

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալյուշյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Քաղեհասյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելրանյան, Հ. Հ. Չալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. խմբագր.), Ց. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 530.145

МЕТОД СИММЕТРИЗИРОВАННЫХ ФУНКЦИЙ; ЕГО
ПРИМЕНЕНИЕ К МОЛЕКУЛЯРНЫМ И
КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ

I. О ПРАВИЛАХ КВАЗИДИАГОНАЛИЗАЦИИ ВЕКОВЫХ ОПРЕДЕЛИТЕЛЕЙ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВАНИИ ГРУПП
СОВМЕСТНОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ

О. К. ДАВТЯН, В. Е. КЛИМЕНКО и Ф. В. МАКОРДЕЙ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт
комплексного электрооборудования

Поступило 24 III 1969

Рассматриваются некоторые важные свойства групп совместного циклирования; доказана теорема, определяющая порядок этих групп. Показано, что на основании свойств групп совместного циклирования можно найти правила разложения вековых определителей, не прибегая в конечном счете к теории групп и зная лишь число атомных орбиталей и число подсистем эквивалентных орбиталей.

Доказана теорема, согласно которой максимальный порядок субопределителей разложения равен числу подсистем эквивалентных орбиталей. Даны правила определения порядка и числа всех субопределителей разложения векового уравнения.

Библ. ссылок 3.

В данной серии работ ставится задача нахождения обобщенных уравнений симметризованных функций (СФ), применение которых важно при решении многих задач в одноэлектронном приближении. Применение СФ к молекулярным и кристаллическим системам приводит к такой степени упрощения задач, которая принципиально возможна с применением методов теории групп. Во многих случаях СФ являются молекулярными орбиталями с известными вариационными параметрами.

В настоящем сообщении показано, как на основе некоторых свойств групп совместного циклирования можно найти простые правила разложения вековых определителей на субопределители, не прибегая к теории групп. Как мы увидим в следующих сообщениях, эти правила являются важным приложением к методу симметризованных функций.

В предыдущих работах [1, 2] нами были предложены методы расчета молекул, основанные на применении групп перестановок эквивалентных орбиталей. Эти методы основываются на том факте, что преобразования симметрии молекул по методу точечных групп фактически приводят только к перестановке эквивалентных орбиталей (ЭО), поэтому

соответствующие точечные группы можно заменить изоморфными им циклическими подгруппами групп перестановок эквивалентных орбиталей. Среди этих подгрупп перестановок наиболее интересными оказались подгруппы совместного циклирования, прямого произведения и диэдрических перестановок эквивалентных орбиталей. Все существующие типы точечных групп фактически можно свести только к одному из этих типов подгрупп циклических перестановок. Мало того, во многих случаях нет необходимости знать, к какой точечной группе относится данная молекула; достаточно знать число подсистем эквивалентных орбиталей и атомы, относящиеся к этим подсистемам. Часто химику, независимо от определения геометрической структуры молекулы, но при знании химической структуры, известно, какие атомы и их орбитали в молекуле эквивалентны. Одним из критериев эквивалентности является химическая инвариантность молекулы по отношению к перестановкам атомов или радикалов у эквивалентных орбиталей; при таких перестановках не должны получаться новые, различимые химически, изомеры.

Для приближенного решения задач (которое может быть впоследствии уточнено по теории возмущений) можно считать, что полная собственная функция системы инвариантна также к перестановкам приближенно эквивалентных орбиталей. В этом случае метод позволяет рассчитывать также много несимметричных молекул. Среди отмеченных трех типов подгрупп перестановок эквивалентных орбиталей наиболее простой и удобной для применения в области молекулярных и кристаллических систем является подгруппа совместного циклирования. Остановимся на некоторых свойствах этой группы.

1. Рассмотрим пример молекулярной системы, состоящей из девяти атомных орбиталей, которые распределены по трем подсистемам эквивалентных орбиталей:

$$\underbrace{\psi_{11}, \psi_{12}}; \quad \underbrace{\psi_{23}, \psi_{24}, \psi_{25}}; \quad \underbrace{\psi_{36}, \psi_{37}, \psi_{38}, \psi_{39}}. \quad (1)$$

Здесь первые индексы показывают номера подсистем ЭО, а вторые — порядковые номера АО; внутри каждой подсистемы орбитали эквивалентны. Циклическая перестановка ЭО внутри каждой подсистемы дает следующие три циклические группы (их обозначаем через P_c):

$$P_{c_1} \left[\begin{array}{l} P_{11} = E \equiv \begin{pmatrix} 1_1 & 2_1 & 3_2 & 4_2 & 5_2 & 6_3 & 7_3 & 8_3 & 9_3 \\ 1_1 & 2_1 & 3_2 & 4_2 & 5_2 & 6_3 & 7_3 & 8_3 & 9_3 \end{pmatrix}; \\ P_{12} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot \\ 2_1 & 1_1 & 3_2 & 4_2 & 5_2 & 6_3 & 7_3 & 8_3 & 9_3 \end{pmatrix}; \end{array} \right] \quad (2)$$

$$P_{c_2} \left[\begin{array}{l} P_{21} = E \\ P_{22} = \begin{pmatrix} 1_1 & 2_1 & 3_2 & 4_2 & 5_2 & 6_3 & 7_3 & 8_3 & 9_3 \\ 1_1 & 2_1 & 4_2 & 5_2 & 3_2 & 6_3 & 7_3 & 8_3 & 9_3 \end{pmatrix}; \\ P_{23} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot \\ 1_1 & 2_1 & 5_2 & 3_2 & 4_2 & 6_3 & 7_3 & 8_3 & 9_3 \end{pmatrix}; \end{array} \right]$$

$$P_{c_2} \left[\begin{array}{l} p_{31} = E, \\ p_{32} = \begin{pmatrix} 1_1 & 2_1 & 3_2 & 4_2 & 5_2 & 6_3 & 7_3 & 8_3 & 9_3 \\ 1_1 & 2_1 & 3_2 & 4_2 & 5_2 & 7_3 & 8_3 & 9_3 & 6_3 \end{pmatrix}, \\ p_{33} = \begin{pmatrix} \dots & \dots \\ 1_1 & 2_1 & 3_2 & 4_2 & 5_2 & 8_3 & 9_3 & 6_3 & 7_3 \end{pmatrix}, \\ p_{34} = \begin{pmatrix} \dots & \dots \\ 1_1 & 2_1 & 3_2 & 4_2 & 5_2 & 9_3 & 6_3 & 7_3 & 8_3 \end{pmatrix} \end{array} \right] \quad (2)$$

В дальнейшем эти циклические группы будем называть *простыми* или *элементарными циклами*.

Совокупность же перестановок, полученных при одновременном (совместном) циклировании всех ЭО внутри каждой подсистемы, образует группу, которая также является абелевой. Ее мы называли *группой совместного циклирования* и обозначали через $[P]$ [1]. Для рассматриваемой системы эта группа состоит из 12 элементов:

$$[P] \left[\begin{array}{l} p_1 = E, \\ p_2 = \begin{pmatrix} 1_1 & 2_1 & 3_2 & 4_2 & 5_2 & 6_3 & 7_3 & 8_3 & 9_3 \\ 2_1 & 1_1 & 4_2 & 5_2 & 3_2 & 7_3 & 8_3 & 9_3 & 6_3 \end{pmatrix}, \\ p_3 = \begin{pmatrix} \dots & \dots \\ 1_1 & 2_1 & 5_2 & 3_2 & 4_2 & 8_3 & 9_3 & 6_3 & 7_3 \end{pmatrix}, \\ \dots & \dots \\ p_{12} = \begin{pmatrix} \dots & \dots \\ 2_1 & 1_1 & 5_2 & 3_2 & 4_2 & 9_3 & 6_3 & 7_3 & 8_3 \end{pmatrix} \end{array} \right] \quad (3)$$

Нетрудно проверить, что каждый элемент группы $[P]$ представляет собой произведение элементов составляющих ее простых циклов [2]:

$$\left. \begin{array}{l} p_1 = p_{11} \cdot p_{21} \cdot p_{31} = E; \quad p_2 = p_{12} \cdot p_{22} \cdot p_{32}; \quad p_3 = p_{11} \cdot p_{23} \cdot p_{33}; \\ p_4 = p_{12} \cdot p_{21} \cdot p_{34}; \quad p_5 = p_{11} \cdot p_{22} \cdot p_{31}; \dots; \quad p_{12} = p_{12} \cdot p_{23} \cdot p_{34} \end{array} \right\} \quad (4)$$

Это является свойством группы $[P]$ любого порядка. Для использования группы совместного циклирования важно знать ее порядок. Для этого докажем следующую теорему: *Порядок группы совместного циклирования равен наименьшему общему кратному (н. о. к.) чисел подсистем эквивалентных орбиталей.* А так как число ЭО в каждой подсистеме α равно порядку соответствующего простого цикла P_{c_2} , то теорему можно еще сформулировать так: *порядок группы $[P]$ равен н. о. к. порядков составляющих элементарных циклов.*

Как было показано, каждый элемент группы $[P]$ представляет собой произведение элементов составляющих ее циклов, т. е.

$$p_i = \prod_{\alpha=1}^n p_{\alpha j}; \quad (5)$$

здесь α —номера подсистем. Так как элементы абелевых групп коммутируют, то

$$p_i^a = \left(\prod_{\alpha=1}^n p_{\alpha j} \right)^a = \prod_{\alpha=1}^n p_{\alpha j}^a, \quad (6)$$

где a —любое целое положительное число, в качестве которого мы возьмем $a = g$, являющееся н. о. к. чисел ЭО в подсистемах, N_α ($\alpha = 1, 2, \dots, n$). Тогда, согласно (6),

$$p_i^g = \prod_{\alpha=1}^n p_{\alpha j}^g = \prod_{\alpha=1}^n p_{\alpha j}^{d_\alpha N_\alpha}. \quad (7)$$

Здесь по условию, $d_\alpha = g/N_\alpha$. А так как N_α является порядком циклической группы P_{c_α} (простого цикла подсистемы α) с элементами $p_{\alpha j}$, то $p_{\alpha j}^{N_\alpha} = E$, где E —единичный элемент группы. Отсюда

$$p_i^g = \prod_{\alpha=1}^n E^{d_\alpha} = E. \quad (8)$$

Это значит, что $g = d_\alpha N_\alpha \equiv$ н. о. к. действительно является порядком группы $[P]$.

Эта теорема имеет следующее следствие: порядок группы $[P]$ будет наименьшим, если все подсистемы имеют одинаковое число ЭО. В этом случае порядок группы будет равен числу ЭО в любой подсистеме.

2. Как известно, при рассмотрении молекулярных систем методом молекулярных орбиталей последние часто образуются линейной комбинацией атомных орбиталей:

$$\varphi_r = \sum_{l=1}^m C_{rl} \psi_l. \quad (9)$$

Решение задачи приводит к вековому определению порядка m :

$$\text{Det} (H_{lk} - S_{lk} \epsilon) \equiv |m \times m| = 0. \quad (10)$$

При применении же метода теории групп для симметричных молекул вековой определитель типа (10) можно разложить на произведение субопределителей более низкого порядка. Одно из основных свойств группы $[P]$ заключается в том, что для разложения ее приводимого представления на неприводимые и для диагонализации векового определителя, достаточно знать лишь число подсистем ЭО и общее число АО.

Согласно теории групп, порядок субопределителей разложения определяется кратностью соответствующих неприводимых представлений в приводимом:

$$|m \times m| = \prod_{l=1}^k |a_l \times a_l|^{f_l^{(l)}}, \quad (11)$$

где m — порядок приводимого представления, $f_k^{(i)}$ — размерность i -го неприводимого представления, k — число неприводимых представлений в приводимом и

$$a = \frac{1}{g} \sum_i^k \chi(p_i) \chi^{(i)}(p_i) - \quad (12)$$

кратность i -го неприводимого представления. В выражении (12) g — порядок группы, $\chi(p_i)$ и $\chi^{(i)}(p_i)$ — характеры приводимого и неприводимых представлений. Выражение (11) непосредственно вытекает из известной теоремы по подбору матричных элементов.

На основании формулы (11) можно доказать следующую теорему: *максимальный порядок субопределителей разложения равен числу подсистем ЭО.*

Так как группа $[P]$ абелева, то $f_k^{(i)} = 1$ для всех i , а $k = g$. Таким образом, для $[P]$

$$|m \times m| = \prod_{i=1}^g |a_i \times a_i|. \quad (13)$$

Согласно этой формуле, максимальный порядок субопределителя равен максимальному значению кратности a_i ; оно может быть определено из формулы (12), принимая во внимание, что для циклических групп $\max \chi^{(i)}(p_i) = 1$ и характеры приводимого представления $\chi(p_i)$ одинаковы для всех неприводимых представлений. Так что, по (12),

$$\max a_i = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^g \chi(p_i) \max \chi^{(i)}(p_i) = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^g \chi(p_i). \quad (14)$$

Таким образом, задача сводится к определению суммы в (14). Нетрудно доказать, что

$$\sum_{i=1}^g \chi(p_i) = g \cdot n, \quad (15)$$

где n — число подсистем ЭО. Действительно, характеры $\chi(p_i)$ представляют собой характеры матриц, преобразующих АО данной молекулы под действием элементов соответствующей группы $[P]$. Так, для нашего примера (1) совокупность АО можно представить в виде следующей однострочной матрицы:

$$(\Psi) = (\psi_{11} \ \psi_{12} \ \psi_{23} \ \psi_{24} \ \psi_{25} \ \psi_{36} \ \psi_{37} \ \psi_{38} \ \psi_{39}) \quad (16)$$

Действие какого-либо элемента группы (3), например элемента p_3 , на эту матрицу дает

$$\begin{aligned}
 P_2 \cdot (\psi) &= (\psi_{12} \ \psi_{11} \ \psi_{24} \ \psi_{25} \ \psi_{23} \ \psi_{37} \ \psi_{38} \ \psi_{39} \ \psi_{36}) = \\
 &= (\psi) \cdot A_2 = (\psi) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} ; \quad \chi(p_2) = 0. \quad (17)
 \end{aligned}$$

Как видно, здесь характер $\chi(p_2)$ преобразующей матрицы A_2 равен нулю. Точно также можно получить все преобразующие матрицы A_i (и их характеры), соответствующие элементам группы $[P]$. Совокупность таких преобразующих матриц и образует приводимое представление.

Диагональные элементы этих матриц, сумма которых образует характеры, отличны от нуля только в том случае, если соответствующие элементы матрицы (16) не изменяются под действием элементов групп $[P]$. А это может быть только в том случае, если циклическая операция перестановок отвечает единичной операции составляющих элементарных циклов. Если в подсистеме ЭО первый элемент простого цикла— A , его порядок— g_α (он же равен числу ЭО в этой подсистеме), то, согласно свойству циклических групп, $A, A^2, \dots, A^{g_\alpha} = E$, где E —единичный элемент. Отсюда, в процессе преобразований ЭО под действием всех операций группы $[P]$ в α подсистеме ЭО остается неизменной каждая орбиталь g/g_α раз (т. е. столько раз, сколько повторяется единичный элемент простого цикла). Таким образом, в каждой подсистеме ЭО под действием операций всех элементов групп $[P]$ число неизменных элементов составляет $g \frac{N_\alpha}{g_\alpha} = g$, где $N_\alpha = g_\alpha$ —число ЭО в подсистеме. Если число подсистем— n ($\alpha = 1, 2, \dots, n$), то действительно

$$\sum_{l=1}^g \chi(P_l) = gn.$$

Тогда из уравнений (13) и (14) следует, что

$$\max a_l = n \quad (18)$$

и

$$|m \times m| = |n \times n| \prod_{l=2}^n (a_l \times a_l), \quad (19)$$

где $a_2 \leq n$ для всех $l = 2, 3, \dots, g$, что и требовалось доказать.

3. Теперь определим число субопределителей максимального порядка, порядки и числа других субопределителей. Так как порядок субопре-

делителей есть целое число и максимальный порядок субопределителей— n , то очевидно, что возможные порядки остальных субопределителей должны быть $n - 1, n - 2, \dots, 1$. В зависимости от числа и распределения АО по подсистемам ЭО эти субопределители могут быть реализованы или не реализованы. Определение числа возможных субопределителей (включая и число, равное нулю) фактически есть процесс разложения приводимого представления на неприводимые и, следовательно, процесс диагонализации векового определителя.

Для такого разложения определителей мы будем пользоваться некоторыми правилами, которые по существу являются теоремами. Хотя их доказательства здесь не приводятся*, однако они проверены путем многочисленных расчетов.

Правило I. *Количество субопределителей максимального порядка равно наибольшему общему делителю чисел АО в подсистемах ЭО:*

$$q(n) = D(n) \equiv (N_1, N_2, \dots, N_n) \equiv \text{н. о. д.} \quad (20)$$

Для нашего примера $n = 3, N_1 = 2, N_2 = 3, N_3 = 4$. Следовательно, согласно приведенной теореме и правилу 1, максимальный порядок субопределителей равен 3 и их число

$$q(3) = (2, 3, 4) = 1.$$

Правило II. *Число субопределителей порядка $(n - 1)$ в разложении векового определителя равно*

$$q(n - 1) = \sum_{\beta=1}^{C_n^{n-1}} [D_{\beta}(n - 1) - g(n)], \quad (21)$$

где C_n^{n-1} — число сочетаний из n по $n - 1$, β — номера сочетаний, $D_{\beta}(n - 1)$ — н. о. к. $n - 1$ чисел. Так, для рассмотренного примера

$$q(2) = \sum_{\beta=1}^{C_3^2} [D_{\beta}(2) - q(3)] = D_1(2, 3) - 1 + D_2(2, 4) - 1 + \\ + D_3(3, 4) - 1 = 1$$

Число субопределителей порядка $(n - 2)$ равно

$$q(n - 2) = \sum_{\beta=1}^{C_n^{n-2}} \{D_{\beta}(n - 2) - [q(n) + q(n - 1)]\}; \quad (22)$$

и в общем случае

$$q(n - k) = \sum_{\beta=1}^{C_n^{n-k}} [D_{\beta}(n - k) - \sum_{m=0}^k q(n - m)], \quad (23)$$

где

$$k = 0, 1, \dots, (n - 2).$$

* Доказательство этих правил вытекает из первой теоремы.

Под знаком суммы в выражениях (21) — (23) отрицательные слагаемые следует заменить нулем, так как это значит, что в соответствующих подсистемах ЭО все АО уже использованы для образования субопределителей более высокого порядка.

Правило III. Число определителей первого порядка определяется разностью между числом всех АО и суммой произведений порядков субопределителей (больше одного порядка) на их число:

$$q(1) = \sum_{\alpha=1}^n N_{\alpha} - [q(n) \cdot n + q(n-1) \cdot (n-1) + \dots + q(2) \cdot 2] \quad (24)$$

Однако в окончательных вычислениях следует учесть, что если среди симметризованных функций имеются комплексно сопряженные функции, то они попарно группируются в субопределители второго порядка. Этот вопрос более подробно будет рассматриваться в следующем сообщении.

4. Теперь для иллюстрации приложения приведенных теорем и правил возьмем молекулу гексаметилэтана $C_2(CH_3)_6$, рассмотренную нами в работе [3]. Она состоит из 50 атомных орбиталей, в которых имеются 5 подсистем ЭО. В этих подсистемах числа ЭО составляют: $N_1=2$, $N_2=N_3=6$, $N_4=N_5=18$.

Если молекулярные орбитали представить как линейную комбинацию 50 АО, то исходный вековой определитель будет иметь вид:

$$\text{Det}(H_{ik} - S_{ik}\epsilon) = |50 \times 50| = 0.$$

Согласно последней теореме и правилу I, максимальный порядок субопределителей равен 5, а их число

$$q(5) = (2, 6, 6, 18, 18) = 2;$$

в формуле (21)

$$C_5^4 = \frac{5!}{4!} = 5,$$

$$D_1(4) = (2, 6, 6, 18) = 2,$$

$$D_4(4) = (2, 6, 18, 18) = 2,$$

$$D_2(4) = (2, 6, 6, 18) = 2,$$

$$D_5(4) = (6, 6, 18, 18) = 6;$$

$$D_3(4) = (2, 6, 18, 18) = 2,$$

следовательно, $q(4) = 4$. Проводя такие же расчеты по формулам (22), (23) и (24), мы находим, что

$$q(3) = 0, \quad q(2) = 12 \quad \text{и} \quad q(1) = 0.$$

Таким образом, полученные результаты

$$|50 \times 50| = 2 |5 \times 5| \cdot 4 |4 \times 4| \cdot 12 |2 \times 2|$$

полностью соответствуют данным, полученным непосредственно по методу групп совместного циклирования [3].

**ՍԻՄՄԵՏՐԻԿԱՑՎԱԾ ՖՈՒՆԿՑԻԱՆԵՐԻ ՄԵԹՈՂԸ. ՆՐԱ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ
ՄՈՂԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ԵՎ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՆԿԱՏՄԱՄԲ**

1. ՉԱՄԱՏԵՂ ՑԻՎԱՑՎՈՂ ԽՄԲԵՐԻ շԻՄԱՆ ՎՐԱ ՄՈՂԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ԴԱՐԱՎՈՐ ԴԵՏԵՐՄԻՆԱՆՏՆԵՐԻ ՔՎԱԶԻԴԻԱԳՈՆԱԼԱՑՄԱՆ ԿԱՆՈՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

2. Կ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Վ. ՑԵ. ԿԼԻՄԵՆԿՈ Ե Ֆ. Վ. ՄԱԿՈՐԴԵՑ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Քննարկվում են միասին ցիկլացվող խմբերի մի քանի կարևոր հատկությունները: Ապացուցված է մի թեորեմա, որը որոշում է այդ խմբերի կարգը:

Ցույց է տրված, որ հիմնվելով միասին ցիկլացվող խմբերի հատկությունների վրա, կարելի է գտնել դարավոր դետերմինանտների որոշման հասարակ կանոնները, օգտագործելով խմբային տեսությունը. այդ դեպքում բավական է լմանալ ատոմական օրբիտալները և համարժեք օրբիտալների ենթասխտեմների քանակը:

Ապացուցված է մի թեորեմա, որի համաձայն վերլուծված սուբդետերմինանտների մաքսիմալ կարգը հավասար է համարժեք օրբիտալների ենթասխտեմների քանակին:

Տրված են դարավոր հավասարության վերլուծվող բոլոր սուբդետերմինանտների կարգի և քանակի որոշման կանոնները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. К. Давтян, Ф. В. Макордей, ЖФХ, 41, 2321 (1967).
2. О. К. Давтян, Ф. В. Макордей, ЖФХ, 41, 2717 (1967).
3. Ф. В. Макордей, О. К. Давтян, ЖФХ, 41, 3929 (1966).

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙVII. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ И КОЛИЧЕСТВО
АДСОРБИРОВАННОГО ЦИНКА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pd/CaCO₃ ПРИ
ГИДРИРОВАНИИ ВОДНОГО АЗЕОТРОПА ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛАГ. А. ЧУХАДЖЯН, Г. В. МОВСИСЯН, Л. Г. ДАГЛЯН,
Дж. А. МАРГАРЯН и Я. М. ПОГОСЯНВсесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов

Поступило 18 VII 1969

Изучено гидрирование водного азеотропа диметилэтинилкарбинола (ДЭК) на Pd/CaCO₃. При модификации Pd/CaCO₃ ацетатом цинка и добавке аммиака выход диметилвинилкарбинола (ДВК) составляет 98%. Методом эмиссионного спектрального анализа определено количество цинка, адсорбированного на поверхности катализатора. Повышение температуры в интервале 20—60°, концентрации ацетата цинка в азеотропе и добавление аммиака приводит к увеличению адсорбции цинка на палладии. Высказано предположение о роли аммиака в повышении селективности Pd/CaCO₃+Zn(CH₃COO)₂ катализатора.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 19.

После открытия Линдлара [1] способ модификации Pd-катализаторов различными солями стал одним из основных методов повышения селективности их действия при гидрировании тройной связи.

В качестве модификаторов, кроме ацетата свинца, были предложены соли Cu [2,3], Cd, Zn [4—7] и другие [8—10].

Было установлено, что Pd/CaCO₃ (5% Pd), модифицированный ацетатом цинка, проявляет большую селективность (96% и выше) при гидрировании диметилэтинилкарбинола (ДЭК), бутиндиола и других ацетиленовых соединений [11, 12].

В дальнейшем нами было найдено, что селективность Pd/CaCO₃ катализатора, модифицированного ацетатом цинка, еще более повышается, если процесс вести в аммиачном растворе. В проточных по водороду условиях после полного исчезновения тройной связи ДЭК количество перегидрированного продукта не превышало 1,5—2,0% [13].

Несмотря на очевидный успех в подборе катализатора селективного гидрирования ацетиленовой связи, природа действия как ацетата цинка, так и аммиака остается невыясненной.

Сокольский с сотрудниками методом кривых заряжения показали, что роль катионов Cd, Zn, Pb заключается в том, что, специфически адсорбируясь на поверхности Pd-черни (или Pd/CaCO₃), они уменьшают количество адсорбированного водорода, связанное с его ионизацией [14, 15]. Непосредственное аналитическое определение адсорбированных на поверхности катализатора ионов металла не производилось.

В настоящей работе нами предпринята попытка определить количество цинка, осажденного на поверхности палладия и роль аммиака в повышении селективности катализатора, а также найти связь между

условиями реакции, количеством адсорбированного цинка и селективностью действия Pd/CaCO₃. Для решения этих вопросов производилось непосредственное аналитическое определение количества адсорбированного на катализаторе цинка в зависимости от условий реакции. Соотношение атомных концентраций Zn/Pd определялось методом эмиссионного спектрального анализа.

Исследование производилось на примере гидрирования водного азеотропа ДЭК в водном и водноаммиачном растворах ацетата цинка в проточных по водороду условиях с одновременным замером потенциала катализатора.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Гидрирование ДЭК производилось на установке и по методике, описанными ранее [11]. По окончании опыта катализатор отфильтровывался от жидкости и после высушивания анализировался.

Соотношение атомных концентраций Zn и Pd оценивается в единице массы исследуемого вещества. Известно, что с целью повышения точности при количественном анализе пользуются методом сравнения [16], сущность которого заключается в том, что наряду с линией анализируемого элемента подбирается еще спектральная линия, принадлежащая основе исследуемого вещества. Последняя характеризуется таким же потенциалом возбуждения, что и линия исследуемого элемента. Тогда справедливо соотношение:

$$\lg \frac{I_{ан}}{I_{осн}} = K \lg C_{ан},$$

где $I_{ан}$ — интенсивность линии анализируемого элемента; $I_{осн}$ — интенсивность линии основы; K — постоянная величина; $C_{ан}$ — концентрация анализируемого элемента. Заменяв интенсивность основы интенсивностью линии второго компонента бинарной смеси, получим:

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (\text{где } C_1 + C_2 = 100\%).$$

Эталонные образцы были изготовлены путем смешивания порошков химически чистых Zn(CH₃COO)₂ и Pd/CaCO₃ в различных пропорциях. Общая навеска во всех эталонных образцах была одинакова — 40 мг. Эталонный образец смешивался со спектрально чистым графитовым порошком, в котором отсутствовали следы этих элементов и общий вес смеси доводился до 90 мг. Все эталонные образцы переносились в специально приготовленные графитовые тигли и сжигались в дуге.

Подготовка анализируемых проб проводилась таким же образом, что и для эталонов (т. е. бралось по 40 мг для каждой пробы). Спектрограммы были получены на кварцевом спектрографе ИСП—28 при следующих условиях: ширина щели — 0,016 мм, ток дуги — 16 а, межэлектродное расстояние — 1,5 мм, время экспозиции — 30 секунд, фотолампы типа СП-1. Аналитической парой служили линии с длиной волны для цинка — 3282, для палладия — 3114,04 Å.

Зависимость логарифма отношения концентраций цинка и палладия $\lg \frac{C_{Zn}}{C_{Pd}}$ (атомное) от разности почернений $\left(\Delta S \frac{Zn}{Pd}\right)$ приводится на рисунке 1, где хорошо видно, что наклон прямой (в определенной степени характеризующий концентрационную чувствительность метода) больше 45° , что и понятно, так как здесь линии Zn и Pd, являются одновременно и аналитической парой и исследуемыми элементами. Концентрации соответствующих элементов от образца к образцу меняются в разные стороны, что в конечном счете придает высокую концентрационную чувствительность предложенному методу.

