

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿՆԵ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

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), Ս. Գ. Ազբալյան, Ն. Գ. Բաբայան, Գ. Ն. Գրիգորյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Ն. Ա. Հարոյան, Ա. Ն. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Ն. Ն. Զալթիկյան, Ս. Ն. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (սլաո. քարտուղար), Տ. Վ. Բրժոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

С. Г. Азбалаян, В. Д. Азатян (зам. главного редактора), А. Н. Акопян, А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, Г. О. Григорян, 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-19, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.126+541.127+546.11

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК БЕНЗОЛА НА
 СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА И ОКСИ УГЛЕРОДА
 ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ $H+C_6H_6$ И $O+C_6H_6$

Т. Г. МКРЯН, К. Т. ОГАНЕСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 29 V 1970

На статической вакуумной установке в интервале температур 883—963° К изучено влияние бензола на нижние пределы самовоспламенения смесей $4H_2+O_2$ и $2CO+O_2$. Установлено ингибирующее действие добавок бензола на скорость горения водорода, вследствие чего наблюдалось повышение нижнего предела самовоспламенения смесей $4H_2+O_2$.

В случае горения окиси углерода при малых содержаниях C_6H_6 происходит интенсификация процесса, связанная с реализацией акта разветвления $H+O_2=OH+O$. Ввиду усиления роли реакции $H+C_6H_6$, приводящей к обрыву реакционных цепей, дальнейшее увеличение концентрации бензола ($>0,5\%$) приводит к торможению горения. Найденны следующие значения эффективных констант скорости

$$K_{H+C_6H_6} = (2,05 \pm 0,90) \cdot 10^{13} \exp(-8700 \pm 1000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_{O+C_6H_6} = (15,11 \pm 6,02) \cdot 10^{13} \exp(-5500 \pm 900/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 10.

Элементарная реакция атомов водорода с бензолом мало изучена.

Имеющиеся литературные данные получены, в основном, при низких температурах. Так, Сауер и Уорд [1] исследовали взаимодействие атомарного водорода с бензолом при 298, 300 и 357°К и давлениях порядка 50 атм. Они показали, что в этих условиях реакция идет с «прилипанием» атомарного водорода и образованием гексаденильного радикала. Вычисленная ими константа скорости при 298° равна $0,37 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, энергия активации — 3 ккал/моль.

С этими данными согласуются результаты Аллена, Мелвилла, Робба [2] и Янга [3], которые нашли при комнатной температуре следующие величины констант: $1,1 \times 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и $0,1 \times 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно. Шифф и Стеск [4] изучили реакцию атомов Н, вытягиваемых из разряда с бензолом при температурах, близких к комнатной. Авторы считают, что в реакции $H+C_6H_6$ происходит отщепление атома Н от молекулы углеводорода. Энергия активации этой реакции, по их данным, $<7 \text{ ккал/моль}$.

При сравнительно высоких температурах и низких давлениях, т. е. в условиях близких к нашим, сделана работа Панфилова и Воеводского [5], которые для реакции $H + C_6H_6 \rightarrow H_2 + C_6H_5$ получили константу скорости, равную

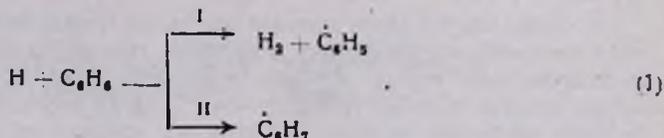
$$K = 7,95 \cdot 10^{13} \exp(-6400/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Относительно взаимодействия атомов кислорода с бензолом имеется несколько публикаций, в частности [6,7], однако количественные параметры этой реакции даются лишь в работе Авраменко, Колесникова и Савиновой [7], определивших константу скорости реакции $O + C_6H_6$ в температурном интервале 338—523°K. По их данным,

$$K_{O+C_6H_6} = 1,75 \cdot 10^{13} e^{-4760/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Для объяснения образующихся продуктов (фенол, формальдегид и др.) авторы предполагают протекание реакции как с разрывом цикла, так и без него. Поэтому полученная ими константа не может быть приписана какому-либо определенному акту.

Мы изучили взаимодействие атомов H и O с C_6H_6 методом нижнего предела самовоспламенения смесей водорода с кислородом и CO с O_2 [8—10]. Опыты проводились на статической вакуумной установке в интервале 883—863°K. Исходя из известного механизма окисления водорода, следовало ожидать ингибирующего влияния добавок бензола вследствие увода водородных атомов по реакции $H + C_6H_6$. Хотя при таких температурах предпочтителен элементарный акт с отрывом водорода, тем не менее не исключена возможность «прилипания» атома H. Следовательно, процесс, приводящий к ингибированию горения, можно представить в виде двух одновременно протекающих реакций



В обоих случаях происходит гомогенный обрыв цепей, так как вероятность восстановления активных центров через радикалы C_6H_5 и C_6H_7 мала. Согласно теории, чем больше содержание ингибитора, тем эффективнее происходит торможение процесса горения. Это наглядно подтверждается данными рисунка 1, на котором показаны кривые зависимости нижнего предела самовоспламенения смеси $4H_2 + O_2$ от температуры при различных добавках бензола.

Обработкой экспериментальных данных получено следующее значение эффективной константы скорости реакции $H + C_6H_6$:

$$K = (2,05 \pm 0,90) \cdot 10^{13} \exp(-8700 \pm 1000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

При горении окиси углерода наблюдалось двойное действие бензола, что видно из рисунка 2, на котором показана зависимость первых пределов воспламенения смесей $2CO + O_2 + xC_6H_6$ от содержания C_6H_6 .

Из рисунка 2 видно, что при малых добавках ингибитора, вплоть до 0,5%, происходит понижение первого предела. Такое влияние связано с лимитирующей ролью реакции



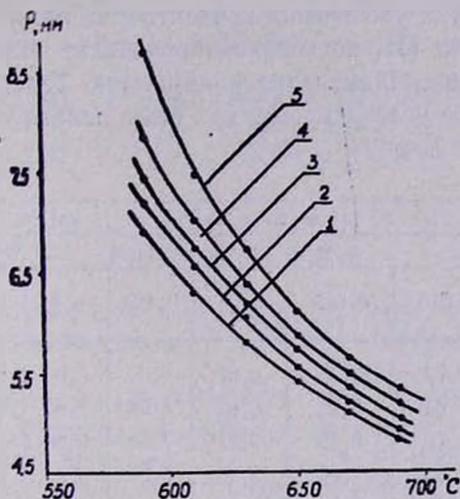


Рис. 1. Зависимость нижнего предела самовоспламенения смесей $4H_2 + O_2 + XC_6H_6$ от температуры. Значения X (%): 1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 0,56; 4 — 0,8; 5 — 1,0.

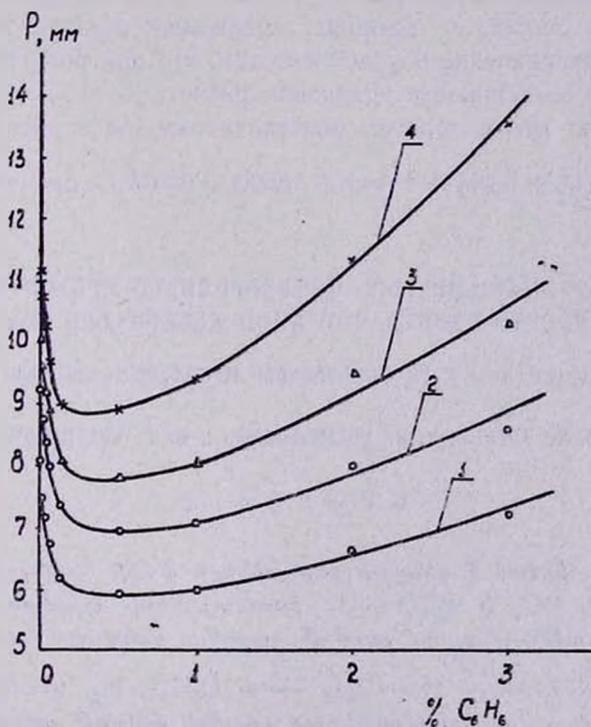


Рис. 2. Зависимость нижнего предела самовоспламенения смесей $2CO + O_2 + XC_6H_6$ от концентрации бензола при различных температурах: 1 — 963; 2 — 923; 3 — 903; 4 — 883.

При дальнейшем увеличении концентрации бензола начинает возрастать роль реакции (1), по которой происходит гомогенный обрыв цепей и предел самовоспламенения повышается. Такое же действие оказывают предельные углеводороды, как было показано в работах [8—10].

Таблица

Т°, К	Д а в л е н и е, мм рт. ст.								
	з н а ч е н и я X, %								
	0,01	0,016	0,025	0,05	0,125	0,5	1,0	2,0	3,0
883	11,16	10,72	10,25	9,67	8,99	8,90	9,41	11,30	13,50
903	10,03	9,64	9,22	8,83	8,05	7,80	8,00	9,40	10,30
923	9,19	8,72	8,39	7,97	7,34	6,94	7,05	8,00	8,60
943	8,46	8,05	7,65	7,20	6,70	6,40	6,45	7,15	7,72
963	8,00	7,49	7,17	6,75	6,20	5,89	5,97	6,58	7,20

В таблице представлены результаты различных серий опытов для смесей $2CO + O_2 + C_6H_6$.

Для нахождения константы скорости использовались данные по пределам тех смесей, в которых содержание бензола не превышало 0,125%. Это ограничение обусловлено тем, что при больших концентрациях C_6H_6 не выполняются уравнения расчета [8—10].

Найденная таким образом константа оказалась равной:

$$K_{O+C_6H_6} = (15,11 \pm 6,02) \cdot 10^{13} \exp(-5500 \pm 900/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

ԲԵՆԶՈՒԻ ՓՈՔԸ ՀԱՎԵԼՅՈՒԿՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱՄԻ ԵՎ ԱՄԵԱՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԱՅՐՄԱՆ ՎՐԱ ՑԱՄԻ ՃՆՇՈՒՄՆԵՐԻ ՏԱԿ

H + C₆H₆, եւ O + C₆H₆, ԲԵՆԿԻՆԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԵՐԸ

Տ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Կ. Տ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ Լ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է բենզոլի գոլորշիների փոքր հավելցուկների ազդեցությամբ $4H_2 + O_2$ և $2CO + O_2$ խառնուրդների այրման վրա: Ցույց է տրված, որ առաջին դեպքում այրման պրոցեսը դանդաղում է, որը պայմանավորված է \dot{C}_6H_7 ← H + C₆H₆ → $\dot{C}_6H_5 + H_2$ գումարային ռեակցիայով, սակայն տվյալ պայմաններում ջրածնի պոկվելն ավելի հավանական է: Ցույց է տրված նաև բենզոլի երկակի ազդեցությամբ CO -ի այրման վրա, որը բացատրվում է $O + C_6H_6 \rightarrow OH + \dot{C}_6H_5$ և $H + C_6H_6 \rightarrow H_2 + \dot{C}_6H_5$ մրցակցող ռեակցիաներով:

Որոշված են բևեղորի հետ ատոմային ջրածնի և թթվածնի տարրական սեպիցիաների հաստատունները բոցավառման առաջին սահմանի մեթոդով՝

$$K_{H+C_2H_6} = (2,05 \pm 0,90) \cdot 10^{13} \exp(-8700 \pm 1000/RT) \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1},$$

$$K_{O+C_2H_6} = (15,11 \pm 6,02) \cdot 10^{13} \exp(-5500 \pm 900/RT) \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1},$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. C. Sauer, Jr. B. Ward, J. Phys. Chem., 71, 3971 (1967).
2. P. E. M. Allen, H. W. Melville, J. C. Robb, Proc. Roy. Soc. (London), A 218, 311 (1953).
3. K. Yang, J. Am. Chem. Soc., 84, 3795 (1962).
4. H. I. Schiff, E. W. R. Steacie, Can. J. Chem., 21, 1 (1951).
5. В. Н. Панфилов, В. В. Воеводский, Кин. и кат., 6, 577 (1965).
6. G. Woosick, R. Y. Svetanovic, Can. J. Chem., 39, 2436 (1961).
7. Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова, Г. И. Савинова, Изв. АН СССР, 1, 28 (1965).
8. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 864 (1960).
9. В. В. Азатян, Канд. дис. ИХФ АН СССР, Москва, 1963.
10. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй-Мэн-Юань, ДАН СССР, 147, 361 (1962).

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ВЫМОРАЖИВАНИЯ РАДИКАЛОВ

УСТАНОВЛЕНИЕ ПРИРОДЫ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
 ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Т. А. ГАРИБЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 24 VII 1970

Сделана попытка установить природу перекисных радикалов, образующихся при фотохимическом окислении углеводородов. Применяя метод вымораживания радикалов, удалось показать, что за спектры ЭПР вымороженных радикалов ответственны RO_2 - и HO_2 -радикалы. Установлено, что HO_2 -радикалы при низких давлениях образуются непосредственно в процессе вымораживания на охлажденной поверхности. Найдены условия, исключающие их образование. Полученный в этих условиях спектр ЭПР перекисных радикалов приписан RO_2 -радикалу, в частности C_4H_9OO . Установлено различие в спектрах HO_2 - и RO_2 -радикалов.

Рис. Э. библиографические ссылки 4.

В предыдущих работах [1, 2] методом вымораживания радикалов из зоны газофазной реакции было показано, что, в соответствии с существующими представлениями, в ходе фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, окисления парафиновых углеводородов образуются алкильные и перекисные радикалы.

Однако, поскольку в первичном фотохимическом акте, наряду с алкильным радикалом, образуется также атом водорода ($RH + Hg^* \rightarrow R + H + Hg$), то за полученные спектры ЭПР перекисных радикалов могли быть ответственны также радикалы HO_2 . Последние могли образоваться по реакции $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ непосредственно в газовой фазе, либо на охлажденной жидким азотом поверхности, на которой происходило вымораживание радикалов.

В данной работе сделана попытка найти условия, в которых образование HO_2 -радикалов исключено, и тем самым однозначно показать образование алкильных перекисных радикалов в процессах фотохимического окисления парафиновых углеводородов.

Опыты проводились в струевых условиях по методике, описанной в [1—3]. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1. Газовый поток, предварительно насыщенный парами ртути при комнатной температуре и давлениях, не превышающих 0,4 мм рт. ст., с большой скоростью проходил через оптически прозрачную кварцевую трубку—реактор, облучаемую сбоку ртутно-кварцевой лампой ПРК-7. Образовав-

шиеся радикалы газовым потоком выносились из зоны реакции и вымывались на пальцеобразном отростке, охлажденном жидким азотом. Последний был помещен в резонатор радиоспектрометра ЭПР, который фиксировал спектр замороженных радикалов.

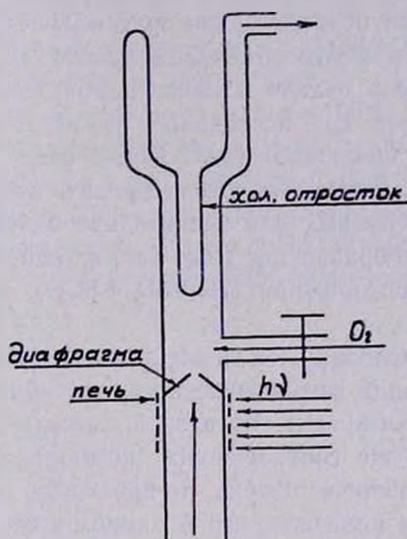


Рис. 1. Принципиальная схема установки.

С целью исключения образования HO_2 -радикалов на пути газового потока, после зоны реакции помещалась кварцевая диафрагма с узкой щелью. Наличие диафрагмы при одинаковой откачке и давлении реагирующей смеси увеличивает время пребывания смеси в зоне реакции, а следовательно, и время достижения радикалами охлажденной поверхности. В условиях определенных диаметров щели следовало ожидать, что более активные, по сравнению с перекисными радикалами, атомы водорода в основном погибнут в пути на стенке трубки и диафрагмы; тем самым образование HO_2 на охлажденной поверхности будет исключено. За счет понижения давления можно затормозить образование HO_2 в объеме по тримолекулярной реакции. Таким образом, если полагать (как это принято), что RO_2 -радикалы образуются по бимолекулярному механизму и обладают гораздо большим временем жизни, чем атомы водорода, то, очевидно, в описанных условиях на охлажденной поверхности будут накапливаться RO_2 -радикалы.

Для подтверждения сделанных предположений изучалась реакция фотохимического, сенсибилизированного парами ртути, окисления водорода. Газовый поток, содержащий H_2 , O_2 и CO_2 (CO_2 —играла роль матрицы для улучшения стабилизации вымороженных радикалов) в соотношении 1:1:10, соответственно, при общем давлении 0,4 мм рт. ст. поступал в реактор, в данном случае без диафрагмы. В течение 30 минут удалось накопить радикалы HO_2 в фиксируемых прибором ЭПР коли-

чествах. В следующих опытах на пути газового потока после зоны облучения помещалась кварцевая диафрагма с узкой щелью. Даже при увеличении времени накопления радикалов до 60—90 минут радикалы HO_2 в фиксируемых количествах не накапливались. Изучалась возможность образования HO_2 -радикалов в случае, когда кислород подавался отдельно через боковой отросток после зоны облучения. Опыты показали, что HO_2 -радикалы и при этом не накапливаются. Было замечено, что на образование HO_2 очень сильно влияет парциальное количество молекулярного кислорода при постоянных диаметре диафрагмы и расстоянии ее от зоны вымораживания. Когда снизу подавался водород со следами кислорода, удавалось зафиксировать небольшой сигнал HO_2 -радикала; лишь при равных или значительно больших количествах O_2 удавалось устранить образование HO_2 . Так, на одной диафрагме это было достигнуто при соотношении $1\text{H}_2+3\text{O}_2+8\text{CO}_2$, а на другой—только при $1\text{H}+8\text{O}_2+3\text{CO}_2$.

В подобранных условиях, когда образование HO_2 -радикалов затруднено, изучалась реакция фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, окисления *n*-бутана. В газовой смеси водород заменялся на углеводород при тех же соотношениях компонентов ($\text{C}_4\text{H}_{10}:\text{O}_2:\text{CO}_2=1:1:10$). Давление газового потока по-прежнему сохранялось равным 0,4 мм рт. ст. Опыты показали, что в данном случае в течение 30 минут накапливаются перекисные радикалы, в то время как в этих же условиях HO_2 -радикалы в заметных количествах не накапливались в течение гораздо большего времени. Попытки получить перекисные радикалы при отдельной подаче кислорода через боковой отросток не увенчались успехом, очевидно, из-за гибели алкильных радикалов в основном до диафрагмы. При совместной подаче компонентов долгоживущие перекисные радикалы, образующиеся в зоне реакции, доходят до охлажденной поверхности. Следует отметить, что при одинаковых парциальных давлениях водорода и углеводорода концентрация атомов водорода в последнем случае должна быть меньше из-за того, что поперечник тушения возбужденных атомов ртути молекулами углеводорода меньше [4]. Следовательно, образование HO_2 -радикалов в случае облучения углеводорода в одинаковых с водородом условиях должно быть более затруднено. Таким образом, полученные спектры ЭПР перекисных радикалов действительно принадлежат $\text{C}_4\text{H}_9\text{OO}$ -радикалам. Из полученных результатов следует также, что радикалы HO_2 в наших условиях образуются не в газовой фазе, а на охлажденной поверхности. Поэтому в тех условиях, когда атомы водорода погибают раньше, чем успеют достигнуть охлажденной поверхности, HO_2 -радикалы не обнаруживаются.

Исходя из того, что в этих условиях RO_2 образуются и накапливаются в обнаруживаемых количествах, можно сделать вывод о том, что образование их происходит по бимолекулярному механизму.

На рисунке 2 для сравнения приводятся спектры HO_2 - и $\text{C}_4\text{H}_9\text{OO}$ -радикалов, полученных в описанных выше опытах. Как видно, спектры

этих радикалов, несмотря на внешнее сходство, отличаются по числу компонент и величинам расщепления между ними. В связи с этим было интересно выяснить, не зависит ли вид спектра от способа получения радикалов и от изменения характера матрицы и ее содержания. С этой целью была сделана попытка получить C_4H_9OO -радикалы путем термического разложения C_4H_9Br на C_4H_9 и Br с последующим добавлением кислорода. В этом случае струя, содержащая смесь C_4H_9Br и CO_2 в соотношении 1:6 пропусклась через ту же кварцевую трубку-реактор, обогреваемую в данном случае до $400^\circ C$. Образовавшиеся радикалы проходили через диафрагму (которая ставилась с целью исключения диффузии кислорода в зону распада C_4H_9Br и поэтому имела несколько более широкую щель) и смешивались с кислородом, подаваемым через боковой отросток. Спектр ЭПР вымороженных радикалов полностью совпадает со спектром ЭПР перекисных радикалов, полученных в фотохимических опытах.

