (0,2 моля) *n*-оксибензальдегида нагревалась при 85° в течение одного часа; приливалось 0,4 моля йодистого алкила. Смесь кипятилась 12 часов, отфильтровывалась и спирт отгонялся при пониженном давлении. После добавления 70 мл воды, экстрагирования эфиром, высушивания сульфатом натрия растворитель отгонялся, остаток перегонялся в вакууме (табл. 1). В случае получения изобутоксibenзальдегида при применении как йодистого, так и бромистого изобутила выделялся изобутилен. После обычной обработки и выделения 2 г *n*-изобутоксibenзальдегида подкислением из водного остатка выделилось 6,3 г *n*-оксибензальдегида с т. пл. 114° .

Диэтиловые эфиры n-алкоксибензилиденмалоновых кислот [13]. Смесь 0,12 моля *n*-алкоксибензальдегида, 28,8 г (0,18 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты и 2 г пиперидина нагревалась на кипящей водяной бане 7 часов. После добавления 50 мл воды, экстрагирования эфиром и высушивания сульфатом натрия эфир отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме (табл. 2). Полукристаллические продукты отжимались на фильтре и перекристаллизовывались из петролейного эфира.

Диэтиловый эфир бензилиденмалоновой кислоты. а) Из 55,12 г (0,52 моля) бензальдегида, 83,2 г (0,52 моля) малонового эфира и 0,03 моля пиперидина получены: I фракция с т. кип. $75-100^{\circ}/1\text{мм}$ — 10 г (исходные продукты), II фракция $154-175^{\circ}/1\text{мм}$ — 25 г, III фракция $174-175^{\circ}/1\text{мм}$ — 45 г, по литературным данным, т. кип. $188-92^{\circ}/13\text{мм}$ [17].

б) Из 53 г (0,5 моля) бензальдегида, 80 г (0,5 моля) малонового эфира и 0,75 моля уксусного ангидрида было получено: I фракция с т. кип. $90-130^{\circ}/0,5\text{мм}$ — (исходные продукты), II фракция $130-50^{\circ}/0,5\text{мм}$ — 81 г (64,8%), III фракция $150-162^{\circ}/0,5\text{мм}$ — 19,6 г (15,2%).

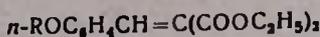
Диэтиловый эфир n-нитробензилиденмалоновой кислоты. Из 15,1 г (0,1 моля) продажного *n*-нитробензальдегида, 16 г (0,1 моля) малонового эфира и 0,54 г пиперидина было получено 20 г (70%) кристаллического вещества, плавящегося после перекристаллизации из этанола при 94° . По литературным данным, т. пл. $93-94^{\circ}$ [11]. Из 30,2 г (0,2 моля) продажного *n*-нитробензальдегида, 22,6 г (0,2 моля) этилцианацетата и 0,3 моля уксусного ангидрида получено 42,2 г (85,7%) кристаллического продукта, плавящегося после перекристаллизации из этанола при 162° .

R	Выход, %	Т. кип., °C/ мм	Молекулярная формула	n_D^{20}
CH ₃	82,0	105/3	C ₈ H ₈ O ₂	1,5711
C ₂ H ₅	84,3	119—123/1	C ₉ H ₁₀ O ₂	1,5478
C ₃ H ₇	80,0	130—133/1	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1,5508
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	80,0	104—110/1	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1,5449
C ₄ H ₉	80,0	119/3	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	1,5405
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	7,0	130—135/1	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	1,5330
C ₅ H ₁₁	84,0	137—140/1	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	1,5358
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	73,0	145—150/0,5	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	1,5311
C ₆ H ₁₃	73,0	145—150/1	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	1,5288
C ₆ H ₁₅	73,0	153—155/1	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	1,5243
C ₈ H ₁₇	72,0	161 168/1	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	1,4922

$n\text{-ROC}_6\text{H}_4\text{CHO}$

Таблица 1

$d_{4^{\circ}\text{C}}$	$M R_D$		А н а л и з, %				R_f окись алюминия II степени активности, подвижная фаза бензол
	вычислено	найдено	С		Н		
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	
1,1192	37,187	38,924	70,57	71,86	6,92	9,44	0,65
1,0593	41,805	43,261	71,98	72,42	6,71	6,99	0,77
1,0577	47,405	48,563	73,14	73,66	7,36	7,61	0,79
1,0408	46,433	49,87	73,14	73,82	7,36	7,24	0,80
1,0458	51,723	52,616	74,12	74,98	7,91	7,22	0,81
1,0197	51,051	54,247	74,12	74,54	7,91	7,29	0,70
1,0156	55,669	59,010	74,96	75,87	8,39	9,4	0,73
1,0227	55,669	58,170	74,96	75,51	8,39	8,95	0,73
1,0540	60,287	60,347	75,69	75,57	8,79	8,58	9,77
0,9849	64,905	68,476	76,32	76,71	9,15	9,22	0,78
0,9261	69,523	73,438	76,83	71,27	9,46	9,58	0,79



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм.м	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ, %			
						вычислено	найдено	C		H	
								вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH ₃	62,0	178—180/3	C ₁₅ H ₁₈ O ₅	1,5615	1,1306	72,353	79,297	64,72	65,60	6,47	7,60
C ₂ H ₅	74,7	185—190/1	C ₁₆ H ₂₀ O ₅	1,5486	1,0978	76,971	84,16	65,75	65,91	5,81	7,53
C ₃ H ₇	84,0	182—185/1	C ₁₇ H ₂₂ O ₅	1,5515	1,0651	81,589	90,13	66,64	66,57	7,23	6,77
изо-C ₃ H ₇	67,5	175—180/1	C ₁₇ H ₂₂ O ₅	1,5434	1,0952	81,589	88,18	66,64	65,77	7,23	8,01
C ₄ H ₉	80,0	220—225/5	C ₁₈ H ₂₄ O ₅	1,5486	1,0880	86,207	93,625	67,49	67,00	7,55	8,10
изо-C ₄ H ₉	72,0	185—190/1	C ₁₈ H ₂₄ O ₅	1,5492	1,0826	86,207	94,152	67,49	67,72	7,55	7,90
C ₅ H ₁₁	50,0	205—210/3	C ₁₉ H ₂₆ O ₅	1,5439	1,0687	90,825	98,676	68,24	68,10	7,83	7,92
изо-C ₅ H ₁₁	63,0	197—200/1	C ₁₉ H ₂₆ O ₅	1,5390	1,0688	90,825	98,019	68,24	68,52	7,83	7,47
C ₆ H ₁₃	65,1	195—205/1	C ₂₀ H ₂₈ O ₅	1,5388	1,0414	95,443	104,784	68,93	68,77	8,10	8,09
C ₇ H ₁₅	63,0	197—205/1	C ₂₁ H ₃₀ O ₅	1,5340	1,0676	100,061	105,533	69,58	70,02	8,34	8,39
C ₈ H ₁₇	60,0	224—225/1	C ₂₂ H ₃₂ O ₅	1,5041	1,0064	104,679	110,794	70,17	70,21	8,57	8,34

Присоединение цианистого водорода к двойной связи. Во всех случаях хроматографического исследования в тонком закрепленном слое силикагеля использовались два варианта: а) бутанол, насыщенный аммиаком, проявитель—бромкрезолпурпуровый, и б) фенол—кислота 85%—муравьиная кислота (3:7:1), проявитель—бромфеноловый синий (ошибка во всех случаях $\pm 0,05\%$).

Смесь 4 г (0,0125 моля) *n*-бутоксibenзилиденмалоната в 10 мл этанола, 1,22 г (0,025 моля) цианистого натрия в 10 мл воды кипятилась 6 часов. Спирт отгонялся при пониженном давлении, остаток после встряхивания с активированным углем отфильтровывался и подкислялся соляной кислотой, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом натрия, после отгонки эфира получалось полукристаллическое вещество. Хроматография: а) $R_{f1} = 0,044$, $R_{f2} = 0,24$, $R_{f3} = 0,44$, $R_{f4} = 0,40$; после перекристаллизации из бензола т. пл.: 135—140°, выход 2 г, хроматография: а) $R_{f1} = 0,044$, $R_{f2} = 0,24$, $R_{f3} = 0,44$, $R_{f4} = 0,40$; б) $R_{f1} = 0,31$, $R_{f2} = 0,40$, $R_{f3} = 0,58$, $R_{f4} = 0,61$. Как до, так и после перекристаллизации вещество представляет смесь *n*-бутоксibenзилиденмалоновой $R_{f1} = 0,044$, *n*-бутоксифенилсукциновой $R_{f2} = 0,24$, β-циан-β-*n*-бутоксифенилпропионовой $R_{f3} = 0,44$ и β-*n*-бутоксифенилакриловой $R_{f4} = 0,40$ кислот.

Аналогично, из 7 г (0,025 моля) *n*-метоксibenзилиденмалоната, 20 мл этанола, 2,45 г (0,05 моля) цианистого натрия и 20 мл воды было получено кристаллическое вещество с т. пл. 85°. Хроматография: а) $R_{f1} = 0,061$, $R_{f2} = 0,18$, $R_{f3} = 0,38$, $R_{f4} = 0,52$; б) $R_{f1} = 0,043$, $R_{f2} = 0,27$, $R_{f3} = 0,40$, $R_{f4} = 0,40$; после перекристаллизации из бензола

получалось 4 г (80%) вещества, представляющего β -циан-*n*-метоксифенилпропионовую кислоту: а) $R_{f_1} = 0,38$, б) $R_{f_1} = 0,40$.

Присоединение цианистого водорода к этиловому эфиру α -циан- β -фенилакриловой кислоты проводилось по методу Лавворза и Бекера. После 2-минутного нагревания выделенное вещество подвергалось хроматографированию: а) $R_{f_1} = 0,095$, $R_{f_{11}} = 0,20$, $R_{f_{111}} = 0,36$, $R_{f_{112}} = 0,63$, т. е. смесь содержит бензилиденмалоновую $R_{f_1} = 0,095$, фенилсукцинамовую $R_{f_{11}} = 0,20$, α -циан- β -фенилакриловую $R_{f_{111}} = 0,36$ кислоты и этиловый эфир α, β -дициан- β -фенилпропионовой $R_{f_{112}} = 0,63$ кислоты.

n-Бутоксибензилиденмалоновая кислота. Смесь 3,1 г (0,1 моля) диэтилового эфира *n*-бутоксибензилиденмалоновой кислоты в 20 мл этанола и 0,9 г (0,021 моля) едкого натра в 10 мл воды кипятилась 4 часа, этанол отгонялся при пониженном давлении, к затвердевшему остатку приливалось 30 мл воды, масса отфильтровывалась; на фильтре оставалось 0,5 г натриевой соли β -*n*-бутоксифенилакриловой кислоты, труднорастворимой в воде. Из нее была выделена кислота с т. пл. 151°. При подкислении фильтрата соляной кислотой выпадала *n*-бутоксибензилиденмалоновая кислота с т. пл. 120—127°, содержащая незначительное количество *n*-бутоксифенилакриловой кислоты: а) $R_{f_1} = 0,044$, $R_{f_1} = 0,41$; б) $R_{f_1} = 0,34$, $R_{f_1} = 0,70$. Нагреванием 0,7 г (0,026 моля) *n*-бутоксибензилиденмалоновой кислоты при 170° в течение 10 минут и перекристаллизацией из бензола было выделено 0,55 г *n*-бутоксифенилакриловой кислоты с т. пл. 155°; а) $R_{f_1} = 0,41$; б) $R_{f_1} = 0,70$; по литературным данным, т. пл. 156° [8].

Аналогично были получены *n*-метоксибензилиденмалоновая кислота с т. пл. 191°; а) $R_{f_1} = 0,06$; б) $R_{f_1} = 0,32$; а также *n*-метоксифенилакриловая кислота — т. пл. 186°; а) $R_{f_1} = 0,52$; б) $R_{f_1} = 0,40$; по литературным данным, т. пл. *n*-метоксибензилиденмалоновой кислоты 185—186°, *n*-метоксифенилакриловой кислоты — 171° [18].

n-Алкоксифенилянтарные кислоты. Смесь 0,08 моля *n*-алкоксибензилиденмалоната в 75 мл этанола и 78 г (0,16 моля) цианистого натрия в 25 мл воды кипятилась 6 часов, приливался раствор 13,5 г (0,24 моля) едкого кали в 20 мл воды, смесь кипятилась 20 часов, спирт отгонялся, остаток экстрагировался эфиром; водный слой кипятился с углем, отфильтровывался и подкислялся соляной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровывались, трехкратно перекристаллизовывались из 50%-ного спирта (табл. 3).