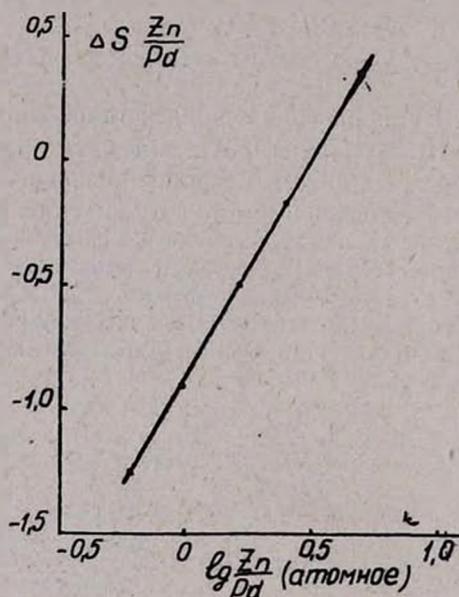


Рис. 1. Зависимость логарифма отношения концентрации цинка к палладию от разности почернений.

Результаты анализов приведены в таблице. Они свидетельствуют о том, что при гидрировании водного азеотропа ДЭК на $Pd/CaCO_3$ при 40° с увеличением концентрации ацетата цинка количество адсорбированного цинка на палладию резко увеличивается, и что при первоначальной концентрации $Zn(CH_3COO)_2$ в растворе от $2,26 \cdot 10^{-2}$ до $4,52 \cdot 10^{-2}$ не все количество цинка, введенное в раствор, адсорбируется на палладию. Однако дальнейшее уменьшение количества цинка приводит к полной адсорбции всего цинка. Это доказывает отсутствие цинка в растворе (качественный анализ).

Из таблицы видно, что при гидрировании ДЭК в аммиачном растворе ацетата цинка наблюдается увеличение количества адсорбированного цинка на поверхности катализатора. Так, например, при 40° и исходном соотношении Zn/Pd в растворе, равном 2,425, в присутствии аммиака на катализаторе найдено отношение $Zn/Pd = 1,75$, в то время как в от-

сутствии аммиака оно равно 1,41. Таким образом, в аммиачном растворе ацетата цинка осаждение на поверхности катализатора сравнительно больше, чем в водном растворе. Увеличение адсорбции цинка на поверхности Pd/CaCO₃ катализатора в 1*н* растворе аммиака было показано также снятием кривых заряжения [15].

Таблица

Влияние температуры и аммиака на количество адсорбированного цинка на Pd/CaCO₃ (5% Pd) при гидрировании водного азеотропа ДЭК.
Условия: Pd/CaCO₃ — 2,0 г, азеотроп — 200 мл, расход водорода — 40 л/час

Т. гидрирования, °С	Растворитель и его концентрация	Атомное отношение $\frac{Zn}{Pd}$	
		введенное в реакционную среду	на катализаторе
40	$4,52 \cdot 10^{-2}$ <i>н</i> Zn(CH ₃ COO) ₂	4,850	3,47
40	$2,26 \cdot 10^{-2}$ <i>н</i> .	2,425	1,41
40	$1,13 \cdot 10^{-2}$ <i>н</i> .	1,212	1,20
40	$0,56 \cdot 10^{-2}$ <i>н</i> .	0,606	0,60
20	$2,26 \cdot 10^{-2}$ <i>н</i> . + 1 <i>н</i> аммиак	2,425	0,81
40	$2,26 \cdot 10^{-2}$ <i>н</i> . + 1 <i>н</i> .	2,425	1,75
60	$2,26 \cdot 10^{-2}$ <i>н</i> . + 1 <i>н</i> .	2,425	2,16

В среде аммиака с повышением температуры количество адсорбированного цинка резко растет; при одинаковой концентрации Zn(CH₃COO)₂ при 20° атомное отношение Zn/Pd составляет 0,81, а при 60° — 2,16. Этим частично и объясняется тот факт, что при обыкновенных условиях скорость гидрирования азеотропа ДЭК при 60° значительно меньше, чем при 40° [17].

Как отмечалось выше, добавление аммиака к системе Pd/CaCO₃ + Zn(OAc)₂ резко повышает селективность действия указанного катализатора.

Результаты одного из опытов гидрирования азеотропа ДЭК приведены на рисунке 2. Катализатор, в отличие от предыдущих опытов, был восстановлен в аммиачном растворе Zn(OAc)₂. Полученные данные показывают, что в момент полного исчезновения тройной связи карбинола в реакционной смеси имеется всего 1—2% третичного амилового спирта. Из потенциальной кривой 4 видно, что после полного превращения ДЭК в ДВК наблюдается резкий скачок потенциала (на 160 минут) в катодную сторону. Это говорит о том, что в условиях опыта ДВК плохо адсорбируется на катализаторе и, следовательно, гидрируется очень медленно: после полного исчезновения тройной связи за 70 минут дальнейшего перемешивания в атмосфере H₂ содержание третичного амилового спирта в катализате увеличивается всего лишь на 1%.

Сначала мы предполагали, что резкое повышение селективности действия катализатора в присутствии аммиака объясняется повышением

основности среды, поскольку известно, что в щелочной среде избирательность Pd-катализатора высока [18]. Однако все наши попытки добиться аналогичного повышения селективности действия Pd-катализаторов заменой аммиака различными аминами (триэтиламин, триэтанолламин, меламина) и щелочами окончились неудачей. В этих случаях селективность, по сравнению с аммиаком, была низкая.

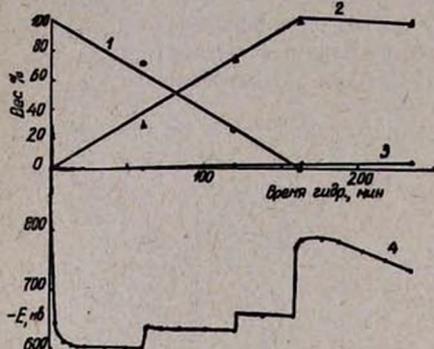


Рис. 2. Гидрирование водного азеотропа ДЭК на $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{аммиак}$. Условия: $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 - 2,0 \text{ г}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - 0,50 \text{ г}$, аммиак — $1,0 \text{ г}$, азеотроп ДЭК — 200 мл , температура — 40° . Кривые: 1, 2, 3 — изменения концентраций ДЭК, ДВК и диметилэтилкарбинола, соответственно; 4 — потенциальная кривая.

Причину повышения селективности Pd/CaCO_3 катализатора аммиаком мы усматриваем в следующем: а) первоначально аммиак принимает непосредственное участие в формировании активной поверхности катализатора; б) путем образования комплексных соединений с солями цинка аммиак приводит к увеличению концентрации ионов цинка в растворе и, следовательно, к увеличению количества специфически адсорбированного цинка на поверхности катализатора; в) аммиак вступает во взаимодействие с анионами, выделившимися из солей цинка, обеспечивая проведение реакции в нейтральной или щелочной среде. В этом отношении действие аммиака аналогично действию редких щелочей [19].

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

VII ԴԻՄԵԹԻԼԵԻՆԻԿԱՐԲԻՆՈՒԻ ՋՐԱՅԻՆ ԱԶԵՈՏՐՈՊԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՌԵԱԿՏԻԱՅԻՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ Pd/CaCO_3 ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԱՄՍՈՐԲՎԱԾ ՑԻԿԻ ՔԱՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Գ. Ա. ԶՈՒՆԱԶՅԱՆ Է. Վ. ՄՈՎՍԻՅԱՆ, Լ. Գ. ԴԱԳՅԱՆ,
Զ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Ե ՅՄ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլէթիլնիկարբինոլի (ԴԷԿ) ջրային ազեոտրոպի հիդրումը $20-60^\circ$ -ում, լաբորատորիական տեղակայանքում, ջրածնի հոսանքում: Յույ՜ք է տրված, որ ջերմաստիճանի և ազեոտրոպում ցինկի ացետատի կոնցենտրացիայի բարձրացումն ու ամոնիակի ավելացումը մեծացնում են ցինկի ադսորբումը պալադիումի վրա: Ենթադրություն է արված $\text{Pd}-\text{Zn}$ կատալիզատորի ընտրողականության բարձրացման մեջ ամոնիակի դերի մասին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *H. Lindlar*, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 446 (1952).
2. *S. Kambara, S. Tajima, N. Sato, T. Suminoe, H. Ishida*, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **62**, 1937 (1959); *C. A.*, **58**, 4409 (1963).
3. Брит. пат., 832.141; *C. A.*, **55**, 12705 (1961).
4. *Д. В. Сокольский, Н. А. Закарина, Г. Д. Закумбаева*, *ДАН СССР*, **148**, 630 (1963).
5. *Г. Д. Закумбаева, Д. В. Сокольский*, Сб. «Катализаторы жидкофазной гидрогенизации», Изд. Наука, Алма-Ата, 1966, стр. 9.
6. *Н. А. Закарина, Г. Д. Закумбаева, Д. В. Сокольский*, *ДАН СССР*, **153**, 133 (1963).
7. *Д. В. Сокольский, Г. Д. Закумбаева, Н. А. Закарина, Е. И. Тен, Б. Ж. Абдамжарова*, Сб. «Катализаторы жидкофазной гидрогенизации», Изд. Наука, Алма-Ата, 1966, стр. 226.
8. Бельг. пат., 647708; *C. A.*, **63**, 9806 (1965).
9. Брит. пат., 871804; *C. A.* **56**, 300 (1962).
10. Голл. пат., 6405225; *C. A.*, **62**, 9005 (1965).
11. *Г. В. Мовсисян, Н. Ф. Носкова, Г. А. Чухаджян, Н. Г. Карапетян*, *Арм. хим. ж.*, **20**, 613 (1967).
12. *Г. В. Мовсисян, Г. А. Чухаджян, Р. С. Ароян, И. Б. Карапетян*, *Арм. хим. ж.*, **21**, 481 (1968).
13. *Н. Г. Карапетян, Г. А. Чухаджян, Г. В. Мовсисян*, *Арм. хим. ж.*, **21**, 241 (1968).
14. *Д. В. Сокольский, Г. Д. Закумбаева, Н. А. Закарина*, Сб. «Каталитические реакции в жидкой фазе», Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1963.
15. *Г. В. Мовсисян, Г. Д. Закумбаева, Д. В. Сокольский*, *Электрохимия*, **4**, 1205 (1968).
16. *В. К. Прокофьев*, *Фотографические методы спектрального анализа*, Москва, 1951.
17. *Г. В. Мовсисян, Г. А. Чухаджян, А. А. Алексанян*, *Арм. хим. ж.*, **21**, 474 (1968).
18. *Г. В. Мовсисян, Г. А. Чухаджян*, *Арм. хим. ж.*, **23** (1970).
19. *А. М. Сокольская, С. А. Рябина, Д. В. Сокольский*, *Электрохимия*, **1**, 1098 (1965).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ НА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В АКТИВИРОВАННЫХ СТЕКЛАХ

А. А. МАРГАРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 7 IV 1969

Показана зависимость спектроскопических свойств (оптическое поглощение, люминесценция) и ЭПР активированных стекол (Mn^{2+} , Co^{2+} , Nd^{3+}) от характера химических связей активатор—лиганд.

Обнаружено структурное сходство фторбериллатных стекол с фосфатными.
 Рис. 4, библи. ссылки 20.

Целью данной работы является выяснение структурных вопросов различных по природе стеклообразных матриц, активированных ионами переходных элементов (Mn^{2+} , Co^{2+} , Nd^{3+}), путем спектроскопии.

Среди переходных элементов двухвалентный марганец в различных стеклообразных матрицах изучен довольно подробно [1—10].

В стеклах марганец люминесцирует только в двухвалентном состоянии, откуда и большой интерес к Mn^{2+} [2,7]. До последнего времени существовало ошибочное мнение о том, что изменение цвета свечения марганца в стеклах является лишь функцией координационного состояния иона активатора [2, 5, 7]. Бингхем и Парк [8], применив теорию поля лигандов к спектрам поглощения и излучения Mn^{2+} в стеклах, пришли к заключению, что изменение цвета люминесценции не всегда может служить индикатором координационного состояния двухвалентного марганца в стекле.

В исследованиях наших [9, 10, 11] и других авторов [1, 12, 13, 14] показано, что спектроскопические свойства двухвалентного марганца являются функцией степени ковалентности образуемых им химических связей А—Л (активатор—лиганд), силы поля лигандов, координационного состояния активатора и регулярности строения вмещающей стеклообразной матрицы. Эти аргументы также позволяют объяснить структуру стекла и предсказать поведение других активаторов в стеклах различной природы.

Мы рассмотрим спектры люминесценции, поглощения и ЭПР активированных стекол.

Люминесценция. На рисунке 1 представлены спектры люминесценции фторбериллатных, фосфатных и силикатных стекол, содержащих в различных концентрациях марганец.

Спектр люминесценции Mn^{2+} во фторбериллатном стекле состоит из широкой полосы, которая с ростом концентрации смещается в длинноволновую область. Положение максимума при концентрации MnF_2 0,25 вес. % составляет ~ 578 , а при 25,0 вес. % — ~ 635 нм (кр. 1, 2).

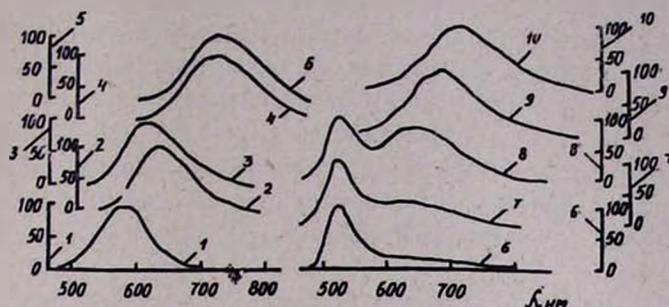


Рис. 1. Спектры люминесценции (нормированы) фторбериллатных, фосфатных и силикатных стекол, активированных двухвалентным марганцем. Состав стекол: $35BeF_2 \cdot 20AlF_3 \cdot 20CaF_2 \cdot 15SrF_2 \cdot 10MgF_2$ мол. % (1 — 0,25 MnF_2 , 2 — 25,0 MnF_2); $ZnO \cdot P_2O_5$ мол. отн. (3 — 0,05 MnO_2 , 4 — 40 MnO_2); 5 — $MnO_2 \cdot P_2O_5$ мол. отн.; $K_2O \cdot CdO \cdot 4SiO_2$ мол. отн., (6 — MnO_2 ; 7 — 2 MnO_2 ; 8 — 5 MnO_2 , 9 — 20 MnO_2 , 10 — 30 MnO_2). Активатор вводился сверх основного состава стекла в вес. %.

Спектр люминесценции фосфатного стекла с марганцем также состоит из одной полосы (кр. 3, 4, 5), смещающейся с ростом концентрации активатора в длинноволновую область, спектры силикатных стекол (кр. 6, 7, 8, 9, 10) включают, помимо широкой длинноволновой, узкую коротковолновую полосу с максимумом 530 нм, интенсивность которой падает с ростом концентрации Mn^{2+} . Таким образом, наибольшее сходство люминесцентных свойств стекол, активированных Mn^{2+} , наблюдается при сравнении фторбериллатных и фосфатных матриц, несмотря на кристаллохимическое подобие BeF_2 и SiO_2 .

Поглощение. На рисунке 2 приведены спектры поглощения фторбериллатного, фосфатного и силикатного стекол, содержащих различные концентрации марганца.

Интенсивность всех полос поглощения Mn^{2+} невелика, так как все переходы запрещены по спину и правилу Лаппорта. При увеличении концентрации интенсивность полос растет в соответствии с законом Бера. Полосы поглощения Mn^{2+} в стеклах с ростом ковалентности химических связей сдвигаются в длинноволновую область спектра [14, 15], а люминесценция — в коротковолновую [9, 10, 12, 13]. Следовательно, происходит Стоксов сдвиг между поглощением и люминесценцией. Сдвиг полос люминесценции в коротковолновую часть спектра происходит как в случае вероятного понижения координационного числа активатора, так и в случаях, когда нет никаких указаний на наличие координационной перестройки лигандов вокруг Mn^{2+} для многокомпонентных стекол. Основным фактором, влияющим на Стоксов сдвиг полос поглощения и

излучения, является, вероятно, характер химических связей двухвалентного марганца с лигандами.

Рассмотрение поведения Mn^{2+} в пределах одной стеклообразной системы показывает, что изменения, наблюдаемые в спектрах поглощения (рис. 2 кр. 3, 4, 5), при замене в стекле ионов модификаторов менее значительны, чем при замене атомов стеклообразователей (С) [11, 12, 13]. Ионы-модификаторы (М) действуют на активатор только через тетраэдрические узлы стеклообразователей. Увеличение силы поля модификатора, т. е. уменьшение его радиуса или увеличение заряда, ведет к уменьшению степени ковалентности связи активатор—лиганд ввиду роста степени ковалентности связи $[SL_4] - M$.

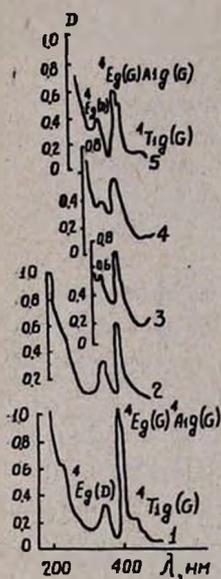


Рис. 2. Спектры оптического поглощения Mn^{2+} в стеклах различных составов. 1 — $35BeF_2 \cdot 20AlF_3 \cdot 20CaF_2 \cdot 15SrF_2 \cdot 10MgF_2 \cdot 16MnF_2$, $l = 24,27$; 2 — $ZnO \cdot P_2O_5 \cdot 30MnO_2$, $l = 4,96$; 3 — $Li_2O_2 \cdot 2SiO_2 \cdot 2MnO_2$, $l = 31,30$; 4 — $Na_2O \cdot 4SiO_2 \cdot 2MnO_2$, $l = 20,00$; 5 — $K_2O \cdot 4SiO_2 \cdot 2MnO_2$, $l = 5,00$. Составы стекол приведены в молекулярных процентах, концентрация активатора — в вес. $\%$ основного состава стекла; l — толщина образцов (в мм).

Кроме рассмотренных узких линий ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g {}^4A_{1g}(G)$, не зависящих от силы поля, в спектре поглощения наблюдаются полосы, положение которых сильно зависит от силы поля. Изменения положения максимумов этих полос дают возможность сравнить силы полей лигандов на ионе Mn^{2+} в ряду стекол различной основы. Оценить изменение этой величины, возникающей под действием кристаллического поля из одного терма и идущей на энергетической диаграмме с разным наклоном [9, 12], можно по изменению расстояния между уровнями. Для такого сравнения можно брать полосы поглощения, соответствующие переходам: ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g {}^4A_{1g}(G)$ и ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$, так как второй переход является самым длинноволновым, а первый не чувствителен к изменению величины силы поля. Разности энергии между уровнями ${}^4E_g {}^4A_{1g}(G)$ и ${}^4T_{1g}(G)$ равны для фторбериллатных, фосфатных и силикатных стекол ~ 4050 , ~ 4700 , $\sim 8250 \text{ см}^{-1}$, соответственно. Таким образом, сила поля лигандов, как и степень

ковалентности, растут в ряду стекол: фторбериллатные, фосфатные и силикатные.

Приведенные в работе [8] положения полос для переходов (Mn^{2+}) ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4A_{1g} {}^4E_g(G)$ и ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(D)$ 2430 и 28700 cm^{-1} в стекле состава $Na_2O \cdot 4B_2O_3$, в котором часть атомов бора имеет тригональную симметрию, позволяют считать, что степень ковалентности связи $Mn-O$ в таких стеклах меньше, чем в силикатных, несколько больше, чем в фосфатных.

Сравнение фосфора и кремния позволяет считать, что фосфор должен сильнее оттягивать на себя электронные оболочки кислорода, так как имеет большой заряд ядра и образует в тетраэдре (PO_4) пять валентных связей, по сравнению с четырьмя, которые дает кремний. Таким образом, степень ковалентности связи $Mn-O$ должна быть в фосфатных стеклах меньше, чем в силикатных, что и наблюдается. В случае фторбериллатных стекол кислород заменен в ближней координационной сфере марганца фтором.

Известно, что поляризуемость фтора меньше поляризуемости кислорода [16, 17]. Это означает, что степень ковалентности связи $Mn-F$ должна быть, при прочих равных условиях, меньше, чем связи $Mn-O$. Большая ковалентность связи кислорода с фосфором делает связь $Mn-O$ в фосфатных стеклах лишь чуть более ковалентной, чем связь $Mn-F$ во фторбериллатных стеклах. Сходства химических связей лиганд—активатор во фторбериллатных и фосфатных матрицах вызывают спектроскопическую аналогию в стеклах совершенно различной природы.

Некоторый интерес представляет исследование систем стеклообразователь—активатор и стекол на их основе.

В упомянутых матрицах наглядно проявляется зависимость спектральных свойств активатора от характера химических связей, симметрии и силы лигандных полей.

Рассмотрим спектры оптического поглощения Co^{2+} и Nd^{3+} в стеклообразном фтористом бериллии и многокомпонентном фторбериллатном стекле (рис. 3). Активаторы в матрицах I и II отличаются характером химической связи и симметрией локального окружения лигандов.

Исходя из значений энтропии активации, доказано, что в стеклообразном BeF_2 атом бериллия ковалентно связан с четырьмя атомами фтора [18]. В многокомпонентной фторбериллатной матрице, наряду с ковалентностью, проявляются также связи ионного характера, что приводит к ослаблению кристаллического поля вмещающей основы.

Отсюда следует, что расщепление отдельных термов или полос поглощения в приведенных основах различно. В стеклообразном фтористом бериллии наблюдаем расщепление полос для Co^{2+} и Nd^{3+} на несколько компонентов, которые отсутствуют во фторбериллатном стекле (область частот 400—600 nm для Co^{2+} и от 550 до 600 nm для Nd^{3+}).

При переходе от стекла I к стеклу II (рис. 3) меняются характер химических связей и симметрия активатора.

Различные спектральные свойства активированных многокомпонентных фторбериллатных стекол и стеклообразного фтористого бериллия вызваны различным структурным положением ионов-активаторов в них. В первых активаторы находятся в участках структуры, обогащенных ионами-модификаторами. В стеклообразном фтористом бериллии ионы-активаторы располагаются в сетке ковалентно увязанных бериллий-фторидных узлов. Различия в структурном положении приводят к тому, что локальное окружение активаторов в двух сравниваемых матрицах различается по характеру химических связей симметрии и силе лигандного поля.

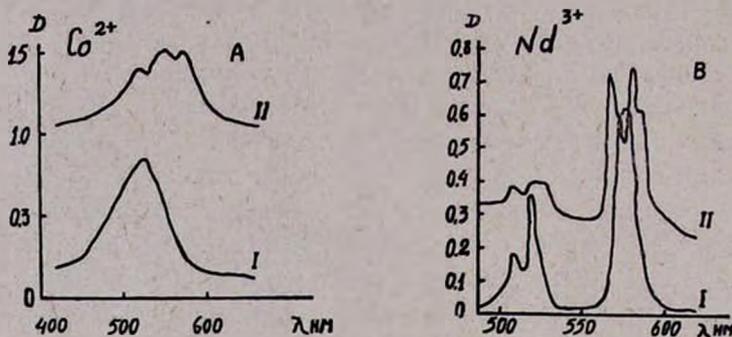


Рис. 3. Спектры оптического поглощения Co^{2+} и Nd^{3+} . А-1. Стекло: $60\text{BeF}_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot 10\text{CaF}_2 \cdot 20\text{KF}$. (мол. %), 0,5 мол. % CoF_2 . В-1. 0,5 мол. % NdF_3 . А-II. BeF_3 , 0,05 мол. % CoF_2 . В-II. 0,5 мол. % NdF_3 .

ЭПР спектры. Полученные результаты нашли свое подтверждение при исследовании спектров ЭПР Mn^{2+} . Наблюдаемые парамагнитные спектры Mn^{2+} в стеклах различной основы обычно соответствуют переходу по электронному спину $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ [19].

На рисунке 4 представлены спектры ЭПР Mn^{2+} в стеклах, которые отличны по природе химических связей.

В спектрах ЭПР стекол с марганцем наблюдаются две полосы—с $g = 4,27 \pm 0,01$ и $g = 2,00 \pm 0,01$. Во фторбериллатных (кр. 4) и фосфатных (кр. 5) стеклах наблюдается только полоса с $g = 2,00$, а в силикатных (кр. 1, 2, 3)—обе полосы. Существенным является возрастание интенсивности полосы с $g = 4,27$ в ряду силикатных стекол при эквимолекулярной замене калия на натрий и литий. Согласно существующим представлениям, полоса с $g = 4,27$ должна наблюдаться при наличии орторомбических искажений центров, а полоса с $g = 2,00$ —для непокаженных октаэдрических и тетраэдрических центров [20]. Наблюдаемое увеличение степени ковалентности связи, проявляющееся в уменьшении расщепления СТС при переходе от фторбериллатных к фосфатным и силикатным стеклам, вызывает изменение симметрии активатора. Из дан-

ных ЭПР следует, что d -состояния двухвалентного марганца не участвуют непосредственно в образовании связи. Поэтому увеличение степени ковалентности связи в силикатных стеклах неизбежно ведет к переходу марганца в тетраэдрическую координацию с sp^3 -гибридизацией. Кроме того, с ростом силы поля ионов-модификаторов (K, Na, Li) в силикатных стеклах наблюдается переход от тетраэдрического окружения к центрам со значительными ромбическими искажениями.

Рис. 4. Спектры ЭПР в стеклах различного состава при $T=293^\circ\text{K}$. 1 — $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MnO}_2$; 2 — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{MnO}_2$; 3 — $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MnO}_2$; 4 — $35\text{BeF}_2 \cdot 20\text{AlF}_3 \cdot 20\text{CaF}_2 \cdot 15\text{SrF}_2 \cdot 10\text{MgF}_2 \cdot 0,05\text{MnF}_2$; 5 — $\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,05\text{MnO}_2$.



Таким образом, можно утверждать, что увеличение ионности связи марганца за счет изменения поляризуемости лигандов ведет к повышению его координации. Напротив, увеличение ковалентности связи приводит к тетраэдрическому окружению.

Сила поля лигандов на марганце также растет с ростом степени ковалентности связи в ряду: фторбериллатные, фосфатные и силикатные стекла, и оказывается наибольшей в силикатных стеклах, имеющих тетраэдрическую симметрию.

Вывод о влиянии степени ковалентности связей с лигандами, силы поля лигандов и симметрии центров активатора на спектроскопические свойства двухвалентного марганца является, по-видимому, универсальным для всех активаторов с частично заполненными $3d$ -, $4d$ -оболочками.

Комплексные спектроскопические исследования активированных стекол позволяют судить о структурных сходствах стекол на основе фтористого бериллия и P_2O_5 .

ԱԿՏԻՎԱՅՐԱԾ ԱՊԱԿԻՆԵՐՈՒՄ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՊԵՐԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԿ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հայտնաբերված է, որ ակտիվացրած ապակիների օպտիկական հատկությունները՝ կլանում, լյումինեսցենցիա, էՊՌ, կախված են ակտիվատորի և լիգանդի քիմիական կապի բնույթից:

Յույց է տրված ֆտորբերիլիումական և ֆոսֆատային ապակիների կառուցվածքային նմանությունը, ելնելով SiO_2 և BeF_2 բյուրեղաբանական նմանությունից, այն ինչ բյուրեղաբանական տեսության հիման վրա պետք է որ նմանություն լինե՞ր ֆտորբերիլիումական և սիլիկատային ապակիների միջև:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. О. Карапетян, С. Г. Лунтер, Д. М. Юдин, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 811 (1967).
2. S. H. Linwood, W. A. Weyl, J. Opt. Soc. Amer., 32, 443 (1942).
3. Н. А. Горбачева, А. И. Кабакова, ЖПС, 6, (4) 478 (1967).
4. Д. М. Юдин, Г. А. Цурикова, Г. Т. Петровский, Н. В. Старостин, Оптика и спектроскопия, 24, 966 (1968).
5. W. A. Weyl, E. C. Marboe, The Constitution of Glasses, v. 1, p. 297, N. Y., 1962.
6. Г. А. Цурикова, Д. М. Юдин, Г. Т. Петровский, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 2, вып. 1, 119 (1968).
7. В. В. Варгин, Т. И. Вейнберг, Изв. АН СССР, сер. физ., 9 (4) (1945).
8. K. Bingham, S. Parke, Phys. and Chem. of Glasses, 6, 224 (1965).
9. А. А. Маргарян, А. Л. Григорян, А. М. Кураджян, Арм. хим. ж., 22, 969 (1969).
10. А. А. Маргарян, А. Л. Григорян, Промышленность Армении, № 8, 8 (1969).
11. С. Г. Лунтер, А. А. Маргарян, Сб. «Спектроскопия твердого тела», Изд. «Наука», Москва-Ленинград, 1969, стр. 221—225.
12. С. Г. Лунтер, Г. О. Карапетян, Н. М. Бокин, Д. М. Юдин, ФТТ, 9, 2874 (1967).
13. С. Г. Лунтер, Г. О. Карапетян, Д. М. Юдин, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 9, вып. 4, 46 (1967).
14. С. Г. Лунтер, Г. О. Карапетян, Д. М. Юдин, Тезисы симпозиума по спектроскопии, Новосибирск, 1966 г.
15. С. Г. Лунтер, Г. О. Карапетян, Д. М. Юдин, Тезисы совещания по люминесценции, Тбилиси, 1966 г.
16. С. С. Бацанов, Структурная рефрактометрия, Изд. МГУ, 1959, Москва.
17. Э. Ю. Янсон, Комплексные соединения, Изд. «Высшая школа», 1968, Москва.
18. С. В. Немилов, ЖПХ, 37, 293 (1964).
19. В. Т. Allen, J. Chem. Phys., 43, 3820 (1966).
20. T. Castner, G. Newell, W. Holton, C. Stecher, J. Chem. Phys., 32, 668 (1960).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54—128.4+542.63+546.33

ИССЛЕДОВАНИЕ САМОДИФФУЗИИ КАТИОНОВ В РАСТВОРАХ
МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ. II.