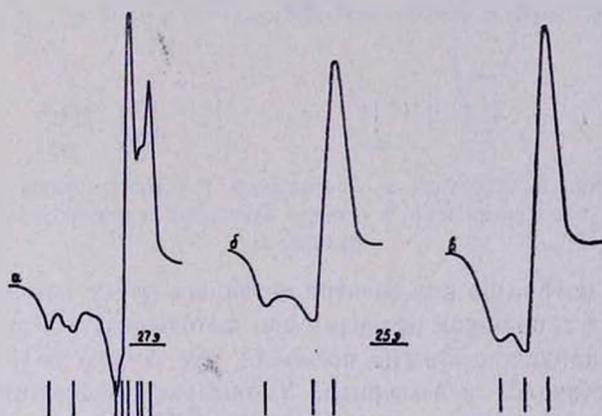


Рис. 2. а — спектр HO_2 -радикала, полученного при сенсibilизированном парами ртути окислении водорода ($1 H_2 + 1 O_2 + 10 CO_2$); б — суммарный спектр HO_2 - и RO_2 -радикалов, полученный при фотохимическом, сенсibilизированном парами ртути, окислении *n*-бутана; в — спектр $C_4H_9O_2$ -радикала, полученный при фотохимическом, сенсibilизированном парами ртути, окислении *n*-бутана.

При отсутствии подачи кислорода спектр ЭПР вымороженных радикалов полностью совпадает со спектром C_4H_9 -радикала [2]. Если на вымороженные радикалы постепенно напустить кислород, то удастся проследить переход алкильных радикалов в перекисные непосредственно в твердой фазе. На рисунке 3 представлены спектры ЭПР алкильного, соответствующего перекисного и смеси алкильных и перекисных радикалов.

Интересно было выяснить возможность образования радикалов при взаимодействии атомов Br с кислородом. С этой целью специально проводились термическое и фотохимическое разложения Br_2 в присутствии

кислорода. Опыты показали, что при тех же условиях никакие радикалы в регистрируемых количествах не накапливаются. Следовательно, полученный спектр ЭПР перекисного радикала при фотохимическом распаде $C_4H_9OO\cdot$ действительно принадлежит $C_4H_9OO\cdot$ -радикалу.

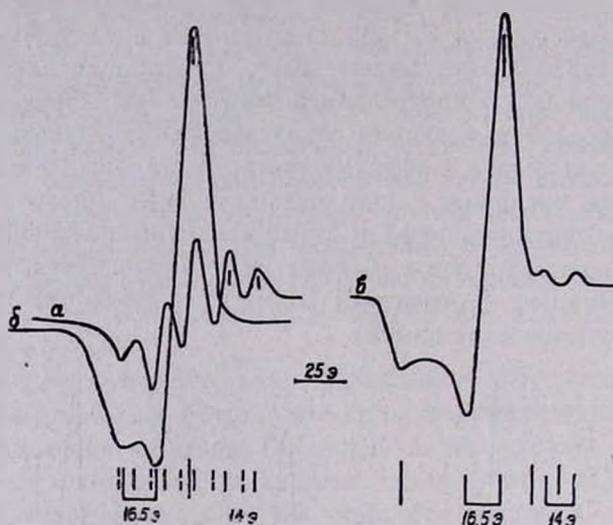


Рис. 3. Спектры: а — бутильного; б — соответствующего перекисного; в — смеси алкильных и перекисных радикалов.

Влияние матриц на вид спектра изучалось путем изменения соотношения $RH:CO_2$ в широких пределах при фотохимической и термической генерациях радикалов. Опыты показали, что спектр ЭПР перекисных радикалов оставался неизменным. Уменьшение содержания матрицы просто увеличивало время вымораживания. Таким образом, отличие в спектрах ЭПР $HO_2\cdot$ - и $RO_2\cdot$ -радикалов не является следствием условий их вымораживания.

Полученные при фотохимическом окислении углеводородов и приведенные в предыдущих работах [1—3] спектры перекисных радикалов, очевидно, являются спектрами смеси $HO_2\cdot$ - и $RO_2\cdot$ -радикалов. Для сравнения такой спектр приводится на рисунке 2.

ԳԱԶԱՏԱԶ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ՝ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՍԱՌԵՑՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

ԱՄԵԱԶԻՐԱՄԵՆՆԵՐԻ ՀՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԳՈՅԱՑՈՂ ԳԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԲՆՈՒՅԹԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

Ք. Ա. ՂԱՐԻՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Փորձ է արված պարզելու ածխաջրածինների ֆոտոքիմիական օքսիդացման ժամանակ գոյացող գերօքսիդալին ուղիկալների բնույթը: Գործադրելով

ոադիկալների ստեղծման մեթոդը, հաշտովել է ցույց տալ, որ ստեղծրած ոադիկալների էՊՆ սպեկտրների համար պատասխանատու են RO_2 և HO_2 ոադիկալները: Պարզված է, որ HO_2 ոադիկալները ցածր ճնշումների ժամանակ գոյանում են սնմիջականորեն ստեղծման պրոցեսում, ստեղծվող մակերևսի վրա, Գտնված են HO_2 ոադիկալների գոյանալը բացառող պայմանները: Այդ պայմաններում գերօքսիդալին ոադիկալների ստացված էՊՆ սպեկտրը վերագրել ենք RO_2 ոադիկալին, մասնավորապես՝ C_4H_9OO -ին: Պարզված է HO_2 և RO_2 ոադիկալների սպեկտրների ղանազանությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. А. Гарибяц, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 177, (1), 149 (1967).
2. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 178, (4), 866 (1967).
3. Т. А. Гирибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 22, 285 (1969).
4. Дж. Кальверт, Дж. Питтс, «Фотохимия», Изд. «Мир», Москва, 1968.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ, ВЯЗКОСТИ И ПЛОТНОСТИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $PbO-GeO_2$

О. К. ГЕОКЧЯН и К. А. КОСТАНЯН

Поступило 1 VII 1970

Приведены результаты исследования электропроводности, вязкости и плотности стекол системы $PbO-GeO_2$ в зависимости от состава и температуры. Данные сопоставлены с данными для стекол бинарных систем $PbO-B_2O_3$, $PbO-SiO_2$ и $PbO-P_2O_5$.

Отмечается влияние координационного изменения германия на свойства стекол системы $PbO-GeO_2$.

Рис. 5, табл. 1, библиографических ссылок 16.

Исследование свойств германатных стекол представляет практический и теоретический интерес.

Имеющиеся в литературе данные относятся к щелочно-германатным и щелочно-алюмо-германатным стеклам [1—5]. Работ, посвященных свинцово-германатным стеклам, сравнительно мало [6—9] и они в основном относятся к свойствам твердых стекол. Эта система интересна для выяснения роли GeO_2 в этих стеклах и сопоставления свойств этой системы со свойствами бинарных систем $PbO-SiO_2$, $PbO-B_2O_3$ и $PbO-P_2O_5$.

В настоящей работе приведены данные по исследованию электропроводности, вязкости и плотности стекол системы $PbO-GeO_2$.

Варка стекол производилась в лабораторной электропечи с силитовыми нагревателями в платиновых тиглях из химически чистых и специально чистых материалов.

В таблице приведены составы сваренных стекол, значения их электропроводностей при 300 и 1200°, вязкостей и плотностей. Измерение электропроводности производилось методом, описанным в работе [10]. Для твердых стекол наши данные по электропроводности и плотности показывают хорошую сходимость с данными Евстропьева и Иванова [8] (кр. 2 рис. 2 и кр. 1 рис. 5).

Вязкость и плотность стекол в расплавленном состоянии были измерены по методу удерживаемого шара [11] в корундовых тиглях.

Для нескольких стекол были сняты ИКС на автоматическом спектрометре ИК-10 в области частот 1200—1400 $см^{-1}$. Образцы готовились вакуум-прессовкой стекол в бромистом калии.

Косвенным доказательством ионной природы проводимости стекол системы $PbO-GeO_2$ может служить тот факт, что на графике $E_x \rightarrow \lg \rho$ [12] данные стекла находятся в поле ионной проводимости.

Таблица 1
Значения $\lg \rho$, $\lg \tau$ и d для стекол системы $\text{PbO}-\text{GeO}_2$

PbO, мол. %	300°	1200°	1100°		20°
	$\lg \rho$	$\lg \rho$	$\lg \tau$	$d, \text{г/см}^3$	$d, \text{г/см}^3$
5,0	10,6	2,68	—	—	—
10,0	10,9	2,10	—	—	4,29
15,0	11,0	1,54	—	—	4,63
20,0	10,8	1,30	1,32	4,59	5,00
25,0	10,3	1,00	0,88	4,96	5,43
30,0	10,0	0,79	0,88	5,30	5,69
33,3	9,6	0,75	0,70	5,47	5,91
40,0	9,0	0,68	0,68	5,74	6,25
50,0	8,3	0,50	0,66	—	6,80

* Второй компонент — GeO_2 .

На рисунке 1 сопоставлены кривые $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для стекол четырех бинарных систем с одинаковым содержанием PbO в мол. %. Данные для стекол системы $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ и $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ взяты из работы [13], для $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ получены нами. Из рисунка видно, что зависимость $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеет вид вытянутой S-образной кривой. Кривые для систем $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ отличаются от других тем, что их высокотемпературный участок не строго прямолинейный, а обладает некоторой кривизной. Для расплавленного состояния электропроводность возрастает в следующем порядке:

$$x_{\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5} > x_{\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3} > x_{\text{PbO}-\text{GeO}_2} > x_{\text{PbO}-\text{SiO}_2}.$$

Для твердого состояния этот ряд имеет вид:

$$x_{\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5} > x_{\text{PbO}-\text{SiO}_2} > x_{\text{PbO}-\text{GeO}_2} > x_{\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3}.$$

Соотношение $E_{x_{\text{твр.}}} / E_{x_{\text{расп.}}}$ при одинаковом содержании PbO в стекле принимает следующие значения: для стекол системы $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3 \approx 3$, $\text{PbO}-\text{GeO}_2 \approx 2$ и $\text{PbO}-\text{SiO}_2 \approx 1,2-1,5$.

Как видно из рисунка 1, все кривые пересекаются в области высоковязкого состояния.

На рисунке 2 приведены изотерма $\lg \rho$ (кр. 2) и энергии активации электропроводности E_x (кр. 3) в зависимости от содержания окиси свинца для твердого состояния (при 300°), а на рисунке 3 сопоставлены изотермы $\lg \rho$ и энергии активации E_x для бинарных систем с различными стеклообразующими окислами в расплавленном состоянии (при 1000°).

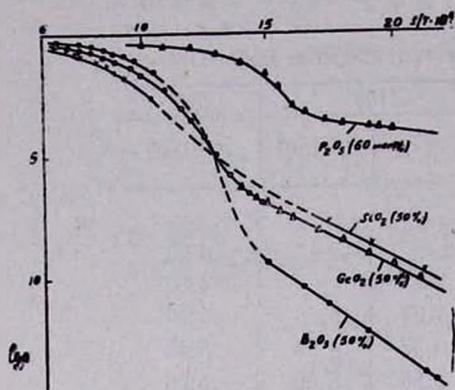


Рис. 1. Зависимость $\lg \rho - \frac{1}{T}$ в широком температурном интервале для некоторых стекол.

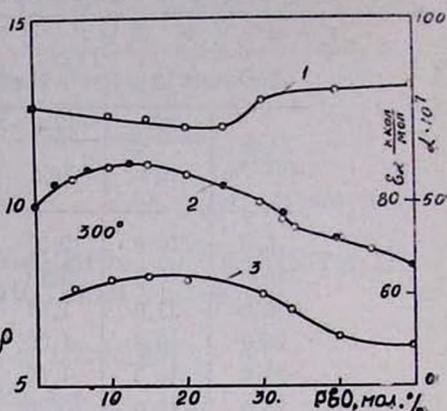


Рис. 2. Зависимость коэффициента термического расширения (кр. 1), электропроводности (кр. 2) и энергии активации (кр. 3) от содержания PbO в твердом состоянии. \circ — данные авторов; \bullet — данные [8].

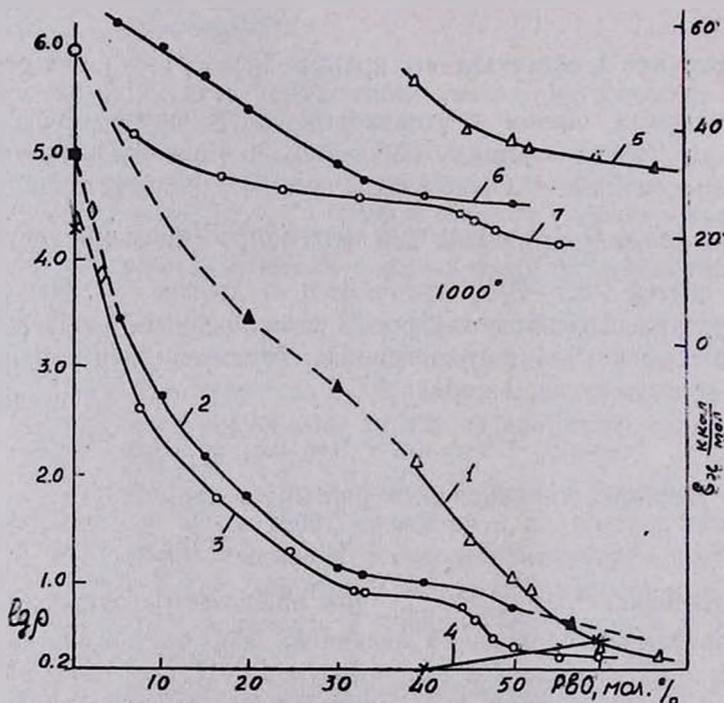


Рис. 3. Зависимость логарифма удельного сопротивления (кр. 1, 2, 3, 4) и энергии активации электропроводности (кр. 5, 6, 7) в расплавленном состоянии от содержания PbO . Значения $\lg \rho$: 1 — система $PbO-SiO_2$; 2 — $PbO-GeO_2$; 3 — $PbO-B_2O_3$; 4 — $PbO-P_2O_5$. Значения E_a : 5 — $PbO-SiO_2$; 6 — $PbO-GeO_2$; 7 — $PbO-B_2O_3$. \circ \bullet \triangle — данные настоящей работы, \blacktriangle — данные работы [14], \blacksquare — данные работы [15], \diamond — данные работы [10], \times — данные работы [16].

Характер изменения электропроводности от содержания окиси свинца для твердых стекол сильно отличается от такового для расплавленного состояния. В твердых стеклах введение PbO до 20 мол. % приводит к некоторому уменьшению электропроводности, а свыше 20 мол. % PbO —к увеличению. На изотермах $\lg \eta$ для твердого состояния на участке 34 мол. % PbO наблюдается скачкообразное изменение электропроводности. Такое изменение проводимости было наблюдеено также Евстропьевым и Ивановым [8]. Из рисунка 3 видно, что в расплавленных стеклах введение первых же порций PbO во всех стеклах приводит к сильному снижению их сопротивления. Самыми высокими значениями электропроводности обладают свинцово-фосфатные, затем свинцово-боратные, свинцово-германатные и свинцово-силикатные стекла (рис. 3). Отмеченный порядок сохраняется примерно до 50 мол. % PbO , выше этого количества кривые пересекаются и отмеченный порядок изменения электропроводности меняется. Интересно отметить, что кривые зависимости энергии активации E_a от содержания PbO имеют симбатный ход с кривыми $\lg \eta = f(PbO)$ для твердого (рис. 2, кр. 3) и расплавленного состояний (рис. 3, кр. 5, 6, 7).

Интересно отметить также, что при частичной кристаллизации стекол, содержащих 5, 10, 15 мол. % PbO , вблизи температур $920-980^\circ$ (в зависимости от содержания PbO) наблюдается повышение проводимости, связанное, по-видимому, с выпадением кристаллического GeO_2 и обогащением оставшейся стеклофазы окисью свинца.

Наблюдается резкое изменение вязкости при содержании 30—40 мол. % PbO (кр. 2, рис. 4). Минимум на изотерме наблюдается вблизи области составов эвтектической смеси на диаграмме состояния системы $PbO-GeO_2$ [6]. Из рисунка 4 видно, что значения $\lg \eta$ расплавленных стекол снижаются в ряду $\lg \eta_{PbO-SiO_2} > \lg \eta_{PbO-GeO_2} > \lg \eta_{PbO-B_2O_3}$ и что изокомы вязкости системы $PbO-GeO_2$ и $PbO-B_2O_3$ имеют сходный ход, а $PbO-SiO_2$ резко снижаются в виде прямой [4]. Вблизи составов 40 мол. % PbO для стекол системы $PbO-GeO_2$ наблюдается минимум на изотерме при 1000° . Увеличение количества PbO более 45 мол. % приводит к уменьшению вязкости стекол.

Из рисунка 5 и таблицы 2 видно, что для стекол системы $PbO-GeO_2$ в твердом (кр. 1) и расплавленном (кр. 7) состояниях при увеличении содержания PbO плотность увеличивается. Как в случае электропроводности и вязкости, в области содержания PbO 30—40 мол. % излом кривых плотностей, наблюдаемый при твердом состоянии, в расплавленном выражен слабее.

Приведенные на рисунке 5 данные по плотности отмеченных систем для твердых и расплавленных стекол подтверждают, что

$$d_{PbO-GeO_2} > d_{PbO-SiO_2} > d_{PbO-B_2O_3}.$$

На основе значений плотностей расплавленных стекол системы $PbO-GeO_2$ нами были рассчитаны молярные объемы стекол и концент-

рации кислородных анионов в этих стеклах в зависимости от содержания PbO при 1000° (кр. 8 рис. 5).

Как видим, при добавке PbO до 35 мол. % в стеклах системы $PbO-GeO_2$ наблюдается уменьшение мольного объема. В этой же области составов наблюдается увеличение концентрации кислородных анионов.

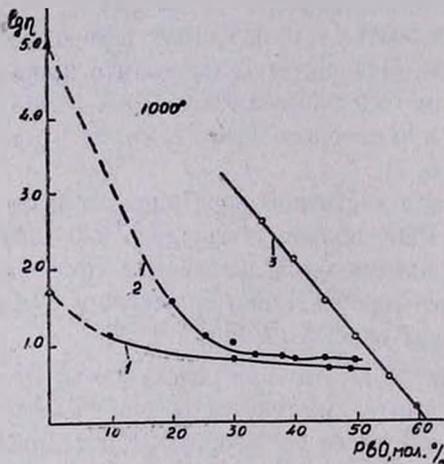


Рис. 4. Зависимость логарифма вязкости от содержания PbO для стекол системы $PbO-B_2O_3$ (кр. 1), $PbO-GeO_2$ (кр. 2) и $PbO-SiO_2$ (кр. 3) в расплавленном состоянии. ● — данные авторов; ○ — данные [14]; △ — данные [16].

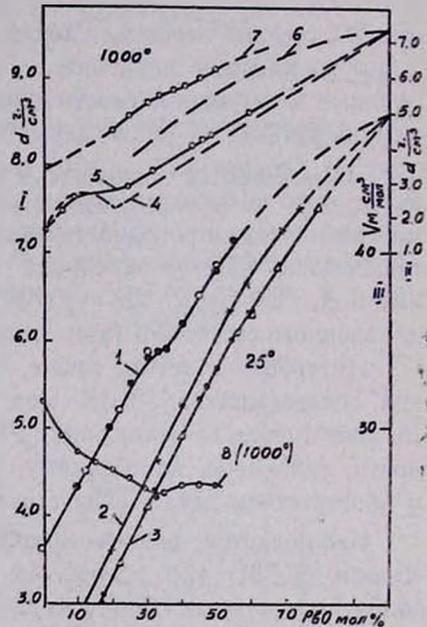


Рис. 5. Зависимость плотности стекол в твердом (кр. 1, 2, 3) и расплавленном (кр. 4, 5, 6, 7) состояниях от содержания PbO . При 20° : 1 — $PbO-GeO_2$; 2 — $PbO-SiO_2$; 3 — $PbO-B_2O_3$; при 1000° : 4 — $PbO-B_2O_3$ [17]; 5 — $PbO-B_2O_3$; 6 — $PbO-SiO_2$ [17]; 7 — $PbO-GeO_2$.

При увеличении содержания PbO до 25 мол. % коэффициенты линейного расширения уменьшаются, а дальнейшее прибавление PbO приводит к их некоторому увеличению (рис. 2, кр. 1). В участке 25—35 мол. % PbO наблюдается их скачкообразное изменение.

Обобщая все данные для системы $PbO-GeO_2$, можно сказать, что все отмеченные свойства претерпевают своеобразное изменение вблизи состава с содержанием до 35 мол. % PbO .

Отмеченное аномальное поведение этой системы, по-видимому, можно связать с координационным изменением германия типа $GeO_4 \rightleftharpoons GeO_6$. О возможных координационных изменениях в германатных стеклах свидетельствуют и данные работ [1—4,7].