Фенилянтарная кислота. Смесь 8,6 г (0,05 моля) α -циан- β -фенилакриловой кислоты, 40 мл этанола и 5,39 г (0,11 моля) цианистого натрия нагревалась на кипящей водяной бане 2 минуты, приливалось 100 мл воды; смесь подкислялась соляной кислотой. Выделившаяся маслообразная масса смешивалась со 100 мл концентрированной соляной кислоты и кипятилась 18 часов. По охлаждении осевшие кристаллы отфильтровывались. Выход после перекристаллизации из 50%-ного этанола — 5,3 г (50%); т. пл. 167°; а) $R_{f_1} = 0,095$; б) $R_{f_1} = 0,34$; по литературным данным, т. пл. 164—166° (15).

n-ROC₆H₄C(COOH)HCH₂COOH

R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %				R _f	
				С		Н		а	б
				вычислено	найдено	вычислено	найдено		
CH ₃	64,7	205	C ₁₁ H ₁₂ O ₅	58,92	59,38	5,35	5,45	0,50	0,12
C ₂ H ₅	50,0	202	C ₁₃ H ₁₄ O ₅	60,50	60,61	5,88	5,80	0,48	0,11
C ₃ H ₇	80,0	176	C ₁₅ H ₁₆ O ₅	61,87	61,72	6,38	6,49	0,55	0,19
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	60,0	175	C ₁₅ H ₁₆ O ₅	61,87	61,96	6,38	5,85	0,51	0,18
C ₄ H ₉	64,0	168	C ₁₄ H ₁₆ O ₅	63,15	63,15	6,79	6,81	0,26	0,20
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	60,9	158	C ₁₄ H ₁₆ O ₅	63,15	63,11	6,79	6,54	0,31	0,20
C ₅ H ₁₁	65,0	161	C ₁₅ H ₂₀ O ₅	64,28	64,90	7,24	7,80	0,28	0,18
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	59,0	162	C ₁₅ H ₂₀ O ₅	64,28	65,03	7,24	6,85	0,27	0,21
C ₆ H ₁₃	64,0	141	C ₁₆ H ₂₂ O ₅	65,30	65,70	7,58	8,10	0,28	0,14
C ₇ H ₁₅	67,3	113	C ₁₇ H ₂₄ O ₅	66,23	65,4	7,84	8,02	0,27	0,15
C ₈ H ₁₇	60,0	122	C ₁₈ H ₂₆ O ₅	67,08	66,83	8,07	8,13	0,23	0,15

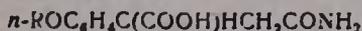
При щелочном гидролизе продукта присоединения цианистого водорода получалось вещество с т. пл. 132°, а после перекристаллизации из бензола — 145°, которое представляет собой фенилсукцинамую кислоту; а) R_{f10} = 0,20; б) R_{f10} = 0,30; по литературным данным, т. пл. 145° [19].

Ангидриды п-алкоксифенилянтарных кислот. Смесь 0,047 моля *p*-алкоксифенилянтарной кислоты и 9,18 г (0,09 моля) уксусного ангидрида нагревалась на кипящей водяной бане 6 часов; уксусная кислота и уксусный ангидрид отгонялись при уменьшенном давлении. Низшие члены гомологического ряда подвергались перегонке в вакууме, а остальные вводились в реакцию после промывания абсолютным эфиром.

п-Алкоксифенилсукцинамовые кислоты. Смесь 0,047 моля ангидрида *p*-алкоксифенилянтарной кислоты в 50 мл абсолютного этилацетата, 1,7 г (0,1 моля) газообразного сухого аммиака в 100 мл абсолютного этилацетата оставалась при комнатной температуре 3—4 часа. Выпавшая аммониевая соль отфильтровывалась, растворялась в воде, очищалась активированным углем и подкислялась соляной кислотой. Выпавшие кристаллы перекристаллизовывались из смеси бензол — петролейный эфир (табл. 4).

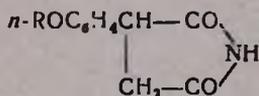
п-Алкоксифенилсукцинимиды. 0,02 моля *p*-алкоксифенилсукцинамовой кислоты нагревалось при 220° в течение часа. Полученная стеклообразная масса перекристаллизовывалась из 50%-ного этанола (табл. 5).

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %						R _f	
				С		Н		N		а	б
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено		
CH ₃	80,0	164	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄	59,18	60,01	5,87	6,10	6,27	6,21	0,30	0,33
C ₂ H ₅	70,0	180	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	60,74	60,86	6,37	7,02	5,90	5,87	0,27	0,30
C ₃ H ₇	68,0	182	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄	62,12	62,51	6,81	7,3	5,56	5,38	0,32	0,35
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	70,0	173	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄	62,12	62,90	6,81	7,46	5,56	5,36	0,31	0,33
C ₄ H ₉	72,0	179	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄	63,37	63,31	7,21	7,95	5,27	5,71	0,36	0,38
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	90,0	177	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄	63,37	63,51	7,21	7,22	5,27	5,60	0,33	0,38
C ₅ H ₁₁	85,0	175	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	64,49	64,90	7,57	7,67	5,01	5,12	0,35	0,40
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	70,0	167	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	64,49	65,1	7,57	7,71	5,01	4,95	0,34	0,37
C ₆ H ₁₃	87,0	133	C ₁₆ H ₂₃ NO ₄	65,50	65,61	7,20	7,81	4,77	4,59	0,32	0,38
C ₇ H ₁₅	90,0	130—3	C ₁₇ H ₂₅ NO ₄	66,42	66,34	8,19	8,09	4,55	4,73	0,32	0,386
C ₈ H ₁₇	85,0	111	C ₁₈ H ₂₇ NO ₄	67,26	67,60	8,46	9,00	4,35	4,36	0,31	0,42

Таблица 5



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %						R _f	
				С		Н		N		окись алюминия II степени активности. хлороформ-спирт (4:1)	а
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено		
CH ₃	75,0	135—7	C ₁₁ H ₁₁ NO ₃	64,38	64,40	5,41	5,21	6,82	6,89	0,60	0,63
C ₂ H ₅	65,0	143	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃	65,74	65,61	5,97	5,82	6,38	6,42	0,64	0,54
C ₃ H ₇	67,0	92	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃	66,93	66,54	6,48	6,50	6,00	5,95	0,62	0,75
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	65,0	89	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃	66,93	66,19	6,48	7,10	6,00	5,49	0,60	0,65
C ₄ H ₉	59,0	102	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃	67,99	67,64	6,92	6,49	5,66	5,48	0,68	0,57
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	61,0	104	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃	67,99	68,21	6,92	6,98	5,66	5,46	0,69	0,60
C ₅ H ₁₁	71,0	96	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃	68,94	68,72	7,32	7,67	5,36	5,8	0,69	0,58
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	70,8	108	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃	68,94	68,69	7,32	7,34	5,36	5,8	0,65	0,56
C ₆ H ₁₃	69,0	98	C ₁₆ H ₂₁ NO ₃	69,79	69,61	7,68	7,74	5,08	5,33	0,56	0,53
C ₇ H ₁₅	55,0	96	C ₁₇ O ₂₃ NO ₃	70,56	70,63	8,01	8,08	4,90	4,91	0,60	0,59
C ₈ H ₁₇	60,0	99	C ₁₈ H ₂₅ NO ₃	71,25	71,21	8,30	8,49	4,61	4,79	0,64	0,61

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԵՐԿԶԻՍՆ ԿԱՐՐՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXII. պ-ԱԼԿՈՔՍԻՖԵՆԻԼՍՈՒԿՑԻՆԻՄԻՆԵՐ

Ս. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ե Զ. Լ. ՄՆԶՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

պ-Ալկոքսիբենզալդեհիդների և մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի կոնդենսումով, որպես կատալիզատոր օգտագործելով պիպերիդինը, ստացել ենք համապատասխան պ-ալկոքսիբենզիլիդենմալոնաթթուների դիէթիլէսթերներ: պ-Ալկոքսիբենզիլիդենմալոնաթթուների դիէթիլէսթերների և ցիանըբաժնական թթվի միացումով և ստացվող նիտրիլապրոդուկտի հիմնալին օճառացումով ստացել ենք համապատասխան պ-ալկոքսիֆենիլսաթաթթուները:

պ-Ալկոքսիֆենիլսաթաթթուներն իրենց անհիդրիդների միջոցով վերածվում են սուկցինամաթթուների, որոնք տաքացնելիս իրենց հերթին, առաջացնում են պ-ալկոքսիֆենիլսուկցինիմիդներ:

Ստացված միացութունների ֆարմակոլոգիական հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ նշված միացութուններն ունեն հակացնցումալին ակտիվություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Լ. Մնջոյան, Շ. Ա. Աւետիսյան, Ն. Է. Առոյան, *Изв. АН АрмССР*, ХН, 9, 722 (1966).
2. Ա. Լ. Մնջոյան, Ա. Ա. Արոյան, *Труды ЕГУ, серия хим.*, 36, 21 (1952).
3. Յ. Յ. Ըովատյան, *Канд. дисс.*, Երևան, 1953, *стр.* 72.
4. Մ. Sommelet, J. Maszak, *С. г.*, 198, 2256 (1934).²
5. Ն. Ա. Բաբիյան, Յ. Ա. Մնաճականյան, Ք. Ա. Արտյոնյան, Օ. Լ. Մնջոյան, *Изв. АН АрмССР*, ХН, 17, 549 (1964).
6. Ng. Ph. Вuu-Hoi, Hg. G. Xuong, Sg. Michel, Guy Lejeune, N. B. Tien, *Bull. Soc. Chim. France*, 1955, 1594.
7. L. Katz, L. S. Karger, W. Schreeder, M. S. Cohen, *J. Org. Chem.*, 18, 1380 (1953).
8. G. W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1467.
9. P. Viout, R. Douville, P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim. France*, 1962, 1252.
10. C. Weygand, R. Gabber, *J. Prakt. Chem.*, 155, 332 (1940); [*С. А.* 35, 1776 (1941)].
11. E. F. Praff, E. Werble, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4638 (1950).
12. Y. Ogata, M. Tsuchide, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2092 (1959).
13. A. C. Cope, C. M. Hofmann, C. Wuckhoff, E. Hardenbergh, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 3452 (1941).
14. Օ. Լ. Մնջոյան, Յ. Ք. Բաղդասարյան, *Синт. гетер. соед.*, т. 5, изд. АН АрмССР, Երևան, 1960, *стр.* 61.
15. Ա. Լաւորշ, *Синт. орг. преп.*, ИЛ, Москва, 1949, т. I, *стр.* 442.
16. G. B. Ноу, Ch. T. Lester, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4473 (1951).
17. C. Gnanaadickam, *Ann. Chem. (Paris)*, 7, 807 (1962); [*С. А.*, 59, 5055a (1963)].
18. K. C. Pandya, T. A. Vahidy, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 4A, 134 (1936).
19. R. Anschütz, *Lieb. Ann.*, 354, 117 (1907).

СИНТЕЗ ГЕРБИЦИДОВ

ЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ДИГАЛОИДМЕТОКСИБЕНЗОИЛГЛИКОЛЕВЫХ КИСЛОТ

В. В. ДОВЛАТЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт

Поступило 16 I 1968

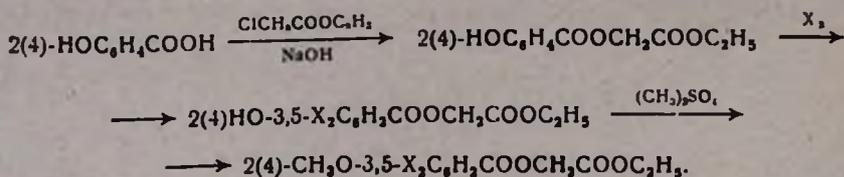
С целью получения новых О-замещенных производных гликолевой кислоты взаимодействием 2(4)-оксибензоатов натрия с этилхлорацетатом получены этиловые эфиры О-2(4)-оксибензоилгликолевых кислот. Галоидированием и последующим метилированием полученных эфиров синтезированы этиловые эфиры 3,5(6)-дигалоид-2(4)-метоксибензоилгликолевых кислот.

Табл. 1, библиографические ссылки 1.

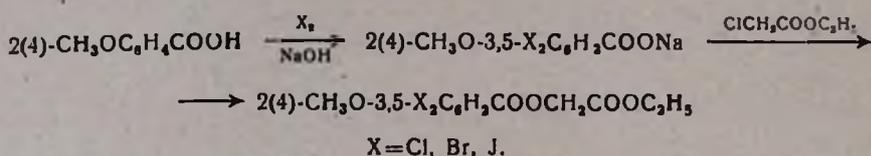
Для борьбы с некоторыми злостными и трудно поддающимися действию препаратов типа 2,4-Д сорняками, в частности с горчаком розовым, обычно применяют различные производные 2,3,6-трихлорбензойной и 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислот (препараты 2-КФ, трисбен-200, банвел-Д), а также 3,5-дийод-4-оксибензонитрил (иоксинил).