С. Г. БАБАЯН, Л. Е. ПОГОСЯН и К. А. ТОРОСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступила 18 III 1968

Исследована самодиффузия ионов натрия, кальция и железа в растворах метасиликата натрия. В широком диапазоне изменения концентрации Na_2SiO_3 указанные катионы пребывают в растворе в ионном состоянии. Аномальная подвижность ионов Na^+ , Ca^{2+} и Fe^{3+} может быть удовлетворительно объяснена при допущении неучастия их в организации упорядоченности раствора. О справедливости последнего допущения свидетельствуют малые значения энергии активации процесса самодиффузии.

Рис. 7, табл. 1, библиографические ссылки 12.

При исследовании процессов самодиффузии ионов в концентрированных растворах электролитов диффундируемая частица может претерпеть большое воздействие со стороны потока окружающих частиц.

В частности, этим обусловлена приближенность применения уравнения Стокса-Эйнштейна для описания процессов самодиффузии ионов [1]. Если применимость этого уравнения сомнительна, возможность использования его в потоке доказана различными авторами [2].

При исследовании процессов самодиффузии ионов кальция в растворах Na_2SiO_3 различных концентраций нами было показано, что обнаруженная аномальная подвижность Ca^{2+} удовлетворительно может быть объяснена только при допущении участия основной массы частиц растворителя в организации упорядоченности раствора совместно с полимеризованным силикатным анионом [3].

В настоящей работе с помощью радиоактивных изотопов Na^{22} , Ca^{45} и Fe^{55-59} капиллярным методом [3] исследовалась самодиффузия ионов натрия, кальция и железа в растворах Na_2SiO_3 различных концентраций. Исследование велось при температурах 14, 25, 35 и 50°. Результаты опытов показаны на рисунках 1—3. Коэффициент самодиффузии D рассчитывался с помощью уравнения:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2}}, \quad (1)$$

где J_0 — начальная активность раствора в капиллярах (и.м./мин); J — конечная активность раствора в капиллярах (и.м./мин); l — длина ка-

пильяра ($l = 1,40$ см); t — время диффузии в сутках; D — коэффициент самодиффузии ($\text{см}^2/\text{сутки}$); n — числа 0, 1, 3, ...

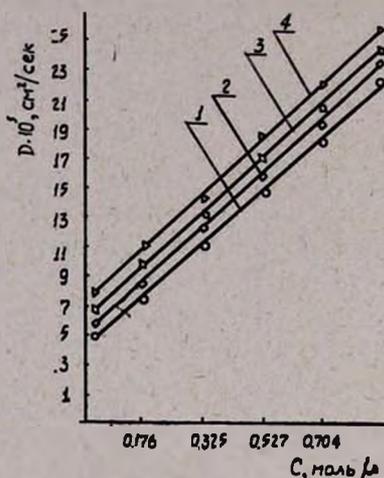


Рис. 1. Зависимость коэффициента самодиффузии натрия от концентрации раствора Na_2SiO_3 , моль/л. (○ — $t = 14^\circ\text{C}$; □ — $t = 25^\circ\text{C}$; ◇ — $t = 35^\circ\text{C}$; △ — $t = 50^\circ\text{C}$.)

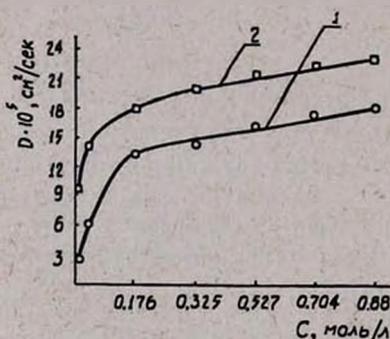


Рис. 2. Зависимость коэффициента самодиффузии кальция от концентрации раствора Na_2SiO_3 , моль/л. (○ — $t = 14^\circ\text{C}$; □ — $t = 50^\circ\text{C}$.)

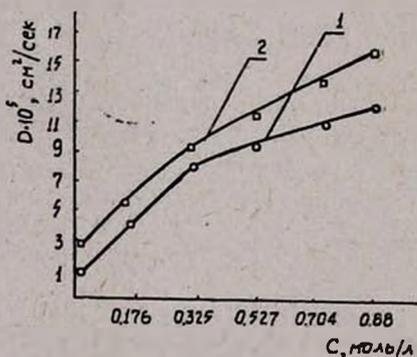


Рис. 3. Зависимость коэффициента самодиффузии железа от концентрации раствора Na_2SiO_3 , моль/л. (○ — $t = 14^\circ\text{C}$; □ — $t = 35^\circ\text{C}$.)

Анализ точности эксперимента ($\pm 5\%$) позволяет при разложении уравнения (1) в ряд ограничиться первым членом ряда. Ионные радиусы, подсчитанные с помощью уравнения Стокса-Эйнштейна ($t = 14^\circ$), занесены в таблицу.

Кристаллографические радиусы исследуемых ионов соответственно равны $r_{\text{Na}} = 0,98$, $r_{\text{Ca}} = 1,04$; $r_{\text{Fe}} = 0,67 \text{ \AA}$ [4].

С помощью уравнения $D = D_0 \exp(-E/RT)$ подсчитывалась энергия активации самодиффузии (рис. 4).

Таблица

Ионные радиусы натрия, кальция и железа, вычисленные с помощью экспериментальных данных

$r, \text{ \AA}$	$C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}, \text{ моль/л}$						
	0,00352	0,0352	0,176	0,352	0,528	0,704	0,880
r_{Na}	0,486	0,295	0,187	0,100	0,060	0,035	0,021
r_{Ca}	0,660	0,100	0,087	0,065	0,047	0,030	0,028
r_{Fe}	2,201	0,432	0,335	0,112	0,083	0,055	0,039

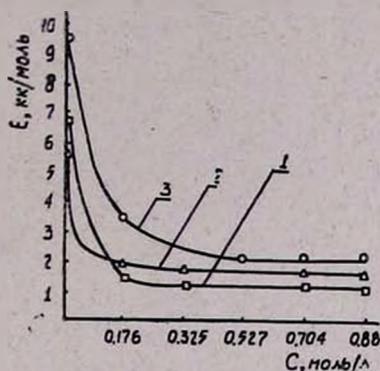


Рис. 4. Изменение энергии активации самодиффузии ионов натрия, кальция и железа в зависимости от концентрации раствора Na_2SiO_3 . (Δ — E_{Na} ; \square — E_{Ca} ; \circ — E_{Fe}).

Обсуждение результатов

Анализ экспериментальных данных приводит к выводу, что поведение катионов является функцией состояния системы и находится в косвенной зависимости от концентрации растворенного вещества и вязкого течения окружающих частиц. Действительно, с увеличением концентрации растворенного вещества и, следовательно, вязкости следует ожидать соответствующего уменьшения подвижности ионов вследствие усиления тормозного эффекта. Результаты опытов (рис. 1—3) свидетельствуют об обратном. Как видно из рисунков, с увеличением концентрации раствора Na_2SiO_3 коэффициент самодиффузии D возрастает примерно в два раза. Интересным представляется факт увеличения D с повышением температуры. Возрастание подвижности ионов Na^+ , Ca^{2+} и Fe^{3+} не может быть объяснено с точки зрения зависимости η от температуры, так как температурная зависимость D незначительна.

Аномальная подвижность ионов Na^+ , Ca^{2+} и Fe^{3+} может быть удовлетворительно объяснена при допущении, что указанные катионы не участвуют в организации упорядоченности раствора. Подобная мысль, связанная с понятием отрицательной гидратации, высказанная нами в

качестве рабочей гипотезы при исследовании процессов самодиффузии Ca^{2+} в растворах Na_2SiO_3 [3], из-за отсутствия другой информации не может претендовать на исчерпывающее описание аномальной подвижности катионов, но в первом приближении может быть полезна при интерпретации экспериментальных данных.

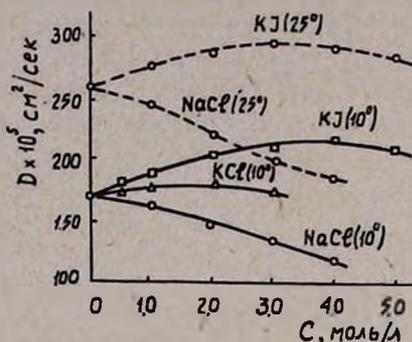


Рис. 5. Коэффициенты самодиффузии воды в растворах электролитов.

В связи с этим интересно сравнить анализируемые выше данные с экспериментальными данными, полученными Ваном [5] при исследовании самодиффузии воды в водных растворах NaCl , KCl и KJ (рис. 5). Результаты опытов, представленные на рисунке 5, являются наиболее характерным случаем отрицательной гидратации ионов. В создавшейся ситуации применимость уравнения Стокса-Эйнштейна $D = KT/6\pi \cdot \eta \cdot r$ не может вызвать особых возражений, так как теоретические представления расходятся с экспериментальными данными при наличии значительного влияния вязкого течения окружающей среды на диффундирующую частицу.

Оценка ионных радиусов Na^+ , Ca^{2+} и Fe^{3+} с помощью уравнения Стокса-Эйнштейна показала, что только в разбавленных растворах Na_2SiO_3 их значения соответствуют кристаллографическим $r_{\text{кр}}$. Последний факт реализуется в условиях некоторого гидролиза раствора Na_2SiO_3 (по данным Гармана [6] 0,025 *н* раствор метасиликата натрия гидролизован на 23,5%). Соответствие r_{Na} , r_{Ca} и r_{Fe} , подсчитанных с помощью экспериментальных данных, с кристаллографическими свидетельствует, что указанные ионы не взаимодействуют с продуктами гидролиза.

В концентрированных растворах уравнение Стокса-Эйнштейна может быть использовано для количественной оценки, так как, согласно подсчетам, $r_c \ll r_{\text{кр}}$. Принято считать, что при $r_c < r_{\text{кр}}$ ионы в растворах электролитов не подвержены гидратации [7]. В разбираемом случае такая картина может реализоваться при допущении, что в концентрированных растворах Na_2SiO_3 основная масса частиц растворителя связана с полимеризованным силикатным анионом.

Так, например, по Айлеру [8], при растворении Na_2SiO_3 в воде происходит полимеризация силикатного аниона путем связывания OH-групп. Следует отметить, что стремление к полимеризации является одной из характерных особенностей растворов (расплавов) метасиликата натрия. Понижение температуры замерзания Na_2SO_4 при добавлении Na_2SiO_3 [9], а также фазовая диаграмма системы $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ [10] свидетельствуют, что Na_2SiO_3 образует комплексы в виде колец, состоящих из четырех тетраэдров SiO_4 .

Деполимеризация анионного комплекса не наблюдается даже в случае значительных количеств F^- . Силикатный анион деполимеризуется в момент начала кристаллизации пересыщенного раствора, а также при уменьшении концентрации Na_2SiO_3 . При разбавлении происходит разрушение упорядоченности раствора, высвободившиеся частицы растворителя участвуют в процессе гидратации катионов, вследствие чего подвижность последних падает [3]. Если степень упорядоченности находится в прямой связи с концентрацией Na_2SiO_3 [7], то линейное изменение коэффициента самодиффузии натрия D_{Na} (рис. 1) может служить свидетельством справедливости этого предположения.

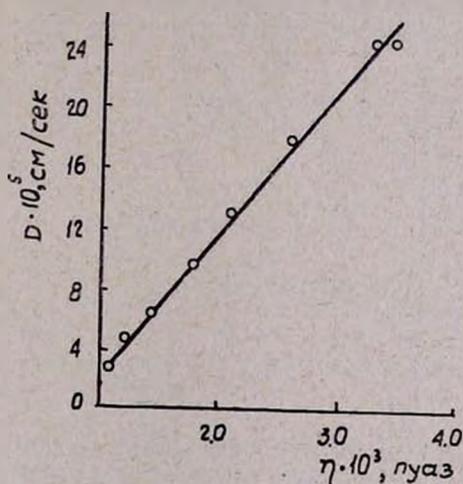


Рис. 6. Зависимость коэффициента самодиффузии натрия от вязкости раствора Na_2SiO_3 ($t = 14^\circ\text{C}$).

Из теории абсолютных скоростей известно, что коэффициент самодиффузии находится в обратной зависимости от вязкости η . В концентрированных растворах величина вязкости η зависит от степени взаимодействия частиц и является важной характеристикой системы. Для растворов Na_2SiO_3 в первом приближении можно принять, что вязкостное течение системы определяется полимеризованным силикатным анионом и частицами растворителя, т. е. степенью упорядоченности. С усилением последней, а следовательно, и с увеличением η коэффициент самодиффузии D_{Na} вследствие уменьшения гидратации должен линейно расти (рис. 6).

Анализ экспериментальных данных показывает, что на всем протяжении изменения коэффициента диффузии D справедливо отношение D_0/D (где D_0 — коэффициент самодиффузии Na^+ , Ca^{2+} или Fe^{3+} при бесконечном разбавлении рис. 7). Голик с сотрудниками [11] для характеристики связи отрицательной гидратации и отрицательной вязкости пользуется отношением η/η_0 (где η и η_0 — вязкость раствора и чистого растворителя). Представление об отрицательной гидратации в растворах Na_2SiO_3 , очевидно, связано со степенью упорядоченности, но не с разрушением структуры чистого растворителя. Следовательно, отношение D_0/D в большей мере может отражать стремление системы к упорядоченности. Правомерность замены отношения η/η_0 величиной D_0/D очевидна при ознакомлении с экспериментальными данными, представленными на рисунке 7. Отношение D_0/D является величиной, качественно характеризующей степень дегидратации катионов, растущей по мере связывания частиц растворителя с полимеризованным силикатным анионом.

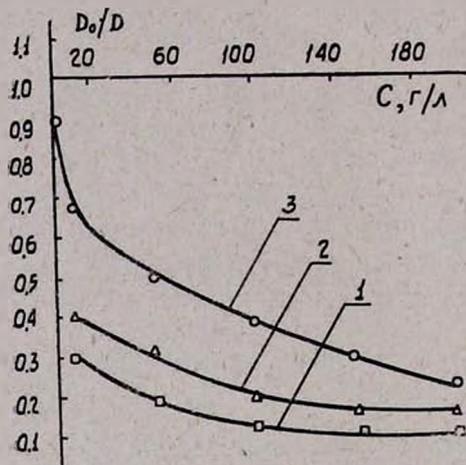


Рис. 7. Изменение отношения D_0/D в зависимости от концентрации раствора Na_2SiO_3 , моль/л. (○—Na; △—Ca; □—Fe; $t=14^\circ\text{C}$).

Определившаяся закономерность изменения D_0/D ионов Na^+ , Ca^{2+} и Fe^{3+} (рис. 7) в зависимости от концентрации раствора указывает на большую зависимость подвижности многозарядного иона от процесса дегидратации. Этот вывод подтверждается при сравнении энергии активации самодиффузии E (рис. 4) исследуемых ионов. Как видно из рисунка 4, в интервале изменения концентрации Na_2SiO_3 , $3,5 \cdot 10^{-3} - 8,8 \cdot 10^{-1}$ моль/л величина E_{Fe} изменяется от 9,4 до 2,3 ккал/моль.

В указанном интервале концентраций E_{Na} и E_{Ca} изменяются в близких пределах.

Малые значения энергии активации самодиффузии E являются дополнительным фактором, свидетельствующим о перемещении катионов в

растворе в виде отдельных ионов. Этот вывод находится в согласии с экспериментальными данными Вана [12] по исследованию самодиффузии воды с применением 99,8% D_2O . Величина энергии активации самодиффузии равнялась 4,6 ккал/моль, исходя из чего Ван делает вывод о самодиффузии молекул воды.

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԼՈՒՇՈՂՅԹՆԵՐՈՒՄ
ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ԻՆՔՆԱՂԻՖՈՒԶԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ, II.

Ս. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Լ. Ա. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Կ. Ա. ԹՈՐՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթներում նատրիումի, կալցիումի և երկաթի իոնների ինքնաղիֆուզիան:

Ցույց է տրված, որ Na_2SiO_3 կոնցենտրացիայի փոփոխության լայն միջակայքում նշված կատիոնները լուծույթում գտնվում են իոնական վիճակում:

Na^+ , Ca^{2+} և Fe^{3+} իոնների անոմալ շարժունակությունը կարող է բացատրվել կերպով բացատրվել, եթե ընդունենք, որ նրանք շեն մասնակցում լուծույթի կարգավորման կազմակերպման մեջ:

Ինքնաղիֆուզիայի պրոցեսի ակտիվացման էներգիայի փոքր արժեքները վկայում են վերջին ենթադրության ճիշտ լինելու մասին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. C. Li, P. Chaug, J. Chem. Phys., 23, 518 (1955).
2. E. C. Collins, H. J. Raffel, J. Phys. Chem., 23, 1454 (1955).
3. С. Г. Бабаян, К. А. Петросян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 89 (1968).
4. Г. Б. Бокий, Кристаллохимия, Изд. МГУ, Москва, 1960, стр. 164.
5. I. H. Wang, J. Phys. Chem., 58, 686 (1954).
6. R. Harman, J. Phys. Chem., 30, 1100 (1926).
7. О. Я. Самолов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов; Изд. АН СССР, Москва, 1957, стр. 78.
8. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Изд. ИЛ, Москва, 1959, стр. 52.
9. T. Forland, J. Am. Ceram. Soc., 41, 524 (1958).
10. H. S. Booth, B. A. Starrs, J. Phys. Chem., 35, 3553 (1931).
11. А. З. Голик, А. В. Орищенко, А. И. Артеменко, ДАН УССР, 6, 453 (1954).
12. I. H. Wang, J. Am. Chem. Soc., 73, 510 (1951).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.944.4+547.32+547.233

ЗАМЕЩЕНИЕ ХЛОРА АМИНАМИ В
ДИАЛКИЛПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ХЛОРИДАХ

Ш. О. БАДАНЯН, М. Г. ВОСКАНЯН и Г. Г. ХУДОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 12 XI 1969

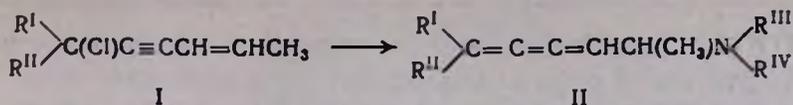
В противоположность винилацетиленовым галогенидам, при замещении галогензаместителями в пропенилацетиленовых галогенидах образуются только кумуленовые амины. Табл. 1, библиографические ссылки 6.

Сравнительно недавно было показано, что замещение галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах приводит к образованию смеси винилацетиленовых, алленовых и кумуленовых аминов [1], причем объемистые заместители у углерода, связанного с галогеном, опосредствуют образованию кумуленовых аминов [2].

Если замещение галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах протекает при 0—20° в течение 2—5 дней или же при нагревании реакционной смеси при 50—70° в течение 3—1 часов [3], то в случае изопропенилацетиленовых галогенидов для протекания реакции необходимо нагревание реакционной смеси на кипящей водяной бане в течение 18—20 часов [4], при этом не удавалось выделить ожидаемые кумуленовые амины. Таким образом, замена водорода у вторичного углеродного атома винильной группы на метильную, сильно затрудняет замещение.

Для получения полного представления о ходе замещения галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах необходимо было введение алкильного заместителя у конечного углеродного атома винильной группы с целью установления влияния на направленность реакции. В качестве объекта исследования были избраны пропенилацетиленовые хлориды.

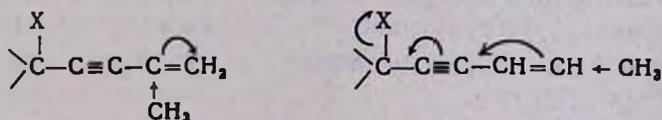
Оказалось, что в противоположность изопропенилацетиленовым галогенидам, замещение галогена аминами в пропенилацетиленовых хлоридах I протекает легко, при комнатной температуре; единственными продуктами реакции являются кумуленовые амины II, т. е. при этом полностью подавляется скорость реакции нормального замещения.



- а. $R^I = R^{II} = R^{III} = R^{IV} = CH_3$; б. $R^{II} = R^{III} = R^{IV} = CH_3$, $R^I = C_2H_5$;
 в. $R^I = R^{II} = CH_3$, R^{III} и $R^{IV} =$ пентаметилен; г. $R^I = CH_3$, $R^{II} = C_2H_5$,
 R^{III} и $R^{IV} =$ пентаметилен.

В ИК спектрах аминов IIа, б, в, г найден ряд интенсивных полос поглощения в области 2070, 1610, 1620, 1690, 1700, 1030—1060, 870 cm^{-1} . В них отсутствовали частоты, характерные для тройной связи и алленовой группировки. Эти данные полностью совпадают с данными, полученными ранее нами [1—3], а также другими авторами [5].

Поведение метильной группы в обоих случаях можно объяснить, если учесть воздействие электронного эффекта метильной группы на общую направленность электронного смещения винилацетиленовой системы. Так, в случае изопропенилацетиленовых галогенидов метильная группа, находящаяся в γ -положении, взаимодействует с двойной связью винилацетиленовой системы таким образом, что появляется частичный отрицательный заряд на конечном атоме углерода винильной группы, чем и затрудняется атака нуклеофильного агента (амин) на этот углерод. В случае же пропенилацетиленовых хлоридов влияние метильной группы направлено в сторону общей поляризации всей системы, что создает возможность более легкого отщепления галоген-аниона, т. е. значительно облегчается атака амина на конечный углеродный атом винильной группы:



Однако, в отличие от винилацетиленовых хлоридов, в данном случае выходы кумуленов низки, так как реакция сопровождается отщеплением хлористого водорода или аниотропной изомеризацией с образованием диенина и хлораллена*, что по всей вероятности, объясняется пространственным эффектом метильной группы.

Исходные пропенилацетиленовые хлориды синтезированы, исходя из соответствующих неопределенных карбинолов, получаемых реакцией Фаворского из пропенилацетилена и кетонов.

Экспериментальная часть

Диметилпропенилэтинилкарбинол. К 16,8 г (0,3 моля) едкого кали при охлаждении льдом прибавлено 6,6 г (0,1 моля) пропенилацетилена [6]. Затем в течение 30 минут при 0—5° и перемешивании по каплям вне-

* По данным ИК спектров.

сено 11,6 г (0,2 моля) ацетона. Перемешивание продолжалось при этой температуре еще 3 часа. К реакционной смеси прибавлен эфир, смесь гидролизована при охлаждении 20 мл воды. Водный слой экстрагирован эфиром, эфирный экстракт нейтрализован разбавленной соляной кислотой, высушен над сернокислым магнием; после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 9,17 г (73,9%) диметилпропенилэтинилкарбинола; т. кип. 72—73°/13 мм; n_D^{20} 1,4775; d_4^{20} 0,9022. M_{RD} найдено 38,92, вычислено 38,20. Найдено %: С 76,52; Н 9,61. $C_8H_{12}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,68.

Метилэтилпропенилэтинилкарбинол. Аналогично из 13,2 г (0,2 моля) пропенилацетилена и 18 г (0,25 моля) метилэтилкетона получено 18,1 г (65,6%) метилэтилпропенилэтинилкарбинола, т. кип. 79—80°/10 мм; n_D^{20} 1,4778; d_4^{20} 0,8779. M_{RD} найдено 44,47, вычислено 42,82. Найдено %: С 77,76; Н 10,52. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14 [7].

Диметилпропенилэтинилхлорметан (I, R' = R'' = CH₃). В колбу помещено 12,02 г (0,042 моля) диметилпропенилэтинилкарбинола и при охлаждении ледяной водой пропущено 1,82 г (0,05 моля) хлористого водорода. После отделения выделившегося водного слоя остаток высушен над хлористым кальцием и перегнан в вакууме. Получено 8 г (58,2%) диметилпропенилэтинилхлорметана; т. кип. 55—56°/12 мм; n_D^{20} 1,4801; d_4^{20} 0,9226. M_{RD} найдено 43,93, вычислено 41,54. Найдено %: Cl 24,50. $C_8H_{11}Cl$. Вычислено %: Cl 24,88.

Метилэтилпропенилэтинилхлорметан (I, R' = CH₃, R'' = C₂H₅). Аналогично из 17,3 г (0,11 моля) метилэтилпропенилэтинилкарбинола и 3,65 г (0,1 моля) хлористого водорода получено 15,22 г (77,7%) метилэтилпропенилэтинилхлорметана; т. кип. 78—79°/19 мм; n_D^{20} 1,4883; d_4^{20} 0,9029. M_{RD} найдено 49,96, вычислено 46,16. Найдено %: Cl 21,93. $C_8H_{13}Cl$. Вычислено %: Cl 22,64.

Взаимодействие диалкилпропенилэтинилхлорметанов с аминами. Смесь 0,022—0,039 моля галогенида I и 0,06—0,1 моля вторичного амина в присутствии 0,4—0,8 мл воды в запаянной ампуле оставлялась при комнатной температуре в течение 4 дней*. После удаления непрореагировавшего амина остаток подкислялся соляной кислотой, непрореагировавший хлорид (диенин) экстрагировался эфиром. Водный раствор органических оснований нейтрализовался поташом, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Константы полученных аминокумуленов приведены в таблице.

* С увеличением продолжительности реакция выход аминокумуленов падает.

Таблица

Кумуленовые амины

Соединения	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная формула	MR _D		Анализ N, %		Т. пл. пикрата, °С
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	
а	35,8	56/2,5	0,8414	1,5094	C ₁₀ H ₁₆ N	53,26	50,10	9,44	9,26	104—106
б	38,2	79—80/4	0,8628	1,5019	C ₁₁ H ₁₈ N	55,38	55,54	7,79	8,48	—
в	23,7	95—96/3	—	1,5128	C ₁₃ H ₂₁ N	—	—	6,96	7,32	—
г	34,9	123—125/5	0,8993	1,5028	C ₁₄ H ₂₃ N	67,36	67,20	6,78	6,83	—

ՔԼՈՐԻ ՏԵՂԱԿԱԼՈՒՄԸ ԱՄԻՆՆԵՐՈՎ
ԴԻԱԿԻԼՊՐՈՊԵՆԻԱՑԵՏԻՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԻԳՆԵՐՈՒՄ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Գ. Գ. ԽՈՒԴՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Վինիլացետիլենային հալոգենիդներում հալոգենն ամիններով տեղակալելու ռեակցիայի ընթացքի վրա տեղակալիչների ազդեցությունը պարզելու նպատակով ուսումնասիրվել է պրոպենիլացետիլենային քլորիդներում (I) ջրը ամիններով տեղակալելու ռեակցիան: Ցույց է տրվել, որ ի տարբերություն վինիլացետիլենային հալոգենիդների, նշված քլորիդներում քլորը ամիններով տեղակալելու ռեակցիան ընթանում է բացառապես կումուլենային ամինների (II) առաջացման ուղղությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 307 (1962); Тезисы докл. Всесоюз. науч. конференции по проблеме «Синтезы на базе ацетилен», Ереван, 1962, стр. 69.
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 19, 864 (1966).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963), 17, 505 (1964).
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, М. Р. Бархударян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 28, 819 (1967).
5. W. M. Schubert, T. H. Liddicoet, W. A. Lanke, J. Am. Chem. Soc., 76, 1929 (1954), P. Montijn, J. H. Van-Boon, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 86, 15, 129 (1967).
6. G. Eglinton, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1950, 3650.
7. J. Blanc-Guenee, M. Duchon d'Engenleres, M. Mlocgue, Bull. soc. chim. France, 1964, 603.