Снижение электропроводности твердых стекол системы $PbO-GeO_2$ при добавке PbO объясняется тем, что введение первых порций PbO

приводит к образованию отрицательно заряженных структурных узлов и общему уплотнению германий-кислородной решетки за счет изменения координационного числа германия. Как отмечается в работе [2], только при концентрациях PbO , при которых становится возможным контакт полярных структурных узлов, начинается возрастание электропроводности. Этот участок для исследованных нами стекол соответствует составам, содержащим примерно 20 мол. % PbO (рис 2, кр. 2). При малых содержаниях PbO для механизма проводимости твердых стекол большую роль играет, по-видимому, и фактор подвижности; ионы свинца, находясь в более плотной упаковке, обладают меньшей подвижностью, что приводит к уменьшению проводимости. Если в твердом состоянии переход $GeO_4 \rightarrow GeO_6$ введением PbO приводит к общему уплотнению структуры и снижению подвижности ионов свинца, то с переходом в расплавленное состояние такие узлы становятся причиной первичного разрыхления решетки, распадаясь на малоподвижные анионы и катионы свинца. Этим и можно объяснить повышение проводимости исследуемых расплавов с повышением содержания окиси свинца.

Уменьшение мольного объема, увеличение концентрации кислородных анионов и уменьшение коэффициента линейного расширения тоже подтверждает координационное изменение германия в исследованных стеклах. Прямым доказательством этого могут служить данные ИК и ЭПР спектроскопии [7].

Наши данные по ИК спектроскопии стекол системы $PbO-GeO_2$ показали, что основная полоса поглощения по мере увеличения содержания PbO перемещается в сторону низких частот на величину порядка $100-120 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о координационном изменении германия в стекле [5, 7].

Таким образом, полученные в настоящей работе данные показывают, что координационные изменения германия в свинцово-германатных стеклах могут оказать значительное влияние на их физико-химические свойства.

**$PbO-GeO_2$ սիստեմի ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ,
ՄԱՄՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԽՏՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Օ. Ղ. ԳՅՈԿՉՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված են $PbO-GeO_2$ սիստեմի ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը, մածուցիկությունը, խտությունը և մի քանի այլ ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները, կախված ապակու բաղադրությունից և ջերմաստիճանից:

Ստացված տվյալները համեմատված են գրականության մեջ եղած $PbO-B_2O_3$, $PbO-SiO_2$ և $PbO-P_2O_5$ հրկակի սիստեմների ապակիների

հատկությունների հետ: Յուլյց է տրված, որ 30—40 մոլ. % PbO պարունակող բաղադրությունների դեպքում նկատվում է հատկություն—բաղադրություն կորերի ընթացքի շեղում, կամ էքստրեմալ կետեր: Կորերի նշված անոմալ ընթացքները բացատրված են ավյալ ապակիներում դոլուլություն ունեցող գերմանիումի կոորդինացիոն թվի փոփոխմամբ: Կոորդինացիոն թվի փոփոխությունը հաստատված է նաև ինֆրակարմիր սպեկտրասկոպիկ և մոլային ժալայների ու թթվածնի իոնների կոնցենտրացիայի մասին եղած օժանդակ տվյալներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. К. Murthy, В. Scroggle, Phys. Chem. of Glasses, 6, 5 (1965).
2. А. О. Иванов, К. С. Евстропьев, ДАН СССР, 145, 797 (1962).
3. E. F. Riebling, J. Chem. Phys., 39, 3022 (1963).
4. E. F. Riebling, S. Cabelnlex, J. Electrochem. Soc., 112, 882 (1965).
5. М. К. Murthy, E. M. Kirby, J. Phys. Chem. of Glasses, 5, 5 (1964).
6. В. Phillips, M. G. Scroger, J. Am. Ceram. Soc., 48, 8 (1965).
7. К. С. Евстропьев, Ю. С. Крупкин, Д. Т. Галимов, А. М. Шемяков, Н. В. Иконичкин, ДАН СССР, 188, 1104 (1969).
8. К. С. Евстропьев, А. О. Иванов, Оптико-механическая промышленность, № 9, 1 (1959).
9. E. И. Сперанская, Изв. АН СССР. ОХН, 1959, 162.
10. К. А. Костанян, Докт. дисс., Ереван, 1968.
11. Р. С. Сарингюлян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 22, 11 (1969).
12. И. Н. Зарцалова, Е. А. Файнберг, Л. А. Гречаник, Электрические свойства и строение стекла, Изд. «Химия», Москва—Ленинград, 1964, стр. 30.
13. К. А. Костанян, О. К. Геокчян, Арм. хим. ж., 21, 3 (1968).
14. А. С. Коновалов, К. С. Евстропьев, ЖФХ, 15, 109, (1944).
15. Kurjlan, Douglas, J. Chem. Phys., 39, 1889 (1953).
16. E. F. Riebling, J. Am. Ceram. Soc., 49, 19 (1966).
17. J. Om. Boskrlis, G. M. Mellors, J. Phys. Chem., 60, 1321 (1956).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.35+546.32+456.33+546.34

ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—Li}_2\text{SiO}_3$

I. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Li}_2\text{SiO}_3$

Г. Г. БАБАЯН и Т. Р. ОЗМАНЯН

Ереванский государственный университет,
 Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 29 I 1970

Методами термографического, кристаллооптического и рентгенографического анализов изучена система $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Li}_2\text{SiO}_3$. Построена ее диаграмма плавкости. Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Литературные данные об указанной в заголовке системе противоречивы и не дают ясного представления о ее диаграмме плавкости.

В бинарной системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Li}_2\text{SiO}_3$, по данным Уоллеса [1], изучавшего ее методом кривых охлаждения, образуется непрерывный ряд твердых растворов.

Крачек и Мервин [2] (методом обжига и закалки) показали, что получается диаграмма плавкости с твердыми растворами I типа по классификации Розебома [3]. По данным этих авторов, в интервале составов от 39,5 до 43 вес. % Li_2SiO_3 образуется соединение $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot\text{Li}_2\text{SiO}_3$, которое плавится incongruently. На диаграмме отсутствует линия солидуса метасиликата лития.

Бергман, Нестерова и Бычкова [4], изучавшие эту систему визуально (политермический метод), указывают на образование двух incongruently плавящихся соединений с предполагаемыми составами: $\text{Li}_2\text{SiO}_3\cdot 2\text{Na}_2\text{SiO}_3$; $2\text{Li}_2\text{SiO}_3\cdot\text{Na}_2\text{SiO}_3$.

Экспериментальная часть

Для построения диаграммы плавкости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot\text{Li}_2\text{SiO}_3$ были использованы метасиликат натрия, полученный путем обезвоживания при 600° , $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки „ч. д. а.“ [5] и сухой метасиликат лития марки „ч.“. Плавление проводилось в корундовых тиглях. Термограммы снимались на саморегистрирующем пирометре Курнакова. Запись велась при помощи платино-платинородиевой термодомы.

Для построения диаграммы плавкости были исследованы 20 образцов (табл. 1), содержащих 0—100% Li_2SiO_3 . По полученным термограммам была построена диаграмма плавкости, содержащая три поля кристаллизации (рис. 1). Первое отвечает выделению твердого раствора на основе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—}\alpha$ (до (41,5 мол. % Li_2SiO_3). Эвтектиче-

ская точка E отвечает совместной кристаллизации твердого раствора α и новой фазы ($t=807^\circ$ состав 41,5 мол. % Li_2SiO_3). Повышение концентрации Li_2SiO_3 до 50 мол. % приводит к образованию соединения $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{SiO}_3$ или NaLiSiO_3 . Поле кристаллизации этого соединения простирается от 41,5 до 56 мол. % Li_2SiO_3 .

Таблица 1

Данные термического анализа системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Li}_2\text{SiO}_3$

Мольн. отнош., %		Вес. отнош., %		Э ф ф е к т ы	
Na_2SiO_3	Li_2SiO_3	Na_2SiO_3	Li_2SiO_3	$t_1, ^\circ\text{C}$	$t_2, ^\circ\text{C}$
100	00	100,0	0	1089	—
95	05	96,2	3,8	1018	—
92	8	93,9	6,1	994	965
90	10	92,4	7,6	979	962
87	13	89,5	9,5	959	942
80	20	84,4	15,6	920	910
75	25	80,2	19,8	890	850
70	30	76,4	23,6	880	820
65	35	71,2	28,8	850	—
60	40	66,7	33,3	817	—
55	45	60,2	39,8	828	809
50	50	56,3	43,7	832	—
45	55	52,4	47,6	828	—
40	60	47,3	52,7	825	838
35	65	43,3	56,6	960	822
30	70	36,6	63,4	982	800
25	75	31,0	69,0	1040	810
20	80	25,6	74,4	1077	795
15	85	19,2	80,8	1090	—
5	95	6,6	93,4	1154	—
0	100	0	100	1201	—

Температура плавления этого соединения равна 832° . Эвтектическая точка E_2 отвечает совместной кристаллизации NaLiSiO_3 и твердого раствора на основе Li_2SiO_3 , которая обозначена буквой β .

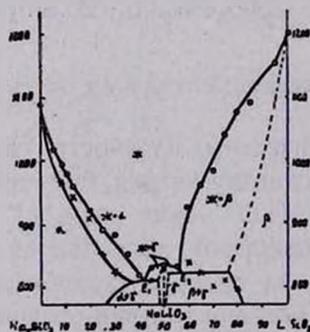


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Li}_2\text{SiO}_3$ по нашим данным.

Соединение $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{SiO}_3$ частично растворяет исходные компоненты, образуя ограниченный твердый раствор β .

По литературным данным, в системе образуется инконгруентно плавящееся соединение, однако по нашим данным, соединение плавится конгруентно.

Диаграмма плавкости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Li}_2\text{SiO}_3$, построенная термодиаграммическим путем, подтверждается данными кристаллооптического (табл. 2) и рентгенографического (рис. 2) анализов.

Таблица 2
Показатели преломления некоторых образцов

Na_2SiO_3	Li_2SiO_3	Показатели преломления
100	0	1,517
87	13	1,527
75	25	1,529
70	30	1,529
60	40	1,534
55	45	1,539
50	50	1,541
45	55	1,547
0	100	1,557

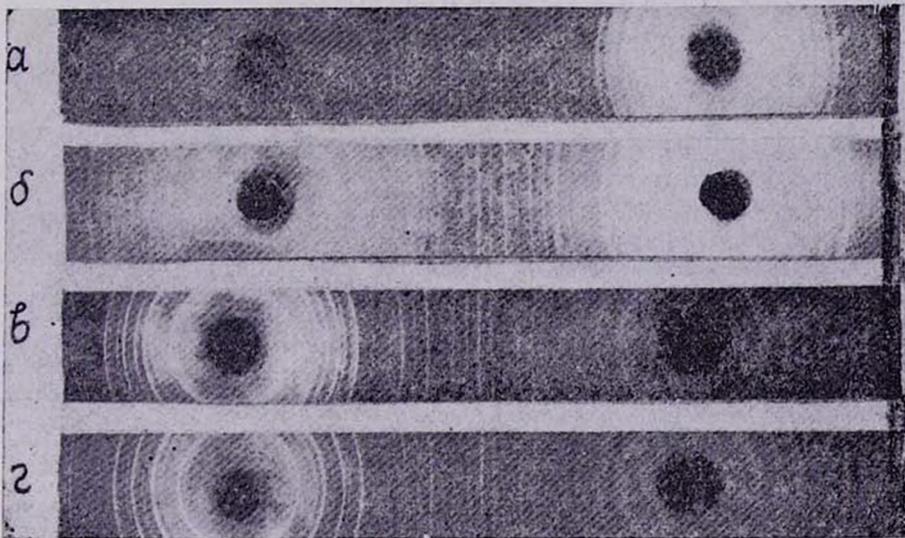


Рис. 2. Рентгенографический анализ сплавов состава: а — Na_2SiO_3 ; б — Na_2SiO_3 : Li_2SiO_3 , 1:1; в — Na_2SiO_3 : Li_2SiO_3 , 2:3; г — Li_2SiO_3 .

На кривых охлаждения ниже 770° (табл. 1) имеются экзотермические эффекты, которые указывают на то, что почти все образцы подвергаются внутренним превращениям, природа которых нами еще не изучена. Нами были сняты четыре рентгенограммы следующих составов (в мольн. отн.): Na_2SiO_3 : $\text{Li}_2\text{SiO}_3=1:1$; $2:3$ и чистых компонентов.

Сопоставление рентгенограмм показало, что на рентгенограмме состава 1 : 1 присутствуют интенсивные линии, соответствующие образовавшейся в системе двойной соли (рис. 2), а состава 2:3—твердому раствору по основе Li_2SiO_3 .

$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—Li}_2\text{SiO}_3$ ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱԼՄԱՆ ԴԻԱԿՐԱՄԸ

1. $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Li}_2\text{SiO}_3$ ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱԼՄԱՆ ԴԻԱԿՐԱՄԸ

2. 2. ԲԱՐԱՑԱՆ և Տ. Ռ. ՕՉՄԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Տերմոգրաֆիայի, բյուրեղաօպտիկայի և ռենտգենալիաոուցվածքային մեթոդներով ուսումնասիրված է $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Li}_2\text{SiO}_3$ սխտեմը:

Ցույց է տրված, որ ի սարքերություն գրականության մեջ եղած տվյալների, ստացվող քիմիական նոր միացությունը՝ NaLiSiO_3 -ը 832°C -ում հալվում է կոնգրուենտ:

NaLiSiO_3 քիմիական միացության և Na_2SiO_3 -ի համատեղ բյուրեղացումը տեղի է ունենում 41,5 մոլ. % Li_2SiO_3 բաղադրության, իսկ Li_2SiO_3 -ի հետ՝ 56 մոլ. % Li_2SiO_3 -ի բաղադրության դեպքում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Wallace, Z. anorg. Chem., 63, 1 (1909).
2. F. Kracek, J. Am. Chem. Soc., 2157 (1939).
3. В. Аносов, С. Погудин, «Основные начала физико-химического анализа» Изд. АН СССР, Москва—Ленинград, 1947, стр. 385.
4. А. Г. Бергман, А. К. Нестерова, Н. А. Бычкова, ДАН СССР, 101, 483 (1955).
5. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Э. А. Саямян, Материалы совещания по химии и технологии глинозема, Новосибирск, Сибирское отд. АН СССР, 1960.

В качестве исходных продуктов взяты 1,77 М раствор метасиликата натрия («ч.д.а.») и 1,77 М раствор гидроокиси лития («х.ч.»). в градуированные 50-миллилитровые пробирки бралось 10 мл раствора гидроокиси лития и все возрастающее количество метасиликата натрия, соответствующее мольному отношению n от 0,1 до 4,0 с интервалом 0,25. Смесь перемешивалась 20—30 минут. Выдержка этих растворов при 20° (в течение месяца) показала, что в данных условиях они достаточно устойчивы и не выделяют каких-либо осадков. Все пробы нагревались при одинаковых условиях на кипящей бане 50—60 минут, что приводит к выделению осадков. После этого они разбавлялись водой до метки (50 мл) и оставлялись до установления равновесия, определяемого постоянством содержания Li_2O .

Фильтрат отделялся от осадка, производился анализ фильтрата и осадка. Состав выпавшего осадка определялся двумя методами: а) расчетным путем по разнице между данными анализа исходной смеси и раствора, б) анализом осадка. Для подтверждения состава получающегося соединения измерялась удельная электропроводность, кажущийся объем осадков, рН и плотность фильтрата.

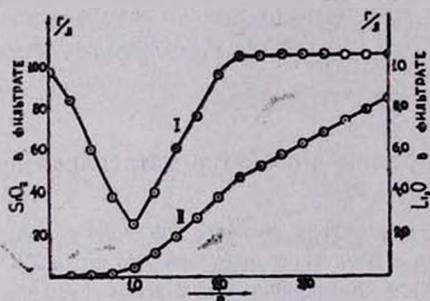


Рис. 1. Кривые растворимости системы $LiOH-Na_2SiO_3-H_2O$.

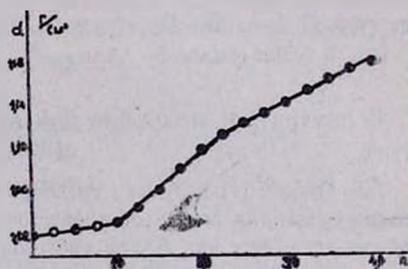


Рис. 2. Зависимость плотности фильтрата от n .

Данные по растворимости в системе $LiOH-Na_2SiO_3-H_2O$ (рис. 1) показывают, что при изменении мольного отношения n от 0,1 до 1,0 кривая падает и в точке $n=1,0$ имеет минимум; при $n=2,25-4,0$ концентрация SiO_2 в фильтрате мало меняется.

Кривая зависимости плотности фильтрата от исходного отношения SiO_2 к Li_2O (рис. 2) имеет излом при $n=1,0$, а при отношении $n=2,25$ кривая изгибается незначительно.

Данные изменения рН в зависимости от отношения n (рис. 3) указывают, что с изменением n от 0,1 до 1,0 рН раствора меняется медленно от 12,63 до 12,90, при n от 1,0 до 2,25—12,90—12,99; при n от 2,25 до 4,0 кривая почти параллельна оси абсцисс. Следует отметить и тот факт, что в системе изменение рН невелико.

На кривой зависимости удельной электропроводности растворов от мольного отношения исходных компонентов (рис. 4) также имеются два излома при $n=1,0$ и 2,25.

Данные зависимости кажущегося объема осадков от n (рис. 5) имеют максимум в точке $n=1,0$ и перегиб в точке $n=2,25$. Изменение n от 2,25 до 4,0 не приводит к заметному изменению кажущегося объема осадков.

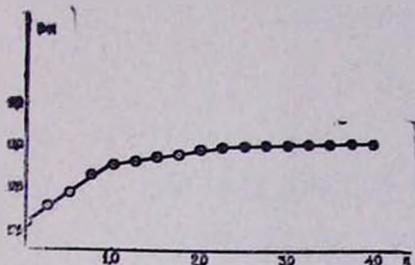


Рис. 3. Зависимость pH растворов от n .

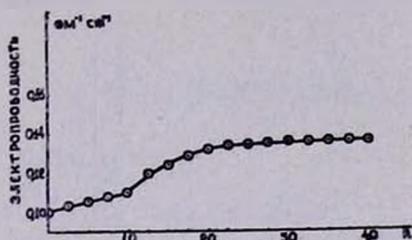


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности растворов от n .

На основании приведенных данных можно сделать следующее заключение: при взаимодействии метасиликата натрия с гидроокисью лития идет образование метасиликата лития состава $Li_2O \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ при отношении исходных компонентов от 0,1 до 1,0, что подтверждается кривыми зависимости плотности и электропроводности раствора, кажущегося объема осадков и pH раствора от n . При $n=2,0-4,0$ образуется второе химическое соединение — дисиликат лития состава $Li_2O \cdot 2SiO_2 \cdot mH_2O$.

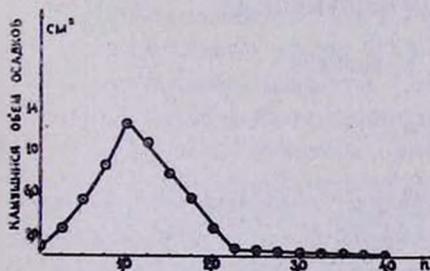


Рис. 5. Зависимость кажущегося объема выпавших осадков от n .

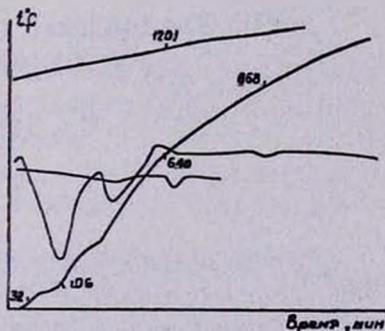


Рис. 6. Термограмма метасиликата лития состава $Li_2O \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$.

Полученные осадки подвергались термографическому, кристаллооптическому и рентгенографическому анализам.

На термограмме метасиликата лития (рис. 6) имеются четыре эффекта. Первый — эндотермический эффект 106° — отвечает выделению адсорбционной и частично кристаллизационной воды, второй — 640° — полному обезвоживанию. При 868° происходит перегруппировка кристаллической решетки, связанная с удалением воды, а эффект 1201° отвечает точке плавления метасиликата лития.

Данные кристаллооптического анализа показали, что метасиликат лития, высушенный при комнатной температуре, представляет собой

дисперсный кристаллический продукт белого цвета со средним коэффициентом светопреломления 1,55.

Дисиликат лития рентгеноаморфный и для осадков состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кристаллическая структура образуется после нагревания до 800° .

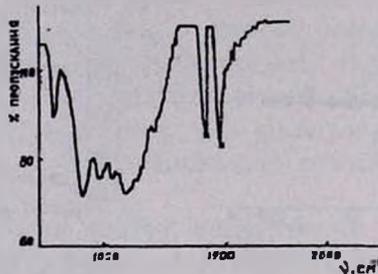


Рис. 7. Кривая ИК спектра осадка, полученного при n , равном 1,0.

ИК спектр метасиликата лития (рис. 7) состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеет поглощения в области $903\text{--}1036\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям тетраэдрического иона SiO_4^{4-} , полосу поглощения 1227 см^{-1} , характерную для связи типа Si—OH , а также в области низких частот 774 см^{-1} колебания связи Si—O—Si .

ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԼԻԹԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵԹԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Օ. Հ. ԱՃԵՄՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ճիդիկա-քիմիական անալիզի եղանակներով՝ լուծելիությունը, ֆիլտրացանքի pH-ը, տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը և խտությունն որոշելով և նստվածքների թվացող ժավալները չափելով պարզված է, որ $\text{LiOH—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ համակարգից ստացվում են երկու սիլիկատներ. ա) լիթիումի մեթասիլիկատ՝ $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ և բ) երկսիլիկատ՝ $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ։

Ստացված սիլիկատներն ուսումնասիրված են ռենտգենազրաֆիական, բյուրեղաօպտիկական և թերմոզրաֆիական եղանակներով։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. M. Ordway, J. Am. Chem. Soc., 24, 473 (1907).
2. K. A. Versterberg, Z. anorg. Chem., 110, 48 (1920).
3. G. Fiedel, Bull. Soc. Min., 24, 141 (1901).
4. R. M. Barrer, E. A. D. White, J. Chem. Soc., 1951, 1267.
5. И. Е. Гусева, Н. Е. Приходько, И. С. Лилиев, ЖНХ, 6, 1029 (1961).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.333+547.315.2.113

ХИМИЯ ДИЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

V. СИНТЕЗ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ
 2,3-ДИХЛОРБУТАДИЕНА-1,3

Г. М. МКРЯН, Р. А. КАЗАРЯН, Р. П. ЗАКАРЯН и Р. С. БАБАЯН

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

Поступило 19 VI 1970

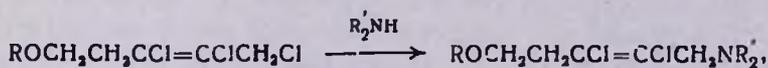
Взаимодействием вторичных аминов с 1,2,3-трихлор-5-алкоксипентенами-2 и 1,2,3-трихлор-5,5-диметилгексеном-2 получены 1-диалкиламино-2,3-дихлор-5-алкоксипентены-2 и 1-диалкиламино-2,3-дихлор-5,5-диметилгексены-2, соответственно. Лучшие результаты (80—85%) получены при проведении реакции в среде эфира при комнатной температуре.

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Ранее было показано, что 2,3-дихлорбутадие-н-1,3 легко присоединяет алкилхлорметилловые эфиры [1] и третичный хлористый бутил [2], образуя исключительно продукты 1,4-присоединения.

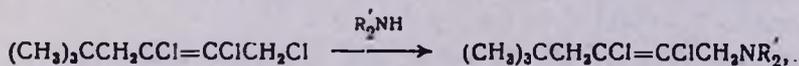
В настоящей работе приводятся результаты синтеза третичных аминов действием вторичных аминов на 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентены-2 и 1,2,3-трихлор-5,5-диметилгексен-2.

При взаимодействии водного раствора диметиламина с 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентенами-2 были получены 1-диметиламино-2,3-дихлор-5-алкоксипентены-2 с 70% выходами. Лучшие результаты (80—85%) получены при проведении реакции в среде эфира при комнатной температуре.



где R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉; R'=CH₃, C₂H₅.

Аналогичные результаты были получены при взаимодействии 1,2,3-трихлор-5,5-диметилгексена-2 со вторичными аминами в среде эфира.



где R'=CH₃, C₂H₅.

Полученные амины охарактеризованы физическими константами, данными элементарного анализа и получением кристаллических производных (пикратов или гидрохлоридов). Все синтезированные амины описываются впервые.

Экспериментальная часть

Получение 1-диметиламино-2,3-дихлор-5-этоксипентена-2 действием водного раствора диметиламина. К 54 г 50%-ного водного раствора диметиламина при охлаждении водой до 20—25° по каплям прибавляли 43,5 г (0,2 моля) 1,2,3-трихлор-5-этоксипентена-2. После 30 часов перемешивания смесь обрабатывали 20%-ным раствором соляной кислоты, масляный слой отделяли, водный экстрагировали эфиром, соединяли с масляным слоем. Из масляного слоя после сушки перегонкой выделили 6,5 г (15%) исходного хлорида. Водный слой обрабатывали поташом, многократно экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки высушивали над едким кали и фракционировкой выделили 31 г (70,1%) 1-диметиламино-2,3-дихлор-5-этоксипентена-2, т. кип. 82—83°/1,5 мм; d_4^{20} 1,0812; n_D^{20} 1,4748.

1-Диметиламино-2,3-дихлор-5-алкоксипентены-2. В раствор 0,2 моля 1,2,3-трихлор-5-алкоксипентена-2 в 100 мл сухого эфира при 20—25° пропускали 30 г газообразного диметиламина в течение 3,5 часов. Реакционную смесь обрабатывали 20%-ным раствором соляной кислоты, эфирный слой отделяли. Из водного слоя обычной обработкой выделяли соответствующие 1-диметиламино-2,3-дихлор-5-алкоксипентены-2. Выходы, физические константы, данные элементарного анализа аминов и их пикратов или гидрохлоридов приведены в таблице 1.

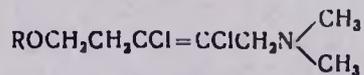
1-Диэтиламино-2,3-дихлор-5-алкоксипентены-2. К смеси 43,8 г (0,6 моля) диэтиламина и 50 мл сухого эфира по каплям прибавляли 0,2 моля 1,2,3-трихлор-5-алкоксипентена-2 и перемешивали 10 часов.

Реакционную смесь обрабатывали 20%-ным раствором соляной кислоты, эфирный слой отделяли. Из водного слоя обычной обработкой выделяли соответствующие 1-диэтиламино-2,3-дихлор-5-алкоксипентены-2. Выходы, физические константы, данные элементарного анализа аминов и их пикратов или гидрохлоридов приведены в таблице 2.

1-Диметиламино-2,3-дихлор-5,5-диметилгексен-2. В смесь 43,1 г (0,2 моля) 1,2,3-трихлор-5,5-диметилгексена-2 и 100 мл сухого эфира при температуре 20—25° пропускали 27 г (0,6 моля) газообразного диметиламина в течение 6 часов. Реакционную смесь обрабатывали 20%-ным раствором соляной кислоты. Из водного слоя обычной обработкой выделили 34,6 г (77,2%) 1-диметиламино-2,3-дихлор-5,5-диметилгексена-2; т. кип. 84—85°/3 мм; d_4^{20} 1,0812; n_D^{20} 1,4775; M_{RD} найдено 60,94, вычислено 61,58. Найдено %: С 53,2; Н 8,3; Cl 31,4. $C_{10}H_{19}NCl_2$. Вычислено %: С 53,5; Н 8,4; Cl 31,6.

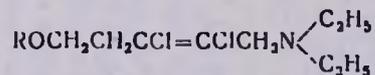
Гидрохлорид, т. пл. 205—206° (из опирта). Найдено %: Cl 41,0. $C_{10}H_{20}NCl_3$. Вычислено %: Cl 40,8.

Таблица 1



R	Формула	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з, %						Т. пл. пикратов, °C	% N		Т. пл. гидро- хлоридов, °C	% Cl	
						найдено	вычислено	найдено			вычислено				найдено	вычислено		найдено	вычислено
								C	H	Cl	C	H	Cl						
CH ₃	C ₉ H ₁₅ Cl ₂ ON	85,4	71--73/1	1,0983	1,4770	54,45	53,99	45,10	6,98	33,22	45,28	7,07	33,48	118—119	12,8	12,7	—	—	—
C ₂ H ₅	C ₉ H ₁₇ Cl ₂ ON	89,8	82—83/1,5	1,0810	1,4750	58,73	58,61	47,42	7,49	31,12	47,78	7,52	31,41	129—130	12,4	12,3	—	—	—
C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₁₉ Cl ₂ ON	82,5	97—98/2,5	1,0639	1,4732	63,14	63,23	49,72	7,90	29,24	50,00	7,91	29,58	92—94	12,1	11,92	—	—	—
C ₄ H ₉	C ₁₁ H ₂₁ Cl ₂ ON	78,0	107—108/2,5	1,0538	1,4728	67,48	67,84	51,74	8,18	27,70	51,96	8,26	27,95	—	—	—	126—127	36,38	36,66

Таблица 2



CH ₃	C ₁₀ H ₁₉ Cl ₂ ON	77,4	93—94/2	1,0751	1,4772	69,94	63,23	50,30	7,89	29,20	50,00	7,91	29,58	72—73	12,0	11,92	—	—	—
C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₂₁ Cl ₂ ON	75,0	99,5—100/2	1,0531	1,4738	67,72	67,84	51,86	8,20	27,65	51,96	8,26	27,95	93—94	11,7	11,59	—	—	—
C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₃ Cl ₂ ON	71,5	107,5—108/2	1,0422	1,4725	72,04	72,45	53,80	8,50	26,18	53,73	8,58	26,48	—	—	—	149—150	34,65	34,97
C ₄ H ₉	C ₁₃ H ₂₅ Cl ₂ ON	72,3	116—117/1,5	1,0291	1,4720	76,86	77,07	55,41	8,78	24,96	55,32	8,86	25,17	—	—	—	132—133	33,21	33,43

1-Диэтиламино-2,3-дихлор-5,5-диметилгексен-2. К смеси 58,4 г (0,8 моля) диэтиламина и 50 мл сухого эфира при комнатной температуре по каплям прибавили 43,1 г (0,2 моля) 1,2,3-трихлор-5,5-диметилгексена-2 и перемешивали в течение 16 часов. Реакционную смесь обрабатывали 20%-ным раствором соляной кислоты. Из водного слоя обычной обработкой и перегонкой выделили 37,8 г (75%) 1-диэтиламино-2,3-дихлор-5,5-диметилгексена-2: т. кип. 133—134°/17 мм; d_4^{20} 1,0054; n_D^{20} 1,4740; M_{R_D} найдено 70,41, вычислено 70,82. Найдено %: С 56,8; Н 9,0; Cl 28,7. $C_{12}H_{23}NCl_2$. Вычислено %: С 57,1; Н 9,1; Cl 28,4.

Гидрохлорид, т. пл. 145—146° (из спирта). Найдено %: Cl 36,6. $C_{12}H_{24}NCl_3$. Вычислено %: Cl 36,8.

ԳԻՆՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՄԱՆՑՅԱԿՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

V. ԵՐՐՈՐԳԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ՝ 2,3-ԴԻԷԼՈՐՐՈՒՏԱԳԻՆՆ-1,3-Ի ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Գ. Մ. ՄՎԻՅԱՆ, Ռ. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ռ. Պ. ԶԱԲԱՐՅԱՆ և Ռ. Ս. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա Մ Փ Ն Փ Ն Ո Ւ Մ

Երկրորդային ամինների և 1,2,3-տրիքլոր-5-ալկոքսիպենտեն-2-ների և 1,2,3-տրիքլոր-5,5-դիմեթիլհեքսեն-2-ի փոխազդմամբ ստացված են 5-ալկոքսի-2,3-դիքլորպենտենիլ- և 2,3-դիքլոր-5,5-դիմեթիլհեքսենիլ ռադիկալ պարունակող երրորդային ամիններ՝ 1-դիալկիլամինա-2,3-դիքլոր-5-ալկոքսիպենտեն-2-ներ և 1-դիալկիլամինա-2,3-դիքլոր-5,5-դիմեթիլհեքսեն-2-ներ: Հավազույն արդյունքներ ստացված են ռեակցիան եթերի միջավայրում, սենյակային ջերմաստիճանում կատարելիս:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, Р. А. Казарян, С. А. Акопян, С. Э. Зурабян, Арм. хим. ж., 19, 500 (1966).
2. Г. М. Мкрян, Р. А. Казарян, Р. П. Закарян, Э. Е. Капелян, ЖОрХ, 6, 25 (1970).

О РОЛИ РАСТВОРИТЕЛЯ В РЕАКЦИЯХ НЕПОЛЯРНОГО
ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА

Г. А. ЧУХАДЖЯН и Ж. И. АБРАМЯН

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

Поступило 10 VII 1969

Обсуждается вопрос о роли растворителя в полимеризации ацетилен в присутствии гомогенных Со- и Ni-органических катализаторов. Установлено, что для полимеризации ацетилен необходимым условием является присутствие растворителей, способных к π -донорному взаимодействию с атомом металла. Этим условиям удовлетворяют, в основном, ароматические углеводороды. Они стабилизируют неустойчивые алкильные соединения переходного металла и в то же время содействуют активации ацетилен.

Табл. 2, библиограф. ссылки 14.

Установлено, что при полимеризации ацетилен на гетерогенном катализаторе, приготовленном из $TiCl_4$ и AlR_3 , в отношении эффективности растворители делятся на два ряда: менее активные насыщенные соединения (гептан, циклогексан, декалин) и активные ароматические углеводороды (бензол, тетралин).

Решающее влияние на процесс полимеризации не оказывают ни размер молекул растворителя, близких по природе, ни их полярность. Было высказано мнение, что эффективность растворителей связана с их адсорбционной способностью [1].

Влияние растворителей специфически проявляется и при полимеризации ацетилен в присутствии гомогенных Со- и Ni-каталитических систем. На гомогенном кобальтовом катализаторе $CoCl_2 \cdot AlR_3$ образование активного промежуточного соединения протекает почти во всех испытанных растворителях (гептан, циклогексан, толуол). Однако процесс полимеризации протекает только в бензоле и толуоле [2]. Аналогичные результаты получены и в присутствии каталитической системы $NiX_2 \cdot AlR_3$ [3]. Полученные данные кажутся несколько неожиданными, если учесть, что на этих же катализаторах полимеризация олефинов [5] и диенов [4] протекает практически с одинаковым успехом как в ароматических, так и в алифатических растворителях.

На примере гомогенной каталитической системы, образуемой из NiX_2 и $Al(изо-C_4H_9)_3$, будут обсуждаться некоторые аспекты роли растворителя в процессе полимеризации ацетилен.

При взаимодействии соединений типа MX_2 с алкильными соединениями алюминия происходит алкилирование переходного металла и частичное его восстановление. Нами выделены продукты взаимодействия ацетилацетоната никеля с триизобутилалюминием путем применения стабилизирующих лигандов [6].

В процессе полимеризации, если не присутствуют специальные электронодоноры, в стабилизации образующихся металлоорганических соединений должны принимать участие молекулы растворителя. Донорно-акцепторное взаимодействие π -электронов мо-

лекул ароматического растворителя и вакантных d-орбиталей переходного металла способствует стабилизации металлоорганического соединения [7].

Полученные нами данные позволяют предположить, что эффективность того или иного растворителя не обусловлена только его способностью стабилизировать алкильные соединения никеля. Благодаря возникшему донорно-акцепторному взаимодействию, происходит заполнение d-оболочки металла, повышается подвижность d-электронов, вследствие чего увеличивается его «дативный» характер. Повышение же дативности металла способствует процессу разрыхления молекул ацетилена и, тем самым, протеканию процесса полимеризации. Чем эффективнее дативное взаимодействие, тем выше каталитическая активность металла в процессе полимеризации ацетилена. Приведенные рассуждения подтверждают высказанное Моисеевым предположение относительно роли дативного взаимодействия в активации ацетилена при неполярных превращениях (циклоолигомеризация, полимеризация и др.) [8]. Недавно, изучая структуру комплексов толана с циклопентадиенилкарбонилниобием, Гусев и Стручков пришли к выводу о сильном дативном взаимодействии Nb → $\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\ \parallel \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ [9].

действию Nb → $\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\ \parallel \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ [9].

Замена молекул растворителя на трифенилфосфин (ТФФ) или пиридин (П), которые являются одновременно донором и акцептором, приводит к уменьшению выхода полимера, как видно из таблицы 1.

Таблица 1

Выход полнацетилена в присутствии различных лигандов ($\text{NiCl}_2 : \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3 = 3:1$, при 20° в 70 мл растворителя)

Растворитель	Лиганд (Л)	$\text{Cl}_2 : \text{Л}$	Выход полимера, % NiCl_2
Толуол	—	—	6,5
Гептан	—	—	слезы
Толуол	ТФФ	1:1	1,0
Толуол	ТФФ	1:3	—
Толуол	П	1:1	5,1
Толуол	П	1:10	—
Гептан	ТФФ	1:1	—
Гептан	П	1:1	—
Гептан + толуол	(1:1)		6,2
Гептан + толуол	(1:0,5)		1,2
Гептан + толуол	(1:0,5)		слезы

Таким образом, в присутствии П или ТФФ, которые сами могут вступать в дативное взаимодействие с атомом металла, ослабляется дативное взаимодействие последнего с ацетиленом, тем самым затрудняется активация последнего и выход полимера снижается. Ньюхолм [10] показал, что замена лиганда лигандом, обладающим худшим акцеп-

торным или лучшим донорным свойством, приводит к усилению дативного взаимодействия с остающимися π -акцепторами. Кроме того, пиридин может необратимо разрушить каталитический комплекс и возникнут определенные стерические затруднения, связанные с объемом молекул ТФФ.

Интересные результаты были получены при изучении полимеризации ацетилена на *бис*-(π -алл)Ni [11]. Полимеризация ацетилена в этом случае протекает одинаково и в гептане, и в толуоле. Известно, что *бис*-(π -алл)Ni, в отличие от алкильных соединений никеля, является достаточно устойчивым. Суммарный перенос заряда происходит в направлении от аллильных лигандов к металлу, заполняя при этом d-орбиты никеля и сильно увеличивая активность последнего в разрыхлении комплексно связанных молекул ацетилена. Поэтому в случае *бис*-(π -алл)Ni роль растворителя в этом смысле снимается.

Таблица 2

Потенциал ионизации некоторых растворителей
и выход полиацетилена в их присутствии

Растворитель	Потенциал ионизации, эВ	Выход полиацетилена, г/г NiCl ₂	Литература
Гептан	10,6	—	13
Циклогексан	9,88	—	13
Хлорбензол	9,42	1,16	14
Бензол	9,24	2,3	14
Толуол	8,82	6,5	14
Этилбензол	8,76	1,4	14
<i>трет</i> -Бутилбензол	8,68	0,9	13
<i>м</i> -Ксилол	8,56	4,5	14
<i>о</i> -Ксилол	8,55	1,5	14

В качестве меры активности использованных растворителей были рассмотрены значения потенциалов ионизации, поскольку можно было предположить, что относительные донорные свойства должны быть функцией их ионизационных потенциалов. В таблице 2 приведены значения потенциалов ионизации ряда растворителей, обладающих, за исключением гептана и циклогексана, π -донорным свойством. Снижение потенциалов ионизации при переходе от алифатических растворителей к ароматическим удовлетворительно согласуется с нашими представлениями относительно способности растворителя выполнять роль донора электронов. При переходе от толуола к этил- и *трет*-бутилбензолу потенциал ионизации заметно снижается, следовательно, можно было бы ожидать, что в этом ряду при π -комплексной адсорбции легко будет расти делокализация π -электронов в свободные d-орбитали металла. Как видно из таблицы 2, несмотря на снижение потенциала ионизации в ряду толуол > этилбензол > ксилол, выход полимера снижается. Таким образом, однозначно связывать активность растворителя с донорными свойствами и потенциалом ионизации нельзя. Увеличение числа метиль-

ных заместителей снижает потенциал ионизации и, следовательно, способствует π -комплексной адсорбции. Но одновременное увеличение стерических затруднений и уменьшение сродства к электрону [12] оказывают противоположное действие. Очевидно, стерические затруднения и уменьшение сродства к электрону преодолевают положительное действие уменьшения потенциала ионизации. С другой стороны, можно предположить, что прочное связывание растворителя с центральным атомом затрудняет вытеснение их молекулами ацетилен.

Таким образом, можно сказать, что в полимеризации ацетилена растворитель выполняет существенную роль. С одной стороны, он стабилизирует промежуточно образующиеся никельорганические соединения, с другой—содействует активации ацетилена путем повышения дативности центрального атома.

ԼՈՒՄԻՆԻՏԻ ԴԵՐԸ ԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ՈՉ ՊՈԼԻՄԱՐ ՓՈՆԵԱՐԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ և Ժ. Ի. ԱՐԲԱՆԱՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հոդվածում քննարկվում է լուծիչի դերի հարցը ացետիլենի պոլիմերացման ժամանակ համասեռ Co- և Ni- օրգանական կատալիզատորների ներկայությամբ: Հաստատված է, որ ացետիլենի պոլիմերացման ժամանակ անհրաժեշտ պայման է լուծիչի ներկայությունը, որն ընդունակ է մետաղի ատոմի հետ π -դոնոր փոխազդման: Այդ պայմանին բավարարում են արոմատիկ ածխաջրածինները: Նրանք կայունացնում են օրգանական միացության առաջացումը, միաժամանակ համագործակցում են ացետիլենի ակտիվացմանը կենտրոնական ատոմի դատիվությունը բարձրացնելու ճանապարհով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, В. Г. Подоляк, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 21, 25 (1968).
2. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян М. Ш. Григорян, Высокомол. соед., 10 А, 2012 (1968).
3. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. Г. Григорян, Арм. хим. ж., 23, 608 (1970).
4. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, Е. К. Хренникова, Е. И. Кузнецова, К. Г. Голодова, ДАН СССР, 135, 847 (1960).
5. В. Ш. Фельдблум, Н. В. Обещалова, А. И. Лещева, ДАН СССР, 172, 111 (1967).
6. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 23, 89 (1970).
7. И. И. Крицкая, Усп. хим., 35, 393 (1966).
8. И. И. Моисеев, Сб. «Проблемы кин. и кат.», 12, Изд. «Наука», Москва, 1968, стр. 36.
9. А. И. Гусев, Ю. Т. Стручков, ЖСХ, 10, 515 (1969).
10. Р. С. Ньюхолм, Усп. хим., 32, 354 (1963).
11. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. А. Геворкян, Высокомол. соед., 12 А, 2462 (1970).
12. Каталіз—стереохимия и механизм орг. реакций, Под ред. П. Вейса, Изд. «Мир», 1968, стр. 107.
13. Э. Стрейтвизер, Теория мол. орбит, Изд. «Мир», Москва, 1965, стр. 167.
14. В. И. Веденев и др., Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. АН СССР, Москва, 1962.