Поскольку в основе строения перечисленных соединений лежит галоидбензоильный радикал, содержащий в некоторых случаях также гидроксильную или метоксильную группу, было интересно получить алкиловые эфиры окси- или метоксидигалоидбензоилгликолевых кислот и в качестве гербицидов сопоставить с ранее синтезированными нами алкиловыми эфирами О-ацилгликолевых кислот, один из представителей которых—этиловый эфир О-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты (препарат № 50)—оказался эффективным средством для селективной борьбы с двудольными сорняками в посевах зерновых.

Применяя ранее разработанный способ синтеза сложных эфиров, основанный на взаимодействии натриевых солей карбоновых кислот с галоидными алкилами в присутствии каталитических количеств пиридина [1], действием этилхлорацетата на салицилат натрия и 4-оксибензоат натрия в присутствии пиридина были получены этиловые эфиры О-2-окси- и 4-оксибензоилгликолевых кислот. Галогенирование и последующее метилирование последних привело к синтезу этиловых эфиров 3,5-дигалоид-4-окси- или 3,5-дигалоид-2-оксибензоилгликолевых кислот по схеме:



Строение полученных эфиров было доказано их встречным синтезом — взаимодействием метоксидигалоидбензоатов натрия с этилхлор-ацетатом:



Выходы, некоторые свойства и данные анализа полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

ArCOOCH₂COOC₂H₅

Ф о р м у л а Ar	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Галоген, %	
							найде-но	вычис-лено
2-CH ₃ O-3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₁₁ H ₁₀ O ₅ Cl ₂	72,0	192—195/4	—	1,5342	1,3615	23,54	23,10
4-CH ₃ O-3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₁₁ H ₁₀ O ₅ Cl ₂	60,0	186—187/3	—	1,5330	1,3556	23,32	23,10
2-CH ₃ O-3,5-J ₂ C ₆ H ₃	C ₁₁ H ₁₀ O ₅ J ₂	73,0	—	56*	—	—	51,54	51,83
4-CH ₃ O-3,5-J ₂ C ₆ H ₃	C ₁₁ H ₁₀ O ₅ J ₂	91,4	—	72—74**	—	—	51,68	51,83
2-CH ₃ O-3,5-Br ₂ C ₆ H ₃	C ₁₁ H ₁₀ O ₅ Br ₂	80,4	—	жидкие крист.	—	—	40,81	40,40
4-CH ₃ O-3,5-Br ₂ C ₆ H ₃	C ₁₁ H ₁₀ O ₅ Br ₂	64,5	—	118—122	—	—	40,79	40,40
2-CH ₃ O-3,6-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₁₁ H ₁₀ O ₅ Cl ₂	80,5	—	60—61**	—	—	23,49	23,10

* Перекристаллизация из октана;

** из гексана.

По данным предварительных лабораторно-вегетационных испытаний (проблемная лаборатория Арм. СХИ, Ц. М. Галстян), из числа полученных соединений наиболее высокой гербицидной активностью обладают этиловые эфиры 2-метокси-3,5-дихлор- и 2-метокси-3,6-дихлорбензоилгликолевых кислот, которые при внесении в почву в умеренных дозах (3, 4, 5, 10 кг/га) почти на 100% уничтожают двудольные растения (горох, щирца колосистая), но практически не влияют на рост и развитие злаков, между тем как аналогичные препараты 2-КФ, трисбен-200, банвел-Д при тех же нормах расхода уничтожают также культурные однодольные растения.

Экспериментальная часть

Этиловые эфиры 2-окси- и 4-оксибензоилгликолевых кислот.

Смесь 32 г (0,2 моля) салицилата натрия, 36,75 г (0,3 моля) этилхлор-ацетата и 0,6 г пиридина при перемешивании нагревают на масляной бане при 145—150° в течение 4,5 часов. По окончании реакции смесь отфильтровывают от хлористого натрия, промывают эфиром, эфирный раствор высушивают над сульфатом магния. После удаления эфира и избытка этилхлорацетата остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 149—150°/3.м.м. Выход 35,5 г (79,2%); $n_D^{20} = 1,5188$; $d_4^{20} = 1,2145$; MR_D найдено 54,93, вычислено 55,24. Найдено %: С 58,80; Н 5,25. $C_{11}H_{12}O_5$. Вычислено %: С 58,92; Н 5,35.

Этиловые эфиры 2-окси- и 4-окси-3,5-дихлорбензоилгликолевых кислот. Через смесь 10,3 г (0,045 моля) этилового эфира 2-оксибензоилгликолевой кислоты в присутствии следов йода при температуре 100° пропускают 3,26 г (0,091 моля) сухого хлора. После полного удаления хлористого водорода кристаллическую массу перекристаллизовывают из гексана. Выход 12,9 г (96%); т. пл. 60°. Найдено %: Сl 24,50. $C_{11}H_{10}O_5Cl_2$. Вычислено %: Сl 24,23.

Аналогичным путем получен этиловый эфир 4-окси-3,5-дихлорбензоилгликолевой кислоты. Выход 68,5 %; т. пл. 100—102° (гексан). Найдено %: Сl 24,33. $C_{11}H_{10}O_5Cl_2$. Вычислено %: Сl 24,23.

Этиловые эфиры 2-окси-3,5- и 4-окси-3,5-дидоббензоилгликолевых кислот. К раствору 16,8 г (0,075 моля) этилового эфира 2-оксибензоилгликолевой кислоты в 95 мл ледяной уксусной кислоты по каплям приливают 25,75 г (0,17 моля) хлористого йода в 68,4 мл ледяной уксусной кислоты, а затем 303 мл воды. Выпадает осадок ожидаемого эфира, который отфильтровывают. Выход 30 г (81%); т. пл. 112—116° (гексан). Найдено %: J 53,06. $C_{11}H_{10}O_5J_2$. Вычислено %: J 53,36. Получен также этиловый эфир 4-окси-3,5-дидоббензоилгликолевой кислоты. Выход 84,5 %; т. пл. 104—106° (гексан). Найдено %: J 52,96. $C_{11}H_{10}O_5J_2$. Вычислено %: J 53,36.

Этиловые эфиры 2(4)-окси-3,5-дибромбензоилгликолевых кислот. Растворяют 11,2 г (0,05 моля) этилового эфира 2-оксибензоилгликолевой кислоты в 20 мл четыреххлористого углерода, охлаждают до 0° и при хорошем перемешивании медленно по каплям прибавляют 12,4 г (0,08 моля) брома в 10 мл четыреххлористого углерода, поддерживая температуру при 0—5°. Перемешивают еще 2 часа. Оставляют на ночь, затем промывают водой, содержащей немного бисульфита натрия, 10 %-ным раствором едкого натра, снова водой и высушивают над серноокислым магнием. Отгоняют растворитель, продукт кристаллизуется. Выход 17 г (89%); т. пл. 70—72° (гексан). Найдено %: Br 41,40. $C_{11}H_{10}O_5Br_2$. Вычислено %: Br 41,88. Аналогично получен этиловый эфир 4-окси-3,5-дибромбензоилгликолевой кислоты. Выход 57%; т. пл. 96—98° (спирт—вода). Найдено %: Br 41,53. $C_{11}H_{10}O_5Br_2$. Вычислено %: Br 41,88.

Метилирование этиловых эфиров 2(4)-окси-3,5-дигалоидбензоилгликолевых кислот. К 0,1 моля исходного эфира, растворенного в 50 мл ацетона, прибавляют 0,05 моля углекислого калия и смесь нагревают на водяной бане. При кипении раствора по каплям приливают 0,1 моля диметилсульфата, смесь при перемешивании продолжают нагревать в течение 12 часов. По окончании реакции смесь отфильтровывают от осадка, из фильтрата удаляют ацетон и остаток перегоняют в вакууме.

Этиловый эфир 2-метокси-3,6-дихлорбензоилгликолевой кислоты. Смесь 20 г (0,082 моля) 2-метокси-3,6-дихлорбензоата натрия, 15,2 г (0,124 моля) этилхлорацетата и 0,12 г пиридина при перемешивании нагревают на масляной бане при 145—150° в течение 4,5 часов. По окончании реакции приливают 20 мл воды для растворения хлористого натрия и экстрагируют эфиром, эфирный раствор высушивают над сернистым магнием. После удаления эфира и избытка этилхлорацетата остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 180—183°/3 мм. Выход 20,3 г (80,5%); т. пл. 60—61° (гексан). Найдено %: Cl 23,49. $C_{11}H_{10}O_5Cl_2$. Вычислено %: Cl 23,15.

ՀԵՐԲԻՑԻԳՆԵՐԻ ՍԻՆՔԵԶ

ԵՐԿԱՍՏԱՆԻ ԿԵՐԱՍԵՆՏՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԳԼԿՈՒԱԹՔՈՒՆՆԵՐԻ ԷՔԻՍՊԵՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Ե Վ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ռ փ ու մ

Գլիկոլաթթվի 0-տեղակալված ածանցյալների ստացման նպատակով նատրիումի 2(4)-օքսիբենզոատների և էթիլքլորացետատի փոխազդմամբ ստացվել են 2(4)-օքսիբենզոիլգլիկոլաթթուների էթիլալին էսթերները: Ստացված միացությունների հալոգենման ճանապարհով սինթեզվել են 3,5(8)-դի-հալոգեն-2(4)-մեթօքսիբենզոիլգլիկոլաթթուների էթիլալին էսթերները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР. ХН. 12. 417 (1959).

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 4-АЛКОКСИБЕНЗИЛМЕРКАПТОУКСУСНЫХ КИСЛОТ

А. А. АРОЯН и Р. К. АНТОНЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 28 III 1969

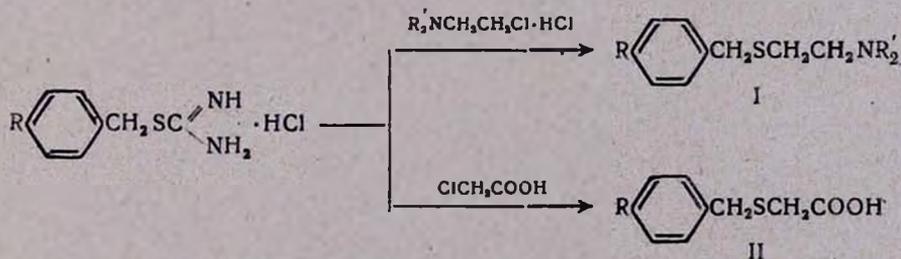
Синтезирован ряд 4-алкоксибензилдиалкиламиноэтилсульфидов (I) и 4-алкоксибензилмеркаптоуксусных кислот (II). Последние переведены в хлорангидриды V и аминокзифры VI. Проведено окисление кислот II до соответствующих сульфоксидов III и сульфонов IV.

Табл. 5, библиограф. ссылок 5.

Ранее была показана возможность синтеза серусодержащих соединений непосредственно из солей S-замещенных изотиомочевин в щелочной среде действием различных галоидопроизводных, а также акрилонитрила и малеинового ангидрида [1, 2].

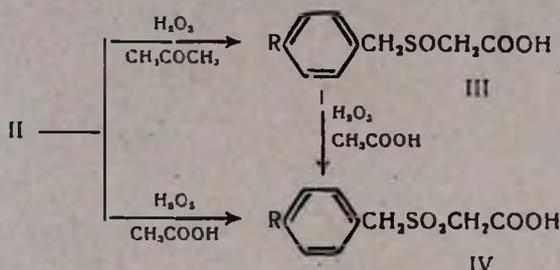
В настоящем сообщении приводятся некоторые новые данные о применении солей S-бензил- и S-(4-алкоксибензил)изотиомочевин для синтеза диалкиламиноэтилсульфидов I, 4-алкоксибензилтиоуксусных кислот II, а также об окислении последних до соответствующих сульфоксидов III и сульфонов IV.

Аминосульфиды I синтезированы взаимодействием гидрохлоридов S-замещенных изотиомочевин с гидрохлоридами диалкиламиноалкилхлоридов в водноспиртовой среде в присутствии избытка едкого натра. Примерно в тех же условиях действием хлоруксусной кислоты получают II:



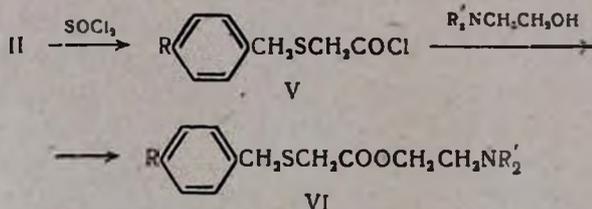
Аминосульфиды I получают в виде светло-желтых масел с неприятным запахом, перегоняющихся с частичным разложением. Гидрохлориды и йодметилаты последних в основном кристаллизуются хорошо; гидройодиды выделяются в виде масел.