СИНТЕЗ И АНТИГИСТАМИННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛЕНДИАМИНОВ С АЛКОКСИХЛОРБЕНЗИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ

М. А. ИРАДЯН, Л. В. ШАХБАЗЯН, С. Н. АСРАТЯН и А. А. АРОЯН

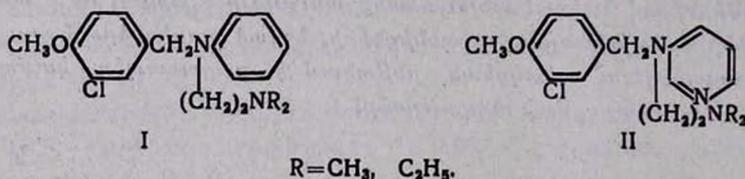
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 XI 1969

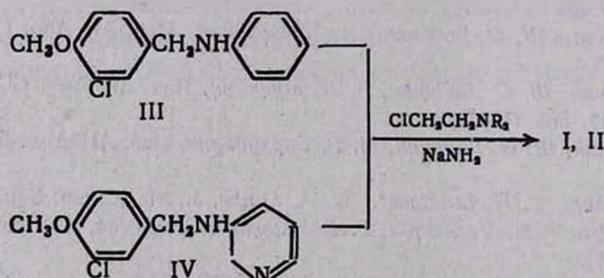
Синтезировано 4 N-(4-метокси-3-хлорбензил)-N-фенил(2'-пиридил)-N'N'-диалкил-этилендиамина. Приведены данные фармакологических испытаний ряда тетразамещенных этилендиаминов, содержащих 4-метокси-3-хлор- и 2-алкокси-5-хлорбензильные радикалы.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 4.

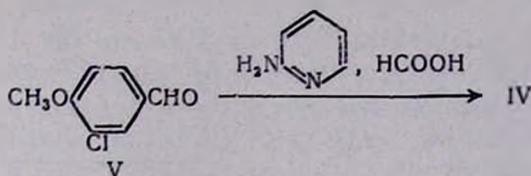
В предыдущих сообщениях [1, 2] описан синтез тетразамещенных этилендиаминов, содержащих 2-алкокси-5-хлорбензильный радикал. Для изучения зависимости антигистаминной активности от положения заместителей в бензольном кольце на примере метоксильного производного синтезированы производные этилендиамина I, II конденсацией 4-меток-



си-3-хлорбензилфениламина III и 2-(4'-метокси-3'-хлорбензиламино)пиридина IV с диалкиламиноэтилхлоридами в присутствии амида натрия в среде абсолютного бензола.



Вторичный амин III получен взаимодействием 4-метокси-3-хлорбензилхлорида [3] с анилином. 2-(4'-Метокси-3'-хлорбензиламино)пиридин IV синтезирован восстановительным алкилированием 2-аминопиридина 4-метокси-3-хлорбензальдегидом и муравьиной кислотой.



Альдегид V синтезирован взаимодействием 4-метокси-3-хлорбензилхлорида с уротропином. Чистота продуктов проверена хроматографированием на тонком слое окиси алюминия (система: абсолютный эфир—петролейный эфир, 2:1).

Антигистаминная активность соединений I, II и ранее синтезированных нами N-(2-алкокси-5-хлорбензил)-N-фенил(2'-пиридил)-N',N'-диалкилэтилендиаминов [1, 2] проверена по способности препаратов снижать вызванную гистамином контрактуру изолированного отрезка тонкой кишки морской свинки в процентах [4]. Гистамин использован в концентрации $1 \cdot 10^{-6}$.

Биологические испытания показали, что все препараты в концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ в той или иной степени снимают действие гистамина.

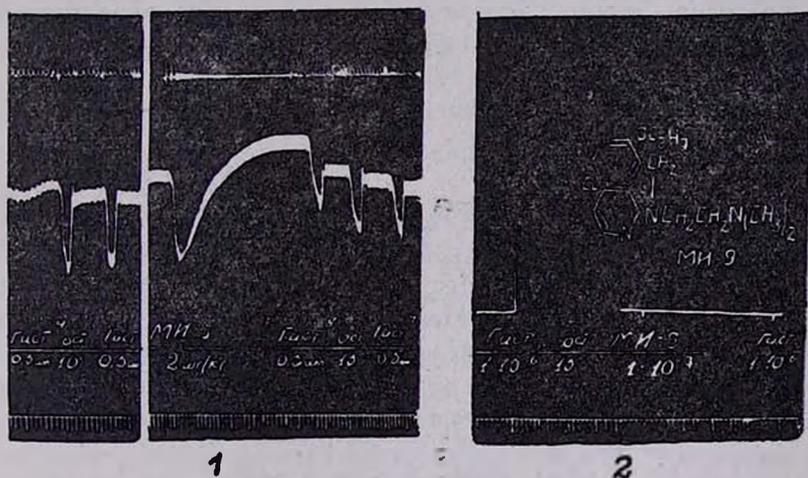
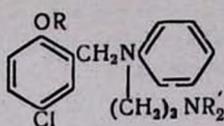


Рис. 1. Влияние препарата 15 (МИ-9) на кровяное давление наркотизированной гексеналом кошки. Сверху вниз — дыхание, кровяное давление, отметки введения и времени (5 сек.).

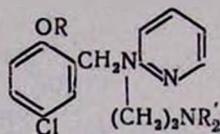
Рис. 2. Влияние препарата на гистаминную контрактуру отрезка тонкой кишки морской свинки.

Соединения ряда N-2-алкокси-5-хлорбензил-N-фенил-N',N'-диметилэтилендиамина (1—6) снимают действие гистамина на 85—90%. Замена диметиламиноэтильной боковой цепи на диэтиламиноэтильную снижает активность на 20—25% (7—12). Введение пиридыльного радикала приводит к заметному повышению антигистаминной активности. В этом ряду наибольшая активность отмечена у пропоксильного производного (15): в концентрациях $1 \cdot 10^{-7}$ и $1 \cdot 10^{-8}$ препарат на 100 и 57% соответственно снимает действие гистамина, использованного в разведении $1 \cdot 10^{-6}$ (см. рис. 2). Высокая активность сохраняется и при другом расположении алкоксильного радикала и галоидного атома. N-4-Метокси-3-хлорбензил-N-фенил-(2'-пиридил)-N',N'-диалкилэтилендиамины (25—28) на 80—100% снижают гистаминную контрактуру (см. табл.).

Таблица



№ препарата	R	R'	Антигистаминная активность, % (а)
1	CH ₃	CH ₃	88
2	C ₂ H ₅	CH ₃	86
3	C ₃ H ₇	CH ₃	84
4	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	88
5	C ₄ H ₉	CH ₃	89
6	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	85
7	CH ₃	C ₂ H ₅	60
8	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	78
9	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	70
10	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	68
11	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	61
12	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	66



№ препарата	R	R'	Антигистаминная активность, % (а)
13	CH ₃	CH ₃	100
14	C ₂ H ₅	CH ₃	88
15	C ₃ H ₇ (с)	CH ₃	57
16	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	83
17	C ₄ H ₉	CH ₃	84
18	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	82
19	CH ₃	C ₂ H ₅	66
20	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	69
21	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	92
22	<i>изо</i> -C ₃ H ₇ (b)	C ₂ H ₅	42
23	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	73
24	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	72



№ препарата	R	R'	Антигистаминная активность, % (а)
25	фенил	CH ₃	100
26	фенил	C ₂ H ₅	80
27	2-пиридил	CH ₃	100
28	2-пиридил	C ₂ H ₅	82

а) Уменьшение сокращения тонкой кишки морской свинки, вызванного гистамином в концентрации $1 \cdot 10^{-8}$, после введения препарата в концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ в процентах.

б) Концентрация препарата $1 \cdot 10^{-7}$.

с) Концентрация препарата $1 \cdot 10^{-8}$.

При сопоставлении результатов можно отметить, что расположение алкоксильной группы и галогена в положениях 4,5 имеет более благоприятное влияние на антигистаминную активность, чем в положениях 2,5. Замена диметильных радикалов в тетразамещенных этилендиаминах

на диэтильные снижает антигистаминную активность. Для приведенных соединений эта закономерность в целом сохраняется, однако все они в концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ на 100% снимают действие гистамина.

В опытах, проведенных на наркотизированной гексеналом кошке, все соединения в дозе 2 мг/кг проявляют кратковременное умеренное гипотензивное действие, длительность которого увеличивается с увеличением дозы до 5 мг/кг. Исключение составляет N-2-метокси-5-хлорбензил-N-2'-пиридил-N',N'-диметилэтилендиамин, который обладает кратковременным прессорным действием.

Экспериментальная часть

4-Метокси-3-хлорбензилхлорид получен хлорметилированием *о*-хлоранизола по описанному в литературе [3] методу.

4-Метокси-3-хлорбензилфениламин. Смесь 37,2 г (0,4 моля) анилина и 19,1 г (0,1 моля) 4-метокси-3-хлорбензилхлорида нагревают на водяной бане 6—8 часов, затем приливают 50 мл 10%-ного раствора едкого натра. Выделившийся маслянистый слой отделяют, а водный экстрагируют эфиром, эфирный экстракт присоединяют к основному продукту и высушивают над прокаленным сернокислым натрием. Отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 16 г (64,8%); т. кип. 182—184°/1 мм; т. пл. 54—55° (из метанола); т. пл. гидрохлорида 201—202°; d_4^{20} 1,2067; n_D^{20} 1,6201. M_{RD} найдено 70,37, вычислено 70,85. Найдено %: С 67,62; Н 5,47; N 5,90. $C_{14}H_{14}ClNO$. Вычислено %: С 67,87; Н 5,69; N 5,65.

4-Метокси-3-хлорбензальдегид. Смесь 38,2 г (0,2 моля) 4-метокси-3-хлорбензилхлорида, 56 г (0,4 моля) гексаметилентетрамина, 55 мл уксусной кислоты и 55 мл воды кипятят 3 часа. Затем приливают 65 мл концентрированной соляной кислотой и кипячение продолжают еще 20 минут. После охлаждения раствор экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты промывают водой и несколько раз взбалтывают с раствором соды. Эфирный экстракт высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 18,1 г (53%); т. кип. 126—128°/1 мм; d_4^{20} 1,2182; n_D^{20} 1,5392. M_{RD} найдено 43,85, вычислено 42,06. Найдено %: С 56,57; Н 4,31. $C_8H_7ClO_2$. Вычислено %: С 56,32, Н 4,13.

2-(4'-Метокси-3'-хлорбензиламино)пиридин. В колбу, снабженную обратным холодильником и водоотделителем, помещают 17 г (0,1 моля) 4-метокси-3-хлорбензальдегида, 9,4 г (0,1 моля) 2-аминопиридина и 40 мл бензола. Раствор нагревают до тех пор, пока уровень выделенной воды в водоотделителе не станет постоянным (2—3 часа). Затем к горячему раствору осторожно добавляют 10,8 г (85—90%) муравьиной кислоты. При этом наблюдается сильное выделение углекислого газа. Раствор нагревают в течение 20 часов. В вакууме водоструйного насоса отгоняют бензол и избыток муравьиной кислоты, остаток перегоняют в вакууме. Выход 15,4 г (62%); т. кип. 184—186°/1 мм; т. пл. 109—110° (из метано-

ла). Найдено %: С 62,77; Н 5,27; N 11,26. $C_{13}H_{13}ClN_2O$. Вычислено %: С 62,53; Н 5,29; N 10,86.

N-(4-Метокси-3-хлорбензил)-*N*-фенил-*N'*,*N'*-диметилэтилендиамин
В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 50 мл абсолютного бензола, 12,4 г (0,05 моля) 4-метокси-3-хлорбензилфениламина, 5,1 г (0,13 моля) измельченного амида натрия и при перемешивании из капельной воронки приливают 8,6 г (0,08 моля) свежеперегнанного диметиламиноэтилхлорида. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане 8—10 часов. По охлаждении осторожно приливают 30 мл воды, отделяют бензольный слой, водный экстрагируют бензолом. Бензольные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 9,4 г (59,1%), т. кип. 201—203°/1 мм; т. пл. гидрохлорида 123—124° (с разложением); d_4^{20} 1,1499; n_D^{20} 1,5964. MR_D найдено 94,40, вычислено 94,03. Найдено %: С 67,66; Н 7,37; N 8,55. $C_{18}H_{23}ClN_2O$. Вычислено %: С 67,80; Н 7,27; N 8,78.

N-(4-Метокси-3-хлорбензил)-*N*-фенил-*N'*,*N'*-диэтилэтилендиамин. Выход 10,2 г, 58,6%, т. кип. 203—205°/1 мм; т. пл. гидрохлорида 149—150°; d_4^{20} 1,0984; n_D^{20} 1,5754. MR_D найдено 104,42, вычислено 103,27. Найдено %: С 69,24; Н 7,55; N 8,28. $C_{20}H_{27}ClN_2O$. Вычислено %: С 69,21; Н 7,84; N 8,07.

N-(4-Метокси-3-хлорбензил)-*N*-2'-пиридил-*N'*,*N'*-диметилэтилендиамин получен аналогично. Выход 9 г, 56,4%; т. кип. 203—205°/1 мм; d_4^{20} 1,1404; n_D^{20} 1,5878. MR_D найдено 94,36, вычислено 94,87. Найдено %: С 64,11; Н 7,13; N 13,39. $C_{17}H_{22}ClN_3O$. Вычислено %: С 63,83; Н 6,93; N 13,14.

N-(4-Метокси-3-хлорбензил)-*N*-2'-пиридил-*N'*,*N'*-диэтилэтилендиамин. Выход 10,5 г, 60,4%; т. кип. 204—206°/1 мм; d_4^{20} 1,0949; n_D^{20} 1,5708; MR_D найдено 104,37, вычислено 104,11. Найдено %: С 65,85; Н 7,74; N 12,28. $C_{19}H_{26}ClN_3O$. Вычислено %: С 65,59; Н 7,53; N 12,08.

ԱՎԿՕՍԻԲԵՆԶԻԼ ՌԱԴԻԿԱԼՈՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ՔԱՌԱՏԵՂԱԿԱՎԱՍԾ
ԷԹԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԵՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԱԿԱՀԻՍՏԱՄԻՆԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Լ. Վ. ՇԱԽԲԱԶՅԱՆ, Ս. Ն. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

4-Մեթօքսի-3-քլորբենզիլֆենիլամինի և 2-(4'-մեթօքսի-3-քլորբենզիլ-ամինա)պիրիդինի վրա նատրիումի ամիդի ներկայությամբ դիալկիլամինալկիլքլորիդներով ներգործելով սինթեզված են I և II քառատեղակալված էթիլենդիամինները: III սինթեզված է երկրորդային ամիններից, անիլինի և 4-մեթօքսի-3-քլորբենզիլքլորիդի փոխազդմամբ, իսկ IV-ը՝ 4-մեթօքսի-3-քլոր-

բննդալդէհիդով և մրջնաթթվով 2-ամինապիրիդինի ալկիլող վերականգնումով: I-ի, II-ի, ինչպես նաև նախկինում սինթեզված N-(2-ալկոքսի-5-քլոր-րևնդիլ)-N-ֆենիլ (և պիրիդիլ)-N',N'-դիալկիլամինաէթիլենդիամինների հակահստամինային հատկութունների նախնական ստուգումը ցույց է տվել, որ նրանց $1 \cdot 10^{-6}$ մոլային լուծույթները 80—100% -ով հանում են հիստամինի սզդեցությամբ առաջադած կծկումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Ирадян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 22, 1008 (1969).
2. М. А. Ирадян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 23, 274 (1970).
3. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Р. Г. Мелик-Оганджян, В. В. Ледяев, Арм. хим. ж., 22, 406 (1969).
4. М. П. Николаев, Экспериментальные основы фармакологии и токсикологии, Ленинград, 1941 г., стр. 168.

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XIII. КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ
 4-ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ

Г. М. ПОГОСЯН, Г. А. ЖАМКОЧЯН и С. Г. МАЦОЯН

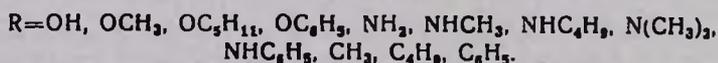
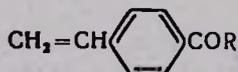
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 10 IX 1969

Изучена кинетика радикальной полимеризации некоторых 4-замещенных стиролов: эфиров и амидов 4-винилбензойной кислоты и 4-ацилстиролов. Показано влияние различных заместителей на способность к полимеризации мономеров. Определены температуры стеклования и характеристические вязкости полученных полимеров.

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

В предыдущих работах сообщалось о синтезе и полимеризации различных *орто*- и *пара*-производных стирола [1]. Целью настоящей работы являлось более детальное изучение влияния химической структуры 4-карбонилсодержащих стирольных мономеров на процесс полимеризации и свойства полученных продуктов. Объектами исследования выбраны эфиры и амиды 4-винилбензойной кислоты, а также 4-ацилстиролы общей формулы:



Изучение реакционной способности указанных мономеров проводили в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в диметилформамиде (ДМФА) dilatометрическим методом, при выбранных стандартных условиях: концентрация мономеров $[M]=1$ моль/л и концентрация ДАК $[J]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для количественной оценки реакционной способности определены начальные скорости (V) при небольших глубинах превращения (5—10%) мономеров и вычислены эффективные константы скоростей (K) полимеризации из обычного уравнения цепной полимеризации в жидкой фазе $V=K[M][J]^{1/2}$. Суммарная энергия активации процесса полимеризации определена графическим путем из величин K при 60, 70, 80°. С целью выяснения влияния карбонилсодержащего заместителя в бензольном кольце изучена полимеризация стирола в аналогичных условиях и вычислены значения относительных скоростей. Определены также характеристическая вязкость ($[\eta]$) и температура

стеклования (T_c) полученных полимеров. Результаты исследований и некоторые свойства полимеров представлены на рисунках 1—4 и в таблицах 1,2.

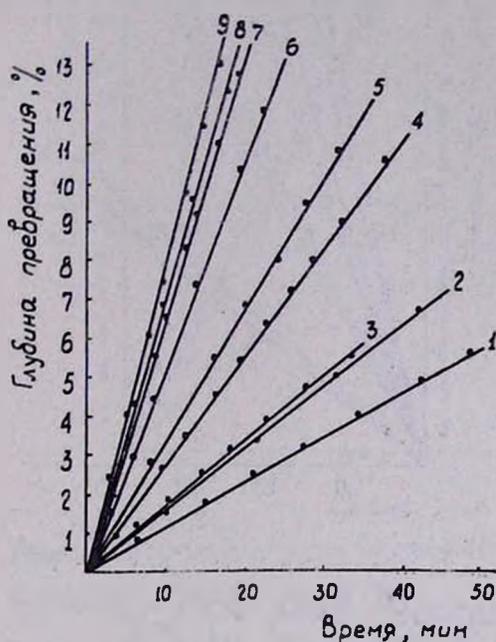
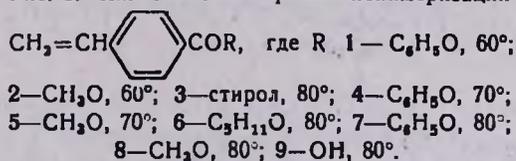


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации



Из полученных данных видно, что при введении любой карбонилсодержащей группировки (RCO—) в *пара*-положение стирола реакция полимеризации значительно ускоряется. При наличии электроноакцепторной RCO-группировки в результате сопряжения и поляризации винильной группы реакционная способность мономеров возрастает. Наблюдается следующий порядок скорости полимеризации в зависимости от природы R в ряду эфиров 4-винилбензойной кислоты: $\text{OH} > \text{OCH}_3 > \text{OC}_6\text{H}_5 > \text{OC}_6\text{H}_{11}$ в ряду ее амидов: $\text{NHCH}_3 > \text{NHC}_6\text{H}_5 > \text{NH}_2 > \text{NHC}_4\text{H}_9 > \text{N}(\text{CH}_3)_2$, в ряду 4-ацилстиролов: $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{C}_4\text{H}_9$.

При увеличении алкильного заместителя в эфирной и амидной группировках 4-винилбензойной кислоты скорость полимеризации падает. Введение фенильных групп увеличивает скорость полимеризации ароматических эфиров и амидов 4-винилбензойной кислоты, однако скорость остается ниже по сравнению с метильными производными. Как и следовало ожидать, 4-ацилстиролы полимеризуются заметно быстрее, чем эфиры 4-винилбензойной кислоты; при этом большую скорость с меньшим значением энергии активации имеет 4-винилбензофенон.

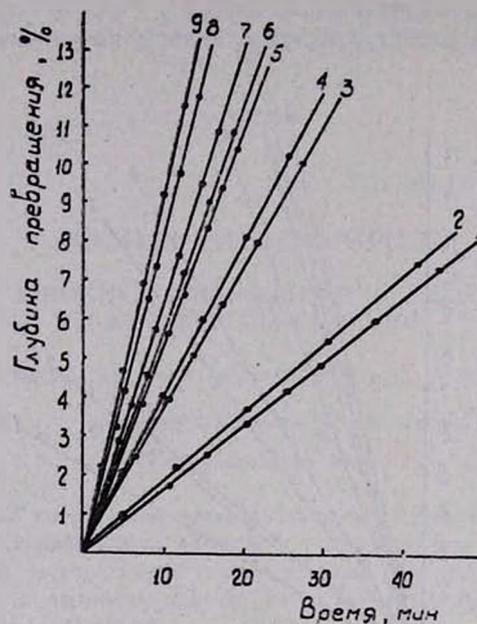
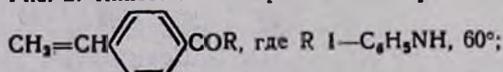


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации



2—CH₃NH, 60°; 3—C₆H₅NH, 70°; 4—CH₃NH, 70°; 5—(CH₃)₂N, 80°; 6—C₄H₉NH, 80°; 7—NH₂, 80°; 8—C₂H₅NH, 80°; 9—CH₃NH, 80°.

Среди изученных 4-карбонилсодержащих стирольных мономеров наибольшая скорость полимеризации наблюдается у метиламида 4-винилбензойной кислоты. Ее монозамещенные амиды полимеризуются значительно быстрее ее соответствующих эфиров, незамещенного и дизамещенного амидов. Такое явление наблюдалось также в работе [2]. Причиной такого поведения является, по-видимому, большая склонность монозамещенных амидов к амидоимидольной таутомерии. Образующийся растущий радикал имидольной формы $n\text{-CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OH})=\text{NR}$ из-за слабого дополнительного сопряжения, включающего вместо карбонильной кетиминную группировку, меньше стабилизирован и, следовательно, обладает большой активностью. В случаях дизамещенных амидов 4-винилбензойной кислоты исключается возможность такой таутомерии, а для незамещенного амида тенденция образования имидольной формы меньше и поэтому они полимеризуются с меньшей скоростью. Таким образом, полярные эффекты имеют большое значение при полимеризации 4-замещенных стиролов.

Изучение термомеханических свойств полученных полимеров показало, что для всех полимеров не наблюдается область высокоэластичности, за исключением поли-4-винилбензойной кислоты. На термомеханической кривой последней очень четко выражены три переходных состояния, ко-

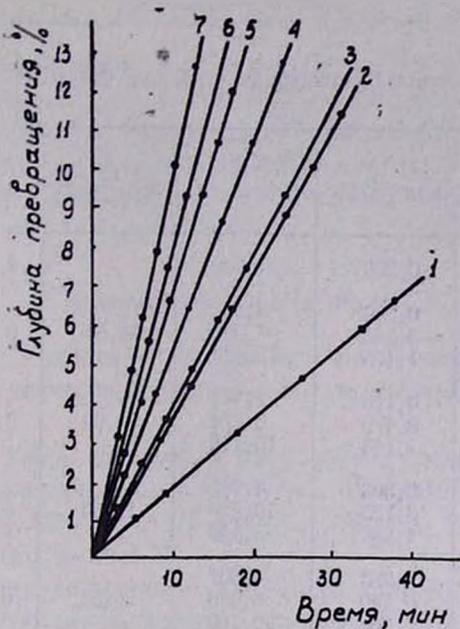


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COR}$, где R 1— CH_3 , 60°; 2— C_6H_5 , 60°; 3— CH_3 , 70°; 4— C_6H_5 , 70°; 5— C_4H_9 , 80°; 6— CH_3 , 80°; 7— C_6H_5 , 80°.

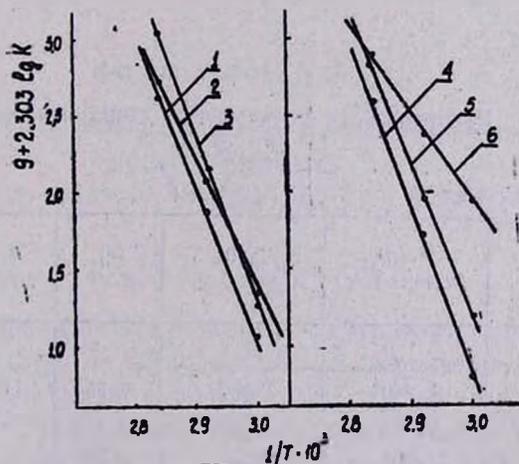


Рис. 4. Зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации

($\lg K$) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COR}$ от $1/T$, где R 1— CH_3O ; 2— CH_3 ; 3— NHCH_3 ; 4— $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$; 5— NHC_6H_5 ; 6— C_6H_5 .

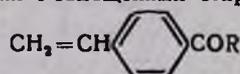
Таблица 1

Полимеризация 4-замещенных стиролов, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COR}$

R	T, °C	$V \cdot 10^4$, моль/л·сек	$K \cdot 10^4$, л/моль·сек	z , ккал/моль	$[\eta]$, г/л/г	T_c , °C	Относи- тельная скорость
Стирол	80	0,290	4,102	—	0,09	—	1,00
OCH ₃	60	0,249	3,522	18,51	0,16	74	4,05
	70	0,563	7,962				
	80	1,175	16,620				
OC ₆ H ₅	60	0,196	2,772	20,92	0,19	47	3,93
	70	0,479	6,774				
	80	1,143	16,160				
NHCH ₃	60	0,303	4,285	17,50	0,22	81	6,21
	70	0,723	10,220				
	80	1,804	25,510				
NHC ₆ H ₅	60	0,283	4,002	20,55	0,33	93	5,06
	70	0,600	8,486				
	80	1,468	20,760				
CH ₃	60	0,318	4,496	17,03	0,18	50	4,49
	70	0,648	9,832				
	80	1,303	18,430				
C ₆ H ₅	60	0,600	8,486	14,19	0,22	63	5,32
	70	0,913	12,910				
	80	1,552	21,950				

Полимеризация 4-замещенных стиролов при 80°

Таблица 2



R	$V \cdot 10^4$, моль/л·сек	$K \cdot 10^4$, л/моль·сек	$[\eta]$, г/л/г	T_c , °C	Относи- тельная скорость
Стирол	—	—	—	—	1,00
OH	1,280	18,09	0,35	116	4,41
C ₆ H ₁₁	0,881	12,460	0,11	43	3,03
NH ₂	1,097	15,52	0,25	—	3,78
NHC ₄ H ₉	1,013	14,32	—	—	3,49
N(CH ₃) ₂	0,951	13,45	—	—	3,27
C ₄ H ₉	1,130	15,98	—	—	3,89

торые обусловлены высокой эластичностью поликислоты, вследствие внутреннего пластифицирующего влияния карбоксильной группы.

Большое значение $[\eta]$ наблюдается у полимеров с наличием водородных связей, а именно, у поли-4-винилбензойной кислоты и ее незамещенного и монозамещенного амидов, что, в свою очередь сказывается и на их T_c .

Экспериментальная часть

4-Замещенные стиролы синтезировали ранее описанными способами [1] и очищали двукратной перегонкой или тщательной перекристаллизацией.

N-Бутиламид 4-винилбензойной кислоты получали взаимодействием хлорангидрида 4-винилбензойной кислоты с бутиламином в растворе сухого бензола; выход 85%, т. пл. 73—74° (из гексана). Найдено %: N 6,50. $C_{13}H_{17}ON$. Вычислено %: N 6,23.