Получены оксимы некоторых аминокетонов. При применении активных в биологическом отношении веществ требуется проверка устойчивости водных растворов при стерилизации, а также для исследования зависимости расщепляемости гидрохлоридов полученных аминокетонов от изменения алкоксильного радикала, температуры и рН среды. Поэтому проведено кинетическое исследование реакции их расщепления. Полученные данные приведены на рисунках 1—3, из которых видно, что с

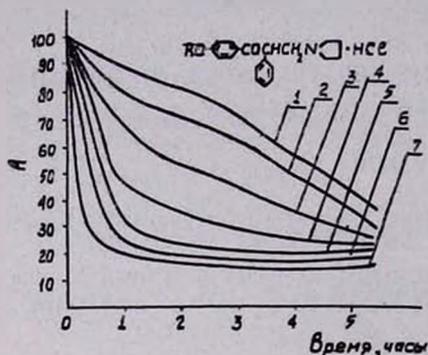


Рис. 1. Зависимость скорости расщепления гидрохлорида от изменения величины алкильного радикала (рН = 5,24, при 100°). А — % нерасщепившегося гидрохлорида основания Манниха. R = 1 — CH₃; 2 — C₂H₅; 3 — C₃H₇; 4 — C₄H₉; 5 — C₅H₁₁; 6 — C₆H₁₃; 7 — C₇H₁₅.

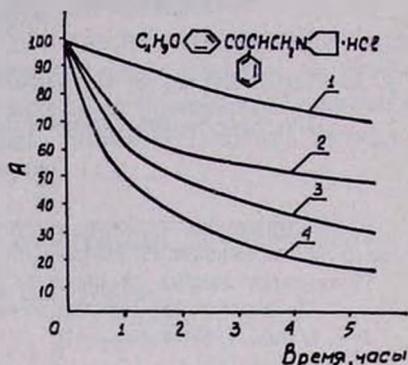


Рис. 2. Влияние температуры на скорость расщепления гидрохлорида α-фенил-β-пирролидил-4-бутоксипропиофенона (рН = 5,24). А — % нерасщепившегося гидрохлорида основания Манниха. 1—20; 2—45; 3—75; 4—100°.

увеличением алкильного радикала, повышением температуры и увеличением рН среды (1,72—5,24) скорость расщепления увеличивается. Например, при 100° удается почти количественно расщепить гидрохлорид α-фенил-β-(N-пирролидил)-4-бутоксипропиофенона. Введение метоксигруппы в пара-положение α-фенил-β-(N-пирролидил)пропиофенона уменьшает скорость расщепления (рис. 4). Расщепление 0,01 М растворов гидрохлоридов аминокетонов осуществлялось известным методом [5]. Измерения проводились на спектрофотометре СФ-4а.

Фармакологические испытания показали, что синтезированные соединения обладают как терминальной, так и проводниковой анестезией, причем некоторые из них по своей активности приближаются к дикаину, а по анальгезирующим свойствам — к морфину.

Экспериментальная часть

4-Алкоксифенилбензилкетоны. Получены по описанному в литературе способу [1] — взаимодействием хлорангидрида фенилуксусной кислоты с алкоксибензолами с 80—90% выходами.

α-Фенил-β-(*N*-пирролидил)-4-замещенные пропиофеноны. а) (рН=8—9). Смесь 0,1 моля кетона II, 4,5 г (0,15 моля) параформальдегида, 10,6 г (0,15 моля) пирролидина в 20 мл абсолютного этилового спирта кипятилась в течение 6—7 часов. После отгонки растворителя к остатку добавлялась разбавленная соляная кислота (до кислой реакции). Смесь промывалась эфиром. К водному слою прибавлялось 100 мл 40%-ного раствора едкого натра. Аминокетон отфильтровывался и перекристаллизовывался из смеси этилацетат: бензин, 1 : 1. Константы аминокетонов, их гидрохлоридов и йодметилатов приведены в таблице.

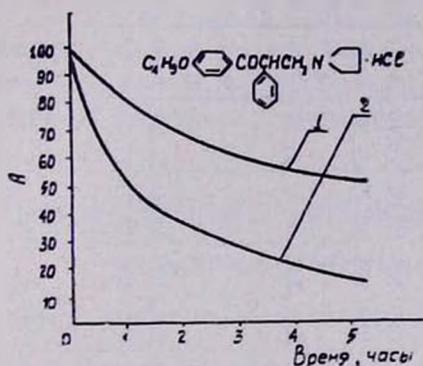


Рис. 3. Влияние рН реакционной среды на скорость расщепления гидрохлорида *α*-фенил-β-пирролидил-4-бутоксипропиофенона при 100°. А — % непереработанного гидрохлорида основания Манниха. 1 — рН=1,72; 2 — рН=5,24.

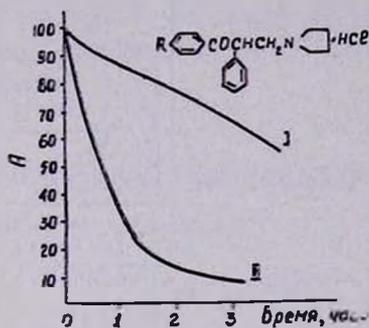


Рис. 4. Относительная скорость расщепления гидрохлоридов *α*-фенил-β-пирролидилпропиофенона (II) и *α*-фенил-β-пирролидил-*l*-метоксипропиофенона (I). А — % непереработанного гидрохлорида основания Манниха.

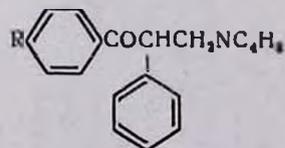
б) (рН=1—2). Смесь 0,1 моля кетона II, 4,5 г (0,15 моля) параформальдегида, 10,6 г (0,15 моля) пирролидина, 20 мл абсолютного этилового спирта и соляной кислоты (до рН=1—2) кипятилась в течение 5—30 часов.

После обработки 40%-ным раствором едкого натра аминокетон отфильтровывался и перекристаллизовывался из смеси этилацетат: бензин, 1 : 1. Выходы и константы приведены в таблице.

Оксимы α-фенил-β-(N-пирролидил)-4-замещенных пропиофенонов. Смесь 0,0036 моля *α*-фенил-β-(*N*-пирролидил)-4-замещенного пропиофенона, 1,05 г (0,015 моля) солянокислого гидроксильямина, 3 мл пиридина, 3 мл этилового спирта нагревалась в течение 3 часов. После отгонки половины объема смеси остаток сливался на лед. После 5—10-дневного стояния выпадали кристаллы, отфильтровывающиеся и перекристаллизовывающиеся из абсолютного бензола. Константы приведены в таблице.

Методика определения расщепляемости гидрохлоридов. Реакция проводилась в стеклянных ампулах (10 мл), помещенных в ультратермостат. Реакционная смесь разливалась в ампулы по 5 мл с прибавле-

Таблица



R	Выход, % pH 1-2	Выход, % pH 8-9	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %		Т. пл. гидро- хлорида, °C	Анализ, %		Т. пл. йодме- тилата, °C	Анализ, %		R _f ^{**}	λ _{max}	E _{max}	О к с и м		
					N			Cl			J					Т. пл., °C	% N	
					найде- но	вычис- лено		найде- но	вычис- лено		найде- но	вычис- лено					найде- но	вычис- лено
H	17,1	72,5	86-88	C ₁₉ H ₂₁ NO	4,85	5,01	154-155	11,70	11,25	151-152	29,96	30,16	0,80	252	11900	96-97	9,15	9,52
HO	21,0	70,0	—	C ₁₉ H ₂₁ NO ₂	4,91	4,74	134-135	10,76	10,78	—	—	—	—	282	14800	115-118	8,84	9,03
CH ₃ O	20,5	82,0	108-110	C ₂₀ H ₂₃ NO ₂	4,38	4,53	138-140	10,62	10,27	105-107	28,01	28,16	0,82	290	15800	130-132	8,09	8,53
C ₂ H ₅ O	18,2	90,8	60-61	C ₂₁ H ₂₅ NO ₂	4,48	4,33	162-165	9,25	9,61	122-124	26,65	27,31	0,83	290	11400	125-127	8,00	8,18
C ₃ H ₇ O	17,5	75,3	58-60	C ₂₂ H ₂₇ NO ₂	3,60	4,15	164-165	9,64	9,54	—	—	—	0,83	290	13600	—	—	—
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ O	15,5	28,3	—	C ₂₂ H ₂₇ NO ₂	4,90	4,15	160-162	10,13	9,54	144-146	25,80	25,37	0,79	290	—	—	—	—
C ₄ H ₉ O	24,5	88,8	70-71	C ₂₃ H ₂₉ NO ₂	3,62	3,98	142-143	8,99	9,16	—	—	—	0,80	290	14600	102-105	7,86	7,56
C ₅ H ₁₁ O	28,1	71,4	64-66	C ₂₄ H ₃₁ NO ₂	3,92	3,83	146-147	8,45	8,81	—	—	—	0,81	290	15100	—	—	—
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁ O	20,1	80,2	49-50	C ₂₄ H ₃₁ NO ₂	4,03	3,83	159-160	8,77	8,81	—	—	—	0,82	—	—	—	—	—
C ₆ H ₁₃ O	18,1	60,5	55-58	C ₂₅ H ₃₃ NO ₂	4,10	3,69	130-132	8,05	8,30	128-130	24,60	24,28	0,83	290	14400	—	—	—
C ₇ H ₁₅ O	22,0	75,0	60-62	C ₂₆ H ₃₅ NO ₂	3,54	3,56	150-152	8,55	8,26	104-106	23,58	23,73	0,82	290	13000	154-156	7,76	7,21

* Йодметилат — жидкое вещество;

** Хроматография в тонком слое окиси алюминия; растворитель — хлороформ : спирт, 30 : 1.

нием 2 мл толуола*. Через определенные промежутки времени ампулы вынимались, быстро охлаждались, их содержимое количественно переносилось в делительную воронку для отделения толуольного слоя, который промывался водой. Соединенные водные экстракты дважды промывались эфиром (для удаления следов толуола). Под пониженным давлением удалялся оставшийся в воде эфир, водный слой разбавлялся до подходящей концентрации для спектрофотометрического измерения.

Расчеты проводились по следующей формуле:

$$D = K \cdot C \cdot l,$$

где D —оптическая плотность раствора, C —молярная концентрация раствора, l —толщина слоя измеряемого раствора, K —молярный коэффициент поглощения, который определялся как средняя величина четырех измерений растворов известной концентрации.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆԱԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

V. α -Ֆենիլ- β -պիրոլիդիլ- α -սեղապալաք գրոգրոսենոններ

Կ. Ա. Կեղորգյան, Մ. Զ. Փաշեղյան, Ս. Ն. Հասրաթյան և Հ. Լ. Մեղոսյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Շարունակելով ուսումնասիրությունները ամինակետոնների սինթեզի բնագավառում Մաննիխի ռեակցիայով պ-ալկոքսիֆենիլբենզիլկետոնների, պարաֆորմալդեհիդի, պիրոլիդինի փոխազդմամբ սինթեզված են մի շարք ամինակետոններ: Պարզվել է, որ Մաննիխի ռեակցիան ավելի լավ է ընթանում, երբ ռեակցիոն միջավայրի $pH=8-9$: Ուսումնասիրված է Մաննիխի հիմքերի հիդրոլորիդների քայքայման արագությունը: Ինչպես ցույց են տվել կինետիկական տվյալները, քայքայման արագությունը մեծանում է ալկոքսիլամբի ավելի ռադիկալի մեծացմամբ, ջերմաստիճանի և միջավայրի pH -ի բարձրացմամբ: Մեթոքսի խմբի մուտքը α -ֆենիլ- β -պիրոլիդիլ պրոպիոֆենոնի մոլեկուլի մեջ ռեակցիայի արագությունը փոքրացնում է:

Նախնական ֆարմակոլոգիական տվյալներով ստացված միացությունների հիդրոլորիդներից մի մասը անէսթետիկ հատկություններով մոտենում է դիկաինին, իսկ անալգետիկ հատկություններով՝ մորֆոլինին:

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Л. Мнджоян, Г. М. Погосян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13 361 (1960).
2. S. V. Lieberman, E. C. Wagner, J. Org. Chem., 14, 1001 (1949).
3. М. И. Фарберов, Г. С. Миронов, М. А. Коршунов, ЖПХ, 35, 2483 (1962).
4. T. F. Cumming, J. R. Shelton, J. Org. Chem., 25, 419 (1960).
5. A. S. Angeloni, M. Tramontini, Ann. Chim., 54, 745 (1964).

* Присутствие толуола предотвращает полимеризацию алкоксифенилвинилкетона от соприкосновения с горячими стенками ампулы.

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ 4-АЛКОКСИБЕНЗИЛГИДРАЗИНОВ

А. А. АРОЯН и Н. С. ИРАДЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

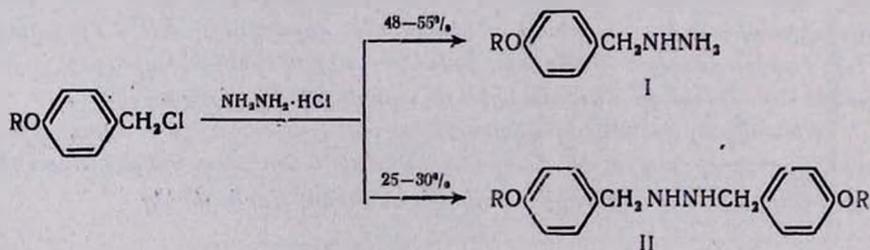
Поступило 15 VII 1970

Исследована реакция 4-алкоксибензилхлоридов с гидразином. Полученные 4-алкоксибензилгидразины использованы в синтезе замещенных тиосемикарбазидов, гидразонов и аминогуанидинов—соединений с потенциальной антибактериальной активностью. Осуществлен синтез N-замещенных гидразидов триметилуксусной кислоты и ряда производных пиразолона.

Табл. 6, библиограф. ссылки 12.

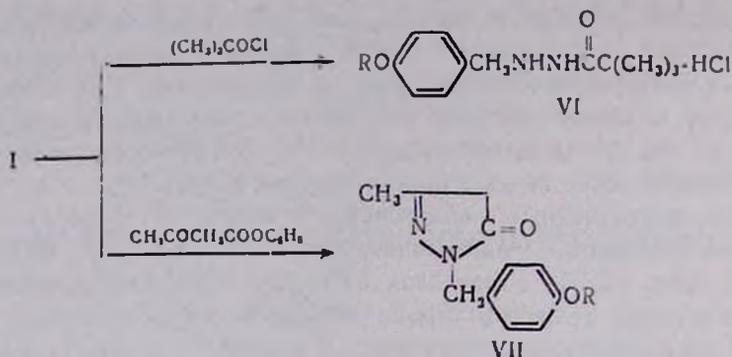
Производные гидразина обладают широким спектром биологического действия. Среди них особое место занимают соединения с антибактериальными свойствами—гидрази́ды, тиосемикарбазиды, тиосемикарбазоны, гидрази́догидразоны [1,2]. Замещенные аминогуанидины, наряду с гипогликемической активностью [3], обладают и антибактериальным действием [4].

Продолжая исследования в области производных гидразина, мы изучили реакцию 4-алкоксибензилхлоридов [5] с гидразином. Для 4-метоксибензилхлорида она осуществлена Костом [6].



Реакция проводилась в среде эфира. Во избежание карбонизации и окисления продукта синтез проводился в атмосфере азота.

Кроме основного продукта I (48—55%), выделена высококипящая фракция II (25—30%), которая по данным элементарного анализа соответствует дизамещенному гидразину. При взаимодействии с альдегидом это вещество не дает гидразона. Это доказывает, что дизамещенный гидразин имеет симметричное строение.



N-Замещенные гидразиды VI синтезированы взаимодействием гидразинов I с хлорангидридом триметилуксусной кислоты в среде абсолютного бензола. Продукты выделены и идентифицированы в виде гидрохлоридов (табл. 5). В хроматограммах оснований R_f в пределах 0,55—0,60. 1-N-4'-Алкоксибензил-3-метилпиразолон-5 (VII) получены при действии ацетоксусного эфира на исходные гидразины (табл. 6).

Экспериментальная часть

4-Алкоксибензилгидразины. К 32 г (0,64 моля) 80%-ного гидрата гидразина при перемешивании в атмосфере азота прикапывают 0,064 моля 4-алкоксибензилхлорида в 50 мл эфира. Нагревают на водяной бане 2 часа. Экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Гидрохлориды получают действием эфирного раствора хлористого водорода на 4-алкоксибензилгидразины, растворенные в эфире (табл. 1).

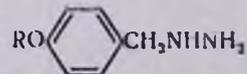
N-4-Алкоксибензил-N-фенилтиосемикарбазиды (III). Смесь 0,01 моля 4-алкоксибензилгидразина, 1,35 г (0,01 моля) фенилизотиоцианата и 10 мл абсолютного этанола оставляют на ночь на холоду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром и перекристаллизовывают из абсолютного этанола (табл. 2).

N-4-Алкоксибензаль-N'-4'-метоксибензилгидразины (IV). 1,52 г (0,01 моля) 4-метоксибензилгидразина, 0,011 моля 4-алкоксибензальдегида и 20 мл абсолютного этанола нагревают на водяной бане 3 часа. Охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают абсолютным эфиром; перекристаллизация из абсолютного ацетона (табл. 3).

Сульфаты 4-алкоксибензиламиногуанидинов (V). Смесь 0,02 моля 4-алкоксибензилгидразина, 2,8 г (0,02 моля) сульфата S-метилизотимочевины и 15 мл воды кипятят в течение 6 часов. Отгоняют досуха растворитель, к сухому остатку добавляют абсолютный эфир. Кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (табл. 4).

Гидрохлориды 1-N-4'-алкоксибензилгидразидов триметилуксусной кислоты (VI). К раствору 0,04 моля 4-алкоксибензилгидразина в 30 мл абсолютного бензола при перемешивании прикапывают 2,4 г (0,02 моля) хлорангидрида триметилуксусной кислоты в 30 мл абсолютного бензола.

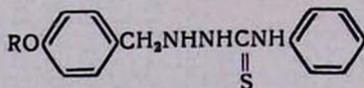
Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ гидрохлоридов, %								Т. пл. гидрохлорида, °С
							найдено	вычислено	C		H		N		Cl		
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃ *	56,0	122—124/1	36—37	C ₈ H ₁₃ N ₂ O	—	—	—	—	51,04	50,87	6,80	6,94	14,67	14,84	18,76	18,79	196—197
C ₂ H ₅	54,2	129—131/1	40—41	C ₉ H ₁₄ N ₂ O	1,0430	1,5440	50,31	49,59	53,48	53,33	7,71	7,45	13,99	13,82	17,27	17,49	154—155
C ₃ H ₇	48,1	136—138/1	48—49	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O	—	—	—	—	55,71	55,42	7,82	7,90	12,71	12,92	15,96	16,36	145—146
<i>н.з.</i> C ₃ H ₇	49,4	118—120/1	—	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O	1,0118	1,5327	53,53	53,44	55,50	55,42	7,70	7,90	13,08	12,92	16,36	16,36	110—111
C ₄ H ₉	50,1	147—149/1	51—52	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O	1,0078	1,5252	59,09	58,06	57,31	57,25	8,23	8,30	11,96	12,13	15,62	15,79	157—158

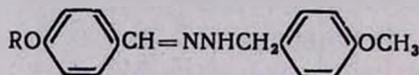
* По литературным данным [6], т. пл. гидрохлорида 187—189° (из спирта).