Окисление замещенных меркаптоуксусных кислот II до соответствующих сульфоксидов III с 65—75% выходами проведено по способу Стонера и Дугерти [3] в среде ацетона, действием рассчитанного количества перекиси водорода. Действием на кислоты II избытка перекиси водорода в среде ледяной уксусной кислоты получают сульфоны IV. Сульфон IV (R = H) получен также окислением в тех же условиях сульфоксида III (R = H):



Из сульфидов I окислением перекисью водорода нам не удалось синтезировать соответствующие сульфоны, хотя была показана возможность такого перехода аналогичных сульфидов с первичной аминогруппой [4].

Действием хлористого тионила из кислот II синтезированы хлорангидриды V, которые в дальнейшем переведены в амиды VI:



Экспериментальная часть

Бензил- и 4-алкоксибензилдиалкиламиноэтилсульфиды (1). Смесь 0,1 моля гидрохлорида S-бензил- или 4-алкоксибензилизотиомочевина [2], 0,2 моля гидрохлорида диалкиламиноэтилхлорида и 50 мл этанола при перемешивании нагревают на водяной бане до растворения солей. Затем удаляют водяную баню и при охлаждении из капельной воронки прикапывают раствор 24 г (0,6 моля) едкого натра, растворенного в 100 мл 50%-ного этанола. Реакционную смесь нагревают в течение 4—5 часов, отгоняют этанол, к остатку приливают 70 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт взбалтывают с 100 мл 10%-ной соляной кислоты, отделяют эфирный слой, а водный подщелачивают 20%-ным раствором едкого натра. Выделившееся масло экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 1). Чистота сульфидов I проверена хроматографированием на окиси алю-

миния II степени активности; подвижная фаза—абсолютный эфир, проявление—йодом, значение R_f в пределах 0,60—0,65.

4-Алкоксибензилмеркаптоуксусные кислоты (II). Получены взаимодействием гидрохлоридов S-(4-алкоксибензил)изотиомочевин с хлоруксусной кислотой в присутствии едкого натра в водноспиртовой среде. Кислоты II ($R=H, CH_3O, C_2H_5O$) описаны ранее [2].

4-Этоксibenзилмеркаптоуксусная кислота (II, $R=C_2H_5O$), выход 88,4%; т. пл. 67—69°. Найдено %: C 58,40; H 6,07; S 14,01. $C_{11}H_{14}SO_3$. Вычислено %: C 58,38; H 6,23; S 14,17.

4-Бутоксibenзилмеркаптоуксусная кислота (II, $R=C_4H_9O$); выход 91,5%; т. пл. 52—53°. Найдено %: C 61,35; H 7,31; S 12,39. $C_{13}H_{18}SO_3$. Вычислено %: C 61,38; H 7,13; S 12,60.

Бензил- и 4-алкоксибензилсульфинилуксусные кислоты (III). Смесь 0,01 моля II, 1,1 мл (0,01 моля) 30%-ного пергидроля и 70 мл ацетона оставляют при комнатной температуре в течение 4—5 дней, затем в вакууме водоструйного насоса удаляют ацетон и остаток перекристаллизовывают из бензола (табл. 2).

Бензил- и 4-алкоксибензилсульфонилуксусные кислоты (IV). Смесь 0,05 моля II и 15 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании нагревают до растворения II, затем охлаждают до комнатной температуры и из капельной воронки приливают 17 мл 30%-ного пергидроля с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 50—60°. Содержимое колбы при перемешивании нагревают в течение 3—4 часов, оставляют 2—3 дня для завершения кристаллизации, отсасывают и перекристаллизовывают из бензола (табл. 3).

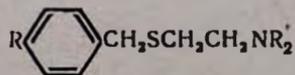
Бензилсульфонилуксусная кислота (IV, $R=H$) получена из 0,7 г III ($R=H$), действием 7 мл 30%-ного пергидроля в среде 10 мл ледяной уксусной кислоты аналогичным образом. Выход 62,5%; т. пл. 132°.

Хлорангидриды бензил- и 4-алкоксибензилмеркаптоуксусных кислот (V). Смесь 0,1 моля II, 17,9 г (11 мл, 0,15 моля) хлористого тионила и 50 мл абсолютного бензола оставляют на ночь, затем нагревают на водяной бане в течение 6—7 часов. Отгоняют бензол и избыток хлористого тионила в вакууме водоструйного насоса; остаток перегоняют в вакууме (табл. 4).

Диалкиламиноэтиловые эфиры бензил- и 4-алкоксибензилмеркаптоуксусных кислот (VI). К раствору 0,05 моля хлорангидрида V в 50 мл абсолютного бензола при перемешивании и охлаждении ледяной водой прикапывают 0,1 моля аминок спирта и нагревают на водяной бане в течение 2—3 часов. Затем при охлаждении приливают 20%-ную соляную кислоту до кислой реакции, отделяют бензольный слой, а водный подщелачивают поташом и 4—5 мл 20%-ного раствора едкого натра. Выделившееся масло экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток пе-

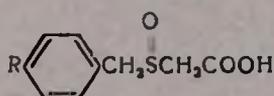
R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}
H	CH ₃	89,7	128—130/1	C ₁₁ H ₁₇ NS	1,0022
CH ₃ O	CH ₃	88,8	152—154/3	C ₁₂ H ₁₉ NOS	1,0471
C ₂ H ₅ O	CH ₃	64,8	156—159/3	C ₁₃ H ₂₁ NOS	1,0320
C ₃ H ₇ O	CH ₃	67,3	170—171/4	C ₁₄ H ₂₃ NOS	1,0081
C ₄ H ₉ O	CH ₃	79,7	177—178/4	C ₁₅ H ₂₅ NOS	0,9967
H	C ₂ H ₅	82,9	124—126/1	C ₁₃ H ₂₁ NS	0,9802
CH ₃ O	C ₂ H ₅	82,8	156—160/3	C ₁₄ H ₂₃ NOS	0,9980
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	77,9	148—152/1	C ₁₅ H ₂₅ NOS	0,9780
C ₃ H ₇ O	C ₂ H ₅	72,9	162—164/2	C ₁₆ H ₂₇ NOS	0,9833
C ₄ H ₉ O	C ₂ H ₅	85,6	166—170/1	C ₁₇ H ₂₉ NOS	0,9767

Таблица 1



п. №	MR _D		А н а л и з, %								Т. пл. солей, °С	
	найде- но	вычис- лено	С		Н		N		S		гидро- хлоридов	йодме- тилатов
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		
1,5280	60,72	61,43	67,53	67,64	8,90	8,77	7,27	7,17	16,09	16,41	гигр.	гигр.
1,5513	68,69	67,69	63,98	63,95	8,53	8,49	6,38	6,21	13,69	14,24	98-99	—
1,5431	72,10	72,30	64,91	65,22	8,93	8,84	5,50	5,85	13,07	13,39	148-150	77-79
1,5325	77,83	76,92	66,27	66,35	9,20	9,14	5,33	5,53	12,83	12,65	127-128	126-127
1,5289	82,27	81,54	67,31	67,36	9,31	9,42	5,09	5,24	12,09	11,99	гигр.	гигр.
1,5273	70,09	70,66	70,01	69,89	9,69	9,47	6,58	6,27	14,35	14,35	66-67	—
1,5141	76,43	76,92	66,01	66,35	9,09	9,14	5,98	5,53	12,16	12,65	67-68	192-193
1,5165	82,04	81,54	67,45	67,36	9,39	9,42	5,32	5,24	11,77	11,99	63-65	162-161
1,5215	86,73	86,16	67,98	68,27	9,69	9,67	5,02	4,97	11,32	11,39	92-94	гигр.
1,5229	92,30	90,78	68,81	69,10	9,57	9,89	4,60	4,71	10,49	10,85	гигр.	153-154

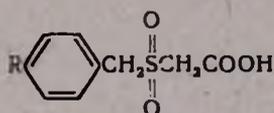
Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %					
				C		H		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	63,6	125—126*	C ₉ H ₁₀ O ₃ S	54,68	54,33	5,32	5,08	15,98	16,17
CH ₃ O	74,5	130—131	C ₁₀ H ₁₂ O ₄ S	52,62	52,61	5,33	5,29	14,49	14,04
C ₂ H ₅ O	76,6	120—122	C ₁₁ H ₁₄ O ₄ S	54,53	54,52	5,77	5,82	12,85	13,23
C ₃ H ₇ O	78,1	115—116	C ₁₂ H ₁₆ O ₄ S	56,29	56,23	6,20	6,29	12,20	12,51
C ₄ H ₉ O	76,2	119—121	C ₁₃ H ₁₈ O ₄ S	57,69	57,75	6,52	6,71	12,01	11,86

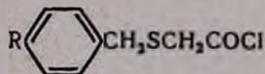
* По литературным данным [3], т. пл. 126—127°.

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %					
				C		H		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	89,9	132—133	C ₉ H ₁₀ O ₄ S	50,01	50,45	4,65	4,70	14,53	14,96
CH ₃ O	60,3	148—150	C ₁₀ H ₁₂ O ₅ S	49,03	49,17	5,04	4,95	13,52	13,12
C ₂ H ₅ O	61,0	143—144	C ₁₁ H ₁₄ O ₅ S	51,13	51,15	5,63	5,46	12,27	12,41
C ₃ H ₇ O	65,2	147—148	C ₁₂ H ₁₆ O ₅ S	52,90	52,92	5,59	5,92	11,59	11,77
C ₄ H ₉ O	67,5	151—152	C ₁₃ H ₁₈ O ₅ S	55,18	54,53	6,51	6,33	11,43	11,19

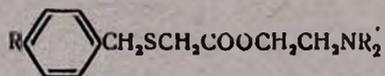
Таблица 4



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ, %	
						найдено	вычислено	Cl	
								найдено	вычислено
H	84,0	127—129/1*	C ₉ H ₉ ClOS	1,2281	1,5739	53,92	53,13	17,40	17,66
CH ₃ O	82,6	150—152/1	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₂ S	1,2466	1,5748	59,29	59,39	14,93	15,36
C ₂ H ₅ O	84,6	160—163/1	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₂ S	1,2011	1,5598	65,87	64,01	14,91	14,48
C ₃ H ₇ O	84,4	171—173/1	C ₁₂ H ₁₅ ClO ₂ S	1,1508	1,5448	71,07	68,63	14,00	13,70

* По литературным данным [5], т. кип. 144—145°/11 мм.

Таблица 5



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з, %								Т. пл. солей, °C		
							найдено	вычислено	C		H		S		N		гидро- хлориды	йодме- тилатов	йодэти- латов
									найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено			
H	CH ₃	83,4	163—164/1	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃ S	1,0940	1,5332	71,91	72,20	61,91	61,62	7,87	7,56	12,21	12,65	5,23	5,53	83—85	97—98	204—205
H	C ₂ H ₅	80,7	170—173/1	C ₁₅ H ₂₃ NO ₃ S	1,0349	1,5173	82,31	81,43	63,90	64,01	8,65	8,23	12,01	11,39	5,03	4,97	118—119	127—128	100—103
CH ₃ O	C ₂ H ₅	80,3	194—195/1	C ₁₆ H ₂₃ NO ₃ S	1,0894	1,5368	89,24	87,81	61,49	61,70	7,75	8,09	10,66	10,29	4,74	4,49	127—128	—	120—121
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	80,9	205—207/1	C ₁₇ H ₂₇ NO ₃ S	1,0792	1,5350	93,87	92,43	62,51	62,73	8,07	8,36	10,45	9,85	4,29	4,30	109—110	—	—
C ₃ H ₇ O	C ₂ H ₅	86,5	212—215/1	C ₁₈ H ₂₉ NO ₃ S	1,0673	1,5272	97,80	97,05	63,31	63,68	8,78	8,58	9,22	9,44	4,19	4,12	—	—	—

регоняют в вакууме (табл. 5). Чистота аминоэфиров VI проверена хроматографированием на окиси алюминия II степени активности; подвижная фаза—абсолютный эфир; проявление—йодом; значение R_f в пределах 0,25—0,30.

4 - ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼՄԵՐԿԱՊՏՈՔԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ
ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Հ. Ա. ՇԱՐՈՅԱՆ և Ռ. Ք. ԱՆՏՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սինթեզված են մի շարք 4-ալկոքսիրենզիլդիալկիլամինաէթիլսուլֆիդներ (I) և 4-ալկոքսիրենզիլմերկապտոքացախաթթուներ (II): Վերջիններից ստացված են քլորանհիդրիդներ (V) և ամինաէսթերներ (VI):

Իրականացված է II թթուների օքսիդացումը մինչև համապատասխան սուլֆօքսիդներ (III) և սուլֆոններ (IV):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 45 (1958); ДАН АрмССР, 27, 101 (1958); Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 283 (1959); там же, 15, 247 (1962), Авт. свид. № 154262, 18.2.1963.
2. А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 63 (1959).
3. G. G. Stoner, G. Dougherty, J. Am. Chem. Soc., 63, 1481 (1941).
4. Т. Р. Овсепян, П. Р. Акопян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж. 23, (1970).
5. R. Lesser, A. Mehrländer, Ber., 56B, 1542 (1923) [С. А., 18, 260³ (1924)].