Полимеризацию проводили в дилатометре в ДМФА. Полимеры осаждали из соответствующих растворов метанолом, диоксаном или эфиром, сушили в вакууме при 50—60° до постоянного веса.

Характеристические вязкости очищенных образцов полимеров определяли при 20° в ДМФА. Термомеханические свойства полимеров определяли на приборе, сконструированном Цетлиным, под нагрузкой 0,34 кг/см².

ՍՏԻՐՈՒԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

XIII. ԻՐԻ ՔԱՆԻ 4-ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ ՍՏԻՐՈՒՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Գ. Հ. ԺԱՄԿՈՉՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է մի քանի 4-տեղակալված ստիրոլների—4-վինիլբենզոլյական թթվի էսթերների ու ամիդների և 4-ացիլստիրոլների ռադիկալային պոլիմերացման կինետիկան: Ցույց է տրված մոնոմերների պոլիմերացման ռեակցիոնունակության կախվածությունը տարբեր բնույթի տեղակալիչներից: Ստացված տվյալներից պարզվել է, որ ստիրոլին պլ-դիրքում ցանկացած կարբոնիլային (RCO-) խմբավորման միանալը, շնորհիվ մոլեկուլի զուգորդման և վինիլ խմբի բեռնալիցացման, նշանակալի չափով արագացնում է պոլիմերացման ռեակցիան: Նկատվում է պոլիմերացման արագության նվազման հետևյալ կարգը, կախված R ռադիկալի բնույթից. 4-վինիլբենզոլյական թթվի էսթերների շարքում՝ $OH > OCH_3 > OC_6H_5 > OC_5H_{11}$, նրա ամիդների շարքում՝ $NHCH_3 > NHC_6H_5 > NH_2 > NHC_4H_9 > N(CH_3)_2$ և 4-ացիլստիրոլների շարքում՝ $C_6H_5 > CH_3 > C_4H_9$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацюян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 418, 421 (1965); Высокомол. соедин., 7, 707, 828 (1965).
2. М. М. Котон, Н. А. Адлова, К. К. Хоменкова, Высокомол. соедин., карбоцеп. соедин., (4), 195 (1963).

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXIV. ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОВ, АМИДОВ И АМИНОЭФИРОВ
ТЕТРАГИДРОФУРАНОВОГО РЯДА

С. А. ВАРТАНЯН и Р. А. АКОПЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 17 XI 1969

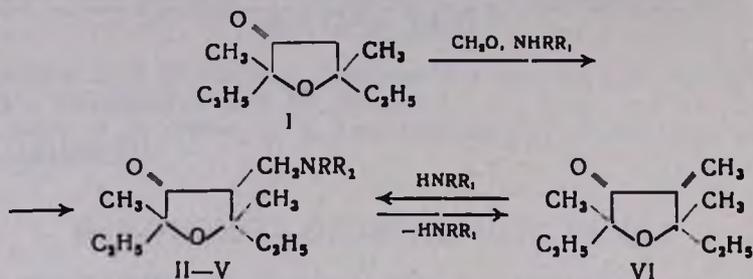
Аминометилированием 2,5-диметил-2,5-диэтилфуранидона-3 получен 2,5-диметил-2,5-диэтил-4-аминометилфуранидон-3. Расщеплением аминифуранидона II получен 2,5-диметил-2,5-диэтил-4-метиленфуранидон-3 (VI). Из последнего с помощью малонового синтеза получены 2,5-диметил-2,5-диэтил-4-карбоксиэтилфуранидон-3 и некоторые амиды и аминозфиры этой кислоты.

Табл. 1, библиографические ссылки 2.

Ранее нами было показано, что фуранидоны-3 легко вступают в реакцию аминометилирования с образованием аминифуранидонов-3, которые в глубоком вакууме перегоняются без разложения, однако при перегонке в небольшом вакууме (12—14 мм) целиком расщепляются, образуя соответствующий 4-метиленфуранидон-3 [1].

Продолжая исследования в данной области, в настоящей работе мы изучали возможность аминометилирования 2,5-диметил-2,5-диэтилтетрагидрофуранидона-3 (I) и получения из него соответствующего 4-метиленфуранидона-3 (VI). Последний был использован как исходное вещество для синтеза новых амидов и аминозэфиров тетрагидрофуранового ряда, которые могут иметь анальгетические свойства.

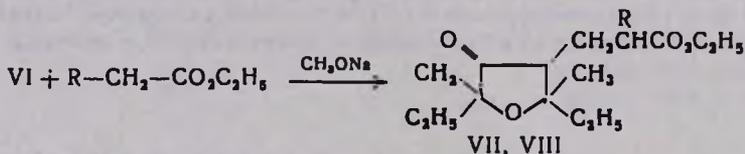
Установлено, что 2,5-диметил-2,5-диэтилфуранидон-3 (I), аналогично другим фуранидонам [1], вступает в реакцию аминометилирования с образованием аминифуранидона-3 (II). Последний при нагревании легко расщепляется, образуя 2,5-диметил-2,5-диэтил-4-метиленфуранидон-3 (VI). Аминометилированием фуранидона с пиперидином, анилином, бутиламином β-аминокетоны III—V получают с низкими выходами. Последние с хорошими выходами получены присоединением вышеупомянутых аминов к метиленфуранидону.



II, R и R₁ = C₂H₅; III, R и R₁ = пентаметилен; IV, R = H, R₁ = C₆H₅;
V, R = H, R₁ = n-C₄H₉

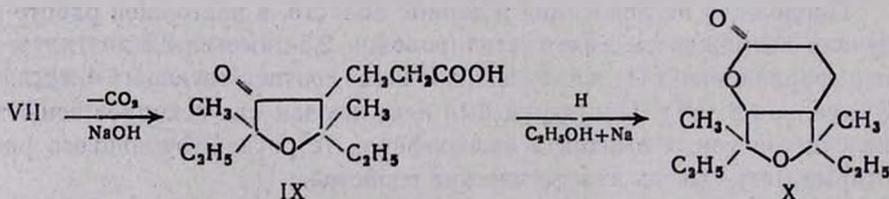
В ИК спектре метиленфуранидона VI обнаружены характерные полосы поглощения винилиденной группы в области 1640 и 3080 см⁻¹ и карбонильной — 1750 см⁻¹.

В присутствии метилата натрия метиленфуранидон VI конденсируется с малоновым и ацетоуксусным эфирами, образуя кетодиэфир VII и дикетодиэфир VIII, соответственно:

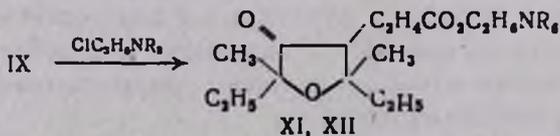


VII R = CO₂C₂H₅; VIII R = COCH₃.

Омылением и последующим декарбоксилированием кетодиэфира VII получена кетокислота IX, гидрирование которой приводит к образованию фуранолактона X:



При нагревании кетокислоты IX с диалкиламинопропилхлоридами в растворе ацетона в присутствии углекислого калия с хорошими выходами синтезированы аминоэфиры XI, XII:

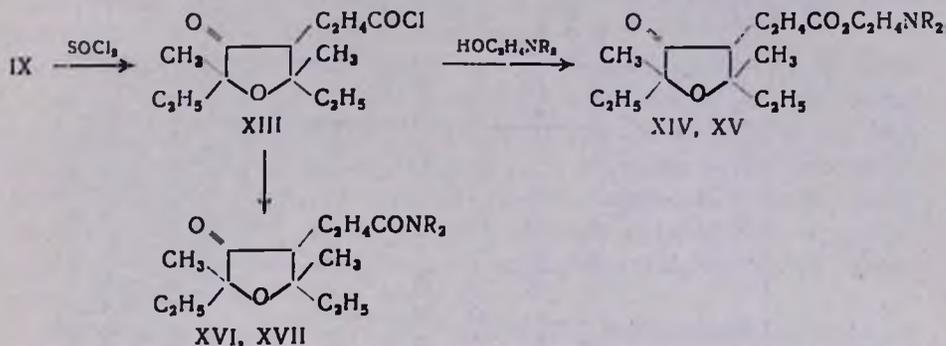


XI R = CH₃; XII R = C₂H₅.

Нагреванием кетокислоты IX с хлористым тионилем в растворе абсолютного бензола получен хлорангидрид XIII. Последний введен в реакцию после тщательного удаления остатка хлористого тионила и раст-

ворителя, так как в перегоняемом продукте при помощи газожилокостной хроматографии установлено присутствие двух компонентов (XIII и ненасыщенный лактон кетокислоты IX) с соотношением примерно 25:75. Это соотношение почти не изменяется после 2—3-кратной перегонки.

Из хлорангирида XIII известным способом получены аминоэфиры XIV, XV и амиды XVI, XVII.



XIV и XVI R=CH₃; XV и XVII R=C₂H₅.

Константы синтезированных соединений приведены в таблице.

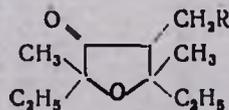
Экспериментальная часть

2,5-Диметил-2,5-диэтил-4-диэтиламинометилфуранидон-3 (II). К смеси 12,4 г (0,42 моля) параформа и 45 мл сухого диэтиламина после охлаждения прибавлено 70 г (0,41 моля) 2,5-диметил-2,5-диэтилфуранидона-3 [2], растворенного в 90 мл сухого диоксана, и примерно 2 г хлорного железа. Смесь при перемешивании нагревалась 10 часов при температуре 86°. После отгонки диоксана остаток перегнан в вакууме. Получено 73,5 г (80%) диэтиламинометилфуранидона II.

2,5-Диметил-2,5-диэтил-4-метиленфуранидон-3 (VI). При перегонке 10 г диэтиламинометилфуранидона II в небольшом вакууме (12 мм) получена смесь, кипящая в пределах 78—90°. Для выделения чистого метиленфуранидона смесь обработана соляной кислотой. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 5,4 г (77%) метиленфуранидона (VI). Т. кип. 56°/2,5 мм, 78° при 10 мм; n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 0,9446; M_{RD} найдено 52,36, вычислено 51,98. Найдено %: С 72,07; Н 10,14. С₁₁H₁₈O₂. Вычислено %: С 72,52; Н 9,90.

2,5-Диметил-2,5-диэтил-4-(N-пиперидинометил)фуранидон-3 (III). К 5 г (0,027 моля) метиленфуранидона VI при комнатной температуре добавлено 4,5 г (0,052 моля) N-пиперидина. Наблюдалось разогревание смеси. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 3—4 часов. На следующий день смесь перегонялась. Получено 5,5 г (75%) аминофуранидона III. Остальные аминофуранидоны II, IV, V получены аналогично.

Таблица



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ, %						Т. пл., °C		Анализ, %			
						найдено	вычислено	найдено			вычислено			оксалат	йодметилат	найдено		вычислено	
								C	H	N	C	H	N			N	J	N	J
$N(C_2H_5)_2$	80	112/6	$C_{15}H_{29}NO_2$	1,4590	0,9224	75,55	74,86	70,23	11,01	5,56	70,58	11,37	5,49	190 с раз.	—	4,27	—	4,05	—
	75	115/3	$C_{16}H_{29}NO_2$	1,4760	0,9669	77,87	77,28	72,01	11,06	5,23	71,91	10,86	5,24	146*	—	4,00	—	3,92	—
NHC_2H_5	72	166/3	$C_{17}H_{33}NO_2$	1,5265	1,0553	80,11	80,16	74,40	9,24	5,41	74,18	9,09	5,09	150 с раз.	—	3,44	—	3,83	—
NHC_2H_5	62	100/4	$C_{15}H_{29}NO_2$	1,4610	0,9318	75,06	74,52	70,74	11,01	5,27	70,58	11,37	5,49	141	—	4,25	—	4,05	—
$HC(CO_2C_2H_5)_2$	72	161/2	$C_{18}H_{30}O_6$	1,4560	1,0546	88,14	88,08	63,33	8,66	—	63,15	8,77	—	—	—	—	—	—	—
$HC \begin{cases} COCH_3 \\ CO_2C_2H_5 \end{cases}$	68	152/3	$C_{17}H_{28}O_5$	1,4635	1,0449	82,29	81,82	65,15	9,23	—	65,38	8,97	—	—	—	—	—	—	—
CH_2COOH	82	152/2	$C_{13}H_{22}O_4$	1,4690	1,0614	63,47	63,22	64,80	9,10	—	64,46	9,09	—	—	—	—	—	—	—
$CH_2CO_2C_2H_4N(CH_3)_2$	88	148/1,5	$C_{17}H_{31}NO_4$	1,4635	1,0026	86,03	85,75	64,88	9,70	4,75	65,17	9,90	4,47	110	86	3,41	27,59	3,47	27,91
$CH_2CO_2C_2H_4N(C_2H_5)_2$	85	167/2	$C_{19}H_{35}NO_4$	1,4640	0,9856	95,45	94,98	67,01	10,20	4,03	66,86	10,26	4,10	93	—	3,59	—	3,24	—
$CH_2CO_2C_2H_4N(CH_3)_2$	60	169/3	$C_{18}H_{33}NO_4$	1,4625	1,0914	90,73	90,37	66,46	9,80	4,54	66,05	10,10	4,28	—	92	—	26,83	—	27,07
$CH_2CO_2C_2H_4N(C_2H_5)_2$	67	185/2,5	$C_{20}H_{37}NO_4$	1,4640	0,9791	100,03	99,60	67,19	10,52	4,18	67,60	10,42	3,94	69	—	2,83	—	3,14	—
$CH_2CON(CH_3)_2$	63	142/2,5	$C_{15}H_{27}NO_3$	1,4775	1,0139	75,03	74,86	66,54	9,85	4,89	66,91	10,03	5,20	—	—	—	—	—	—
$CH_2CON(C_2H_5)_2$	70	148/1,5	$C_{17}H_{31}NO_3$	1,4740	1,0020	83,29	84,10	68,55	10,60	4,60	68,68	10,43	4,71	—	—	—	—	—	—

* Этот и остальные оксалаты и йодметилаты просто промыты эфиром.

2,5-Диметил-2,5-диэтил-4-(β,β-дикарбэтоксизтил)фуранидон-3 (VII). К смеси 18,2 г (0,1 моля) метиленфуранидона VI и 25,6 г (0,16 моля) малонового эфира при встряхивании добавлен примерно 1 мл раствора метилата натрия (из ~0,12г Na). Наблюдалось резкое повышение температуры смеси. К остывшей смеси добавлено 10 мл воды, смесь экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 24,5 г (72%) кетодиефира VII. Аналогичным образом получен также продукт VIII конденсации метиленфуранидона VI с ацетоуксусным эфиром.

2,5-Диметил-2,5-диэтил-4-β-карбоксиилфуранидон-3 (IX). К смеси 17 г едкого кали и 90 мл метанола по каплям добавлено 36 г (0,1 моля) кетодиефира VII. Температура смеси поднялась до 40°. Смесь нагревалась 4 часа при 65°. После частичной отгонки метанола смесь подкислена соляной кислотой и экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. При температуре бани 160—170° произошло бурное декарбоксилирование. Получен 21 г (82%) кетокислоты IX.

Фуранолактон X. Смесь 2 г (0,008 моля) кетокислоты IX и 40 мл абсолютного этанола охлаждена ледяной водой и в течение 1,5 часа добавлено 1,3 г (0,06 г-ат) натрия. Затем смесь нагревалась 30 минут при 55—60°. После отгонки этанола в небольшом вакууме остаток при охлаждении водой обработан концентрированной соляной кислотой до слабокислой реакции (конго). Эфирный экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 0,7 г (38%) фуранолактона X. Т. кип. 131°/5 мм, n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 1,0128. M_{R_D} найдено 60,82, вычислено 61,13. Найдено %: С 68,83; Н 9,65. $C_{13}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 69,02; Н 9,73. Получение фуранолактона доказано титрованием (0,2 н. NaOH, 18°).

Диметиламинопропиловый эфир 2,5-диметил-2,5-диэтил-4-карбоксиилфуранидона-3 (XI). К раствору 7,8 г (0,032 моля) кетокислоты IX 4,5 г (0,037 моля) диметиламинопропилхлорида в 40 мл абсолютного ацетона при 30—35° добавлено 9 г сухого поташа. Смесь нагревалась 27 часов при 56°. Поташ отделен фильтрованием, несколько раз промыт сухим ацетоном. После отгонки ацетона фильтрат перегнан в вакууме. Получено 6,2 г (60%) аминокислоты XI. Оксалат гигроскопичен, выделить не удалось. Диэтиламинопропиловый эфир XII кетокислоты IX получен аналогичным образом. Подметилат гигроскопичен.

Хлорангидрид кетокислоты XIII. К смеси 8,5 г (0,035 моля) кетокислоты IX и 40 мл абсолютного бензола по каплям добавлено 8,5 г (0,071 моля) хлористого тионила, растворенного в 15 мл абсолютного бензола при 55°. Нагревание продолжалось 6 часов. После отгонки бензола остаток перегнан в вакууме. Получено 6,8 г (74%) хлорангидрида XIII. Т. кип. 125°/4,5 мм. Хлорангидрид введен в реакцию без перегонки после удаления растворителя в вакууме.

Диметиламиноэтиловый эфир кетокислоты XIV. К раствору 6,4 г (0,024 моля) сырого хлорангидрида XIII в 30 мл абсолютного бензола,

охлажденному ледяной водой, в течение 15 минут добавлено 4,8 г (0,054 моля) диметиламиноэтанола. Наблюдалось разогревание смеси. Нагревание продолжалось 6,5 часов. Смесь обработана соляной кислотой (10%) до слабокислой реакции (конго). Водный слой отделен, высушен углекислым калием, экстрагирован эфиром и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 6,7 г (88%) аминоэфира XIV. Получение диэтиламиноэтилового эфира кетокислоты IX проводится аналогично. Константы приведены в таблице.

N-Диметиламид 2,5-диметил-2,5-диэтил-4-карбоксиэтилфуранидона-3 (XVI). Через раствор 2 г (0,0076 моля) сырого хлорангидрида XIII в 40 мл абсолютного эфира пропущен ток сухого диметиламина (привес ~0,8 г). Кристаллы хлоргидрата диметиламина отделены от смеси фильтрованием и несколько раз промыты сухим эфиром. После отгонки эфира фильтрат перегнан в вакууме. Получено 1,3 г (63%) диметиламида XVI.

N-диэтиламид XVII получен аналогично.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXIV. ՏԵՏՐԱՀԻՐՈՑՈՒՐԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ, ԱՄԻԷՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆԱԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Ս. Հ. ՎԱԳՆՅԱՆ և Ռ. Հ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ցույց է տրված, որ 2,5-դիմեթիլ-2,5-դիէթիլֆուրանիդոն-3-ի ամինամեթիլումով ստացվում է 2,5-դիմեթիլ-2,5-դիէթիլ-4-դիէթիլամինամեթիլֆուրանիդոն-3: Վերջինս թորելիս հեշտությամբ ճեղքվում է առաջացնելով 2,5-դիմեթիլ-2,5-դիէթիլ-4-մեթիլֆուրանիդոն-3: Նրան դիէթիլամին, բուտիլամին, պիպերիդին և անիլին միացնելով բարձր ելքերով ստացվում են համապատասխան β-ամինակետոններ: 2,5-Դիմեթիլ-2,5-դիէթիլ-4-մեթիլէթիլֆուրանիդոն-3-ը նատրիումի մեթիլատի ներկայությամբ հեշտությամբ ակիլվում է ացետոքացախաթթվական և մալոնաթթվական էսթերներով: Մալոնաթթվական էսթերի միջոցով ստացված երկկարբոնաթթվի էսթերի փոխարկումներով ստացվում է β-(2,5-դիմեթիլ-2,5-դիէթիլֆուրանիդոն-3-իլ-4)-պրոպիոնաթթու: Սինթեզված են այդ թթվի մի շարք ամինաէսթերները և ամիդները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варгания, Ш. Л. Шахбатян, Р. А. Акопян, М. М. Варгания, Арм. хим. ж. (в печати).
2. G. Dupont, Ann. chim., 30, 485 (1913).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОИНДОЛИНА

III. N-(β-ДИАЛКИЛАМИНОЭТИЛ)-5-ХЛОР-
 транс-3α,4,7,7а-ТЕТРАГИДРОИЗОИНДОЛИНЫ

Л. Г. РАШИДЯН, С. Н. АСРАТЯН, Л. В. ХАЖАКЯՆ, Л. В. ШАХБАЗЯՆ
 и Г. Т. ТАТЕВОСЯՆ

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

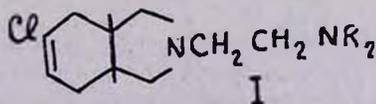
Поступило 19 XI 1969

Описан синтез N-(β-диалкиламиноэтил)-5-хлор-транс-3α,4,7,7а-тетрагидроизоиндолинов. Сравнительное изучение гипотензивных свойств дийодметилатов стереомерных диаминов с *цис*- и *транс*-сочленением пирролидинового и циклогексенового колец показало, что соединения *транс*-строения активнее *цис*-изомеров.

Исследованы ИК спектры частично гидрированных в изоиндолиновом ядре стереомерных диаминов.

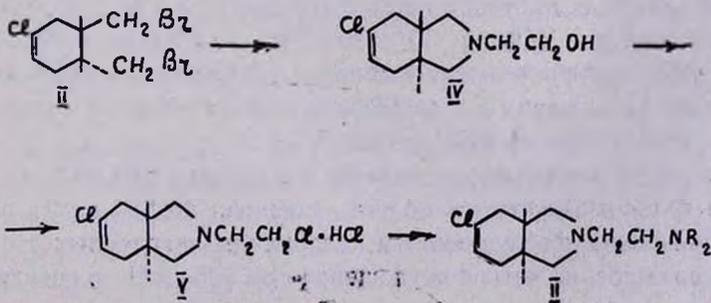
Рис. 10, табл. 3, библи. ссылок 2.

С целью установления зависимости между биологическими свойствами аминопроизводных изоиндолина и их пространственным строением ранее [1] были синтезированы диамины изоиндолинового ряда I, в которых пирролидиновое и циклогексеновое кольца имели *цис*-сочленение



В настоящей статье описывается синтез диаминов II, имеющих *транс*-сочленение тех же колец, и сообщаются результаты предварительного изучения гипотензивной активности дийодметилатов изомерных соединений.

Основания II синтезированы по следующей схеме:



Взаимодействием описанного ранее *транс*-дибромида III с коланином получен N-(β -оксиэтил)-5-хлор-*транс*-3 α ,4,7,7 α -тетрагидроизоиндолин IV. Кипячением бензольного раствора аминспирта IV с избытком хлористого тионила синтезирован гидрохлорид соответствующего хлорамина V. Конечные продукты синтеза — диамины II, получались нагреванием гидрохлорида V в автоклаве с избыточными количествами вторичных аминов в присутствии каталитических количеств йодистого натрия.

Выяснено, что этот путь синтеза не может быть использован для получения диаминов *цис*-строения I; из описанного ранее [1] N-(β -хлорэтил)-5-хлор-*цис*-3 α ,4,7,7 α -тетрагидроизоиндолина и морфолина этим 3 α ,4,7,7 α -тетрагидроизоиндолинов. Хроматограммы полученной смеси (А), а также чистых *цис*-(Б) [1] и *транс*-(В) изомеров этого диамина приведены на рисунке 1.

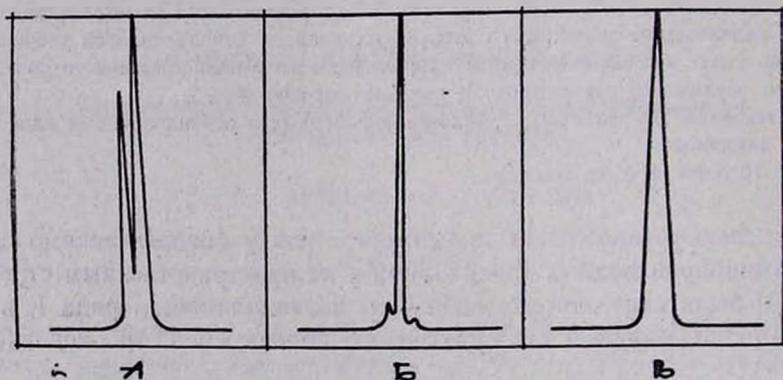


Рис. 1. Хроматограммы N-(β -морфолинил-1-этил)-5-хлор-3 α ,4,7,7 α -тетрагидроизоиндолина: А — смесь изомеров; Б — *цис*-изомер; В — *транс*-изомер, Хроматограф ЛХМ-7А; хлористый натрий, пропитанный 1% полиэтиленгликоля и 0,5% КОН.

Имея в своем распоряжении стереомерные пары диаминов I и II, мы использовали их для установления различий в спектрах поглощения стереомерных частично гидрированных соединений изоиндолинового строения; следовало полагать, что различие в пространственном положении ангулярных протонов найдет отражение в ИК спектрах. Из приведенных спектров (рис. 2—7) видно, что валентные колебания связи C=C у *транс*-изомеров лежат в области 1635 см^{-1} , а у *цис*-изомеров интенсивность поглощения в этой области сильно снижена и имеется сильное поглощение при $\sim 1658 \pm 5\text{ см}^{-1}$.

В спектрах *цис*-изомеров имеется поглощение при 800 см^{-1} в спектрах же *транс*-изомеров эта полоса смещена до 820 см^{-1} ; она может быть приписана деформационным колебаниям ангулярных атомов водорода. Небольшое, но четкое поглощение при 605 см^{-1} в спектрах *транс*-

изомеров, по-видимому, связано с колебаниями связи C—Cl; в этой области поглощение в спектрах *цис*-изомеров отсутствует.

В спектре упоминавшегося выше продукта взаимодействия N-(β-хлорэтил)-5-хлор-*цис*-3α,4,7,7а-тетрагидроизохинолина с морфолином (рис. 8) полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям C=C связи, наблюдаются как при 1635, так и при $\sim 1658 \pm 5 \text{ см}^{-1}$; имеются также полосы поглощения при 800, ~ 820 и 605 см^{-1} . Наличие этих полос поглощения подтверждает образование смеси изомеров.

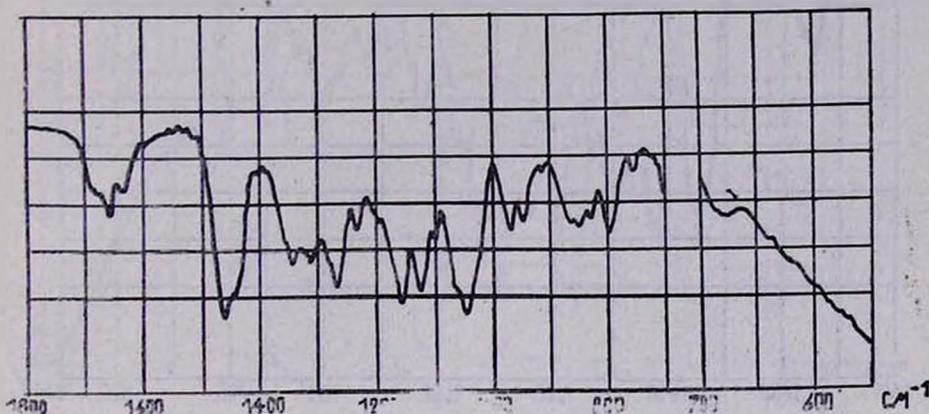


Рис. 2. Спектр N-(β-диметиламиноэтил)-5-хлор-*цис*-3α,4,7,7а-тетрагидроизоиндолина.

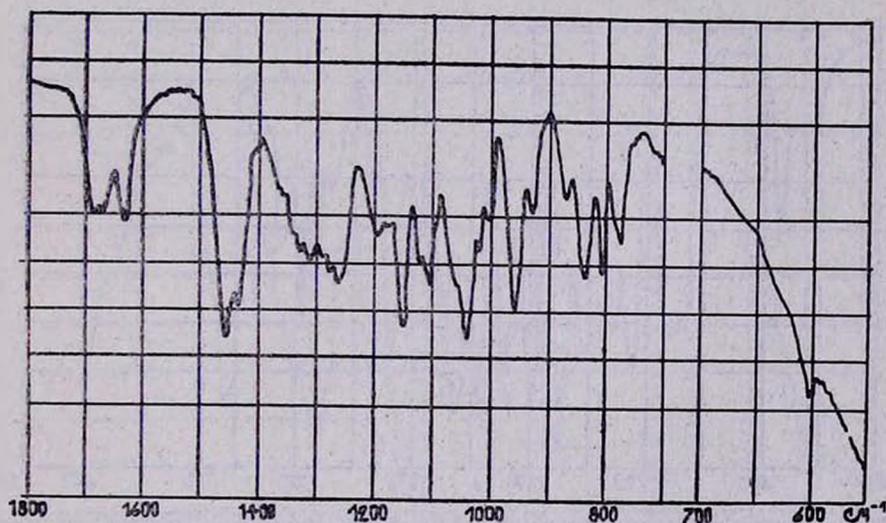


Рис. 3. Спектр N-(β-диметиламиноэтил)-5-хлор-*транс*-3α,4,7,7а-тетрагидроизоиндолина.