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
				С		H		N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	73,5	103—104	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ OS	62,81	62,68	6,09	5,96	14,88	14,62	11,27	11,15
C ₂ H ₅	72,6	110—111	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ OS	63,52	63,75	6,47	6,35	14,17	13,94	10,66	10,63
C ₃ H ₇	60,1	115—116	C ₁₇ H ₂₁ N ₃ OS	64,47	64,72	6,89	6,71	13,15	13,32	9,98	10,16
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	50,6	151—152	C ₁₇ H ₂₁ N ₃ OS	64,77	64,72	6,62	6,71	13,21	13,32	9,96	10,16
C ₄ H ₉	70,1	124—125	C ₁₈ H ₂₃ N ₃ OS	65,82	65,61	6,91	7,03	12,53	12,75	9,92	9,73

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				С		H		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	72,1	137—138	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₂	71,02	71,08	6,50	6,71	10,35	10,36
C ₂ H ₅	61,6	122—123	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₂	72,08	71,80	7,17	7,08	10,11	9,85
C ₃ H ₇	53,7	120—121	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂	72,51	72,45	7,45	7,43	9,07	9,38
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	64,3	125—126	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂	72,69	72,45	7,08	7,43	9,43	9,38
C ₄ H ₉	60,0	97—98	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂	72,83	73,04	7,58	7,74	8,65	8,96
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	58,1	112—113	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂	73,16	73,04	7,61	7,74	8,94	8,96
C ₅ H ₁₁	49,4	89—90	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₂	73,41	73,58	7,90	8,02	8,67	8,58
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	42,8	93—94	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₂	73,62	73,58	8,24	8,02	8,29	8,58

Температуру реакционной смеси поддерживают в пределах 15—20°. Выделившийся белый осадок гидрохлорида 4-алкоксибензилгидразина отфильтровывают, отгоняют большую часть бензола, добавляют абсолютный эфир. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат в вакуум-эксикаторе. Перекристаллизация из смеси абсолютного этанола и абсолютного эфира (табл. 5).

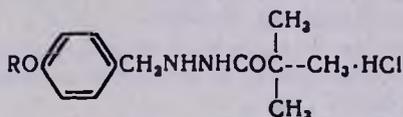
1-N-4'-Алкоксибензил-3-метилпиразолоны-5 (VII). Смесь 0,02 моля 4-алкоксибензилгидразина и 2,6 г (0,02 моля) ацетоуксусного эфира нагревают на водяной бане в течение часа, затем охлаждают и добавляют 30 мл петролейного эфира. Выпавшие кристаллы отфильтровывают. Перекристаллизация из смеси абсолютного и петролейного эфиров (табл. 6).

Таблица 4



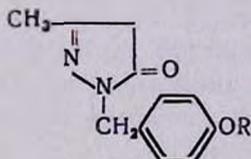
R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		H	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	67,8	масло	C ₉ H ₁₄ N ₄ O·0,5H ₂ SO ₄	23,03	23,03	13,41	13,18
C ₂ H ₅	60,0	137—138	C ₁₀ H ₁₆ N ₄ O·0,5H ₂ SO ₄	21,79	21,77	12,68	12,46
C ₃ H ₇	64,0	152—153	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O·0,5H ₂ SO ₄	20,50	20,64	11,53	11,81
изо-C ₃ H ₇	48,2	147—148	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O·0,5H ₂ SO ₄	20,72	20,64	11,98	11,81

Таблица 5



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %					
				C		H		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	45,2	218—219	C ₁₃ H ₂₁ N ₂ O ₂ Cl	57,50	57,27	7,80	7,75	10,08	10,27
C ₃ H ₅	38,9	215—216	C ₁₄ H ₂₃ N ₂ O ₂ Cl	58,88	58,62	7,80	8,08	9,62	9,76
C ₃ H ₇	42,5	222—223	C ₁₅ H ₂₅ N ₂ O ₂ Cl	59,63	59,88	8,59	8,37	9,02	9,31
изо-C ₃ H ₇	44,0	217—218	C ₁₅ H ₂₅ N ₂ O ₂ Cl	60,01	59,88	8,30	8,37	8,97	9,31

Таблица 6



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %					
				C		H		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	73,4	127—128	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₂	66,33	66,03	6,30	6,07	12,61	12,83
C ₃ H ₅	62,3	111—112	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂	67,50	67,21	6,70	6,94	11,91	12,06
C ₃ H ₇	56,1	107—108	C ₁₄ H ₁₈ O ₂ N ₂	68,07	68,26	7,52	7,36	11,40	11,37
изо-C ₃ H ₇	57,7	89—90	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂	68,33	68,26	7,42	7,36	11,52	11,37

ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ 4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼԶԻԴՐԱԶԻՆՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ և Ն. Ս. ԻՐԱԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է 4-ալկոքսիբենզիլքլորիդների փոխազդումը հիդրազինի հետ: Ստացված 4-ալկոքսիբենզիլհիդրազիններն օգտագործված են տեղակալված թիոսեմիկարբազիդների, հիդրազոնների և ամինազուանիդինների սինթեզում, նրանց հակաբակտերիալ հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով: Սինթեզված են նաև տրիմեթիլքացախաթթվի N-տեղակալված հիդրազիդների և պիրազոլոնի մի շարք ածանցյալներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Н. Мухина, Хим. фарм. ж., 4, (4), 23 (1970).
2. R. S. Varma, K. C. Gupta, A. Nath, V. S. Mista, Indian J. Microbiol., 4 (1—4), 63 (1964) [С. А., 64, 13124e (1966); R. S. Varma. J. Indian Chem. Soc., 43 (8), 558 (1966); [С. А., 66, 18565f (1967)].
3. J. B. Bream, Пат. США, 3,383,409 [С. А., 69, 76893p (1968)].
4. R. D. Westland, E. R. Karger, B. Green, J. R. Dice, J. Med. Chem., 11 (1), 85 (1968).
5. А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Науч. тр. ЕГУ, 36, 21 (1952); А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 276 (1960).
6. А. Н. Кост, Р. С. Сагунян, ЖОХ, 33, 2011 (1963).
7. F. Murphy, I. M. Barber, S. J. Kilpatrick, Lancet, 1, 139 (1961); A. P. Grant, Lancet, 1, 455 (1961); M. Jose, P. Gaser, Cordiologia (Basel), 38, 215 (1961); H. A. Мухина, А. Г. Гилев, В. Г. Клименко, Мед. пром. СССР, 7, 9 (1965).

БЕКМАНОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА *n*-АЛКОКСИБЕНЗОФЕНОКСИМОВ

Н. А. БАБИЯН, Г. А. СМОЛИНА и О. Л. МНДЖОЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 15 VII 1970

Осуществлена бекмановская перегруппировка гомологического ряда *син*-фенил-*n*-алкоксибензофеноноКСИМОВ действием пятихлористого фосфора в абсолютном эфире. Гидролизом продуктов перегруппировки едким кали в этиленгликоле и встречным синтезом установлено, что эти оксимы, кроме *n*-метоксибензофеноноКСИМА, образуют смесь анилидов *n*-алкоксибензойной и бензойной кислот. *n*-МетоксибензофеноноКСИМ в выбранных условиях реакции перегруппировывается в единственный продукт—анилид бензойной кислоты.

Табл. 2, библиографические ссылки 7.

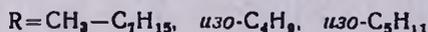
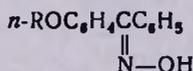
Бекмановская перегруппировка *n*-алкоксибензофеноноКСИМОВ, согласно литературным данным, была проведена с двумя первыми членами гомологического ряда—*n*-метокси- [1] и *n*-этоксипроизводными [2].

В результате перегруппировки низкоплавящегося изомера *n*-метоксибензофеноноКСИМА (т. пл. 115—116°) в абсолютном эфире действием пятихлористого фосфора был получен анилид бензойной кислоты. В этих же условиях высокоплавящийся изомер оксима (т. пл. 145—146°) перегруппировывался в смесь анилидов анисовой и бензойной кислот. При проведении реакции при—10° образовывался индивидуальный продукт—анилид анисовой кислоты.

n-ЭтоксисбензофеноноКСИМ в двух изомерных формах порошек был подвергнут перегруппировке действием хлористого тионила в абсолютном эфире. При этом низкоплавящийся оксим (т. пл. 135—136°) образовывал смесь амидов, а высокоплавящийся (т. пл. 159—160°) перегруппировывался в анилид *n*-этоксисбензойной кислоты.

В настоящей работе бекмановская перегруппировка *n*-алкоксибензофеноноКСИМОВ осуществлялась в одинаковых условиях, что дало возможность проследить влияние изменения алкоксигруппы оксимов на ход перегруппировки.

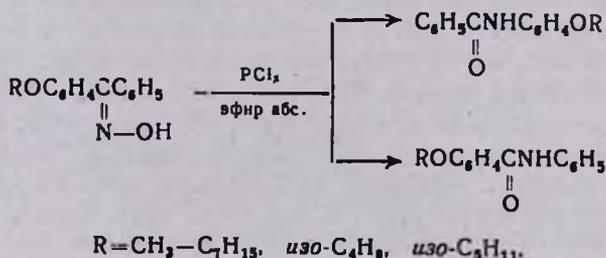
Мы исходили из гомологического ряда оксимов одной геометрической структуры—более стабильной формы—*син*-фенил-*n*-алкоксибензофеноноКСИМОВ.



С этой целью разработан способ получения указанных оксимов с высокими выходами (79—92%) взаимодействием солянокислого гидро-

ксиламина с алкоксибензофенонами в спирте в присутствии пиридина. Среди полученных соединений (табл. 1) четыре первых члена ряда, а также *изо*-амилоксибензофеноноксими были получены ранее [3]. Амилокси-, изобутокси-, гексилокси- и гептилоксибензофеноноксими описаны впервые. Все оксими очищались перекристаллизацией из спирта или бензола и хроматографировались на окиси алюминия. Оксими представляют собой белые, не растворяющиеся в воде кристаллические вещества; хорошо растворяются в ацетоне и эфире, хуже в спирте и бензоле. Растворимость в органических растворителях улучшается с увеличением радикала алкоксигруппы.

В результате перегруппировки (с выходами 75—91%) получают кристаллические продукты (табл. 2), которые подвергались гидролизу действием едкого кали в этиленгликоле. Ранее с этой целью были использованы концентрированная соляная кислота [1], серная кислота [2] и 25%-ный раствор едкого кали в метаноле [4]. Применение этиленгликоля дает лучшие результаты. Выделенные из гидролизата *n*-алкоксибензойные и бензойная кислоты свидетельствовали о том, что вследствие перегруппировки образуется смесь анилидов указанных кислот:



n-Метоксибензофеноноксим перегруппировывается в один продукт—анизидид бензойной кислоты, что подтвердилось идентичностью его с продуктом взаимодействия бензоилхлорида и анизидина.

Образование двух анилидов при перегруппировке, по-видимому, является следствием изомеризации оксимов в условиях реакции. Изомеризация оксимов в присутствии эфирного раствора хлористого водорода описана в литературе [2].

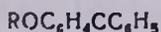
Экспериментальная часть

n-Алкоксибензофеноны получены реакцией бензоилхлорида с алкоксибензолами в присутствии фосфорной кислоты [6]. Гексилокси- и гептилоксибензофеноны с т. кип.—197—222°/2 мм, 224—5°/1 мм; т. пл. 35—37°, 32—34° (из изопропанола), получены впервые. Найдено %: С 80,61; Н 8,03. С₁₉Н₂₂О₂. Вычислено %: С 80,81; Н 7,85. Найдено %: С 80,78; Н 8,20. С₂₀Н₂₄О₂. Вычислено %: С 81,04; Н 8,16.

n-Алкоксибензофеноноксими. Смесь 0,05 моля алкоксибензофенона, 50 мл спирта, 19,5 г (0,28 моля) солянокислого гидроксиламина и 50 мл пиридина кипятят 3 часа. Затем половину объема растворителя отгоняют

и по охлаждении остаток сливают на 300—350 г колотого льда. Образовавшийся кристаллический продукт отфильтровывают, тщательно промывают холодной водой и высушивают на воздухе. Перекристаллизовывают из абсолютного спирта или бензола. Выходы 79—91% (табл. 1).

Таблица 1



R	Молекулярная формула	Т. пл., °C	Выход, %	Анализ, %						R _f *
				N		C		H		
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	
CH ₃	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂	114—115 [1]	90,8	6,04	6,16	74,00	74,02	5,78	5,77	0,32
C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂	135—136 [2]	91,5	6,21	5,80	74,12	74,28	6,02	5,85	0,29
C ₃ H ₇	C ₁₆ H ₁₇ NO ₂	104—105 [3]	89,8	5,25	5,49	75,60	75,37	6,52	6,31	0,30
C ₄ H ₉	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂	94—95 [3]	91,5	4,92	5,20	75,59	75,91	7,26	7,10	0,40
C ₅ H ₁₁	C ₁₈ H ₂₁ NO ₂	111—113	88,7	4,87	4,94	76,22	76,32	7,61	7,54	0,54
C ₆ H ₁₃	C ₁₉ H ₂₃ NO ₂	79—80	90,7	4,42	4,71	77,07	76,83	7,59	7,81	0,48
C ₇ H ₁₅	C ₂₀ H ₂₅ NO ₂	76—78	90,1	4,75	4,50	77,11	77,23	8,31	8,10	0,50
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂	98—101	79,3	5,44	5,20	75,89	75,91	7,14	7,10	0,36
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	C ₁₈ H ₂₁ NO ₂	84—86 [3]	91,0	5,24	4,94	75,25	76,32	7,77	7,54	0,52

* В слое Al₂O₃, система хлороформ—спирт (30:1), проявитель—пары йода.

Бекмановская перегруппировка син-фенил-п-алкоксибензофеноноксидов. К 0,018 моля оксима и 100 мл абсолютного эфира при охлаждении льдом небольшими порциями прибавляют в течение 8—10 минут 4,8 г (0,023 моля) пятихлористого фосфора. Реакционную смесь перемешивают 2 часа. По истечении этого времени банку удаляют и перемешивание продолжают 1 час при комнатной температуре. Содержимое выливают на 300—400 г колотого льда и оставляют на ночь. Образовавшийся кристаллический продукт отфильтровывают. К фильтрату добавляют эфир. Эфирный слой отделяют и высушивают сульфатом натрия. После отгонки эфира кристаллический продукт на фильтре промывают бензолом и присоединяют к основному продукту. После высушивания на воздухе перекристаллизовывают из 90—96%-ного спирта (табл. 2).

Гидролиз продуктов перегруппировки. 0,01 моля продукта перегруппировки, 8,4 г (0,015 моля) едкого кали в 15 мл этиленгликоля кипятят 10—12 часов. По охлаждении добавляют абсолютный эфир и несколько раз продукт промывают абсолютным эфиром для удаления образовавшихся анилинов. Подкисляют разбавленной серной кислотой (1:1) до pH 2—3. Охлаждают до 0°, отфильтровывают и на фильтре промывают ледяной водой. Бензойную кислоту вымывают горячей водой, которую затем обрабатывают эфиром. Эфирный экстракт высушивают

над сульфатом натрия. Отгоняют эфир, остаток перекристаллизовывают из горячей воды.

Таблица 2

R	Продукты перегруппировки	Т. пл., °С	Выход, %	Анализ, %		Гидролиз	R _f ^{***}
				найдено	вычислено		
CH ₃	C ₆ H ₅ CONHC ₆ H ₄ OCH ₃	151—152*	88,4	6,25	6,16	—	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ CONHC ₆ H ₅ C ₆ H ₅ CONHC ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	142—145*	92,5	5,59	5,80	196—197	0,30
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ CONHC ₆ H ₅ C ₆ H ₅ CONHC ₆ H ₄ OC ₃ H ₇	135—137	91,0	5,22	5,49	137—140	0,33
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CONHC ₆ H ₅ C ₆ H ₅ CONHC ₆ H ₄ OC ₄ H ₉	129—132	86,4	4,88	5,20	142—143	0,38
C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁ OC ₆ H ₄ CONHC ₆ H ₅ C ₆ H ₅ CONHC ₆ H ₄ OC ₅ H ₁₁	132—134	82,9	4,78	4,94	115—118	0,36
C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃ OC ₆ H ₄ CONHC ₆ H ₅ C ₆ H ₅ CONHC ₆ H ₄ OC ₆ H ₁₃	124—125	89,5	5,20	4,71	100—102	0,31
C ₇ H ₁₅	C ₇ H ₁₅ OC ₆ H ₄ CONHC ₆ H ₅ C ₆ H ₅ CONHC ₆ H ₄ OC ₇ H ₁₅	120—122	85,2	4,78	4,50	90—92	0,29
<i>нзо</i> -C ₄ H ₉	C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CONHC ₆ H ₅ C ₆ H ₅ CONHC ₆ H ₄ OC ₄ H ₉	119—120	75,8	5,00	5,20	136—139	0,34
<i>нзо</i> -C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁ OC ₆ H ₄ CONHC ₆ H ₅ C ₆ H ₅ CONHC ₆ H ₄ OC ₅ H ₁₁	124—127	84,0	4,73	4,94	130—133	0,35

* 153—154° [5];

** 198; 139—142; 145—147; 118—121; 90—92; 137—139. 131—132° [7]; для всех соединений получена бензойная кислота с т. пл. 117—120°.

*** В слое силикагель—гипс, система Бутанол—аммиак (35:15), проявитель—бромкрезол пурпуровый.

Оставшуюся на фильтре *n*-алкоксибензойную кислоту высушивают на воздухе, затем перекристаллизовывают из 50—60%-ного спирта. Т. пл. кислот, полученных при гидролизе, соответствуют литературным данным [7].

պ-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶՈՅԵՆՆՈՐՔՍԻՄԵՆԵՐԻ ԲԵԿՄԱՆՅԱՆ ՎԵՐԱԽՄԱՍՎՈՐՈՒՄ

Ն. Ա. ԲԱԲԻՅԱՆ, Գ. Ա. ՍՄՈԼԻՆԱ և Օ. Լ. ՄԻԶՅՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Իրականացված է սին-ֆենիլ-պ-ալկօքսիբենզոֆենոնօքսիմեների համոլոգիական շարքի բեկմանյան վերախմբավորում բացարձակ եթերի մեջ, ֆոսֆո-

րի սննտաբլորիդի ազդմամբ: Այս բեակցիան նկարագրված է միայն պ-մեթոքսի- և պ-էթոքսիբենզոֆենոնների օքսիմների համար:

KOH-ի էթիլենգլիկոլային լուծույթով կատարված վերախմբավորման արգասիքի հիդրոլիզով հանդիպակած սինթեզով ապացուցված է, որ այդ օքսիմները, բացի պ-մեթոքսիբենզոֆենոնօքսիմից, առաջացնում են պ-ալկոքսիբենզոյական և բենզոյական թթուների անիլիդների խառնուրդ: պ-Մեթոքսիբենզոֆենոնօքսիմն ընտրված պայմաններում վերախմբավորվում է, առաջացնելով միայն բենզոյական թթվի անիդիդիդ: Ելանյութ օքսիմներն ստացված են էթանոլի մեջ պիրիդինի ներկայությամբ հիդրօքսիլամինի քլորջրածնական աղի և պ-ալկոքսիբենզոֆենոնների փոխազդմամբ:

Բենզոլի քլորիդի և հեքսիօքսի- և հեպտիօքսիբենզոլիների փոխազդմամբ օ-ֆոսֆորական թթվի ներկայությամբ ստացված են շնկարագրված համապատասխան բենզոֆենոններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Hanzsch, Ber., 24, 53 (1891).
2. T. Stephen, B. Bleloch, J. Chem. Soc., 1931, 886.
3. C. Torres, Annales Soc. espan fistquim, 24, 82 (1926). [C. A., 2, 2158^a (1926)].
4. W. Bachmann, X. Barton, J. Org. Chem., 3, 300 (1939).
5. A. Reverdin, Ber. 42, 1524 (1907).
6. R. Selenski, M. Juric's, J. Am. Chem. Soc., 78, 1015 (1956).
7. J. Stahton, Pierks, J. Salsbury, J. Frideriksen, J. Am. Chem. Soc., 64, 1691 (1942).

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
 СОДЕРЖАЩИХ ЕНОЛИЗИРУЮЩУЮСЯ
 КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

VI. СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ
 АРОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

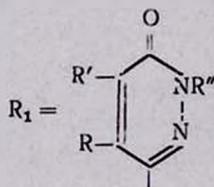
Поступило 25 VI 1969

Синтезированы гетероциклические аналоги ароксинуксусных кислот взаимодействием в щелочной среде хлоруксусной кислоты с енолизирующимися гетероциклическими соединениями: малеиновым гидразидом и его производными, 1-фенил-5-метилпиразолоном-3, 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 и N-метилпирролидоном.

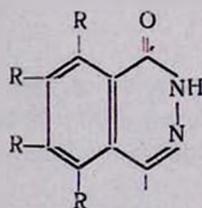
Табл. 1, библиограф. ссылок 1.

Ранее нами было показано, что гидрази́ды малеиновой кислоты и ее производных, 1-фенил-5-метилпиразолона-3 и 1-фенил-3-метилпиразолона-5 ацилируются хлорангидридами сульфокислот с образованием соответствующих O-сульфоэфиров [1].

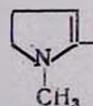
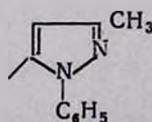
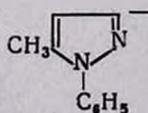
В представленной статье приведены данные о взаимодействии вышеупомянутых карбонильных соединений, а также N-метилпирролидона с монохлоруксусной кислотой в присутствии 10%-ного водного раствора едкого натра с образованием натриевых солей соответствующих гетерилорксинуксусных кислот, из которых выделены соответствующие кислоты (I), являющиеся гетероциклическими аналогами известных гербицидов и регуляторов роста растений — ароксинуксусных кислот.