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 532.14+532.61

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ
И ПЛОТНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ

П. П. ПУГАЧЕВИЧ, А. Г. ТОКАЕВ и Р. М. КАМАЛЯН

Московский автомобильно-дорожный институт
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 3 X 1969

Описаны прецизионные методики измерения поверхностного натяжения и плотности различных жидкостей, включая полимерные растворы.

Изучена температурная зависимость поверхностного натяжения и плотности полиэфирной смолы ПН-1. Найдено, что эти величины уменьшаются с увеличением температуры.

Рис. 3. табл. 1, библиографических ссылок 12.

Полимерные материалы, наряду с металлами, находят все более широкое применение в различных областях науки и техники. Практически нет ни одной области народного хозяйства, где бы не использовались полимеры.

Эффективность использования полимеров во многом зависит от того, насколько хорошо известны их физико-химические свойства. В настоящее время известны многочисленные методы исследования физико-химических свойств полимерных материалов. Однако редко встречаются работы по поверхностному натяжению полимерных веществ, что объясняется экспериментальными трудностями, связанными, прежде всего, со значительной вязкостью (η) полимерных растворов. Тем не менее, сведения о поверхностном натяжении (σ) полимерных жидкостей могут быть использованы при решении целого ряда практических задач [1, 2], так как поверхностное натяжение определяет многие физико-химические свойства полимерного вещества не только в жидкой, но и в твердой фазе.

Одним из авторов была разработана новая методика измерения поверхностного натяжения, основанная на использовании метода максимального давления в газовом пузырьке (метод Кантора [3]), и созданы различные конструкции усовершенствованных газовых приборов с одной калиброванной трубкой [4, 5, 6]. С помощью этих приборов была изучена температурная зависимость σ полимерных жидкостей, используемых для защитных покрытий, а именно, лаков ЭП-544, ЭП-540 и ХСЛ [7], а также сложного полиэфира адипиновой кислоты и диэтиленгликоля (ПАКДГ) и растворов жирных кислот в ПАКДГ [8].

Однако эти приборы нельзя использовать в том случае, если вязкость изучаемой жидкости значительна или она увеличивается с течением времени.

В связи с этим Пугачевичем и Токаевым [9] была разработана новая конструкция усовершенствованного газового прибора со съемной калиброванной трубкой (УГАЗП-1 СКТ).

В верхней части трубки (см. рис. 1) имелось отверстие над шлифом для создания гидрозатвора из исследуемой жидкости, а для выравнивания давления в разных частях прибора в процессе измерения σ использовался трехходовой кран. УГАЗП-1СКТ позволяет измерять σ полимеризующихся жидкостей, полимерных расплавов и других жидкостей в широком диапазоне поверхностного натяжения, температур и концентраций изучаемых растворов.

Измерение поверхностного натяжения. В тщательно вымытый и высушенный прибор через резервуар 13, сняв колпачок 14 (рис. 1), заливают порцию жидкости. В случае высоковязкой жидкости заполнение прибора производят без калиброванной трубки 11 и лишь последнюю порцию жидкости вливают в прибор со вставленной калиброванной трубкой, чтобы создать в нижней части резервуара 13 гидрозатвор из исследуемой жидкости. Затем резервуар закрывают колпачком, трехходовой кран 4 ставят в положение, в котором баллон 1 соединяется с ловушкой 5, и измерительную часть прибора (на рис. 1 она обозначена пунктиром) помещают в воздушный термостат со смотровыми окнами [10]. Термостат имеет приспособление для перемешивания воздуха и электронное устройство для регулирования температуры с точностью выше $0,05^\circ$.

После тщательного термостатирования в течение 2—3 часов приступают к измерению поверхностного натяжения жидкости. Для этого включают электрическую печь 2 и с ее помощью медленно повышают температуру газа в баллоне 1. Нагреваемый газ из баллона перемещается в ловушку, принимает в ней температуру термостата и затем попадает в манометрический резервуар 6. Под действием избыточного давления жидкость 7 из резервуара 6 по трубке 8 начинает поступать в резервуар 10. Одновременно происходит вытеснение жидкости из калиброванной трубки 11 и на кончике, как только вся жидкость будет вытеснена, начинает формироваться газовый пузырек. По достижении в нем максимального давления пузырек начинает быстро расти, отрывается от кончика трубки и медленно всплывает наверх.

При высоковязкой жидкости начавшееся продавливание пузырьков газа продолжается до тех пор, пока давление в резервуарах 9 и 10 не достигнет значительной величины и лишь тогда продавливание

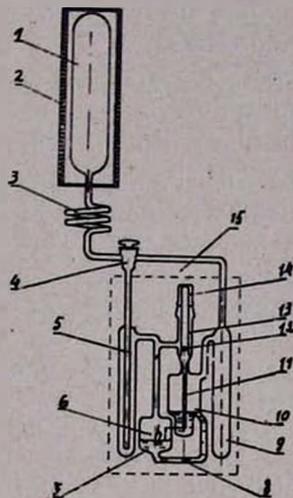


Рис. 1. Стеклоанный усовершенствованный газовый прибор с одной съемной калиброванной трубкой (УГАЗП-1СКТ) для измерения поверхностного натяжения (σ) жидкостей.

пузырьков прекращается. Чтобы этого не происходило, кран 4 поворачивают в положение, при котором ловушка 5 соединяется с резервуаром 9, как только проскочит первый пузырек, и продавливание газа прекращается.

Затем, поворачивая кран на 180° , снова соединяют баллон 1 с ловушкой 5, манометрическим резервуаром 6 и калиброванной трубкой. Это приводит к тому, что на срезе калиброванной трубки начинает формироваться второй пузырек и т. д. Регулируя давление газа в баллоне 1 путем плавного изменения напряжения на клеммах печи 2, добиваются того, чтобы время формирования газового пузырька на срезе калиброванной трубки равнялось нескольким минутам. С помощью катетометра производят измерения высот (h_1), при которых происходит отрыв каждого первого пузырька газа от трубки 11 и которые равны расстояниям среза капиллярной трубки до нижней точки мениска жидкости в манометрическом резервуаре. Зная среднее значение этих высот, отвечающих максимальным давлениям в газовом пузырьке, плотность жидкости при температуре исследования и радиус калиброванной трубки, рассчитывают поверхностное натяжение по формуле

$$\sigma = \frac{1}{2} \rho g h_1 x, \quad (1)$$

где g —ускорение силы тяжести; x —эффективный радиус калиброванной трубки, который отыскивают по методу последовательных приближений с помощью таблицы Сагдена [11].

После 15—20 измерений h_1 давление в резервуарах 9 и 10 сильно возрастает. Чтобы выравнять давление в разных частях прибора, кран ставят в положение, при котором ловушка, манометрический резервуар и калиброванная трубка будут сообщаться с баллоном. Затем печь выключают, а ее верхнюю крышку снимают. Это приводит к тому, что баллон быстро охлаждается, давление в системе уменьшается и выравнивается.

После этого продолжают измерения при данной температуре, а в противном случае температуру в термостате изменяют, производят термостатирование и затем начинают измерения при другой температуре.

При изучении σ полимеризующихся жидкостей их вязкость в процессе измерения возрастает, поэтому измерение σ целесообразно проводить до тех пор, пока полученные значения h_1 не будут вызывать сомнений в их достоверности, что, как правило, имеет место в том случае, если вязкость изучаемой жидкости не превышает 200—300 мз. Как следует из наших наблюдений, проводить измерения σ полимерной жидкости при дальнейшем увеличении ее вязкости оказывается нецелесообразным, так как значения при этом становятся малодостоверными, а прибор может выйти из строя после затвердевания полимеризующегося раствора. В этом случае возникает необходимость использования других методик измерения σ .

Конструкция УГАЗП-1 СКТ такова, что позволяет после измерений σ быстро удалить изучаемую жидкость из прибора. Для удаления жидкости из прибора колпачок снимают, извлекают из прибора калиброванную трубку и в сужение резервуара 13 вставляют и-образную трубку 16 (рис. 2), на левом колене которой имеется резиновое или тефлоновое уплотнение 17. При создании разрежения в резервуаре 18 вся жидкость из резервуаров 6, 10 и трубки 8 протекает в резервуар 18. После этого трубку 16 вынимают и подготавливают прибор для последующих измерений.

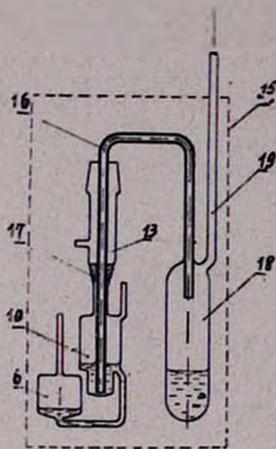


Рис. 2. Схема удаления исследуемой жидкости из прибора УГАЗП-1 СКТ.

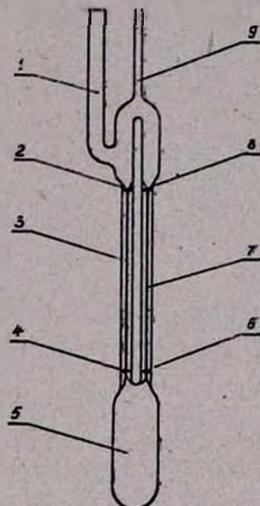


Рис. 3. Двухкапиллярный стеклянный пикнометр для измерения плотности (ρ) жидкостей.

При измерении σ различных жидкостей с помощью прибора УГАЗП-1 СКТ в каждом конкретном случае (перед началом измерений σ) калиброванную трубку подбирают такого радиуса, чтобы высота h_1 (см. рис. 1) отвечала оптимальным условиям измерения σ данной жидкости.

Измерение плотности полимерных жидкостей. Так как для расчета σ жидкости по формуле (1) необходимо знать плотность ρ данной жидкости при температуре исследования и величина ρ для большинства полимерных жидкостей невелика, в случае прецизионных измерений их поверхностного натяжения плотность также должна быть измерена весьма точно, по крайней мере, до 3—4 знака после запятой.

Для измерения плотности вязких полимерных жидкостей нами был использован двухкапиллярный пикнометр, описанный в работе [12], который мы несколько видоизменили (рис. 3). Перед использованием пикнометр градуируют. Для этого вымытый пикнометр запол-

няют дистиллированной водой настолько, чтобы мениски жидкости в трубках 3 и 7 были на 2—3 мм выше нижних меток 4, 6; трубки 1 и 9 запаивают, помещают пикнометр в воздушный термостат со смотровыми окнами [10] и тщательно термостатируют. Затем с помощью катетометра находят расстояния h_1 и h_2 менисков жидкости в трубках 3 и 7 до меток 2 и 8 рассчитывают среднее значение h_{cp} . После нахождения h_{cp} при различных температурах пикнометр извлекают из термостата и взвешивают. Затем вскрывают трубки 1 и 9, воду из пикнометра удаляют, пикнометр высушивают и вновь взвешивают. По разности весов заполненного и пустого пикнометра определяют вес воды в пикнометре. Зная вес и плотность воды при данной температуре, находят объем пикнометра V , заполненный жидкостью при данной температуре.

На основании измерений h_{cp} и расчетов V для различных температур находят связь между V и h_{cp} , которую выражают либо графически, либо в виде уравнения:

$$V = f(h_{cp}) \quad (2)$$

Для капиллярных трубок практически одинакового сечения эта зависимость оказывается линейной и может быть представлена уравнением:

$$V = a - bh_{cp}, \quad (3)$$

где a и b достаточно просто рассчитываются методом наименьших квадратов. Разумеется, для более точной градуировки следует употреблять ртуть, которую предварительно очищают от металлических примесей и подвергают тщательной дегазации.

Для определения плотности полимерной жидкости градуированный пикнометр заполняют этой жидкостью с таким расчетом, чтобы уровень ее в трубках 3 и 7 был немного выше меток 4, 6 и после термостатирования при данной температуре находят h_{cp} этих уровней от меток 2, 8. Зная h_{cp} , по уравнению (3) находят объем исследуемой жидкости, а зная ее вес — плотность.

Аналогичным способом рассчитывают плотность полимерной жидкости при других, более высоких температурах.

С помощью УГАЗП-1 СКТ и двухкапиллярного пикнометра мы определили поверхностное натяжение и плотность полиэфирной смолы ПН-1, представляющей собой стирольный раствор продукта конденсации диэтиленгликоля с малеиновым и фталевым ангидридами. Из таблицы видно, что значения этих величин уменьшаются с увеличением температуры и, как показывают расчеты, могут быть представлены квадратными уравнениями:

$$\sigma = 32,65 - 0,0730 t + 0,0000449 t^2, \quad (4)$$

$$\rho = 1,1678 - 0,0009465 t + 0,00000083 t^2, \quad (5)$$

в которых коэффициенты были найдены методом наименьших квадратов.