Предварительное изучение гипотензивной активности дийодметилгтов диаминов I и II проводилось на наркотизированных гексеналом кошках. Контрольные опыты ставились с эколидом [1]. Все исследованные соединения в той или иной степени понижают кровяное давление; количественные данные приведены в таблице 1.

Из табличных данных видно, что во всех исследованных парах соединений изомеры *транс*-строения активнее *цис*-изомеров. Можно полагать, что различие в активности изомеров обусловлено их различной адсорбируемостью на рецепторах; по-видимому, более плоские молекулы *транс*-изомеров (рис. 9), легче рецептируются, чем *цис*-изомеры (рис. 10), имеющие ангулярное строение.

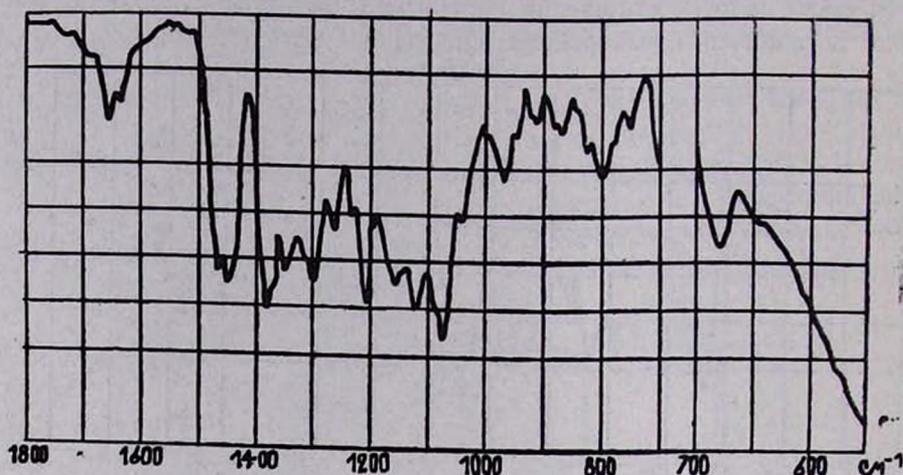


Рис. 4. Спектр N-(α -диэтиламиноэтил)-5-хлор-*цис*-3а,4,7,7а-тетрагидроизоиндолина.

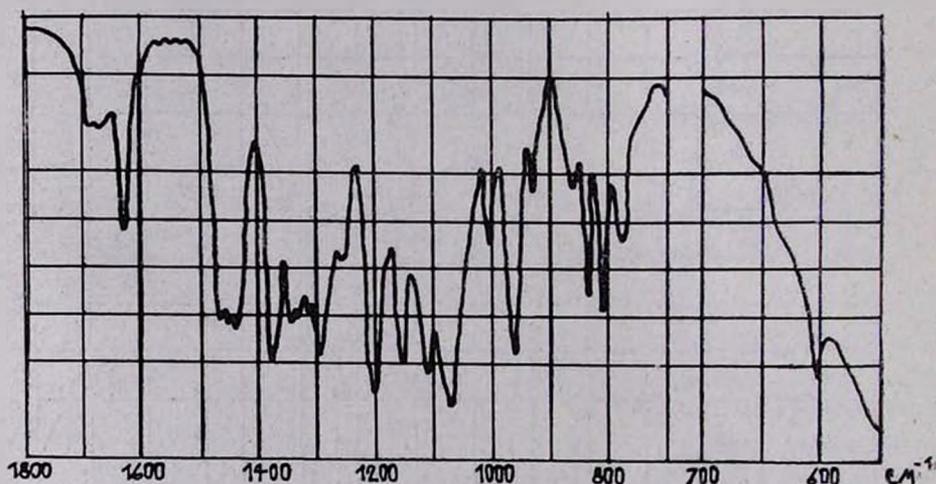


Рис. 5. Спектр N-(β -диэтиламиноэтил)-5-хлор-*транс*-3а,4,7,7а-тетрагидроизоиндолина.

Из таблицы 1 видно также, что дийодметилаты диаминов *транс*-строения с пиперидиновым и пирролидиновым остатками, а также *цис*-аналог последнего (VI) [1] значительно более активны, чем эколид. Как видно из таблицы 2, эти препараты менее токсичны, чем эколид.

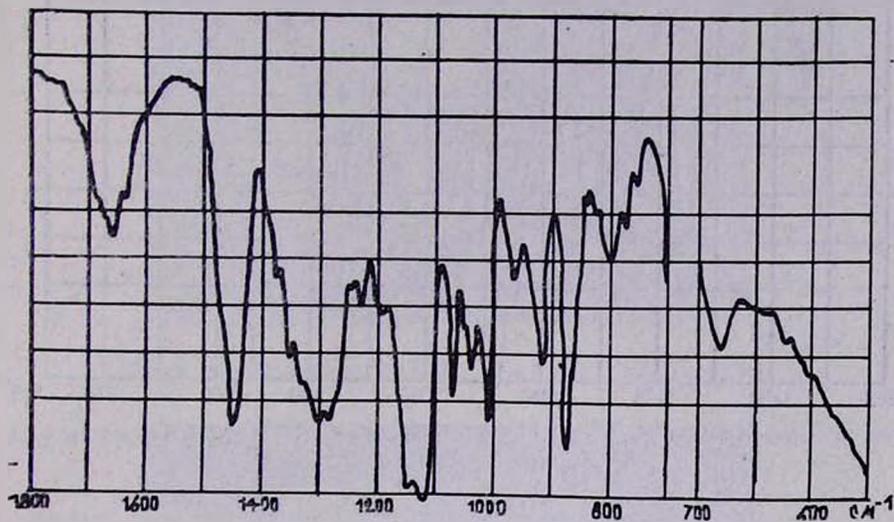


Рис. 6 Спектр N-(β-морфолинил-1-этил)-5-хлор-*цис*-3a,4,7,7a-тетрагидроизоиндолина.

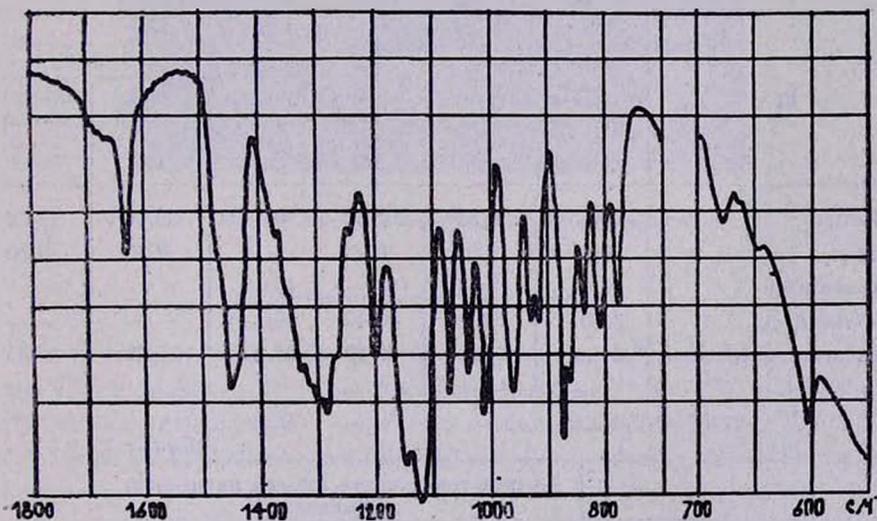


Рис. 7. Спектр N-(β-морфолинил-1-этил)-5-хлор-*транс*-3a,4,7,7a-тетрагидроизоиндолина.

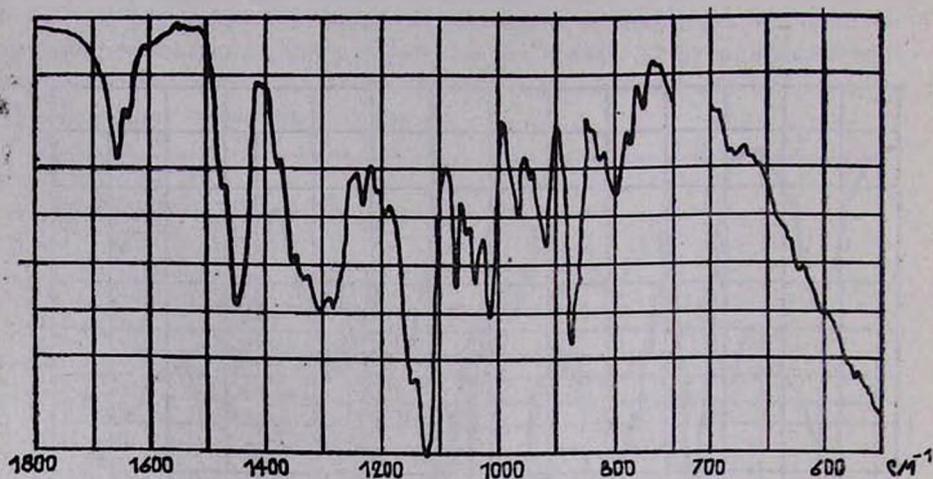
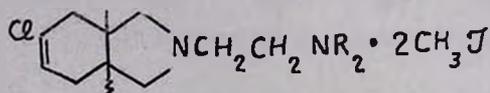


Рис. 8. Спектр смеси стереомеров N-(β-морфолинил-1-этил)-5-хлор-3α,4,7,7а-тетрагидроиндолина.

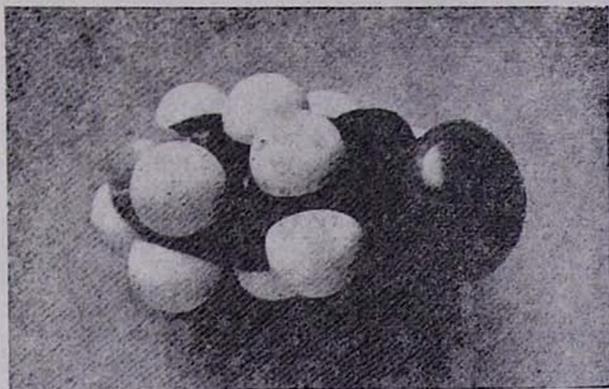
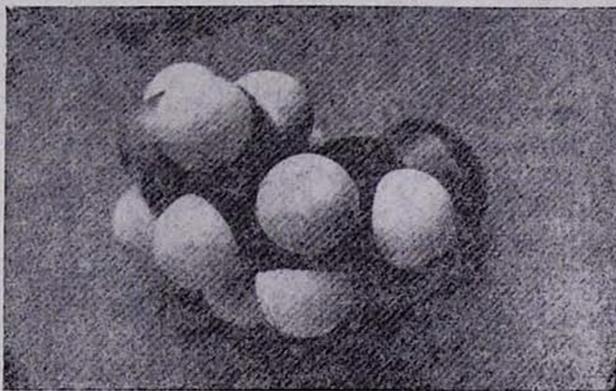
Таблица 1



R ₂	Ц и т р и н с					
	0,5 мг/кг		1 мг/кг		2 мг/кг	
	депрес- сорный эффект, мм	продол- житель- ность, мин	депрес- сорный эффект, мм	продол- житель- ность, мин	депрес- сорный эффект, мм	продол- житель- ность, мин
Диметил	0/50	0/35	0/50	0/40	20/56	18/50
Диэтил	0/0	0/0	0/20	0/18	0/40	0/30
Тетраметилен	40/60	18/140	50/—	46/—	—/—	—/—
Пентаметилен	30/0	16/0	40/40	36/120	—/—	—/—
3-Оксатетраметилен	20/30	14/20	26/28	22/20	20/20	30,38

Таблица 2

II, NR ₂ =	Острая токсичность (опыты на мышах; подкожно)		
	переносимая доза, мг/кг	LD ₅₀ , мг/кг	абсолютная смертельная доза, мг/кг
1-Пирролидил	100	240	300
1-Пиперидил	200	320	400
VI	200	280	400
эколид	100	180	300

Рис. 9. Модель 5-хлор-*транс*-3а,4,7,7а-тетрагидроизоиндолина.Рис. 10. Модель 5-хлор-*цис*-3а,4,7,7а-тетрагидроизоиндолина.

Экспериментальная часть

N-(β-Оксиэтил)-5-хлор-*транс*-3а,4,7,7а-тетрагидроизоиндолин (IV). Смесь 75,6 г (0,25 моля) *транс*-дибромида III и 475,5 г (7,5 моля) β-оксиэтиламина нагревалась с обратным холодильником 3 часа. После отгонки избытка коламина при 90—110°/27 мм к остатку прибавлено небольшое количество воды и раствор сильно подщелочен едким кали. Раствор экстрагирован хлороформом и экстракт высушен над сернокислым натрием. После отгонки хлороформа остаток перегнан в вакууме. Получено 36,3 г (71,9%) жидкости светло-желтого цвета, кипящей при 165—168°/5 мм; d_4^{20} 1,1516; n_D^{20} 1,5258; M_{RD} найдено 53,74, вычислено 53,84. Найдено %: С 60,00; Н 8,40; N 6,96; Cl 17,96. $C_{10}H_{16}ONCl$. Вычислено %: С 59,55; Н 7,94; N 6,94; Cl 17,61.

Гидрохлорид осажден из эфирного раствора; т. пл. 135—136°. Найдено %: Cl 30,10. $C_{10}H_{16}NOCl \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 29,80.

Таблица 3

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ, %							
						найдено	вычислено	C		H		N		Cl	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Диметил	79,23	142—144/5	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ Cl	1,0369	1,5041	65,315	65,496	62,70	63,01	8,70	9,19	12,60	12,25	15,85	15,53
Диэтил	59,20	160—162/5	C ₁₄ H ₂₅ N ₂ Cl	1,0127	1,5011	74,636	74,732	65,03	65,49	10,10	9,97	10,80	10,91	13,27	13,81
Тетраметилсн	66,60	182—184/5	C ₁₄ H ₂₅ N ₂ Cl	1,0666	1,5198	72,528	72,532	65,50	66,01	9,40	9,03	11,34	11,00	13,43	13,90
Пентаметилсн	63,00	193—195/5	C ₁₅ H ₂₅ N ₂ Cl	1,0535	1,5208	77,582	77,150	67,30	67,04	9,20	9,30	10,37	10,42	12,78	13,22
3-Оксатетраметилсн	65,00	201—204/5	C ₁₄ H ₂₃ N ₂ ClO	1,1094	1,5220	74,364	74,175	62,02	62,10	8,50	8,50	10,06	10,35	13,50	13,10

Таблица 4

R ₂	R _f	Дийодметилат***				Дигидрохлорид***			
		т. пл., °С	анализ, %		т. пл., °С	анализ, %			
			найдено J ⁻	вычислено J ⁻		найдено Cl ⁻	вычислено Cl ⁻		
Диметил	0,65*	237—238	49,00	49,55	264—266	23,28	23,54		
Диэтил	0,66**	223—225	47,07	46,98	210—212	21,20	21,54		
Тетраметилсн	0,61*	237—240	46,70	46,98	288—290	21,46	21,67		
Пентаметилсн	0,72*	230—231	46,30	45,97	297—298	20,53	20,79		
3-Оксатетраметилсн	0,73*	217—219	45,33	45,80	292—294	20,00	20,66		

* Тонкослойная хроматография на окиси алюминия II степени активности; проявление парами йода. Система: бензол—метанол—гептан (5:1:1).

** Система: ацетон—гептан (1:1).

*** Дийодметилаты и дигидрохлориды осажены из эфирных растворов.

Пикрат осажден из спиртового раствора; т. пл. 142—143°. Найдено %: N 12,30. $C_{10}H_{16}ONCl \cdot C_6H_5O_7N_3$. Вычислено %: N 13,00.

Гидрохлорид N-(β-хлорэтил)-5-хлор-транс-3а, 4, 7, 7а-тетрагидроизохинолина (V). К смеси 37,2 г (0,18 моля) аминок спирта IV и 400 мл сухого бензола при перемешивании и охлаждении льдом прибавлено 24,2 г (0,2 моля) свежеперегнанного хлористого тионила. Смесь кипятилась 8 часов. После охлаждения осадок отфильтрован и промыт несколько раз сухим эфиром. Получено 44,9 г (95,2%) бесцветных кристаллов с т. пл. 195—197°. Найдено %: C 46,60; H 6,02; N 5,44; Cl 41,18. $C_{10}H_{16}NCl_2 \cdot HCl$. Вычислено %: C 46,79; H 6,23; N 5,45; Cl 41,45.

N-(β-Диалкиламинсэтил)-5-хлор-транс-3а, 4, 7, 7а-тетрагидроизоиндолины (II). Смесь 25,6 г (0,1 моля) гидрохлорида V, 0,4 моля вторичного амина и 2 г йодистого натрия нагревалась в автоклаве на масляной бане при 160° в течение 18 часов. После окончания нагревания реакционная смесь обрабатывалась раствором щелочи, основание экстрагировалось эфиром, экстракт высушивался над сернокислым натрием, эфир и избыток исходного амина отгонялись, а остаток перегонялся в вакууме. Перегнавшееся основание очищалось от примесей хроматографированием на колонке с окисью алюминия. Выходы и свойства диаминов II указаны в таблицах 3 и 4.

N-(β-Морфолинил-1-этил)-5-хлор-3а, 4, 7, 7а-тетрагидроизоиндолина. Описанным выше способом из 12,1 г (0,047 моля) гидрохлорида N-(β-хлорэтил)-5-хлор-цис-3а, 4, 7, 7а-тетрагидроизоиндолина [1], 16,4 г (0,188 моля) морфолина и 1 г йодистого натрия получено 10,2 г (80%) смеси стереомерных N-(β-морфолинил-1-этил)-5-хлор-3а, 4, 7, 7а-тетрагидроизоиндолинов в виде светло-желтого масла с т. кип. 195—200°/3 мм. Найдено %: C 52,70; H 8,80; N 10,30; Cl 13,30. $C_{14}H_{23}ON_2Cl$. Вычислено %: C 62,10; H 8,50; N 10,35; Cl 13,10.

ԻԶՈՒՆԴՈՒՆԻՒ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

III. N-(-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱԷԹԻԼ)-5-ՔԼՈՐ-տրանս-3а,4,7,7а-SbSՐԱՀԻԴՐՈՒՆԴՈՒՆԴՈՒՆԵՐ

Լ. Գ. ՌԱՇԻԴՅԱՆ, Ս. Ն. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ,
Լ. Վ. ՇԱՀՐԱԶՅԱՆ և Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նկարագրված է N-(β-դիալկիլամինաէթիլ)-5-քլոր- տրանս-3а,4,7,7а-տետրահիդրոիզոինդոլինների սինթեզը: Հաղորդվում են ցիս- և տրանս-կառուցվածքի իզոինդոլինային կորիզ պարունակող ստերեոմեր դիամինների ֆարմակոլոգիական նախնական փորձարկման արդյունքները. տրանս-կառուցվածքի միացությունների հիպոթենզիվ ակտիվությունն ավելի բարձր է, քան ցիս-կառուցվածքի միացություններինը:

Սևումնասիրվել են իզոինդոլինային կորիզում մասնակիորեն հիդրված ստերոիդներ դիամինների ինֆրակարմիր սպեկտրները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Рашидяв, С. Н. Асратян, К. С. Карагезян, А. Р. Мкртчян, Р. О. Седракян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 21, 793 (1968).

УДК 547.233+547.46.054+547.852 2

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ЕНОЛИЗИРУЮЩУЮСЯ
КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БРОМ- и ДИБРОММАЛЕИНОВЫХ ГИДРАЗИДОВ
И ИХ СУЛЬФОЭФИРОВ С АМИНАМИ

Г. А. ГАЛОЯН, С. Г. АГБАЛЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 25 VI 1969

Гидразиды бром- и диброммалеиновых кислот, а также их сульфэфиры реагируют с аммиаком, гидразином и вторичными аминами с образованием иммониевых солей II и VI, которые легко превращаются в соответствующие енамины III и VII и кетоны IV, VIII.

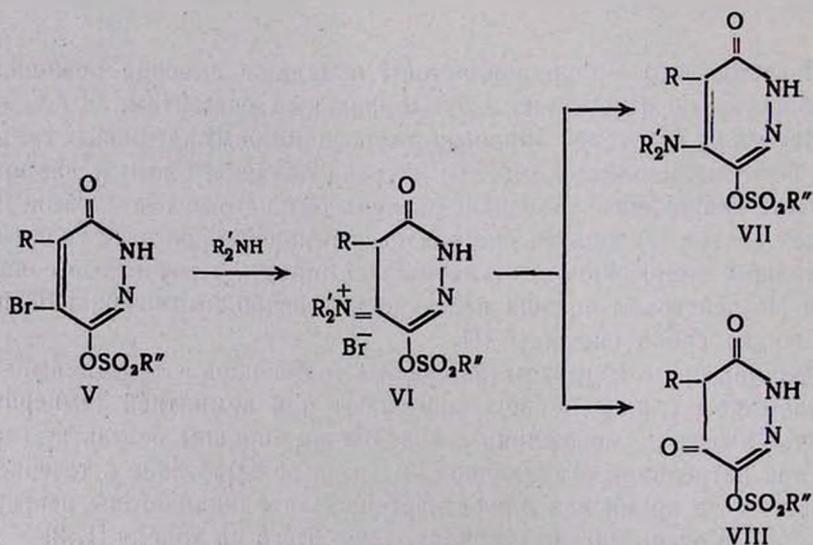
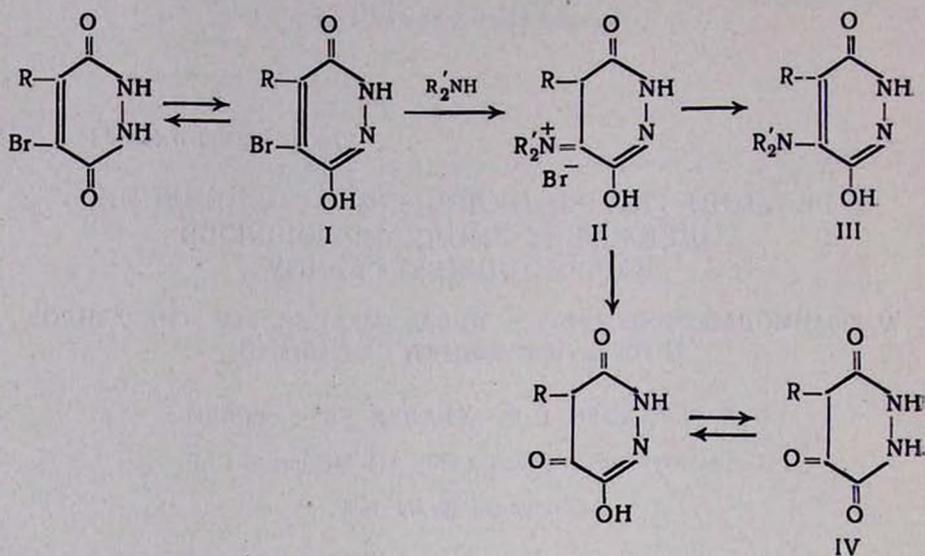
Табл. 4, библиографические ссылки 3.

Известно, что β -хлорвинилкетоны обладают высокой реакционной способностью по отношению к нуклеофильным реагентам.

Исходя из некоторой аналогии в строении броммалеиновых гидразидов с β -галогидвинилкетонами, мы изучали реакцию бром- и диброммалеинового гидразидов с различными нуклеофильными реагентами. В настоящей статье приводятся данные по взаимодействию этих гидразидов с аммиаком, гидразином и вторичными аминами. Полученные соли иммония II действием поташа переведены в свободные основания, представляющие собой енамины III.

Реакции бром- и диброммалеиновых гидразидов с диметиламином и диэтиламином в водной среде протекают при комнатной температуре. В случае аммиака, морфолина и пиперидина хорошие результаты получены при нагревании реакционной смеси на водяной бане в течение 8—10 часов, в то время как алифатические β -хлорвинилкетоны реагируют с аминами в очень мягких условиях, чаще всего на холоду [1, 2].

Гидролизом иммониевых солей, осуществляемым кипячением в растворе разбавленной уксусной кислоты [2], получены кетосоединения строения IV. Эти же превращения были осуществлены с рядом сульфэфирос бром- и диброммалеинового гидразидов, из которых получены соли иммония VI, енамины VII и кетосульфэфиры VIII. Замечено, что при гидролизе эфира бутансульфонокислоты ($R=C_4H_9$) вместо ожидаемого кетона VIII получен продукт гидролиза IV.



В ИК спектрах солей иммония найдены полосы поглощения, характеризующие иммониевую соль ($2672\text{--}2178\text{ см}^{-1}$) и карбонильную группу ($1653\text{--}1667\text{ см}^{-1}$), а в енаминах—частоты, характерные для $\text{C}=\text{C}$ связи ($1560\text{--}1570\text{ см}^{-1}$) и карбонильной группы ($1643\text{--}1660\text{ см}^{-1}$).

Строение полученных кетосоединений подтверждается данными ИК спектроскопии. В ИК спектрах не были обнаружены полосы, характерные для иммониевой соли.

Экспериментальная часть

Взаимодействие бром- и диброммалеинового гидразидов с аммиаком. К 10 мл 40% водного раствора аммиака постепенно прибавляли 0,02 моля соответствующего гидразида. Смесь нагревали на водяной бане 6 часов. Полученную бромистоводородную соль промывали ледяной водой, высушивали. Аналогично идет реакция бром- и диброммалеинового гидразидов с морфолином и пиперидином.

Взаимодействие бром- и диброммалеинового гидразидов с диметил- и диэтиламинами. К 15 мл 25%-ного водного раствора амина, охлажденного льдом, постепенно прибавляли 0,02 моля соответствующего гидразида. Смесь перемешивали в течение 1 часа, упаривали на водяной бане до половины объема, охлаждали. Выпавшие кристаллы иммониевой соли промывали ледяной водой, отфильтровывали, высушивали.