R = H, Br; R' = H, Br, CH₃
 R'' = H, C₆H₅



R = H, Cl



R₁OCH₂COOH
 I

Алкилирование по кислороду соединений с образованием О-производных установлено данными ИК спектроскопии (отсутствие поглощения при частотах 1660 см^{-1} , характеризующих амидный карбонил в карбоксиметилловых производных пятичленных гетероциклических соединений) и гидролизом натриевой соли 2,3-дигидро-3-кето-6-пиридазинил-оксиуксусной кислоты, приводящим к образованию малеинового гидрозида.

Известно, что эффективность эфиров галоидароксиуксусных кислот в качестве гербицидов значительно выше активности самих кислот и солей. Поэтому нам казалось интересным синтезировать эфиры вышеуказанных гетерилоксиуксусных кислот.

1-Фенил-3-метилпиразолон-5 и 1-фенил-5-метилпиразолон-3 вступили в реакцию с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты в присутствии пиридина с образованием соответствующих эфиров.

Этиловый эфир 2,3-дигидро-3-кетопиридазинил-6-оксиуксусной кислоты получен взаимодействием кислоты с этаноном, насыщенным сухим хлористым водородом.

Экспериментальная часть

Взаимодействие монохлоруксусной кислоты с гидрозидами малеиновых и фталевых кислот, пиразолонами и N-метилпиразолидоном. К 4 г (0,05 моля) монохлоруксусной кислоты, растворенной в воде, прибавляли 4,2 г (0,05 моля) бикарбоната натрия, затем 0,05 моля карбонильного соединения и 20 мл 10%-ного водного раствора едкого натра. Смесь направили на кипящей водяной бане в течение 12 часов, осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали до половины объема. Кристаллический осадок—натриевую соль гетерилоксиуксусной кислоты—высушивали в эксикаторе (температуры плавления приведены в таблице). Для получения свободных кислот натриевые соли обрабатывали разбавленной уксусной кислотой до кислой реакции, раствор слегка упаривали, выпавшие после охлаждения кристаллы промывали ледяной водой, высушивали в эксикаторе, затем перекристаллизовывали из хлороформа. Некоторые физико-химические константы даны в таблице.

Этиловый эфир 1-фенил-3-метилпиразолил-5-оксиуксусной кислоты. Смесь 1,7 г (0,01 моля) 1-фенил-3-метилпиразолона-5 и 1,2 г (0,01 моля) этилового эфира монохлоруксусной кислоты в 4 мл пиридина оставили при комнатной температуре на 10 дней. Образовавшийся кристаллический продукт отфильтровали, промыли водой, высушили. Выход 2 г (86,9%); т. пл. $235\text{—}236^\circ$ (спирт). Найдено %: N 11,70; C 61,84; H 5,00. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено %: N 12,06; C 62,06; H 5,17.

Этиловый эфир 1-фенил-5-метилпиразолил-3-оксиуксусной кислоты. Реакцию провели в условиях предыдущего опыта. Из 1,7 г пиразолона получили 1,8 г (78%) этилового эфира 1-фенил-5-метилпиразолил-3-оксиуксусной кислоты. Т. пл. $145\text{—}146^\circ$ (спирт). Найдено %: N 12,35; C 62,15; H 5,03. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено %: N 12,06; C 62,15; H 5,17.

Таблица

R ₁	Выход, %	Т. пл., °С	Т. пл. солей, °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
					в ы ч и с л е н о				н а й д е н о			
					С	Н	N	Br	С	Н	N	Br
2,3-дигидро-3-кето-6-пиридазинил	62	205—206	245—246	C ₆ H ₆ N ₂ O ₄	42,35	3,52	16,47	—	42,70	3,60	16,05	—
2-фенил-2,3-дигидро-3-кето-6-пиридазинил	68	260—263	365—367	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₄	58,53	4,06	11,38	—	58,01	4,30	11,83	—
2,3-дигидро-3-кето-5-бром-6-пиридазинил	60	232—233	238—240	C ₆ H ₅ N ₂ O ₄ Br	28,91	1,60	11,24	32,12	28,62	2,00	11,00	31,54
2,3-дигидро-3-кето-4-метил-6-пиридазинил	73	215—218	220—224	C ₇ H ₈ N ₂ O ₄	45,65	4,13	15,21	—	45,04	4,26	14,90	—
2,3-дигидро-3-кето-4,5-дибром-6-пиридазинил	60	200—201	215—217	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ Br ₂	21,98	1,21	8,53	48,78	21,95	1,00	8,70	49,00
1-кето-1,2-дигидро-4-фталазил	90	290—292	300—302	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₄	54,54	3,64	12,72	—	54,00	3,54	12,44	—
1-кето-1,2-дигидро-5,6,7,8-тетрахлор-4-фталазил	82	272—276	—	C ₁₀ H ₄ N ₂ O ₄ Cl ₄	33,51	1,11	7,82	—	32,75	1,35	7,30	—
1-фенил-3-метил-5-пиразолил	68	55—57	115—116	C ₁₂ H ₁₃ N ₂ O ₃	62,06	5,17	12,06	—	61,87	5,38	12,56	—
1-фенил-5-метил-3-пиразолил	68	78—80	100—102	C ₁₂ H ₁₃ N ₂ O ₃	62,06	5,17	12,06	—	61,87	5,50	12,48	—
1-метил-4,5-дигидро-2-пиррил	84	150—152	184—185	C ₇ H ₁₁ NO ₂	55,50	7,07	8,91	—	54,00	6,83	8,68	—

Этиловый эфир 2,3-дигидро-3-кетопиридазинил-6-оксиуксусной кислоты. Смесь 3 г 2,3-дигидро-3-кетопиридазинил-6-оксиуксусной кислоты и 15 мл абсолютного спирта, насыщенного сухим хлористым водородом, кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 3 часов. После охлаждения смеси добавили еще 15 мл спиртового раствора хлористого водорода и снова кипятили в течение 3 часов. По окончании реакции спирт отогнали, остаток слили в холодную воду, получили белые кристаллы. Т. пл. 282—283° (спирт); Выход 2,2 г. Найдено %: N 14,66; C 48,00; H 5,00. $C_8H_{10}N_2O_4$. Вычислено % 14,14; C 48,48; H 5,10.

Гидролиз натриевой соли 2,3-дигидро-3-кетопиридазинил-6-оксиуксусной кислоты. Смесь 2 г натриевой соли 2,3-дигидро-3-кетопиридазинил-6-оксиуксусной кислоты и 5,6 г едкого кали в 15 мл абсолютного спирта нагревали на водяной бане в течение 8 часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, фильтрат подкислили уксусной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровали и высушили; т. пл. 300—308° (исходный маленновый гидразид).

ԷՆՈՒԱՑՎՈՂ ԿԱՐՔՈՆԻԼ ԽՈՒՄՔ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

VI. ԱՐՔՈՒԹՅԱՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻ ՀԱՄԱՆՄԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Ա. ԳԱՂՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂՐԱՀԱՆ և Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ

Ս. մ փ. ո փ. ո լ մ

Էնոլացվող հետերոցիկլիկ միացությունների՝ մալեիմաթթվի հիդրազիդի և նրա ածանցյալների, 1-ֆենիլ-5-մեթիլպիրազոլոն-3-ի, 1-ֆենիլ-3-մեթիլպիրազոլոն-5-ի և N-մեթիլպիրոլիդոնի հետ ըլորթացախաթթվի փոխազդմամբ հիմնային միջավայրում սինթեզված են արօրսիքացախաթթուների հետերոցիկլիկ համանմաններ:

ЛИТЕРАТУРА

Լ. Գ. Ա. Գալոյան, Ս. Գ. Աջալյան, Գ. Կ. Եսայան, Арм. хим. ж., 20, 531 (1967); 21, 516 (1968).

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

2-ЦИАНМЕТИЛОКСИ-4,6-БИС-АЛКИЛ (ДИАЛКИЛ) АМИНО-СИММ-ТРИАЗИНЫ
И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛАТЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

Поступило 29 V 1970

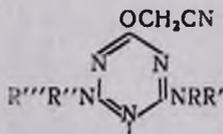
Действием цианметилирующей смеси (формальдегид и цианистый натрий) на хлористые траметил(4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазирил-2)аммонии получены 2-цианметилокси-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины. Изучены их некоторые превращения, синтезированы соответствующие этиловые эфиры, амиды, кислоты и оксипроизводные.

Табл. 5, библиографические ссылки 5.

Из числа возможных гербицидов на основе производных симм-триазина, содержащих циангруппу, в патентной литературе описаны 2,4-бис-алкил(диалкил)амино-6-хлор-симм-триазины [1,2].

Известно, что замена атома хлора в производных симм-триазина на алкоксильную группу зачастую приводит к усилению избирательности гербицидного действия препаратов (симетон, прометон, атратон) [3,4]. Например, препарат атратон рекомендован для применения в качестве избирательного гербицида в посевах льна, хлопчатника, гороха и некоторых овощей.

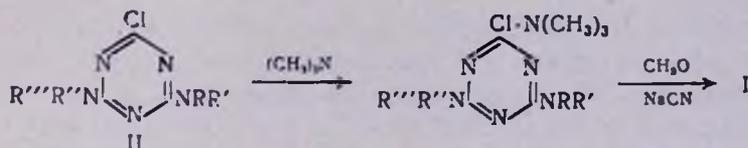
Исходя из этих данных, было интересно получить производные симм-триазина, в которых циангруппа сочеталась бы с эфирной функцией. В этой связи в качестве новых гербицидов нами синтезированы 2-цианметилокси-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины с общей формулой I.



Известно, что замена подвижного атома хлора на цианметилокси-группу может быть легко осуществлена применением формальдегида и цианистого натрия или калия. Эти соединения в качестве цианметилирующей смеси успешно применяются, в частности, при превращении хлорангидридов кислот в соответствующие цианметиловые эфиры [5].

Опыты показали, что 2-хлор-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины, вопреки нашим ожиданиям, с цианметилирующей смесью практически не реагируют. С целью повышения подвижности атома хло-

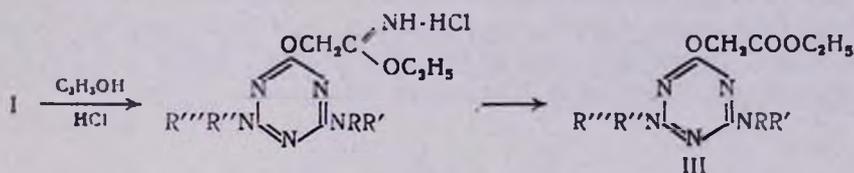
ра этих соединений последние под действием триметиламина в среде эфира или диметилформамида были превращены в соответствующие четвертичные соли. Некоторые из этих солей указаны в патентной литературе [1], однако без приведения способов их получения и свойств. Было установлено, что эти соли в растворах чрезвычайно легко подвергаются цианметилрованию и с высокими выходами образуют ожидаемые продукты:



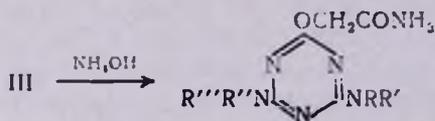
Строение полученных соединений было доказано ИК спектроскопически: найдены полосы поглощения при частотах, характерных для групп $\text{C} \equiv \text{N}$ (2250), $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1190—1239 cm^{-1}).

Осуществлены некоторые превращения этих возможных гербицидов.

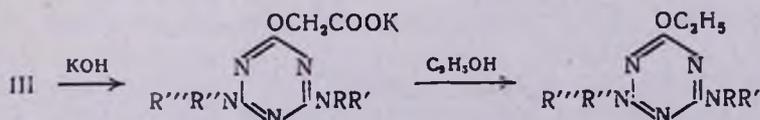
Действием спирта и хлористого водорода на эфирные растворы цианметилоксипропановых симм-триазина получены гидрохлориды иминоэтиловых эфиров, которые разлагаются водным раствором бикарбоната натрия в этиловые эфиры 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-оксуксусных кислот:



Последние при продолжительном стоянии с водным аммиаком при комнатной температуре переходят в амиды:

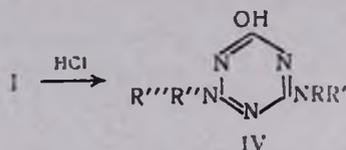


Под действием едкого кали на эфиры III в среде этилового спирта вместо ожидаемых кислот в результате переэтерификации образуются этоксипропановые по схеме:

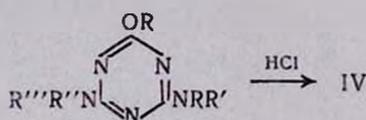


В связи с этим затруднением изучался также кислотный гидролиз соединений I, при котором следовало ожидать образования триазинилоксиуксусных кислот. Однако опыты показали, что под действием концентрированной соляной кислоты и при температуре кипящей водяной ба-

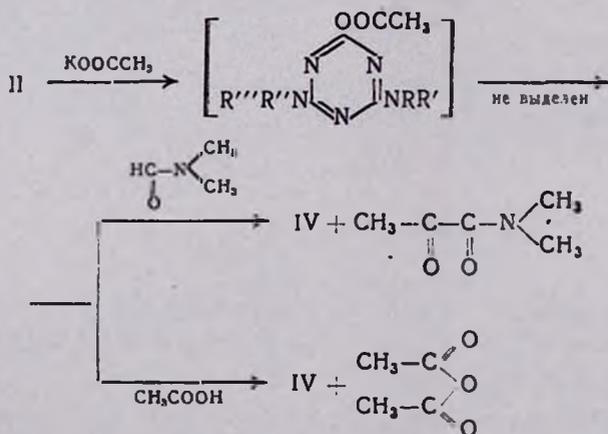
ни исходные цианметилоксипроизводные подвергаются глубокому гидролизу и образуют 2-окси-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины:



Оказалось, что расщепление алкоксипроизводных симм-триазинов по месту эфирной группы под действием соляной кислоты является их общим свойством. Так, например, в аналогичных условиях 2-алкоксибис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины легко гидролизуются в 2-оксипроизводные:



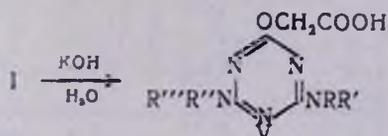
Легкость, с которой алкокси-симм-триазины образуют соответствующие оксипроизводные, послужила основанием разработки нового препаративного способа их получения. С целью распространения этой реакции на производные симм-триазина со сложноэфирной функцией необходимо было получить 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-ацетаты калия путем взаимодействия 2-хлорпроизводных с ацетатом калия, однако при этом получились соответствующие оксипроизводные, которые могли образоваться по схеме:



Установлено, что указанный способ успешно может быть применен только для получения 2-окси-4,6-бис-алкиламино-симм-триазинов, поскольку бис-диалкиламинопроизводные под действием ацетата калия в среде диметилформаида практически не взаимодействуют. Так, 2-хлор-4,6-бис-этиламино-симм-триазин (симазин) в указанных условиях с 80,0% выходом дает 2-окси-4,6-бис-этиламино-симм-триазин, в то время

как 2-хлор-4,6-бис-диэтиламино-симм-триазин в аналогичных условиях не реагирует.

Поскольку при кислотном гидролизе исходных цианметилоксипроизводных не образуются намеченные нами кислоты, был изучен их щелочной гидролиз. Было установлено, что при кратковременном действии 10%-ного водного раствора едкого кали при 100—110° цианметилоксипроизводные легко омыляются с образованием ожидаемых кислот:



Описанные соединения были испытаны в качестве средств корнеобразования черенков растения фасоли по методу Турецкой. Результаты испытаний показывают, что наиболее активным стимулятором в ряду синтезированных соединений является 4,5-бис-диэтиламино-симм-триазинил-2-оксиуксусная кислота. При применении 0,005%-ного водного раствора калиевой соли этой кислоты количество корней черенков фасоли в 2 раза увеличивается по сравнению с контрольным вариантом.

Испытаны также цианметилоксипроизводные симм-триазина. Данные наблюдений, проведенных над подопытными растениями, показывают, что в ряду 2-цианметилокси-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазиннов наиболее фитотоксичным оказалось 4-этиламино-6-изопропиламинопроизводное. Последнее по гербицидной активности в отношении пшеницы и овсяга несколько уступает симазину, но в той же мере превосходит симетон. Фитотоксичность остальных препаратов этого ряда сравнительно слаба.

В противоположность указанным препаратам, 4-этиламино-6-изопропиламино-2-цианметилокси-симм-триазин стимулирует рост растений кукурузы: вес надземной массы, по сравнению с контролем (100%), составляет при дозе 3 кг/га 191,4, а при 5 кг/га 254,8%.

Экспериментальная часть

Хлористый триметил-(4,6-бис-диэтиламино-симм-триазинил-2)аммоний. К 10,3 г (0,04 моля) 2-хлор-4,6-бис-диэтиламино-симм-триазина в 30 мл абсолютного эфира при охлаждении и перемешивании прибавляют 2,4 г (0,04 моля) триметиламина в 20 мл абсолютного эфира. Смесь оставляют на ночь, выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Выход 10,5 г (83,0%) хлористого триметил-(4,6-бис-диэтиламино-симм-триазинил-2)аммония с т. разл. 139°. Найдено %: N 26,72. C₁₄H₂₉N₆Cl. Вычислено %: N 26,54.

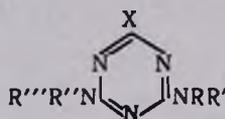
Аналогично получают другие хлористые триметил-(4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2)аммонии (табл. 1).

2-Цианметилокси-4,6-бис-диэтиламино-симм-триазин. К цианметиллирующей смеси, полученной из 1,5 г (0,03 моля) цианистого натрия и 2,25 г (0,03 моля) 40%-ного формалина в 2 мл воды при охлаждении и перемешивании по каплям прибавляют 8 г (0,025 моля) хлористого триметил-(4,6-бис-диэтиламино-симм-триазинил-2)аммония, растворенного в 8 мл воды. Реакционную смесь перемешивают еще 2 часа при комнатной

температуре, затем прибавляют 10 мл воды, осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 6,24 г (94,7%) ($R=R'=R''=R'''=C_2H_5$) с т. пл. 52°. Найдено %: N 30,60. $C_{13}H_{22}N_6O$. Вычислено %: N 30,21.

Аналогично получают другие соединения I (табл. 1).

Таблица 1



X	R	R'	R''	R'''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ N, %	
								найде-но	вычис-лено
$N(CH_3)_3Cl$	H	C_2H_5	H	C_2H_5	$C_{10}H_{21}N_6Cl$	70,0	182	32,15	32,24
$N(CH_3)_3Cl$	H	C_2H_5	H	<i>изо</i> - C_3H_7	$C_{11}H_{23}N_6Cl$	74,2	177	30,95	30,60
$N(CH_3)_3Cl$	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	$C_{10}H_{21}N_6Cl$	70,0	168—170	32,29	32,24
$N(CH_3)_3Cl$	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	$C_{14}H_{29}N_6Cl$	83,0	139	26,72	26,54
OCH_2CN	H	C_2H_5	H	C_2H_5	$C_9H_{14}N_6O$	93,6	118—119	38,07	37,83
OCH_2CN	H	C_2H_5	H	<i>изо</i> - C_3H_7	$C_{10}H_{16}N_6O$	86,0	94—95	35,80	35,59
OCH_2CN	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	$C_9H_{14}N_6O$	94,8	115—117	37,67	37,83
OCH_2CN	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	$C_{13}H_{22}N_6O$	94,7	52	30,60	30,21

Этиловый эфир 4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-оксиуксусной кислоты. Через смесь 1,11 г (0,004 моля) соединения I ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$) и 0,28 г (0,006 моля) абсолютного этанола в 20 мл абсолютного эфира пропускают при охлаждении смесью лед—поваренная соль ток сухого хлористого водорода до насыщения. Оставляют на ночь, выпавший гидрохлорид иминоэтилового эфира 4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-оксиуксусной кислоты растворяют в воде и нейтрализуют содой. Выпавший этиловый эфир указанной кислоты отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход 1,18 г (88,1%) III ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$) с т. пл. 142°. Найдено %: N 25,50. $C_{11}H_{19}N_5O_3$. Вычислено %: N 26,02.

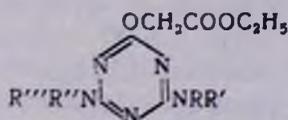
Аналогично получают другие соединения III (табл. 2).

Амид 4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-оксиуксусной кислоты. Смесь 0,38 г (0,0014 моля) соединения III ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$) и 4 мл 25%-ной гидроокиси аммония оставляют при комнатной температуре на 12 часов. Осадок отсасывают и высушивают на воздухе. Выход 0,34 г (95,5%); т. пл. 167°. Найдено %: N 34,82. $C_9H_{16}N_5O_3$. Вычислено %: N 34,54.

Аналогично получают другие амиды кислот V (табл. 3).