Таблица

Температурная зависимость поверхностного натяжения (σ) и плотности (ρ) полиэфирной смолы ПН-1

t, °C	Поверхностное натяжение, σ дин/см			П л о т н о с т ь, ρ г/см ³		
	$\sigma_{\text{эксп.}}$	$\sigma_{\text{по ур. (4)}}$	$\Delta\sigma = \sigma_{\text{эксп.}} - \sigma_{\text{ур. (4)}}$	$\rho_{\text{эксп.}}$	$\rho_{\text{по ур. (5)}}$	$\Delta\rho = \rho_{\text{эксп.}} - \rho_{\text{ур. (5)}}$
30	30,51	30,50	+0,01	1,1401	1,1401	0,0000
40	29,80	29,80	0,00	1,1312	1,1312	0,0000
50	29,11	29,12	0,01	1,1226	1,1225	+0,0001
60	28,43	28,43	0,00	1,1140	1,1140	0,0000
70	27,76	27,76	0,00	1,1054	1,1056	-0,0002
80	27,10	27,10	0,00	1,0974	1,0973	+0,0001
90	26,46	26,45	+0,01	1,0893	1,0893	0,0000
$\Delta\sigma_{\text{ср.}} < \pm 0,010$				$\Delta\rho_{\text{ср.}} < \pm 0,00010$		

ՊՈՒՄԵՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԱՅԻՆ ԼԱՐՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԽՏՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Պ. Պ. ՊՈՒԿԱՉԵՎԻՉ, Ա. Գ. ՏՈԿԱԵՎ և Ռ. Մ. ԲՍՄԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նկարագրված է տարբեր հեղուկների, ներառյալ նաև պոլիմերային լուծույթների, մակերևութային և խտության չափման ճշգրիտ մեթոդիկա:

Ոսումնասիրված է բազմաէսթերային I[II]-1 խեժի մակերևութային լարվածության և խտության ջերմաստիճանային կախումը: Գտնված է, որ ջերմաստիճանի մեծանալու հետ այդ մեծությունները փոքրանում են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. Oyata, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, № 2, 212 (1960).
2. G. Marwedel, Deutsche Farben-Zeitschrift, 18, 3, 104 (1964).
3. M. Cantor, Ann. Phys., 47, 399 (1892).
4. Ս. Ս. Սյուգաչևիչ, Авт. свид. № 147023 от 7.8.1961 г., Бюлл. изобрет., № 9 (1962).
5. Ս. Ս. Սյուգաչևիչ, ЖФХ, 36, 1107 (1962).
6. Ս. Ս. Սյուգաչևիչ, Зав. лаб., 29, 622 (1963).
7. Ս. Ս. Սյուգաչևիչ, В. М. Затковецкий, И. В. Булгаровская, А. Г. Токаев, В. Н. Егоров, Высокомоле. соед. (в печати).
8. В. А. Сазонов, В. М. Затковецкий, Ս. Ս. Սյուգաչևիչ, Колл. ж., 28, 866 (1966).
9. Ս. Ս. Սյուգաչևիչ, А. Г. Токаев, Авт. заявка № 1235723/2625 от 29.4.1968 г.
10. Ս. Ս. Սյուգաչևիչ, В. П. Бычков, Авт. свид. № 147344, Бюлл. изобрет. № 10 (1962).
11. S. Suqden, Am. Chem. Soc., 121, 858 (1922).
12. Ս. Ս. Սյուգաչևիչ, В. М. Затковецкий, Зав. лаб., 33, 837 (1967).

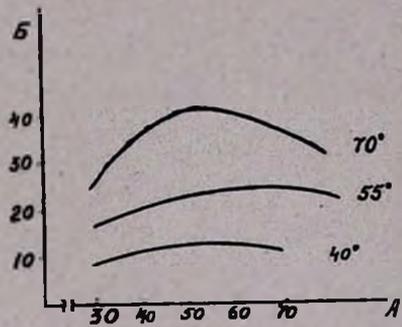
դույզերից համատեղ պոլիմերի ստացման տեխնոլոգիան և ստացված դիօպերսիայի ֆիզիկա-մեխանիկական ցուցանիշների ուսումնասիրման հիման վրա ցույց տալ արև օպտիմալ պայմանները և էմուլսիայի բաղադրատոմսը, որոնց շնորհիվ ստացվող դիսպերսիան լինի կայուն, մածուցիկ և ունենա բարձր կաչողականություն:

Փ Ո Ր Ձ Ն Ա Կ Ա Ն Մ Ա Ս

Կայուն էմուլսիա ստանալու համար փորձարկվել են մի քանի բաղադրատոմսեր, որոնցով պոլիմերացնում են առանձին հոմոպոլիմերները: Ամենից կայուն էմուլսիան ստացվել է հետևյալ բաղադրատոմսով. մոնոմեր — 100 կշամաս, պոլիվինիլսպիրտ — 7,4, NaHCO_3 — 0,6, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — 0,22, ջուր — 97,8 կշամաս:

Հաշվի առնելով այն հանգամանքը, որ վինիլբլոկից սովորական պայմաններում գաղ է, պոլիմերացման պրոցեսը կատարվել է 6,7 լ տարողությամբ, 200 մմ ներքին տրամագծով, 200 մմ բարձրությամբ, 120—140 պտ/րոպ կատարող պրոպելերային տիպի խառնիչ ունեցող 15 մթ ճնշման համար հաշվված չժանգոտվող պողպատե ավտոկլավում: Ապարատը սաքացվել է թերմոստատից ապարատի շապիկի մեջ եկող սաք ջրով:

Փորձերի առաջին շարքը նվիրվել է համատեղ պոլիմերացման արագության վրա սկզբնական խառնուրդներում մոնոմերների հարաբերության փոփոխության և ջերմաստիճանի ազդեցության ուսումնասիրությանը: Մոնոմերների հարաբերությունն առանձին փորձերում փոփոխվել է 70 : 30-ից մինչև 30 : 70, ջերմաստիճանը պահպանվել է 40°, 50°, 70°, Փորձի սկզբից 48 ժամ հետո վերցված նմուշում որոշված է չոր մնացորդի պարունակությունը: Ստացված արդյունքները պատկերված են 1-ին գծանկարում (նկ. 1):



Նկ. 1. Վինիլբլոկի-վինիլբլոկի բաղադրատոմսի պոլիմերացման արագությունը A — վինիլբլոկի արտադրության պարունակությունը ելման խառնուրդում (կշ. %): B — չոր մնացորդի պարունակությունը (կշ. %):

Գծանկարի վրա բերված տվյալները ցույց են տալիս, որ համատեղ պոլիմերացման պրոցեսի արագությունը որոշ չափով գերազանցում է առանձին մոնոմերների պոլիմերացման արագությունը և այդ տարբերությունն ավելի ակնհայտ է դառնում ջերմաստիճանի բարձրացման դեպքում: Բացի դրանից, նկատվում է, որ վինիլբլոկի սպառման դեպքում վինիլբլոկի արտադրության ազատ ռադիկալը չի միանում իր մոնոմերի հետ, այսինքն հոմոպոլիմերի առաջացում տեղի չի ունենում, որը համապատասխանում է Աբկինի դիտած «պոլիմերացման սահմանի» տեսությունը [2]:

Ստացվող համատեղ պոլիմերներն անյուժեղի են օրգանական լուծիչներում կամ ունեն չնչին լուծելիություն. բենզոլում նրանց լուծելիությունը համեմատաբար մեծանում է վինիլբլոկի արտադրության մեծանալուն զուգընթաց:

Փորձերը կատարվել են հետևյալ մեթոդիկայով. սկզբում պոլիմերիզատորի մեջ տրվել է ջրային ֆազը, որը պատրաստվել է առանձին ապարատում՝ ջրում հերթականորեն պոլիվինիլային սպիրտ, համապատասխան քանակներով նատրիումի բիկարբոնատ և ամոնիումի պերսուլֆատ լուծելով: Այնուհետև սենյակի ջերմաստիճանում ջրային ֆազին ավելացվել է վինիլբուտիրատը, ապա պոլիմերիզատորի շապիկի մեջ հեղուկ ամոնիակ տալով լուծույթը սառեցվել է մինչև -5 — -20° և դանդաղորեն ավելացվել է անհրաժեշտ քանակով վինիլբլորիդ:

Պոլիմերիզատորը բեռնավորելուց հետո, նրա շապիկի մեջ տաք ջուր մտցնելով, այն աստիճանաբար տաքացվել է մինչև ռեակցիայի ջերմաստիճանը, ապա գործի է գցվել խառնիչը: Պոլիմերացման ընթացքն ստուգվել է պոլիմերիզատորում ճնշման տնկման և ժամանակ առ ժամանակ վերցվող նմուշում վինիլբուտիրատի պարունակության որոշմամբ:

Ելանյութային խառնուրդում էսթերային բաղադրիչի պարունակության մեծացման հետ մեծանում են ստացվող դիսպերսիայի մածուցիկությունը և ազատ մոնոմերի պարունակությունը (աղ. 1):

Աղյուսակ 1

Դիսպերսիաների ցուցանիշները

Վինիլբլորիդ: վինիլբուտիրատ, կշռ. %	Վինիլբուտիրատի պարունակությունը դիսպերսիայում, %	Մասնիկների չափերը, *	Չոր մնացորդի պարունակությունը դիսպերսիայում, %	Դիսպերսիայի ՐՈ	Դիսպերսիայի մածուցիկությունը, պ
70 : 30	1,1	0,3—1,2	39,6	3,5	4,5
60 : 40	1,7	0,7—1,2	37,8	3,4	4,8
50 : 50	1,2	0,6—1,3	88,9	3,9	5,1
40 : 60	1,8	0,8—2,0	38,3	3,7	5,8
30 : 70	2,2	0,7—2,0	36,8	4,5	6,1

Ֆիզիկա-մեխանիկական հատկություններն ուսումնասիրելու համար տարբեր հարաբերության մոնոմերների դիսպերսիաներից ստացված են թաղանթներ հետևյալ կերպ. հաշված քանակությամբ ջրային դիսպերսիան (պլաստիֆիկատորով կամ առանց պլաստիֆիկատորի) լցվել է նախապես մաքրված ապակու հարթ մակերեսի վրա: Գոյացած թաղանթն զգուշությամբ հանվել է և սենյակի ջերմաստիճանում չորացվել վակուումում մինչև հաստատուն կշիռը, այնուհետև կտրվել են համապատասխան չափերի ու ձևերի նմուշներ և որոշվել են նրանց ջրանցկացման գործակիցը, կտրման ամրությունը. հարաբերական երկարացումը, ազնեզիոն հատկությունը: Տվյալները բերված են 2 աղյուսակում և 2 և 3 գծանկարներում:

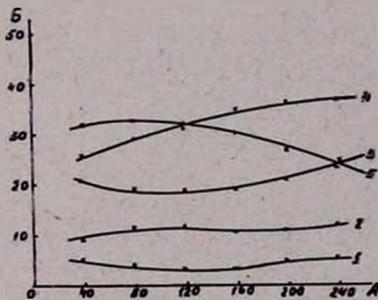
3 գծանկարի կորերում պատկերված են պլաստիֆիկացված (կոր. 2, 4, 6) և ոչ պլաստիֆիկացված (կոր. 1, 3, 5) դիսպերսիաների կիրառմամբ կահույքային դերմանտինի (կոր. 1, 2), կազմարարական դերմանտինի (կոր. 3, 4) և լեդերինի (կոր. 5, 6) ստանձման արդյունքները:

Բերված տվյալները ցույց են տալիս, որ վինիլբլորիդի բարձր պարունակության դեպքում ստացվող համատեղ պոլիմերային թաղանթները փխրու

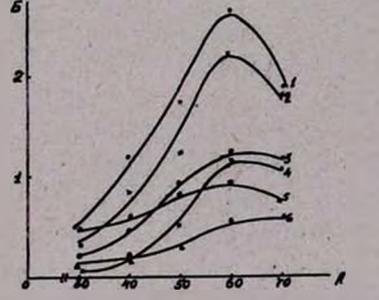
են, ոչ էլաստիկ, ցածր հարաբերական երկարացմամբ և ոչ բավարար աղնեզիտն հատկություններով: Վինիլբրոմիդի պարունակության նվազելու հետ ընկնում է պոլիմերի ջրանցկացման գործակիցը (գծ. 2) և, ընդհակառակը, մեծանում է հարաբերական երկարացումը՝ առանց կտրման ամրության նվազման, լավանում են նուրբպես աղնեզիտն հատկությունը և սոսնձման ամրությունը (գծ. 3): Սակայն 60⁰ժ-ից ավելի վինիլբրուտիրատ պարունակող թաղանթները բավարար ջրակալունություն չեն ունենում: Այսպիսով կարելի է նշել, որ գերադասելի ֆիզիկա-մեխանիկական ցուցանիշներով թաղանթներ ստացվում են, երբ վինիլբրոմիդի և վինիլբրուտիրատի հարաբերությունը սկզբնական խառնուրդում կազմում է 40 : 60 կշ. 0/10:

Աղյուսակ 2

Վինիլբրոմիդի և վինիլբրուտիրատի, կշ. 0/10	Վինիլբրոմիդի և վինիլբրուտիրատի, մոլ. 0/10	Ս-ի պարունակությունը, 0/10	Բուտիրատային խմբերի պարունակությունը, 0/10	Համատեղ պոլիմերի բաղադրությունը, մոլ. 0/10	Ջրանցկացման գործակիցը, կգ/սմ.ժամ	Կտրման ամրությունը, կգ ուժ/սմ ²	Հարուն բուխան երկարացումը, 0/10	Աղնեզիտն, կգ/սմ
70 : 30	80,1 : 19,9	39,2 : 39,4	23,9 : 24,2	60,4 : 19,6	Թաղանթի փերուն է	58,5	—	—
60 : 40	73 : 27	36,3 : 36,6	28,4 : 28,5	74 : 26	0,9 · 10 ⁻⁵	42,7	55	27,7
5 : 56	66,7 : 33,3	32,4 : 32,6	31,0 : 31,1	71 : 29	5,1 · 10 ⁻⁵	38,4	160	42
40 : 60	55,2 : 44,8	25,4 : 25,7	41,2 : 41,3	58,2 : 41,8	16,9 · 10 ⁻⁵	51	205	62
30 : 70	41,1 : 55,9	21,1 : 21,3	45,5 : 45,6	52 : 48	ջրում անկայուն է	59	230	62



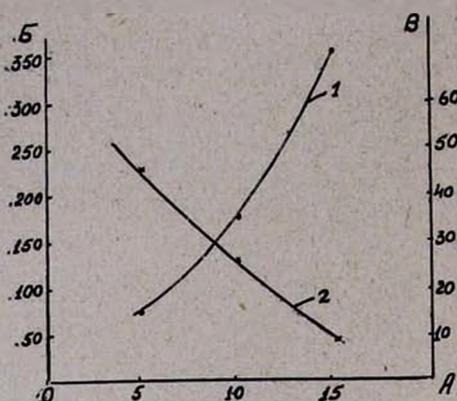
Նկ. 2. Պոլիմեր թաղանթների ջրահալման կինետիկան. A — ժամանակը (ժամ): B — ջրահալման տոկոսը՝ 1 — 70; 2 — 80; 3 — 50; 4 — 40; 5 — 50; 6 — 50 (10⁰/10 պլաստիֆիկատոր) կշ. 0/10 վինիլբրոմիդի:



Նկ. 3. Կպցնող ուժի կախումը մոնոմերների հարաբերությունից. A — վինիլբրուտիրատի պարունակությունը ելանյութային խառնուրդում (կշ. 0/10); B — սոսնձման ամրությունը (կգ/սմ):

4 գծանկարի վրա պատկերված է թաղանթների ամրության և հարաբերական երկարացման կախվածությունը պլաստիֆիկատորի (դիբուտիլֆթալատի) քանակությունից (150 : 50 պոլիմերի համար):

Այս տվյալները ցույց են տալիս, որ պլաստիֆիկատորի առկայությունը դիսպերսիայում զգալիորեն ազդում է նրանից ստացված թաղանթների մե-



Նկ. 4. Մեխանիկական հատկությունների կախվածությունը պլաստիֆիկատորի քանակից. А — պլաստիֆիկատորի պարունակությունը (%), Б — հարաբերական երկարացումը (1) (%), В — կտրման ամրությունը (2) կգ/սմ².

խանիկական հատկությունների վրա: Պլաստիֆիկատորի պարունակության մեծացմանը զուգընթաց շեշտակի կերպով մեծանում է թաղանթի հարաբերական երկարացումը և նվազում նրա ամրությունը:

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА С ВИНИЛБУТИРАТОМ В ЭМУЛЬСИИ

М. А. ЧИЛИНГАРЯН, А. Е. АКОПЯН и М. Г. БАРХУДАРЯН

Резюме

Изучена совместная полимеризация винилхлорида с винилбутиратом в водной эмульсии. По содержанию хлора и бутиратных групп определен состав полученного сополимера.

Получены дисперсии с разными соотношениями мономеров и, следовательно, разными свойствами.

Из полученных дисперсий изготовлены пленки и изучены их физико-механические свойства. Изучена кинетика водопоглощения (набухания), зависимость клеящей силы от соотношения мономеров в исходной смеси. Доказано, что при соотношении винилхлорид—винилбутират, равном 40:60, и без добавки пластификатора получают высококачественные пленки. Дисперсии практически почти не растворимы в органических растворителях.

✠ ✠ Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Ք Յ Ո Ւ Ն

1. М. Р. Rüttger, А. N. Kurt, Polyvinylchlorid und Seine Mischpolymerisate, 1—4, № 2, 126—128 (1961).
2. С. С. Медведев, А. А. Абкин, Труды третьей конференции по высокомолекулярной химии, Изд. АН СССР, Москва-Ленинград, 1948, стр. 23.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91+547.759.4

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОИНДОЛИНА

IV. бис-(5-ХЛОР-цис-3а,4,7,7а-ТЕТРАГИДРОИЗОИНДОЛИЛ-
 -2-МЕТИЛ)АЛКИЛАМИНЫ

Л. Г. РАШИДЯН, К. С. КАРАГЕЗЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР.

Поступило 19 XI 1969

В ряду диаминов изоиндолинового строения обнаружены высокоактивные антигипертензивные вещества, нашедшие применение в медицинской практике [1]. Соединения того же ряда, также обладающие гипотензивной активностью, описаны в предыдущих сообщениях [2, 3].

Исследование полиметилена- α,ω -бис-аммониевых соединений показало, что замена одной из метиленовых групп в полиметиленовой цепи, соединяющей два аммониевых атома азота, третьим атомом азота приводит в ряде случаев к получению соединений, обладающих гипотензивными и ганглиоблокирующими свойствами. С этой точки зрения представлялось интересным синтезировать и изучить триамины изоиндолинового ряда общей формулы I.

Триамины I, имеющие *цис*-сочленение тетрагидроизоиндолиновых ядер, получены по реакции Манниха — конденсацией описанного ранее [2] 4-хлор-*цис*-1,2,3,6-тетрагидрофталимида (II) с формальдегидом и первичными аминами и последующим восстановлением продуктов конденсации III алюмогидридом лития:

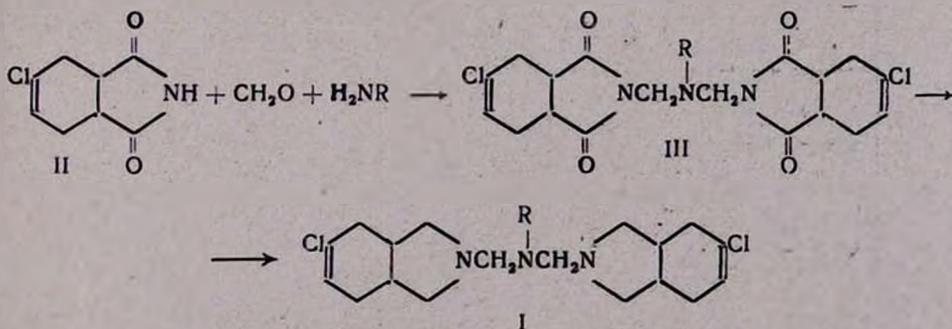


Таблица 1

III, R=	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %								R _f *	Гидрохлорид			
				C		H		N		Cl			т. пл., °C	анализ, %		
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			найдено Cl	вычислено Cl	
Бутил	96,7	93—94	C ₂₃ H ₂₇ O ₄ N ₃ Cl ₂	56,70	56,41	6,14	5,76	9,00	8,97	15,47	15,17	0,72	139—140	7,60	7,03	
Бензил	95,8	85—86	C ₂₅ H ₂₅ O ₄ N ₃ Cl ₂	59,50	59,76	4,70	4,98	8,00	8,36	14,22	14,14	0,73	118—119	7,00	6,60	
Аллил	81,0	134—135	C ₂₁ H ₂₃ O ₄ N ₃ Cl ₂	56,15	55,75	6,20	5,88	9,51	9,29	15,77	15,70	0,71	162—164	6,80	7,26	

* Тонкослойная хроматография на окиси алюминия II степени активности; система: бензол — ацетон (2:1); проявление парами йода.

Таблица 2

I, R=	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з, %								Триiodметилат		
						найдено	вычислено	C		H		N		Cl		т. пл., °C	анализ, %	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		найдено	вычислено
Бутил	50,4	145—150/5	C ₂₁ H ₂₃ N ₃ Cl ₂	1,1485	1,5411	112,867	112,150	64,30	64,07	8,06	8,49	9,96	10,19	17,77	17,23	174—175	46,12	45,46
Бензил	54,2	164—168/5	C ₂₅ H ₂₃ N ₃ Cl ₂	1,1138	1,5453	126,795	125,896	66,95	67,26	7,45	7,39	9,93	9,41	16,23	15,91	180—182	43,23	43,69
Аллил	51,4	125—127/5	C ₂₁ H ₂₁ N ₃ Cl ₂	1,1511	1,5512	109,906	110,531	63,81	63,63	7,90	7,82	10,21	10,60	17,83	17,92		46,01	46,35

Результаты фармакологического изучения триодметилатов оснований I будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

бис-(4-Хлор-цис-1,2,3,6-тетрагидрофталимидометил)алкиламины (III). Смесь 7,4 г (0,0408 моля) 4-хлор-цис-1,2,3,6-тетрагидрофталимида (II) [2], 20 мл 95%-ного этанола, 4 мл формалина кипятилась с обратным холодильником до полного растворения. После прекращения нагревания прибавлялось 0,021 моля первичного амина и смесь кипятилась 15 минут. Колба с веществом на ночь помещалась в холодильник. В случае аллил- и бензиламинов выделившийся белый осадок отфильтровывался. К спирту прибавлялась вода и продукт экстрагировался эфиром. После отгонки эфира от высушенного над сернокислым натрием раствора кристаллический остаток присоединялся к основному продукту и перекристаллизовывался из эфира (кипячение с углем). В случае бутиламина выделившийся маслянистый продукт экстрагировался эфиром. Выходы и свойства бис-имидов III указаны в таблице 1.

бис-(5-Хлор-цис-3а,4,7,7а-тетрагидроизоиндолил-2-метил)алкиламины (I). К перемешиваемому раствору 15,2 г (0,4 моля) алюмогидрида лития в 570 мл эфира медленно прибавлялся раствор 0,1 моля бис-имида III в тетрагидрофуране. Смесь кипятилась 18 часов, затем охлаждалась и при перемешивании разлагалась водой. Раствор сливался с осадка и последний тщательно промывался эфиром, присоединявшимся к основному раствору. После отгонки растворителя от высушенного раствора остаток перегонялся в вакууме. Выходы и свойства триаминов I указаны в таблице 2.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. O. Malley, G. Winkler, L. M. Rice, C. F. Geschickter, J. Am. Pharm. Assoc., 46, 346; C. H. Grogen, L. M. Rice, Пат. США, 2784.199, С. А., 51, 14822 (1957); B. Willam, F. Rosen, V. P. Bohey, A. C. Shabica, J. Am. Chem. Soc., 79, 3167 (1957).
2. Л. Г. Рашидян, С. Н. Асратян, К. С. Карагезян, А. Р. Мкртчян, Р. О. Седракян, Г. Т. Гатевосян, Арм. хим. ж., 21, 793 (1968).
3. Л. Г. Рашидян, С. Н. Асратян, Л. В. Хажакян, Л. В. Шахбазян, Г. Т. Гатевосян, Арм. хим. ж. (в печати).

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ. ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 547.314+547.415 1

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -АЛКИЛ- δ -АРОКСИ(ФТАЛИМИДО)-
 γ -ВАЛЕРОЛАКТОНОВ С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ

Г. Б. АРСЕНЯН, С. Т. НАЛБАНДЯН, С. В. АРАКЕЛЯН, М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Взаимодействием α -алкил- δ -арокси(фталимидо)- γ -валеролактонов с этилендиамином в среде абсолютного толуола получены с хорошими выходами соответствующие моно- и *бис*-лактамы в зависимости от соотношения исходных реагентов.

Реакция проводилась в колбе, снабженной водоотделителем при температуре кипения толуола.

Для получения монолактамов лактон и амин брались в соотношении 0,01 : 0,015 моля, а для получения *бис*-лактамов — в соотношении 0,02 : 0,01.

На примере α -бутил- δ -(β -нафтокси)- γ -[N-(β -аминоэтил)]валеролактама было показано, что из монолактамов можно получить *бис*-лактамы взаимодействием монолактамов с новыми количествами исходных лактонов.