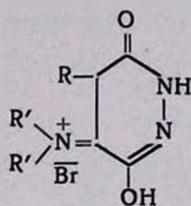


Таблица 1

R	NR'R''	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
					найдено		вычислено	
					N	Br	N	Br
H	H ₂ N	70	185—187	C ₄ H ₇ BrN ₂ O ₂	20,50	37,75	20,09	38,27
H	(CH ₃) ₂ N	65	275—276	C ₆ H ₁₁ BrN ₂ O ₂	17,28	34,00	17,72	34,18
H	(C ₂ H ₅) ₂ N	58	287—288	C ₈ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	16,24	31,00	15,90	30,53
H		65	256—257	C ₈ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	15,57	29,00	15,10	28,92
H		80	275—277	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	15,46	28,65	15,16	28,88
H	H ₂ NNH	75	155—157	C ₄ H ₇ BrN ₄ O ₂	24,65	35,00	25,11	35,71
Br	H ₂ N	80	306—308	C ₄ H ₆ Br ₂ N ₂ O ₂	14,39	54,50	14,68	55,55
Br	(CH ₃) ₂ N	66	270—271	C ₆ H ₁₀ Br ₂ N ₂ O ₂	13,74	49,28	13,29	50,63
Br	(C ₂ H ₅) ₂ N	75	150—151	C ₈ H ₁₄ Br ₂ N ₂ O ₂	11,78	45,90	12,24	46,50
Br		80	170—172	C ₈ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	11,38	47,51	11,79	47,91
Br		73	222—224	C ₉ H ₁₄ Br ₂ N ₂ O ₂	12,10	44,00	11,82	44,66
Br	H ₂ NNH	75	192—194	C ₄ H ₇ Br ₂ N ₄ O ₂	18,64	52,28	18,48	52,80

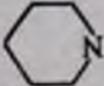
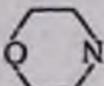
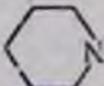
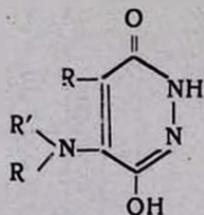
R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула
H	H ₂ N	75	150—152	C ₄ H ₅ N ₃ O ₂
H	(CH ₃) ₂ N	71	260—261	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂
H	(C ₂ H ₅) ₂ N	71	272—273	C ₈ H ₁₃ N ₃ O ₂
H		55	279—281	C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₃
H		83	343—344	C ₆ H ₁₃ N ₃ O ₂
H	H ₂ NNH	86	214—216	C ₄ H ₆ N ₃ O ₂
Br	H ₂ N	78	205—207	C ₄ H ₄ BrN ₃ O ₂
Br	(CH ₃) ₂ N	66	242—243	C ₆ H ₈ BrN ₃ O ₂
Br	(C ₂ H ₅) ₂ N	76	175—177	C ₈ H ₁₂ BrN ₃ O ₂
Br		61	246—247	C ₆ H ₁₀ BrN ₃ O ₂
Br		78	327—328	C ₆ H ₁₂ BrN ₃ O ₂
Br	H ₂ NNH	72	310—311	C ₄ H ₅ BrN ₄ O ₂

Таблица 2



А н а л и з, %

найдено				вычислено			
N	C	H	Br	N	C	H	Br
33,66	37,36	4,30	—	33,93	37,80	3,93	—
27,22	46,62	6,00	—	27,09	46,45	5,80	—
22,75	52,00	7,42	—	22,95	52,45	7,10	—
21,75	48,34	5,82	—	21,32	48,73	5,57	—
21,85	54,83	6,42	—	21,59	55,38	6,66	—
39,01	—	—	—	39,43	—	—	—
14,11	—	—	38,00	14,68	—	—	38,83
17,48	—	—	33,41	17,94	—	—	34,18
16,26	—	—	31,40	16,03	—	—	30,53
14,91	—	—	28,44	15,21	—	—	29,00
16,58	—	—	30,00	17,01	—	—	29,19
25,87	—	—	35,55	25,38	—	—	26,19

Взаимодействие бром- и диброммаленинового гидразидов с гидразином. 0,01 моля соответствующего гидразида в 5 мл этанола перемешивали при комнатной температуре с 0,32 г (0,01 моля) гидразина. Реакция экзотермична. На следующий день отфильтровывали иммониевые соли. Характеристики полученных иммониевых солей даны в таблице 1.

Превращение иммониевых солей в енамины. Для получения свободных оснований иммониевые соли обрабатывали 10%-ным раствором поташа, раствор слегка упаривали. Образовавшийся осадок бромистого калия отфильтровывали. Из фильтрата при охлаждении выпадали кристаллические енамины (табл. 2).

Взаимодействие 2,3-дигидро-3-кето-5-бром-6-пиридазинилового и 2,3-дигидро-3-кето-4,5-дибром-6-пиридазинилового эфиров сульфокислот с диметиламином. К 25 мл 25%-ного водного раствора диметиламина при умеренном нагревании и перемешивании постепенно прибавляли 0,02 моля соответствующего сульфозфира. Из загустевшей смеси отфильтровывали, промывали ледяной водой и высушивали иммониевые соли (табл. 3).

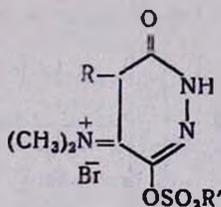


Таблица 3

R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %					
					найденно			вычислено		
					N	Br	S	N	Br	S
H	C ₆ H ₅	67	85—90	C ₁₀ H ₁₁ BrN ₃ SO ₄	11,29	21,75	8,56	11,75	22,35	8,96
H	C ₆ H ₅	63	215—217	C ₁₂ H ₁₃ BrN ₃ SO ₄	10,73	20,40	8,38	11,13	21,18	8,48
H	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	84	120—121	C ₁₂ H ₁₁ BrN ₃ ClSO ₄	9,71	20,35	8,00	10,20	19,41	7,77
Br	C ₆ H ₅	66	160—161	C ₁₂ H ₁₁ Br ₂ N ₃ SO ₄	9,63	36,00	7,70	9,23	35,12	7,03
Br	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	75	140—142	C ₁₂ H ₁₁ Br ₂ N ₃ ClSO ₄	8,15	32,80	6,21	8,56	32,57	6,52

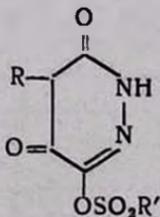
Взаимодействие 2,3-дигидро-3-кето-5-бром-6-пиридазинилового эфира бензолсульфокислоты с гидразином. Смесь эквимолекулярных количеств бензолсульфозфира броммаленинового гидразида и гидразина в среде этилового спирта слегка нагрели и оставили на ночь. Получили иммониевую соль с т. пл. 145—146°. Найдено %: N 15,00; S 8,25. C₁₀H₁₁BrN₄SO₄. Вычислено %: N 15,47; S 8,83.

Свободный амин плавится при 225—226°. Найдено %: N 19,75; C₁₀H₁₁BrN₄SO₄. Вычислено %: N 19,85; S 11,34.

Гидролиз иммониевых солей. Раствор 4 г иммониевой соли (II, R=H) в 10 мл уксусной кислоты кипятили в течение 10 часов. Выпавший

R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула
H	C ₆ H ₅	76	122—123	C ₁₀ H ₈ N ₂ SO ₅
H	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	82	188—189	C ₁₀ H ₇ N ₂ ClSO ₅
Br	C ₆ H ₅	88	190—191	C ₁₀ H ₇ BrN ₂ SO ₅
Br	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	92	202—204	C ₁₀ H ₆ BrClN ₂ SO ₅

Таблица 4



А н а л и з, %							
най д е н о				в ы ч и с л е н о			
N	Br	S	Cl	N	Br	S	Cl
10,42	—	11,40	—	10,44	—	11,94	—
9,53	—	10,00	12,12	9,25	—	10,57	11,71
8,52	23,75	8,87	—	8,07	23,02	9,22	—
7,45	20,93	8,21	9,87	7,06	21,22	8,52	9,43

по охлаждении осадок отфильтровали, промыли ледяной водой и высушили. Получили белые кристаллы с т. пл. 220—221°. Выход 2,25 г (90%).
Найдено %: N 21,58. $C_4H_3N_2O_3$. Вычислено %: N 22,04.

Аналогично из 4 г иммониевой соли (II, R=Br) получили 2,5 г (87%) темных кристаллов с т. пл. 230—231°. Найдено %: N 13,28.
 $C_4H_2O_3N_2Br$. Вычислено %: N 13,59.

Смесь соли VI (R=H, R'=CH₃) и 20 мл уксусной кислоты кипятили в течение 6 часов. Образовавшийся по охлаждении осадок отфильтровывали, перекристаллизовали из воды, высушили.

Аналогично из иммониевой соли VI (R=Br, R'=CH₃) получен соответствующий кетосульфозфир VIII (табл. 4).

**ԵՆՈՒԱՑՎՈՂ ԿԱՐՔՈՆԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ**

V. ԲՐՈՄ- ԵՎ ԴԻԲՐՈՄՄԱԿԵՆԱԹՔՎԻ ՀԻՐԱՑԻՊՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՍՈՒՆՈՒՄՔԵՐՆԵՐԻ
ՓՈՒՆԵՐԳՈՐԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Ա. ԳԱՒՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂԲԱՂՅԱՆ և Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ բրոմ- և դիբրոմմալեինաթթվի հիդրազիդները, ինչպես նաև նրանց սուլֆոնատները ռեակցիայի մեջ են մտնում ամոնիակի, հիդրազիդի և երկրորդային ամինների հետ, գոյացնելով իմոնիոմային աղեր II, VI, որոնցից ստացվել են ենամիններ III, VII և կետոններ IV, VIII:

Ստացված կետոմիացուլոնների կառուցվածքը հաստատված է իվ սպեկտրներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. К. Кочетков, ДАН СССР, 82, 593 (1952); И. К. Кочетков, Я. В. Домбровский, А. В. Баженова, Е. С. Северин, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 172; А. Н. Несмеянов, И. К. Кочетков, Я. В. Домбровский, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 179.
2. И. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 991; К. Dury, Angew. Chem., 77 282 (1965).

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛАКТАМОВ

II. СИНТЕЗ БАРБИТУРАТОВ И ТИОБАРБИТУРАТОВ. СОДЕРЖАЩИХ ЛАКТАМНЫЕ ЦИКЛЫ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Ю. А. БУНИАТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило I VII 1969

Синтезирован ряд новых 5,5-дизамещенных барбитуровых и тиобарбитуровых кислот с заместителями, содержащими лактамные кольца.

Табл. 2, библиографических ссылок 6.

Известно, что 5,5-двузамещенные барбитуровые и тиобарбитуровые кислоты получили широкое применение в практике.

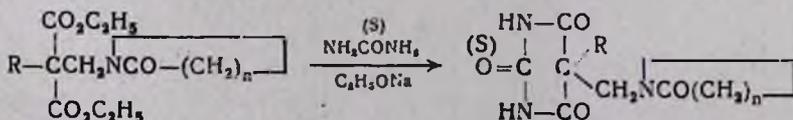
Барбитуровые кислоты, наряду со снотворными и обезболивающими, обладают также противовоспалительными и бактериостатическими свойствами, снижают кровяное давление и применяются при лечении сахарного диабета. Тиобарбитуровые кислоты используются в фотографической практике, применяются в качестве ингибиторов окисления и катализаторов полимеризации галондных винилов и стирола [1].

Введение же лактамного цикла в структуру органических соединений позволяет в ряде случаев значительно повысить практическую ценность этих веществ. Так, например, повышается комплексообразующая способность, гидрофильность, растворимость, сродство к красителю, биологическая активность [2-6].

Целью настоящей работы является синтез барбитуровых и тиобарбитуровых кислот, содержащих новые лактамные циклы.

Для получения 5,5-двузамещенных барбитуровых и тиобарбитуровых кислот нами синтезированы и охарактеризованы некоторые диэтиловые эфиры алкил-N-метилпирролидонил- и алкил-N-метилкапролактаммалоновых кислот, а также диэтиловые эфиры аллил-N-метилпирролидонил-, γ-хлоркротил-N-метилпирролидонил-, аллил-N-метилкапролактамил- и γ-хлоркротил-N-метилкапролактаммалоновых кислот. Последние были синтезированы из монозамещенных малоновых эфиров и N-хлорметильных производных лактамов, синтез которых описан в литературе [6].

5,5-Двузамещенные барбитуровые и тиобарбитуровые кислоты синтезированы из соответствующих малоновых эфиров по следующей схеме:



n=3; R=C₂H₅, C₄H₉, *изо*-C₃H₇, CH₂CH=CH₂, CH₂CH=CClCH₃;
 n=5; R=C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, *изо*-C₃H₇, CH₂CH=CH₂, CH₂CH=CClCH₃.

Экспериментальная часть

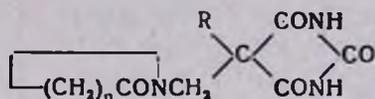
Взаимодействие замещенных диэтиловых эфиров N-метилпирролидонилмалоновых кислот с мочевиной. К теплому раствору алкоголята, приготовленному из 8 мл сухого этанола и 0,8 г (0,034 г-ат) натрия, прибавляют 1,4 г (0,023 моля) сухой мочевины и 0,019 моля замещенного диэтилового эфира N-метилпирролидонилмалоновой кислоты, растворенного в 10 мл абсолютного спирта. Реакционную смесь нагревают на сплаве Вуда 10 часов при 110—120°. После отгонки спирта оставшуюся маслянистую массу растворяют в малом количестве воды и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выпадают желтые кристаллы, которые перекристаллизовывают из водного спирта в присутствии активированного угля.

Выходы, температуры плавления и данные элементарных анализов синтезированных барбитуровых кислот приведены в таблице 1.

Взаимодействие замещенных диэтиловых эфиров N-метилкапролактилмалоновых кислот с мочевиной. Ход опытов и обработка аналогичны описанным выше.

Выходы, температуры плавления и данные элементарных анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1



n	R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		Cl	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
3	C ₃ H ₇	59,5	196	C ₁₂ H ₁₇ O ₄ N ₃	16,09	15,72	—	—
	C ₄ H ₉	58,7	189	C ₁₃ H ₁₉ O ₄ N ₃	15,30	14,94	—	—
	изо-C ₅ H ₁₁	85,7	229	C ₁₄ H ₂₁ O ₄ N ₃	14,44	14,24	—	—
	CH ₂ CH=CH ₂	64	220	C ₁₂ H ₁₅ O ₄ N ₃	15,42	15,84	—	—
	CH ₂ CH=CClCH ₃	62,8	198	C ₁₃ H ₁₆ O ₄ N ₃ Cl	13,82	13,39	11,23	11,32
5	C ₂ H ₅	67,8	216	C ₁₃ H ₁₉ O ₄ N ₃	14,66	14,94	—	—
	C ₃ H ₇	64,7	175	C ₁₄ H ₂₁ O ₄ N ₃	14,55	14,23	—	—
	C ₄ H ₉	59,17	178	C ₁₅ H ₂₃ O ₄ N ₃	13,32	13,59	—	—
	изо-C ₅ H ₁₁	61,01	223	C ₁₆ H ₂₅ O ₄ N ₃	13,52	13,003	—	—
	CH ₂ CH=CH ₂	61,1	192	C ₁₄ H ₁₉ O ₄ N ₃	13,9	14,3	—	—
	CH ₂ CH=CClCH ₃	53,71	198	C ₁₅ H ₂₀ O ₄ N ₃ Cl	12,45	12,29	10,29	10,39

Взаимодействие замещенных диэтиловых эфиров N-метилпирролидонилмалоновых кислот с тиомочевинной. К 8 мл абсолютного спирта прибавляют 0,44 г (0,019 г-ат) натрия, к еще теплому алкогольату прибавляют 1,4 г (0,019 моля) сухой тиомочевины и 0,0079 моля замещенного ди-

этилового эфира N-метилпирролидонилмалоновой кислоты, растворенного в 8 мл абсолютного спирта. Смесь нагревают на сплаве Вуда 10 часов при 110—120°. Дальнейшая обработка аналогична предыдущей.

Выходы, температуры плавления и данные элементарных анализов приведены в таблице 2.

Таблица 2

n	R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		Cl	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
3	C ₃ H ₇	60,4	164	C ₁₂ H ₁₇ O ₃ N ₃ S	14,43	14,84	—	—
	C ₄ H ₉	52,8	134	C ₁₃ H ₁₉ O ₃ N ₃ S	13,68	14,14	—	—
	изо-C ₅ H ₁₁	50,9	175	C ₁₄ H ₂₁ O ₃ N ₃ S	13,21	13,50	—	—
	CH ₂ CH=CH ₂	53,2	174	C ₁₂ H ₁₅ O ₃ N ₃ S	11,13	11,02	—	—
	C ₃ H ₅	74,4	198	C ₁₃ H ₁₉ O ₃ N ₃ S	15,99	15,61	—	—
5	C ₃ H ₇	72,7	167	C ₁₄ H ₂₁ O ₃ N ₃ S	13,08	13,50	—	—
	C ₄ H ₉	59,5	189	C ₁₅ H ₂₃ O ₃ N ₃ S	12,95	12,92	—	—
	изо-C ₅ H ₁₁	68,7	204	C ₁₆ H ₂₅ O ₃ N ₃ S	12,06	12,24	—	—
	CH ₂ CH=CH ₂	58	169	C ₁₄ H ₁₉ O ₃ N ₃ S	13,18	13,59	—	—
	CH ₂ CH=CClCH ₂	61,45	171	C ₁₅ H ₂₀ O ₃ N ₃ SCl	11,61	11,7	10,29	9,93

Взаимодействие замещенных диэтиловых эфиров N-метилкапролак-тилмалоновых кислот с тиомочевинной. Ход опытов и обработка аналогичны описанным выше.

Выходы, температуры плавления и данные элементарных анализов приведены в таблице 2.

ԱԿՏԱՄԵՆՐԻ ՆՈՐ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

11. ԱԿՏԱՄԱՅԻՆ ՕՂԱԿ ՁԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԲԱՐՔԻՏՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ՔԻՈՒՐԱՐԻՏՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԲՈՒՆՆԱՏՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Աշխատանքը նվիրված է որպես տեղակալիչ պատրաստի լակտամային օդակ պարունակող մի քանի նոր 5,5-երկտեղակալված բարբիտուրաթթուների և թիոբարբիտուրաթթուների սինթեզին:

Իներտ (եթերի) միջավայրում ալկիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերների և N-ըլորմեթիլպիրրոլիդոնի փոխանցմամբ և մետաղական նատրիումի օգտա-

դորձամար սինթեզված են մի բանի ակիլ-N-մեթիլպիրրոլիդոնիմալոնաթթու-
ների դիէթիլէսթերներ: Ստացված ակիլ-, γ -քլորկրոտիլ-, ակիլ-N-մեթիլպի-
րոլիդոնիմալոնաթթուների դիէթիլէսթերները միզանյութի և թիոմիզանյութի
հետ նաորիումի ակոհոլատի ներկայությամբ կոնդենսելու միջոցով ստացված
են 5-(N-մեթիլպիրրոլիդոնիլ)-5-ակիլ-, γ -քլորկրոտիլ-, -ակլիթարթիտուրա-
թթուներ և համապատասխան թիոթարթիտուրաթթուներ:

Նույն ածանցյալներն են ստացված նաև N-մեթիլկապրոլակտիլմալոնա-
էսթերներից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Я. Левина, Ф. К. Величко, Усп. хим. 29, 930 (1960).
2. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1457; Вестник АН СССР, 7, 45 (1957).
3. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 919.
4. W. Reppe, Polyvinylpyrrolidon. Verlag Chemie, Weinheim, 1954.
5. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 111.
6. Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 901.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.085.3+678.762.2

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ
 ПОЛИХЛОРОПРЕНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ
 УФ ОБЛУЧЕНИЯ

Р. В. БАГДАСАРЯН и К. А. АСЛАНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов

Поступило 22 X 1969

Предложен химический механизм превращений макромолекул полихлоропрена под воздействием УФ облучения. Исследована эффективность различных стабилизаторов, обсуждается механизм их действия.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Одной из основных задач современной полимерной химии является повышение качества и долговечности полимерных продуктов. В связи с этим становится очень актуальной проблема старения и стабилизации полимеров.

Исследованию механизма старения и стабилизации полихлоропрена посвящено мало работ. При старении полихлоропрена происходит выделение HCl, что усложняет молекулярный механизм структурирования, деструкции и фотоокисления—процессов, сопровождающих старение полимера. Рассмотрено термостарение хлоропреновых каучуков [1—4] и показано, что при старении полихлоропрена происходит дегидрохлорирование, скорость которого пропорциональна скорости абсорбции кислорода [2—4]. Отмечается падение кристалличности, образование слабых поперечных связей предположительно перекисного характера в начале процесса.

Как известно, из всех внешних воздействий (света, тепла и т. д.), приводящих полимер к старению, наиболее активным является действие УФ облучения. В данной работе поставлена задача исследовать химический механизм превращений молекул полихлоропрена под воздействием этого фактора. Обсуждается также механизм действия различных стабилизаторов.

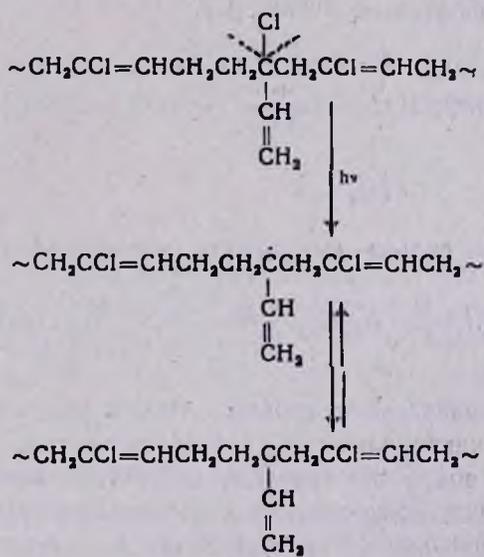
Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследуемые образцы полихлоропрена полимеризовались эмульсионным методом при 40°. В качестве инициатора использовался персульфат калия, регулятора— третичный додецилмеркаптан, эмульгатора— алкилоульфонат натрия (Е-30). Чистота исходного хлоропрена контро-

лировалась хроматографическим методом. Пробы выделялись при конверсиях в 65 и 95% без стабилизатора и стабилизированные 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолом (II—23) производства СССР, 2,2-метилен-*бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенолом) (2246) производства ФРГ и *N*-фенил- β -нафтиламинол (неозон Д) производства СССР. Образцы для исследования изготовлялись в виде пленок, толщиной приблизительно в 50 μ .

Световое старение проводилось в специальной установке. Источником света служила лампа ПРК-4 с максимальной энергией излучения в области 5770—32000 Å . Мощность излучения на 1 см^2 образца составляла 1,3 *вт*. По характеристической вязкости раствора полихлоропрена в бензоле определялся средний молекулярный вес: $[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,70}$. Разветвленность (g) и число узлов ветвлений на макромолекулу (m) рассчитывались на основе соотношений, приведенных в работе [5]. ИК спектры поглощения снимались на спектрофотометре Хильгер Н-800 в области 500—4000 см^{-1} . Степень кристалличности определялась по методике, описанной в работе [6].

Оптическая плотность полосы 650 см^{-1} , характеризующая колебания ССl групп, падает в первые пять минут облучения, затем остается неизменной. Можно полагать, что в это время происходит отщепление аллильного хлора. Дегидрохлорирование протекает до начала фотоокислительной реакции и приводит к структурированию, наблюдается рост разветвленности и уменьшение растворимости (табл.). Можно предположить следующий механизм протекания этого процесса:



При отщеплении аллильного хлора получают свободные радикалы, рекомбинация которых приводит к образованию нерастворимого сшитого трехмерного полимера.

С первой же минуты облучения в образцах без стабилизатора (б/с) возникают полосы, характеризующие колебания карбонильной и карбок-

растворимости); при этом возможно отщепление фрагментов, превосходящих в среднем размеры макромолекул. (Следует помнить, что оба процесса—структурирование и деструкция—проходят по закону случая). По мере накопления в системе крупноблочных фрагментов должен наступить момент, когда снова начинает преобладать структурирование, т. е. растворимость снова должна падать, что в действительности наблюдается после 15 минутного облучения.

Таблица

Молекулярные характеристики растворимой фракции полихлоропрена при УФ облучении с конверсией в 65 и 95% без стабилизатора, со стабилизатором П-23, 2236 и неозоном D

время облучения	Растворимость, %		$M \cdot 10^{-3}$		m	
	% конверсии					
	65	95	65	95	65	95
без стабилизатора						
до стар.	100	100	248	332	6	10
2' УФ	91,4	88,5	338	397	10	18
4' УФ	73,4	70,6	268	356	14	25
5' УФ	92,3	91,9	368	426	10	18
15' УФ	85,4	70,5	337	373	11	17
25' УФ	80,6	56,2	342	286	10	7
стабилизатор П-23						
2' УФ	94,5	92,0	315	365	9	12
4' УФ	77,3	77,9	250	292	12	18
5' УФ	94,5	84,3	350	392	10	14
15' УФ	97,0	86,7	318	365	10	14
25' УФ	87,5	72,5	318	388	10	14
стабилизатор 2246						
2' УФ	96,4	94,5	319	340	6	10
4' УФ	88,5	80,5	288	301	8	12
5' УФ	87,1	88,9	328	351	8	12
15' УФ	93,0	91,5	335	365	9	10
25' УФ	89,5	82,0	298	368	9	9
стабилизатор неозон D						
2' УФ	95,5	93,0	320	358	8	10
4' УФ	85,5	87,5	275	300	9	13
5' УФ	85,0	86,5	326	347	9	14
15' УФ	90,5	90,0	328	352	9	14
25' УФ	85,5	78,0	315	375	10	10

О наличии высокомолекулярных фрагментов свидетельствуют данные по зависимости от времени облучения средних молекулярных весов и разветвленности. В то же время мы наблюдаем резкое падение степени кристалличности от первоначального значения 16, до 8,5% в первый

же период облучения (3 минуты). Кристалличность падает до начала фотоокислительной деструкции и, следовательно, можно полагать, что причиной этого являются новообразованные сшивки, приводящие к возникновению напряжения в цепи по месту сшивания. Последнее нарушает транс-конформацию цепи, в которой упаковываются молекулы полихлоропрена в кристаллических областях. Сшивки также нарушают регулярность вдоль полимерной молекулы.

Введение стабилизатора П-23 меняет картину фотоокисления. Процесс фотоокисления появляется позже: у образцов с конверсией в 95% — с пятой минуты облучения (рис. 1 и 2, кр. 3), с конверсией в 65% — с десятой (рис. 1 и 2, кр. 4). При этом процесс проходит менее интенсивно, чем у образцов без стабилизатора. Следовательно, добавление стабилизатора П-23 повышает устойчивость полихлоропрена к деструктирующему воздействию ультрафиолета.

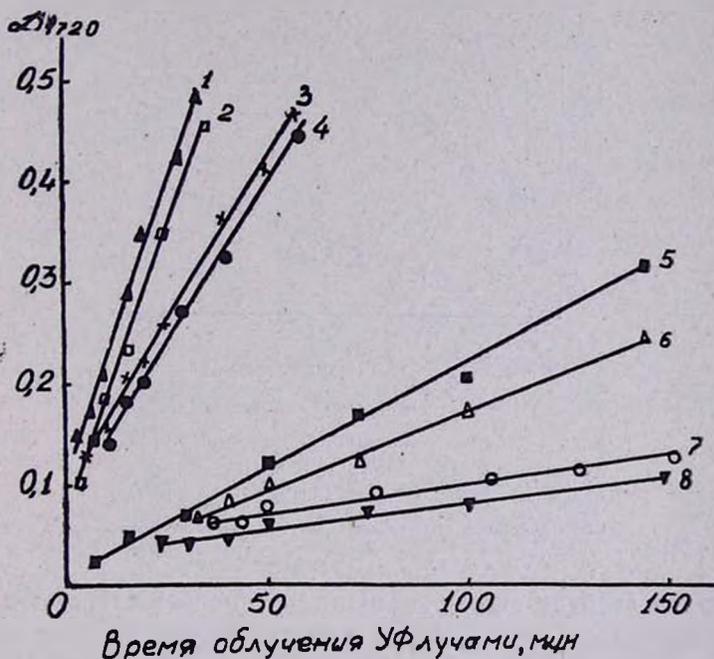


Рис. 1. Кинетические кривые окисления (полоса 1720 см^{-1}) полихлоропрена при УФ облучении: 1—б/с, 95% конверсии; 2—б/с, 65%; 3—П-23, 95%; 4—П-23, 65%; 5—неозон D, 95%; 6—неозон D, 65%; 7—2246, 95%; 8—2246, 65% конверсии.

Следует отметить, что эффективность стабилизатора также существенно зависит от разветвленности (конверсии) макромолекул, что особенно наглядно проявляется при стабилизации неозоном Д и 2246. Образование карбонильных групп для полихлоропрена (стабилизированного неозоном Д) с конверсией в 65% наблюдается только с 30-й минуты облучения, а в случае конверсии в 95% — с 6-й минуты (рис. 1, кр.

5,6). Образование карбонильных групп для полихлоропрена, стабилизированного 2246, с конверсией в 65% наблюдается только с 40-ой минуты облучения, а в случае конверсии в 95% — с 20-ой минуты. При этом оптическая плотность полосы 1720 см^{-1} , соответствующей карбонильной группе, растет быстрее (рис. 1, кр. 7,8). Нужно отметить, что при использовании стабилизатора 2246 фотоокисление идет только с образованием карбонильных групп, карбоксильные группы не наблюдаются. По мере роста степени разветвленности макромолекул, стабилизатор становится менее эффективным. Можно полагать, что узлы ветвлений макромолекулы являются теми «слабыми» точками, которые особенно подвержены деструктирующему действию УФ облучения.

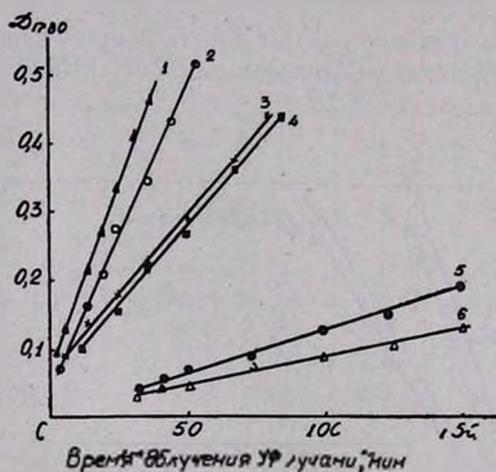


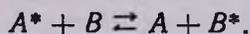
Рис. 2. Кинетические кривые окисления (полоса 1780 см^{-1}) полихлоропрена при УФ облучении: 1 — б/с, 95% конверсии; 2 — б/с, 65%; 3 — П-23, 95%; 4 — П-23, 65%; 5 — неозон D, 95%; 6 — неозон D, 65% конверсии.

Действие стабилизатора, очевидно, определяется тем, что молекулы стабилизатора, имея циклическую сопряженную структуру, обладают способностью рассеивать поглощенную энергию без ее длительной локализации на какой-либо связи благодаря обобщенной π -электронной структуре. Однако это не означает, что сам стабилизатор не подвержен фотоокислению с последующей деструкцией. Поэтому с увеличением длительности облучения все большее число молекул стабилизатора теряет свое стабилизирующее действие и облегчается процесс деструкции и структурирования полимера.

Выше уже отмечалось, что рассмотренные стабилизаторы практически не влияют на процесс структурирования. Как известно, структурирование предопределяется разрушением связей $\text{C}-\text{Cl}$ с последующей сшивкой молекул при насыщении свободных валентностей. Связь $\text{C}-\text{Cl}$ менее прочна, чем $\text{C}-\text{C}$ в цепи главных валентностей; ее разрыв и при-

водит к деструкции молекул. Поэтому можно полагать, что за деструкцию ответственны фотоны с большой энергией, т. е. более жесткий компонент УФ-лучей. В самом деле только при предельных длинах волны используемого источника энергии фотонов становятся сопоставимыми с энергиями С—С связей ($\lambda = 3300 \text{ \AA}$, $h\nu = 90 \text{ ккал/моль}$). В то же время энергия С—С1 связей порядка 80 ккал/моль , соответствует длине волны $3550\text{—}3600 \text{ \AA}$ [8]. Следовательно, можно полагать, что используемые стабилизаторы прозрачны в области спектра, вызывающей структурирование, и эффективно поглощают фотоны, способные деструктурировать молекулы. По-видимому, это поглощение обусловлено $\pi - \pi^*$ электронными переходами в сопряженных циклических соединениях, а они, как правило, определяются коротковолновым ультрафиолетом для подавляющего большинства циклических соединений ($\lambda = 3500 \text{ \AA}$). Поэтому, естественно, рассмотренные нами стабилизаторы эффективно экранируют только фотоокислительную деструкцию. Для того, чтобы избежать структурирования, следует использовать соединения, способные поглощать более длинноволновое излучение.

Несколько слов о фактах, способных объяснить большую эффективность действия стабилизатора 2246. Этот стабилизатор в отличие от П-23 состоит из ковалентно связанных эквиэнергетических сопряженных циклов (А и В), расстояние между которыми не превышает $2,5\text{—}3 \text{ \AA}$. Электронные орбиты сопряженных циклов должны заметно перекрываться. Следовательно, в такой системе возможна передача энергии (возбуждения) в результате обменного взаимодействия. Действительно в области перекрывания в силу тождественности электронов может происходить обмен. В результате возбужденный электрон цикла А может оказаться в цикле В. Символически этот процесс может быть представлен в виде:



При облучении образцов полихлоропрена один из циклов стабилизатора 2246 может захватить фотон и перейти в возбужденное состояние. При обменной миграции энергии часть ее рассеивается в виде колебательной энергии. Тогда в результате нескольких актов миграции энергия возбуждения может уменьшиться настолько что ее уже не хватит для возбуждения соседнего цикла. Процесс миграции в этом случае прекращается. Остаток энергии возбуждения может как излучаться в виде «безвредного» (в смысле деструкции) кванта света, так и рассеиваться в виде колебательной энергии. И тогда молекула стабилизатора вновь окажется в рабочем состоянии. Такой механизм способен объяснить и большую устойчивость и деструкцию самих молекул стабилизатора 2246.

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԻ ՄԵՋ ՈՒՄ ՃԱՌԱԳԱՅԹԱՀԱՐՄԱՆ ՆԵՐԳԳՈՐԾՈՒԹՅԱՄԲ

Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Կ. Ա. ԱՍԼԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման ազդեցության տակ պոլիքլորապրենի մոլեկուլի մեջ տեղի ունեցող փոխարկությունները և մերկապտանային կարգավորիչներով քլորապրենային կառուցվածքի ձևերի մեխանիզմը: Պարզված է, որ ուլտրամանիշակագույն ճառագայթման ազդեցությունը մրցակցում է կարբրի առաջացման երևույթի ֆոտոօքսիդային դեստրուկցիայի հետ, ընդ որում ձերացման առաջին շրջանում գերակշռում է կարբրի առաջացման երևույթը: Վերջինս ավելի բուռն է ընթանում այն փորձանմուշների մեջ, որոնք ստացված են պոլիմերացման բարձր կոնվերսիայի դեպքում, երբ ճյուղավորվածությունը մեծ է: Փորձարկված է Ս-23, նեզոն «Ա» և 2246 ստաբիլիզատորների էֆեկտիվությունը: Ֆոտոձերացման ընդիմանալու ավելի էֆեկտիվ արդյունք է ցույց տալիս 2246 ստաբիլիզատորը: Ս-23 ստաբիլիզատորը ֆոտոձերացմանը դիմադրելու համար պիտանի չէ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Kössler, L. Švob, J. Polymer. Sci., 54, 17 (1961); J. Dvořák, B. Matyska, Coll., 28, 2387 (1963).
3. И. Кёсслер, В. Матыска, Я. Полачек, Тр. междунар. симпозиума по макромолекулярной химии, секция 1, Москва, 1960, стр. 328.
4. А. С. Кузьминский, Р. Я. Песчанская, ДАН СССР, 85, 1317, 1952.
5. R. H. Zimm, R. W. Kibb, J. Polymer. Sci., 37, 19 (1959).
6. К. А. Асланян, В. Н. Никитин, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 4, 1, 40, 1969.
7. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, Изд. ИЛ, Москва, 1948.
8. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, ГНТИХЛ, Москва, 1963.
9. Р. М. Асеева, Ю. Г. Асеев, А. А. Берлин, В. И. Касаточкин, ЖСХ, 6, 47, 1965.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.14+542.943+547.211

ОБНАРУЖЕНИЕ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ В
ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ
МЕТАНА, ЭТАНА И ПРОПАНА МЕТОДОМ
ВЫМОРАЖИВАНИЯ

В работах [1—4] был предложен новый принцип исследования газо-фазных реакций. Используя этот принцип, удалось показать, что фотохимическое окисление парафиновых углеводородов, в согласии с принятыми представлениями, протекает с участием алкильных и соответствующих им перекисных радикалов. Однако вымораживать радикалы на поверхности, охлаждаемой жидким азотом, в случае фотохимического окисления предельных углеводородов легче бутана не удавалось. Очевидно, причиной было то, что с уменьшением молекулярного веса углеводорода увеличивается подвижность радикалов и одновременно ухудшаются их матричные свойства, что приводит к ухудшению условий стабилизации радикалов. Задача была решена подбором более эффективной матрицы, чем сам углеводород.

Из применяемых матриц для стабилизации радикалов [5] подходящей для данного случая оказалась CO_2 .

Опыты показали, что при 4—7-кратном разбавлении реагирующей смеси углекислым газом удается стабилизировать перекисные радикалы, образующиеся в ходе окисления пропана, этана и даже метана. Для стабилизации соответствующих алкильных радикалов температура жидкого азота оказалась высокой. Смесь, разбавленная углекислым газом, предварительно насыщалась парами ртути и при давлении 0,1 мм рт. ст. с большой скоростью (время контакта—сотые доли секунды) пропусклась через трубку из оптического кварца, облучаемую сбоку ультрафиолетовым светом. Выходящий из зоны облучения поток омывал охлаждаемую жидким азотом поверхность, помещенную в резонатор спектрометра ЭПР. Методика и установка более подробно описаны в [1—4]. На рисунке 1 приводятся спектры ЭПР перекисных радикалов, полученных при окислении пропана, этана и метана; на рисунке 2—спектр ЭПР перекисного радикала, полученного нами без применения матрицы в реакции фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, окисления *n*-октана.

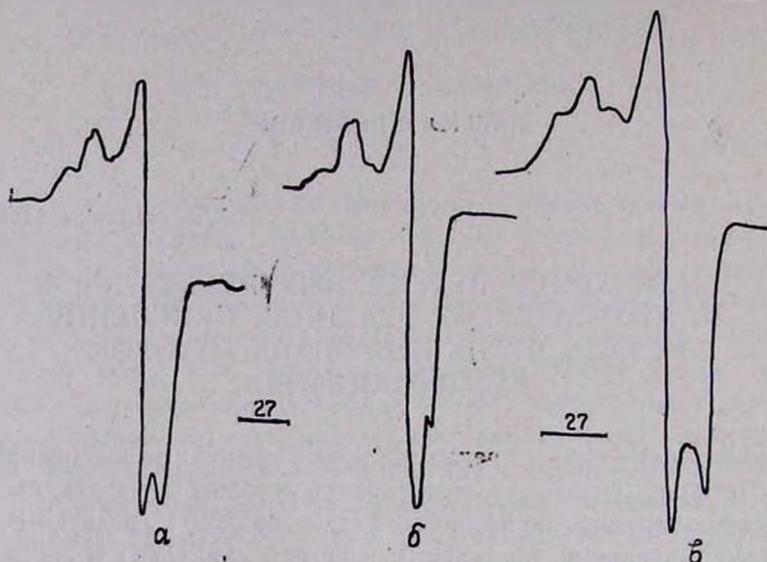


Рис. 1. Спектры ЭПР перекисных радикалов, полученных при фотохимическом окислении: а) метана; б) пропана; в) этана.

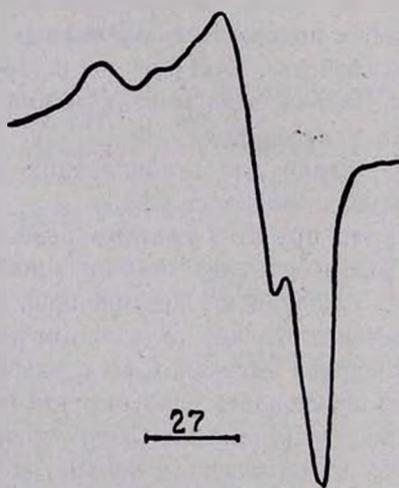


Рис. 2. Спектр ЭПР перекисного радикала, полученного при окислении октана.

Т. А. ГАРИБЯН,
А. А. МАНТАШЯН,
А. Б. НАЛБАНДЯН,
А. С. СААКЯН

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Поступило 9 II 1970

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Гарибян Т. А., Григорян Г. Л., Манташян А. А., Налбандян А. Б.*, ДАН СССР, 176, 866 (1967).
2. *Гарибян Т. А., Григорян Г. Л., Манташян А. А., Налбандян А. Б.*, ДАН СССР, 177, 149 (1967).
3. *Гарибян Т. А., Манташян А. А., Налбандян А. Б.*, Арм. хим. ж., 22, 285 (1969).
4. *Гарибян Т. А., Манташян А. А., Налбандян А. Б.*, ДАН СССР, 186, 1114 (1969).
5. «Образование и стабилизация свободных радикалов», Сб. под ред. А. Басса и Г. Бройда, Изд. ИЛ, Москва, 1962.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ
 ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА. КОМПЛЕКСЫ
 АЦЕТИЛЕНА С АЛКИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ
 НИКЕЛЯ

Ранее было установлено, что продуктом взаимодействия ацетилацетоната никеля с триизобутилалюминием является диалкильное производное никеля, выделенное и охарактеризованное при помощи стабилизирующих лигандов. В развитие работ по выяснению механизма полимеризации ацетиленов была предпринята попытка выделить комплексы ацетиленов с алкильными производными никеля—предполагаемые промежуточные продукты полимеризации.

В гомогенный раствор комплекса, образуемого из 0,002 моля ацетилацетоната никеля и 0,004 моля триизобутилалюминия, при -78° пропускался ацетилен. Черный цвет раствора приобретает красно-бордовую окраску. Через 2—5 минут при перемешивании к смеси прибавлялась суспензия α, α' -дипиридила (ДП) (0,002 моля) или трифенилфосфина (ТФФ) (0,004 моля). Сразу выпадал темно-бордовый осадок, отфильтровывался через фильтр Шотта № 3, промывался несколько раз гептаном, растворялся в толуоле и высаживался петролевым эфиром. Выход бордового комплекса составлял 80%. (в пересчете на никель). Он не содержит Al. Практически весь Al переходит в фильтрат при промывке гептаном. Комплекс термически нестабилен, поэтому все операции проводились при температуре -70° в строго инертной среде.



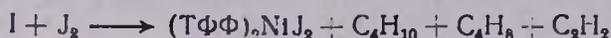
Исследование превращений полученных продуктов позволяет предполагать, что это алкильные производные никеля с π -комплексно связанными молекулами ацетиленов. Нижеприведенные превращения подтверждают σ -характер связи никель-алкил и π -связь никель-ацетилен в приведенных структурах I и II.

В ИК спектре II, помимо полос поглощения координированного дипиридилового лиганда (760, 1022, 1064, 1247, 1315 и 1574 см^{-1}) и алкильной ($\text{С}_4\text{Н}_9$ -) группы (1398, 1446, 2985 см^{-1}), имеется поглощение при 1858 см^{-1} , отнесенное к координированной ацетиленовой группировке. В комплексе I последнему соответствует поглощение при 1838 см^{-1} .

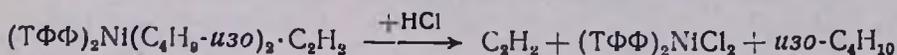
При обработке толуольного раствора II этиловым спиртом при -50° выделяется изобутан. Ацетилен в газообразных продуктах отсутствует.

Окисление 0,0005 моля толуольного раствора комплекса I толуольным раствором иода при -50° сопровождается быстрым изменением цве-

та раствора из фиолетового в желто-оранжевый и выделением изобутана. При повышении температуры реакции до 0° в газовых продуктах появляются ацетилен и изобутилен. Остаток—светло-коричневый порошок с температурой разложения 210° —идентифицирован как $(\text{TФФ})_2\text{NiJ}_2$ (0,0004 моля)



При кипячении в течение 20 минут 0,0003 моля комплекса I в 20 мл 20%-ной соляной кислотой образуется $(\text{TФФ})_2\text{NiCl}_2$ (0,0002 моля)—зеленый кристаллический продукт. Т. разл. 170° , содержание никеля 9,1% (теор. 9,8%).



Ацетилен из комплекса избирательно вытеснялся 4—6 мл аммиачной водой при -60° (чтобы исключить термическое разложение). Из 0,0005 молей комплекса II выделяется 0,00045 моля изобутана и 0,0003 моля изобутилена.

I и II полимеризуют ацетилен, если пропускать его в их толуольные растворы при -10° .

Связанный в комплекс ацетилен превращается в полимер, если I или II при -50° обработать этиловым или изопропиловым спиртом, содержащим HCl. Бензол при этом не образуется.

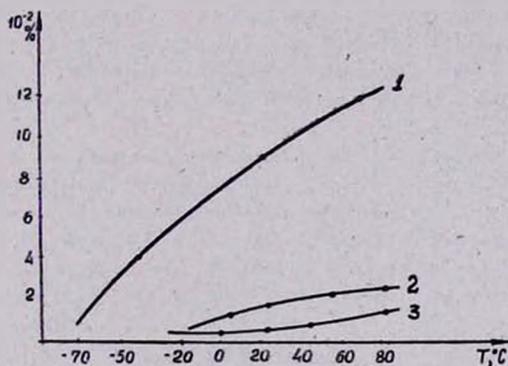
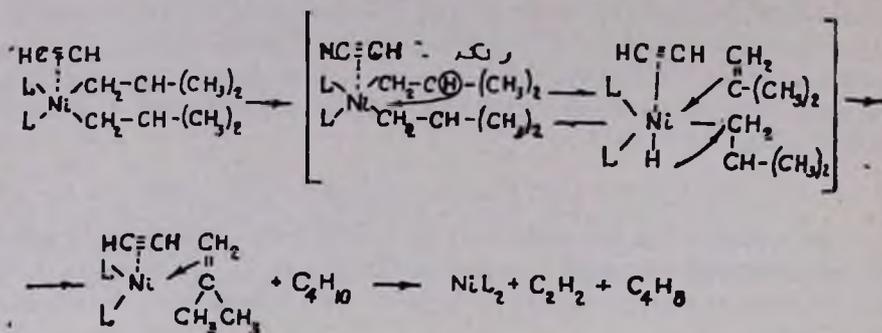


Рис. Изменение состава газообразных продуктов термического разложения комплекса II в зависимости от температуры: 1 — изо-бутан; 2 — изо-бутилен; 3 — ацетилен.

Определение элементарного состава полученных комплексов и их молекулярных весов весьма затруднительно, поскольку при температуре выше -50° они разлагаются. На рисунке приведены результаты термического распада II. Обращает на себя внимание характер выделения изобутана, изобутилена и частично ацетилена, свидетельствующий о не-радикальном характере их образования. По-видимому, выделению алкана предшествует внутрисферный гидридный перенос:



Г. А. ЧУХАДЖЯН,
 Ж. И. АБРАМЯН,
 В. Г. ГРИГОРЯН,
 Д. В. АВЕТИСЯН.

Всесоюзный научно-исследовательский и
 проектный институт полимерных продуктов

Поступило 20 II 1970

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիւիտ

- 2. Կ. Դավթյան, Վ. Յն. Կլիմենկո, Ֆ. Վ. Մակորդեյ — Միմետրիկացված ֆունկցիաների մեթոդը. նրա կիրառումը մոլեկուլային և բյուրեղային օբյեկտներին հետազոտմամբ | Համատեղ ցիկլացվող խմբերի հիման վրա մոլեկուլային օբյեկտների զարգացող դետերմինանների քվադրիպոլայնային մի քանի կարևոր կանոնների մասին 775
- Գ. Ա. Չուխաջյան, Զ. Վ. Մովսիսյան, Գ. Գ. Դազլյան, Զ. Ա. Մարգարյան, Յա. Մ. Պողոսյան — Ացետիլենային միացությունների հիդրման հետազոտությունը: VII. Դիմեթիլէթիլիզարբիտոլի ջրային աղետորպի հիդրման ժամանակ առաջացած պայմանների աղեցությունը Pd/CaCO₃ կատալիզատորի ընտրողականությամբ և աղտորված ցինկի քանակությամբ վրա 784
- Ա. Ա. Մարգարյան — Ակտիվացրած ապակիներում քիմիական կապերի աղեցությունը սպեկտրոսկոպիկ հատկությունների վրա 790

Անօրգանական և մետալուրգիկ բիւիտ

- Ս. Գ. Բաբայան, Լ. Ա. Պողոսյան, Կ. Ա. Թորոսյան — Նատրիումի մետալուրգիկ լուծույթներում կատոնների ինքնադիֆուզիայի ուսումնասիրությունը: II. 797

Օրգանական բիւիտ

- Շ. Հ. Բաղանյան, Մ. Գ. Ոսկանյան, Գ. Գ. Խուզոյան — Քլորի տեղակալումը ամինների վրա զիպիլիպոլայնից քլորիդներում 804
- Մ. Ա. Իրադյան, Լ. Վ. Շահբազյան, Ա. Ն. Հասարայան, Զ. Ա. Հարոյան — Ալոքսիլոնի և դիպիլիպոլի մի քանի քառատեղակալված էթիլենդիամինների սինթեզ և հակահիստամինային հատկությունները 808
- Գ. Մ. Պողոսյան, Գ. Հ. Ժամկոյան, Ս. Գ. Մացոյան — Մտիրոլի ածանցյալներ: XIII. Մի քանի 4-տեղակալված ստիրոլների պոլիմերացման կինետիկան 814
- Ս. Հ. Վարդանյան, Ռ. Հ. Հակոբյան — Չհագեցած միացությունների քիմիա: XXIV. Տետրահիդրոֆոսֆորանային շարքի ամինների, ամիդների և ամինաէսթերների ստացում 821
- Լ. Գ. Ռաշիդյան, Ա. Ն. Հասարայան, Լ. Վ. Խամսկյան, Լ. Վ. Շահբազյան, Գ. Տ. Թաղևոսյան — Իզոինդոլինի ածանցյալներ: III. N-(β-դիալկիլամինաէթիլ)-Ն-քլոր-տրանս-Յa,4,7,7a-տետրահիդրոինդոլիններ 827
- Գ. Ա. Գալոսյան, Ա. Գ. Արբաբյան, Զ. Տ. Սալյան — Ենդոպոլիկ կարբոնիլ խումբ պարունակող հետերոցիկլիկ միացությունների առաջնությունը: V. Բրոմ- և դիբրոմամալիկոնաթթուների հիդրոգենների և նրանց սուլֆոնաթթուների փոխներգործությունը ամինների հետ 837
- Է. Գ. Մեքրոսյան, Յու. Ա. Բունիաթյան, Մ. Տ. Դանդոյան — Լակտամների նոր ածանցյալների սինթեզ: II. Լակտամային օդակ պարունակող բարբիտուրատների և թիոբարբիտուրատների սինթեզ 844

Քիմիական անխուցիտ

- Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Կ. Ա. Ասլանյան — Քիմիական փոխարկությունների պոլիքլորապերենի մոլեկուլի մեջ ՈՒՄ հառազայթահարման ներգործությունը 848

Նամակներ խմբագրությանը

- Թ. Ա. Ղարիբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, Ա. Ս. Սահակյան — Մեթանի, էթանի և պրոպանի ֆոտոքիմիական օքսիդացման առաջնություններում ստոեցման մեթոդով պերօքսիդային ազդիկների հայտնաբերում 857
- Գ. Ա. Չուխաջյան, Ժ. Ի. Աբրահամյան, Վ. Գ. Գրիգորյան, Գ. Վ. Ավետիսյան — Ացետիլենի պոլիմերացման միջանկյալ արգասիքների անջատում: Ացետիլենի կոմպլեքսները նիկելի ալկիլային միացությունների հետ 860

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<p><i>О. К. Давтян, В. Е. Клименко, Ф. В. Макордвй</i> — Метод симметризованных функций; его применение к молекулярным и кристаллическим системам. I. О некоторых важных правилах квазидиагонализации вековых определителей молекулярных систем на основании групп совместного циклирования</p> <p><i>Г. А. Чухаджян, Г. В. Мовсисян, Л. Г. Даглян, Дж. А. Маргарян, Я. М. Погосян</i> — Исследование гидрирования ацетиленовых соединений. VII. Влияние условий реакции на селективность и количество адсорбированного цинка на катализаторе Pd/CaCO₃ при гидрировании водного азетропа диметилэтинилкарбинола</p> <p><i>А. А. Маргарян</i> — Влияние природы химических связей на спектроскопические свойства в активированных стеклах</p>	<p>775</p> <p>784</p> <p>790</p>
<p>Неорганическая и аналитическая химия</p>	
<p><i>С. Г. Бабаян, Л. Е. Погосян, К. А. Торосян</i> — Исследование самодиффузии катионов в растворах метасиликата натрия. II.</p>	<p>797</p>

Органическая химия

<p><i>Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян</i> — Замещение хлора аминами в диалкилпропенилацетиленовых хлоридах</p> <p><i>М. А. Ирадян, Л. В. Шахбазян, С. Н. Асратян, А. А. Ароян</i> — Синтез и антигистаминные свойства некоторых тетразамещенных этилендиаминов с алкоксилхлорбензильным радикалом</p> <p><i>Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян</i> — Производные стирола. XIII. Кинетика полимеризации некоторых 4-замещенных стиролов</p> <p><i>С. А. Вартамян, Р. А. Акопян</i> — Химия непредельных соединений. XXIV. Получение аминов, амидов и аминокэфиров тетрагидрофуранового ряда</p> <p><i>Л. Г. Рашидян, С. Н. Асратян, Л. В. Хажакян, Л. В. Шахбазян, Г. Т. Татевосян</i> — Производные изониндолина. III. N-(β-Диалкиламиноэтил)-5-хлор-транс-3a,4,7a-тетрагидроизониндолины</p> <p><i>Г. А. Галоян, С. Г. Агбалаян, Г. Т. Есаян</i> — Реакции гетероциклических соединений, содержащих енолизирующуюся карбонильную группу. V. Взаимодействие бром- и диброммалениновых гидразидов и их сульфозэфиров с аминами</p> <p><i>Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятян, М. Т. Дангян</i> — Синтез новых производных лактамов. II. Синтез барбитуратов и тиобарбитуратов, содержащих лактамные циклы</p>	<p>804</p> <p>808</p> <p>814</p> <p>821</p> <p>827</p> <p>837</p> <p>844</p>
---	--

Химическая технология

<p><i>Р. В. Багдасарян, К. А. Асланян</i> — Химические превращения в молекуле полихлоропрена под воздействием УФ облучения</p>	<p>848</p>
--	------------

Письма в редакцию

<p><i>Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, А. С. Саакян</i> — Обнаружение перекисных радикалов в фотохимических реакциях окисления метана, этана и пропана методом вымораживания</p> <p><i>Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. Г. Григорян, Д. В. Аветисян</i> — Определение промежуточных продуктов полимеризации ацетилена. Комплекс ацетилена с алкильными соединениями никеля</p>	<p>857</p> <p>860</p>
--	-----------------------

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- H. K. Davtian, V. Ye. Kilmenko, F. V. Makorday* — Symmetrized Functions Method and its Application to Molecular and Crystal Systems. I. Some Important Rules of Quasidiagonalization of Molecular System Secular Equations on Basis of Joint Cyclation Groups 775
- G. A. Chukhajian, G. V. Movsisian, L. G. Daghljan, J. A. Margarian, Ja. M. Poghoslian* — Studies on Hydrogenation of Acetylenic Compounds. VII. Effect of Reaction Conditions on the Selectivity and Adsorption of Zinc on Pd/CaCO₃ Catalyst during Dimethylethynylcarbinol Aqueous Aretrop Hydrogenation 784
- A. A. Margarian* — Effect of Chemical Bond Nature on Spectroscopic Properties of Glasses 790

Inorganic and Analytical Chemistry

- S. G. Babayan, L. E. Poghoslian, K. A. Toroslian* — Study on Self-Diffusion of Cations in Sodium Metasilicate Solutions. II. 797

Organic Chemistry

- Sh. H. Badanian, M. G. Voskantan, G. G. Khudoyan* — Substitution of Chlorine by Amines in Dialkylpropenylacetylenic Chlorides 804
- M. A. Iradian, L. V. Shakhbasian, S. N. Hasratjan, H. A. Haroyan* — Synthesis and Antihistaminic Properties of some Tetrasubstituted Ethylenediamines with Alkoxychlorobenzyl Radicals 808
- G. M. Poghoslian, G. A. Zhamkochian, S. G. Matsoyan* — Styrene Derivatives. XIII. Polymerization Kinetics of Some 4-Substituted Styrenes 814
- S. H. Vartanjan, R. A. Hakopian* — Chemistry of Unsaturated Compounds. XXIV. Preparation of Amines, Amides and Aminoesters of Tetrahydrofuran Series 821
- L. G. Rashidian, S. N. Hasratjan, L. V. Khazhakan, L. V. Shakhbasian, G. T. Tatevoslian* — Isoindoline Derivatives. III. N-(β -Dialkylaminoethyl)-5-chloro-*trans*-3a,4,7,7a-tetrahydroisoindolines 827
- G. A. Galoyan, S. G. Aghballan, G. T. Yessayan* — Reactions of Heterocyclic Compounds, Containing an Enolizing Carbonyl Group. V. Interaction of Bromo- and Dibromomaleic Hydrazides and their Sulphoesters with Amines 837
- E. G. Mesroplian, Yu. A. Buntatlan, M. T. Danghian* — Lactam Derivatives. II. Synthesis of Barbituric and Thiobarbituric Acids, Containing Lactam Rings 844

Chemical Technology

- R. V. Baghdassarian, K. A. Aslanjan* — Chemical Transformations of Chloroprene Molecule Evoked by UV-Radiation 848

Letters to the Editor

- T. A. Gharibian, A. H. Mantashjan, A. B. Nalbandjan, A. S. Sahakian* — Determination of Peroxide Radicals by Freezing Method in Photochemical Reactions of Methane, Ethane and Propane Oxidation 857
- G. A. Chukhajian, Zh. I. Abrahamian, V. G. Grlgorian, D. V. Avetislian* — Determination of Acetylene Polymerization Intermediates. Acetylene Complexes with Nickel Alkyl Compounds 860