Полученные лактамы — кристаллические вещества, хорошо перекристаллизовываются из толуола, спирта и смеси толуол-диметилформамид.

Некоторые представители α -алкил- δ -арокси- γ -[N-(β -аминоэтил)]-валеролактамов были охарактеризованы в виде пикратов и бензоатов, а α -алкил- δ -фталимидо- γ -[N-(β -аминоэтил)]валеролактамы — только в виде бензоатов.

Полный текст статьи депонирован
 в ВИНТИ

Табл. 5, библиограф. ссылок 4.

Регистрационный номер—1346—70. Деп.
 от 23 января 1970 года

Поступило 5.IX.1969.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -АЛКИЛ- δ -АРОКСИ(ФТАЛИМИДО)-
- γ -ВАЛЕРОЛАКТОНОВ С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

Г. Б. АРСЕНЯН, С. Т. НАЛБАНДЯН, Г. А. МАРТИРОСЯН,
С. В. АРАКЕЛЯН, М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Взаимодействием α -алкил- δ -арокси(фталимидо)- γ -валеролактонов с моноэтанололамином в абсолютном толуоле получены α -алкил- δ -арокси(фталимидо)- γ -[N-(β -оксиэтил)]валеролактамы с хорошими выходами.

Реакция проводилась в колбе, снабженной водоотделителем, при температуре кипения толуола; исходные лактон и моноэтанололамин брались в соотношении 0,01 : 0,015, соответственно. Полученные лактамы — кристаллические вещества, перекристаллизовываются из толуола или спирта. Некоторые представители лактамов были охарактеризованы в виде бензоатов и пикратов,

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ

Табл. 5, библиограф. ссылок 4.

Регистрационный номер—1347—70. Деп.
от 23 января 1970 года

Поступило 5.IX.1969.

Վ. Գ. Ազատյան — Վ. Ի. Հենինի պատգամներով 308

Ըճգիտաբուր և ֆիզիկական բիմբա

Ն. Յ. Սեմիգորովա, Է. Գ. Միսյուկ, Հ. Կ. Դավրյան, Գ. Ի. Ժուլյավսկայա — Ջրածնի էլեկտրաօքսիդացումը 314

Ա. Ն. Մամյան, Ա. Մ. Բաբերցյան — Սախրուի և բենզալզինիզի համատեղ պոլիմերի դիպոլ մոմենտի կախումը համատեղ պոլիմերի բաղադրությունից 324

Անօրգանական և ամալիտիկ բիմբա

Հ. Գ. Բաբայան, Կ. Ա. Տեր-Առաքելյան, Ս. Ա. Բաբայան — Ալկալիական հազվագյուտ մետաղների ֆտորալյուումինատներից բաղկացած սխտեմի ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրություններ I. $Li_3AlF_6 - Rb_3AlF_6$ սխտեմի հալման դիագրամը 325

Դ. Ս. Գայբալյան, Խ. Ս. Բաբայան, Յ. Ա. Գրիգորյան — Հազվագյուտ տարրերի նըր-բաշերա քրոմատազրաֆիա: X. Մի բանի գործոնների ազդեցությունը սենյուումի բանակական որոշման վրա 333

Վ. Մ. Թառայան, Ջ. Ա. Միքայելյան — Մի բանի թիազինային ներկերի հետ լրոմա-ուրատ-իոնի փոխազդեցության ուսումնասիրություն 335

Օրգանական բիմբա

Մ. Հ. Իճնիկյան, Ռ. Բ. Մինսայան, Ա. Թ. Բաբայան — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: LXXIV. Գոտենցիալ վինիլային խմբի հետ մեկանգ, բենզիլային խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային ազերի հիմնային ճեղքում 344

Մ. Հ. Ավետյան, Լ. Լ. Նիկողոսյան, Մ. Ղ. Հարությունյան, Ս. Գ. Մացոյան — Վինիլա-ացետիլենային էթիլենիմինների սինթեզ և ռադիկալային պոլիմերացման ուսումնասիրություն 348

Ս. Ա. Ավետիսյան, Հ. Լ. Մնջոյան — Հետազոտություններ երկհիմն կարբոնաթթու-ների ածանցյալների բնագավառում: XXXII. պ-Ալկոքսիֆենիլուոկցինիմիդներ 354

Վ. Վ. Դավարյան, Կ. Ա. Էլիպոյան — Հերբիցիդներ սինթեզ: Երկհալոգենիմթօքսի-բենզոիլզիլոլաթթուների էթիլային էսթերներ 365

Հ. Ա. Հարոյան, Ռ. Գ. Անտոնյան — 4-Ալկոքսիբենզիլմերկապտոքացախաթթուների սինթեզ և նրանց մի բանի ռեակցիաները 369

Քիմիական սեխնույզիա

Պ. Պ. Պուզայեիչ, Ա. Գ. Տոկաև, Ռ. Մ. Բամայան — Գոլիմերային լուծույթների մա-կերտույթային լարվածության և խտության ուսումնասիրություն 378

Մ. Ա. Ձիլինգարյան, Հ. Ե. Հակոբյան, Մ. Հ. Բարխուդարյան — Վինիլբրոմիդի և վինիլբրոմիդի համատեղ պոլիմերացում էմուլսիայում 382

Կարև հաղորդումներ

Լ. Գ. Ռաշիդյան, Կ. Ս. Ղարազյոյան, Գ. Տ. Թաղևոսյան — Իզոնիզոլինի ածանցյալ-ներ: IV. Բիս-(Տ-Գլուր-ցիտ-Ցձ, 4,7,7ձ-տետրահիդրոիզոնիզոլիլ-Ց-մեթիլ)ալկիլ-ամիններ 357

ԳՄՏԻՀԻ-ում գեպոնացված հոզվածների ամոնացիտներ և ռեֆերատներ

Գ. Բ. Արսենյան, Ս. Տ. Նալբանդյան, Ս. Վ. Առաքելյան, Մ. Տ. Դանդյան — 2-Ալկիլ-Ն-արօքսի-(ֆտալիմիդո)-Գ-վալերալակտոնների փոխազդեցությունը էթիլեն-դիամինի հետ 390

Գ. Բ. Արսենյան, Ս. Տ. Նալբանդյան, Գ. Ա. Մարտիրոսյան, Ս. Վ. Առաքելյան, Մ. Տ. Դանդյան — 2-Ալկիլ-Ն-արօքսի-(ֆտալիմիդո)-Գ-վալերալակտոնների փոխ-ազդեցությունը մոնոէթանոլամինի հետ 391

<i>В. Д. Азотян</i> — По заветам В. И. Ленина	309
---	-----

Общая и физическая химия

<i>Н. Ф. Семизорова, Э. Г. Мисюк, О. К. Давтян, Г. И. Жулавская</i> — Электроокисление водорода на водородных электродах с никель-алюминиевым катализатором разного состава	314
<i>А. Н. Мамян, А. М. Баберцян</i> — Зависимость дипольного момента сополимера стирола с бензальдегидом от состава сополимера	324

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, С. А. Бабаян</i> — Физико-химические исследования системы из фторалюминатов редких щелочных металлов. I. Диаграмма плавокости системы $Li_3AlF_6-Rb_3AlF_6$	328
<i>Д. С. Гайбабян, Х. С. Бабаян, Ц. А. Григорян</i> — Тонкослойная хроматография редких элементов. X. Влияние некоторых факторов на результаты количественного определения рения	333
<i>В. М. Тараян, Д. А. Микаелян</i> — Исследование взаимодействия бромаурат-иона с некоторыми тиазиновыми красителями	338

Органическая химия

<i>М. Г. Инджибян, Р. Б. Минасян, А. Т. Бабаян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXXIV. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих бензильную группу наряду с потенциальной винильной	344
<i>М. Г. Аветян, Л. Л. Никогосян, М. Г. Арутюнян, С. Г. Мацоян</i> — Синтез и изучение радикальной полимеризации винилцветиленовых этилениминов	348
<i>С. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян</i> — Исследования в области синтеза производных двухосновных карбоновых кислот. XXXII. <i>n</i> -Алкоксифенилсукцинимиды	354
<i>В. В. Довлатян, К. А. Элиазян</i> — Синтез гербницидов. Этиловые эфиры дигаллоидметоксисбензонилгликолевых кислот	365
<i>А. А. Ароян, Р. К. Антоян</i> — Синтез и некоторые реакции 4-алкоксисбензилмеркаптоуксусных кислот	369

Химическая технология

<i>П. П. Пугачевич, А. Г. Токаев, Р. М. Камалян</i> — Изучение поверхностного натяжения и плотности полимерных растворов	376
<i>М. А. Чилингарян, А. Е. Акопян, М. Г. Бархударян</i> — Совместная полимеризация винилхлорида с винилбутиратом в эмульсии	382

Краткие сообщения

<i>Л. Г. Рашидян, К. С. Карагезян, Г. Т. Татевосян</i> — Производные изоиндолина. IV. бис-(5-Хлор-цис-3а,4,7,7а-тетрагидроизоиндолил-2-метил)алкиламины	387
---	-----

Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>Г. Б. Арсенян, С. Т. Налбандян, С. В. Аракелян, М. Т. Дангян</i> — Взаимодействии α -алкил- δ -арокси(фталимино)- γ -валеролактонов с этилендиамином	390
<i>Г. Б. Арсенян, С. Т. Налбандян, Г. А. Мартиросян, С. В. Аракелян, М. Т. Дангян</i> — Взаимодействие α -алкил- δ -арокси(фталимино)- α -валеролактонов с моноэтаноламином	391

CONTENTS

<i>V. D. Azatlan</i> — In Accordance with V. I. Lenin's Behests	309
General and Physical Chemistry	
<i>N. F. Semizorova, E. G. Misssyuk, H. K. Davtlan, G. I. Zhulavskaya</i> — Electro-oxidation of Hydrogen	314
<i>A. N. Mamlan, A. M. Babertslan</i> — Dependence of Dipol Moment of Styrene-Benzaldehyde Copolymer upon the Composition	324
Inorganic and Analytical Chemistry	
<i>H. G. Babayan, K. A. Ter-Arakellan, S. A. Babayan</i> — Physico-Chemical Studies of Systems Consisting of Rare Alkali Metal Fluoroaluminates. I. Melting Diagram of Li_3AlF_6 — Rb_3AlF_6 System	328
<i>D. S. Galbaktan, Kh. S. Babayan, Ts. A. Grigorlan</i> — Thin Layer Chromatography of Rare Elements. X. Effect of Some Factors on Rhenium Determination	333
<i>V. M. Tarayan, J. A. Mikaellan</i> — Studies on Interaction of Bromoaurate Ion with Some Thiazine Dyes	338
Organic Chemistry	
<i>M. H. Injikian, R. B. Minassian, A. T. Babayan</i> — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXXIV. Alkaline Splitting of Quaternary Ammonium Salts Containing Benzyl Radical together with a Potential Vinyl Group	344
<i>M. H. Avetian, L. L. Nikoghosslan, M. Gh. Harutyunian, S. G. Matsoyan</i> — Studies on Synthesis and Radical Polymerization of Vinylacetylenic Ethyleneimines	348
<i>S. A. Avetsslan, H. L. Mnjoyan</i> — Derivatives of Dicarboxylic Acids. XXXII. <i>p</i> -Alkoxyphenylsuccinimides	354
<i>V. V. Doulatian, K. A. Ellazian</i> — Synthesis of Herbicides. Ethyl Esters of Dihalogenomethoxybenzoylglycolic Acids	365
<i>H. A. Haroyan, R. K. Antonian</i> — Synthesis and some Reactions of 4-Alkoxybenzylmercaptoacetic Acids	369
Chemical Technology	
<i>P. P. Pugachevich, A. G. Tokaev, R. M. Kamallan</i> — Studies on Density and Surface Tension of Polymer Solutions	376
<i>M. S. Chilingarlan, H. Ye. Hakoptan, M. H. Barkhudarian</i> — Emulsion Copolymerization of Vinyl Chloride with Vinyl Butyrate	382
Short Communications	
<i>L. G. Rashidlan, K. S. Gharageuzlan, G. T. Tatevosslan</i> — Isoindoline Derivatives. IV. <i>bis</i> -(5-Chloro- <i>cis</i> -3a,4,7,7a-tetrahydroisoindolyl-2-methyl)alkylamines	387
Abstracts of Articles Filed at All-Union Institute of Scientific and Technical Information	
<i>H. B. Arsenlan, S. T. Nalbandian, S. V. Arakellan, M. T. Danghlan</i> — Interaction of α -Alkyl- β -aroxy(phthalimido)- γ -valerolactones with Ethylenediamine	390
<i>H. B. Arsenlan, S. T. Nalbandian, G. A. Martirosian, S. V. Arakellan, M. T. Danghlan</i> — Interaction of α -Alkyl- β -aroxy(phthalimido)- γ -valerolactones with Monoethanolamine	391