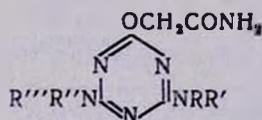
Действие спиртового едкого кали на соединения III. К 1,0 г (0,0037 моля) III ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$) в 3 мл абсолютного эта-

Таблица 2



R	R'	R''	R'''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ N, %	
							найдено	вычислено
H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₁₉ N ₃ O ₃	88,1	142	25,50	26,02
H	C ₂ H ₅	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₁ N ₃ O ₃	85,1	111	24,42	24,73
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₁ H ₁₉ N ₃ O ₃	86,3	85	26,12	26,02
C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₂₇ N ₃ O ₃	86,1	66—8	21,73	21,53			

Таблица 3



R	R'	R''	R'''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ N, %	
							найдено	вычислено
H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₉ H ₁₅ N ₃ O ₂	95,3	167	34,32	34,54
H	C ₂ H ₅	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₁₉ N ₃ O ₂	83,3	176	33,27	33,07
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₉ H ₁₅ N ₃ O ₂	94,4	220	35,00	34,54
C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₂₃ N ₃ O ₂	93,4	100	28,80	28,57			

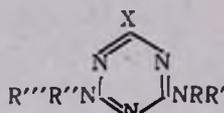
нола при охлаждении и перемешивании по каплям приливают 0,26 г (0,0046 моля) едкого кали в 3 мл абсолютного этанола. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 4 часов, отгоняют половину спирта, остаток растворяют в воде и подкисляют. Выход 0,6 г (75,6%) 2-этоксид-4,6-бис-этиламино-симм-триазина с т. пл. 118—120°. Найдено %: N 33,01. C₉H₁₇N₃O. Вычислено %: N 33,17.

2-Окси-4,6-бис-диэтиламино-симм-триазин. Смесь 2 г (0,007 моля) соединения I (R=R'=R''=R'''=C₂H₅) и 8 мл 35%-ной соляной кислоты нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 4 часов. По окончании реакции смесь упаривают почти досуха, добавляют 10 мл воды, отфильтровывают и фильтрат нейтрализуют содой, выпавший осадок отсасывают, высушивают на воздухе. Выход 1,6 г (93,5%) IV (R=R'=R''=R'''=C₂H₅); т. разл. 173—75°. Найдено %: N 29,14. C₁₁H₂₁N₅O. Вычислено %: N 29,28.

Аналогично получают другие соединения IV (табл. 4).

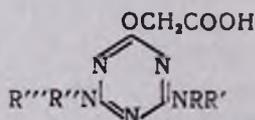
Взаимодействие соединений II с ацетатом калия. а) Смесь 20 г (0,1 моля) II ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$), 9,8 г (0,1 моля) ацетата калия и 60 мл диметилформамида нагревают при перемешивании при 155—160° в течение 16 часов. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 14,8 г (80,0%) IV ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$) с т. пл. $>340^\circ$. Найдено %: N 38,72. $C_7H_{13}N_5O$. Вычислено %: N 38,25.

Таблица 4



Исходное вещество					2-Окси-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-сим-м-триазин				
R	R'	R''	R'''	X	молекулярная формула	выход, %	т. разл., °C	анализ N, %	
								найденно	вычислено
H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	OCH ₃	C ₇ H ₁₃ N ₅ O	96,8	>340	38,00	38,23
H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	C ₇ H ₁₃ N ₅ O	84,6	>340	38,31	38,23
H	C ₂ H ₅	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	C ₈ H ₁₅ N ₅ O	96,0	>340	35,18	35,53
C ₂ H ₅	OCH ₃	C ₁₁ H ₂₁ N ₅ O	97,8	173	29,44	29,28			
H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	OCH ₂ CN	C ₇ H ₁₃ N ₅ O	91,45	>340	38,44	38,23
H	C ₂ H ₅	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₂ CN	C ₈ H ₁₅ N ₅ O	98,0	>340	35,31	35,53
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CN	C ₇ H ₁₃ N ₅ O	79,2	260—63	38,80	38,23
C ₂ H ₅	OCH ₂ CN	C ₁₁ H ₂₁ N ₅ O	93,45	173	29,14	29,28			

Таблица 5



R	R'	R''	R'''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ N, %	
							найденно	вычислено
H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₉ H ₁₅ N ₅ O ₃	95,4	198—201	29,40	29,04
H	C ₂ H ₅	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₁₇ N ₅ O ₃	86,0	155	27,48	27,45
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₉ H ₁₅ N ₅ O ₃	80,9	161	29,60	29,04
C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₂₃ N ₅ O ₃	84,1	100—102	23,60	23,56			

Аналогично получают IV ($R=R''=H$; $R'=C_2H_5$; $R'''=$ *изо*-C₃H₇) с выходом 76,0%; т. пл. $>340^\circ$. Найдено %: N 35,55. $C_8H_{15}N_5O$. Вычислено %: N 35,53.

б) Смесь 4,0 г (0,02 моля) II ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$), 1,96 г (0,02 моля) ацетата калия и 25 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании нагревают при 130—140° в течение 8 часов. По окончании реакции выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 2,2 г (60,2%) IV ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$) с. т. пл. >340°. Найдено %: N 38,71. $C_7H_{13}N_2O$. Вычислено %: N 38,25.

4,6-бис-Этиламино-симм-триазинил-2-оксиуксусная кислота. Смесь 2,22 г (0,01 моля) I ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$) и 0,64 г (0,011 моля) едкого кали в 6,4 мл воды при перемешивании нагревают при 100—110° в течение 20 минут. По окончании реакции смесь экстрагируют эфиром, отделяют водный слой и путем подкисления (соляная кислота) pH раствора доводят до 4. Выпавший осадок V ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$) отфильтровывают и высушивают на воздухе.

Аналогично получают соединения V (табл. 5).

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

2-ՑԻԱՆՄԵԹԻԼՕՔՍԻ-4,6-ԲԻՍ-ԱԷԿԻԼ(ԴԻԱԷԿԻԼ) ԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԸ
ԵՎ ԵՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՅԱՆ Ե Վ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

4,6-բիս-ԱԷԿԻԼ(ԴԻԱԷԿԻԼ)ԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ 2-ՏՐԻՄԵԹԻԼԱՄՈՆԻՐԻՄԱՅԻՆ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ Ե ԳԻՆԱՄԵԹԻԼՈՂ ԽԱՌՆՈՐՈՂԻ (ՖՈՐՄԱԼԴԵՀԻԴ Ե ՏՊՈՐԻՄԻ ԳԻՆԻՆԻ) ՎՈՒՍԱԳՂՄԱՄՐ ՍՄԱԳՎԵԼ ԵՆ 2-ԳԻՆԱՄԵԹԻԼՕՔՍԻ-4,6-ԲԻՍ-ԱԷԿԻԼ(ԴԻԱԷԿԻԼ)ԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԸ:

Ուսումնասիրվել են նրանց որոշ վոխարկումները, որոնց հետևանքով սինթեզվել ու բնութագրվել են համապատասխան էթիլային էսթերները, ամիդները, թթուները և օքսիածանցյալները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Англ. пат. № 981536, 27.01.65 г., РЖХ, 11 Н, 546 (1966)
2. W. L. Scudder, Rep. Fla, agric. Exp. Stn., 206 (1964), W. A. 14 (5) 1331 (1965).
3. H. Gysin, E. Knüssl, Advances in Pest. Control Research, 3, 289 (1960).
4. Ю. А. Баскаков, И. А. Мельников, Химия в сельском хозяйстве, 1, 46 (1963).
5. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 465 (1963).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.002+631.841.2

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФОАММОФОСА РАЗЛОЖЕНИЕМ
АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА БИСУЛЬФАТОМ
АММОНИЯ

Г. О. ГРИГОРЯН, С. С. КАРАХАНИЯН, А. Н. АСЛАНЯН и И. М. МАХТЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

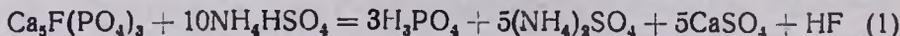
Поступило 27 I 1970

Приводятся результаты исследования по разложению апатитового концентрата бисульфатом аммония с получением азотно-фосфорного удобрения. Установлена оптимальная норма бисульфата аммония, при которой не образуется двойная соль— $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Показано, что нейтрализацией реакционной смеси газообразным аммиаком можно выделить часть сульфата аммония и получить сульфоаммофос с соотношением $\text{N}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 18,6 : 29,2$.

Рис. 2, табл. 4, ссылки 8.

Ранее нами было установлено, что при разложении апатитового концентрата 40%-ным избытком бисульфата аммония по реакции



в течение 60 минут при 80° в твердую фазу переходит часть сульфата аммония в виде двойной соли $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Разрушение пентасоли проводилось раствором поташа с последующей переработкой жидкой фазы на азотно-фосфорно-калийное удобрение [2].

В системе $\text{CaSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, в зависимости от температуры и концентрации сульфата аммония, образуются двойные соли, преимущественно $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3].

Так как жидкая фаза при всех случаях насыщена сульфатом кальция, фактором, лимитирующим образование пентасоли, будет являться норма бисульфата аммония, необходимая для разложения фосфатов. В связи с этим возникла необходимость изучения влияния нормы бисульфата аммония на количество образовавшейся пентасоли.

Изучение этого фактора проводилось на ранее описанной лабораторной установке [4], в пределах нормы бисульфата аммония от 104 до 142% от стехиометрии реакции [1] при 80° и времени контактирования 60 минут. Как видно из полученных результатов (табл. 1, рис. 1), обеспечивая норму бисульфата аммония от 125 до 132%, можно избежать

образования пентасоли. Однако при времени контакта 60 минут в твердой фазе, наряду с гипсом, остается еще неразложившийся фосфорит. При увеличении времени контакта до 120 минут и норме бисульфата 130% степень разложения фосфорита достигает 96,8%.

Принципиальная схема получения сульфоаммофоса с циркулирующей бисульфата аммония

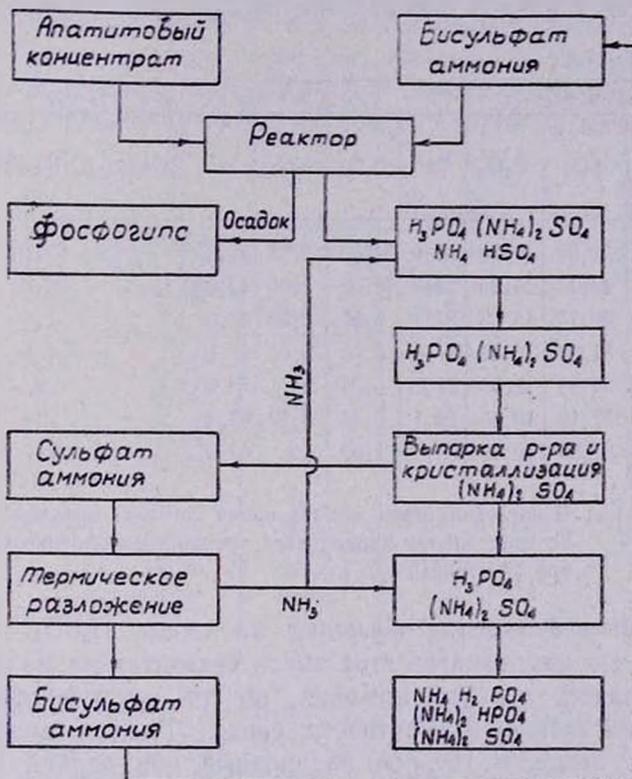


Рис. 1. Принципиальная схема получения сульфоаммофоса с циркулирующей бисульфата аммония.

Таким образом, процесс разложения апатитового концентрата бисульфатом аммония можно вести, избегая выпадения в осадок пентасоли, наличие которой приводит к потере аммиака и затрудняет дальнейшее использование фосфогипса, обеспечивая при этом степень разложения сырья до $\sim 97\%$.

Однако, как показали дальнейшие опыты, при нейтрализации фильтрата аммиаком до pH 6,0–6,2 и после его сушки полученное удобрение содержит: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ —11,7; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ —13,5; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —72,8 и H_2O —2,1% или P_2O_5 —14,5%; N—19,59%. Расход большого количества бисульфата аммония и низкое содержание питательных элементов в полученном удобрении, безусловно, ухудшают экономические

показатели разработанного способа. Поэтому сделана попытка уменьшить в удобрении содержание сульфата аммония и тем самым повысить питательность удобрения. Сущность процесса заключается в следующем: в фильтрате избыточный бисульфат аммония, не вошедший в реакцию в присутствии фосфорной кислоты и сульфата аммония, нейтрализуется аммиаком. Из полученной смеси (фосфорная кислота и сульфат аммония) часть последнего отделяется и подвергается термическому разложению. Образовавшийся при этом бисульфат аммония направляется в цикл, а аммиак—на процесс переработки удобрения.

Таблица 1

Норма сульфата аммония, %	Жидкая фаза, г			Твердая фаза, %					Степень разложения, %
	NH ₃	SO ₄ [*]	P ₂ O ₅	Ca [*]	P ₂ O ₅	NH ₃	SO ₄ [*]	5CaSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·H ₂ O	
104	15,33	31,30	11,20	31,0	14,60	2,67	31,02	67,0	57,0
108	19,00	42,19	14,20	29,0	10,07	1,00	42,00	25,0	72,3
115	20,60	49,73	15,56	27,8	6,57	0,30	43,00	7,1	79,5
125	21,30	51,93	16,53	27,6	5,45	0,07	47,10	1,6	84,5
132	23,60	54,53	17,57	27,2	3,24	сл.	50,00	сл.	89,5
142	24,11	77,15	19,45	29,1	0,87	0,10	63,45	2,4	97,5
130	22,60	52,50	19,35	28,6	1,02	сл.	62,68	сл.	96,8

Примечание: В последних двух опытах время контакта продлено до 120 минут. Во всех опытах проводилась трехкратная противоточная промывка при 70° и Ж:Т=3:1.

Выделение сульфата аммония из смеси H₃PO₄, NH₄HSO₄ и (NH₄)₂SO₄. Из компонентов этой смеси сравнительно малой растворимостью обладает сульфат аммония, но его растворимость увеличивается с увеличением кислотности среды. Так как водородный ион бисульфата аммония (второй водородный ион серной кислоты) активнее первого водородного иона фосфорной кислоты ($K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ против $K_3 = 7,52 \cdot 10^{-3}$), то это позволяет перевести избыток бисульфата аммония в сульфат в присутствии фосфорной кислоты.

Опыты проводились с раствором, имеющим следующий химический состав: (NH₄)₂SO₄—26,63; NH₄HSO₄—11,15; H₃PO₄—11,45; H₂O—50,70%, полученным при разложении апатитового концентрата бисульфатом аммония (фильтрат+I промывка). Использовали 25%-ный водный аммиак. Нейтрализацию проводили с непрерывным перемешиванием при 25°.

Как видно из полученных результатов (табл. 2), в присутствии фосфорной кислоты (концентрация не более 12%) практически возможна полная нейтрализация бисульфата аммония. Так, при норме аммиака 100% степень нейтрализации NH₄HSO₄ составляет 98,0%, а H₃PO₄—2,0%. Определение NH₄HSO₄ и H₃PO₄ при их совместном присутствии

проводили титрованием с индикаторами метилоранж и фенолфталеин [5]. После нейтрализации раствор содержал: H_3PO_4 —11,4; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —39,4; H_2O 49,2%.

Чепелевецким и Мищенко [6] установлено, что в системе H_3PO_4 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O при 50° в результате реакции $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ появляется двойная соль $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{HSO}_4$, наличие которой в интервале температур от 0° до 100° подтверждают также Мейер, Фризгейм, Вольфкович с сотрудниками и Уно [7]. Приведенные работы указывают, что от полученной смеси невозможно полностью отделить сульфат аммония. Исходя из указанных работ, невозможно установить максимальный выход сульфата аммония; поэтому были проведены соответствующие опыты по выпариванию и высаливанию.

Таблица 2

Количество NH_3 от стехиометрии, %	Степень нейтрализации, %	
	NH_4HSO_4	H_3PO_4
60,0	60,0	—
64,6	64,5	—
71,2	71,1	—
77,6	77,6	—
90,1	80,1	—
84,0	84,0	—
91,0	90,5	0,5
100,0	98,0	2,0
104,0	99,2	4,8

Выпаривание. Опыты проводились на лабораторной установке по методике, описанной в работе [8]. Установка работала в вакууме, пары воды конденсировались в холодильнике и поглощались в поглотителях, в которых находился 0,5 *н* раствор серной кислоты. Каждый раз из общего количества раствора, помещенного в реактор, удаляли некоторое количество влаги, а затем, охладив до 15° , центрифугировали. Химический состав фильтрата и осадка после центрифугирования приводится в таблице 3, из которой видно, что в опытах 1—4 количество P_2O_5 в осадке незначительно и в основном выпадает сульфат аммония. Увеличение в этих опытах упругости паров аммиака от 0,17 до 0,65 мм Hg объясняется уплотнением раствора по сульфату аммония. Однако, как видно из состава фильтрата, количество SO_4^{2-} и NH_3 почти остается постоянным, а мольное соотношение $\text{SO}_4^{2-}:\text{P}_2\text{O}_5$ снижается соответственно от 5,3 до 2,3. При этом содержание H_3PO_4 возрастает от 11,7 до 18,1%, что соответствует количеству удаляемой влаги—29,6 и 75,5%.

Таблица 3

Кол-во удаляемой воды, %	Фильтрат, %						Осадок после центрифугирования, %				
	SO ₄ ⁻	NH ₃	H ₃ PO ₄	M $\frac{NH_3}{SO_4}$	M $\frac{SO_4}{P_2O_5}$	P _{NH₃} , мм Hg	P ₂ O ₅	SO ₄ ⁻	NH ₃	M $\frac{NH_3}{SO_4}$	
29,6	28,7	10,25	11,70	1,97	5,30	0,17	0,50	70,6	25,3	2,02	
44,5	28,4	10,10	12,25	2,05	3,40	0,21	0,89	69,0	24,0	1,97	
59,5	28,9	9,95	14,40	1,95	2,94	0,43	0,46	69,5	24,6	2,07	
75,5	28,6	9,95	18,10	1,96	2,32	0,65	0,79	69,0	24,4	2,01	
86,0	31,0	10,20	19,10	1,85	2,38	0,98	12,80	53,0	18,6	1,99	

Дальнейшее удаление воды приводит к резкому выпадению в осадок P₂O₅, вследствие чего становится невозможным выделение сульфата аммония. Такое явление объясняется тем, что при указанных концентрациях в тройной системе (NH₄)₂SO₄—H₃PO₄—H₂O [6] существует поле совместной кристаллизации сульфата аммония и фосфорной кислоты.

Таким образом, на основании проведенных опытов можно заключить, что путем выпарки возможно концентрировать раствор до содержания в нем H₃PO₄—18,1%. При этом из общего количества в осадок выпадают 50% сульфата аммония и незначительное количество P₂O₅.

Высаливание. Выделение сульфата аммония из смеси с фосфорной кислотой можно проводить также высаливанием, путем добавления конечного продукта NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄ в раствор. При этом, за счет растворенных аммонийных фосфатов в осадок должен выпасть сульфат аммония. Этому благоприятствует то, что раствор, полученный после бисульфатного разложения фосфатов, близок к насыщенному.

Опыты проводили, добавляя к 50 мл исходного раствора от 5 до 10 г NH₄H₂PO₄ марки «х.ч.». Затем раствор перемешивали в течение 30 минут, переносили в реактор и в вакууме 320—340 мм Hg выпаривали вначале 10 мл, а затем 20 мл воды, реактор охлаждали водой до 15° и осадок отделяли центрифугированием. Результаты приводятся в таблице 4.

Полученные результаты показывают, что добавка моноаммонийфосфата в количестве от 5 до 7 г (от 6,5 до 9% от веса раствора) положительно влияет на процесс кристаллизации сульфата аммония; при этом мольное соотношение NH₃ к SO₄⁻ близко к двум. Прибавка соли выше этой нормы приводит к совместной кристаллизации (NH₄)₂SO₄ и NH₄H₂PO₄, вследствие чего мольное соотношение приближается к трем.

При сравнении этого метода с методом выпаривания можно заключить, что полученные усредненные результаты почти одинаковы, в связи с чем можно рекомендовать более доступный вариант—выпаривание.

Для подтверждения данных химического анализа сняты термограммы сульфатов аммония химически чистого и полученного нами путем

выпаривания (рис. 2). Из рисунка 2 видно, что их основные эффекты практически совпадают.

Таблица 4

Кол-во $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Кол-во удаляемой воды, %	Состав фильтрата, %				Состав осадка после центрифугирования, %			
		P_2O_5	NH_3	SO_4^{2-}	$\text{M} \frac{\text{NH}_3}{\text{SO}_4}$	P_2O_5	NH_3	SO_4^{2-}	$\text{M} \frac{\text{NH}_3}{\text{SO}_4}$
—	10	6,0	10,60	29,2	1,95	0,26	25,1	70,0	2,12
5	10	11,8	10,35	25,2	2,32	1,02	25,7	69,7	2,08
7	10	13,0	10,25	24,4	2,38	2,96	24,7	67,0	2,08
10	10	11,4	10,35	21,3	2,74	28,0	20,6	39,6	2,96
5	20	18,1	10,05	23,0	2,46	4,30	24,2	64,3	2,13
—	20	9,5	10,25	28,4	2,04	0,94	25,0	69,0	2,05

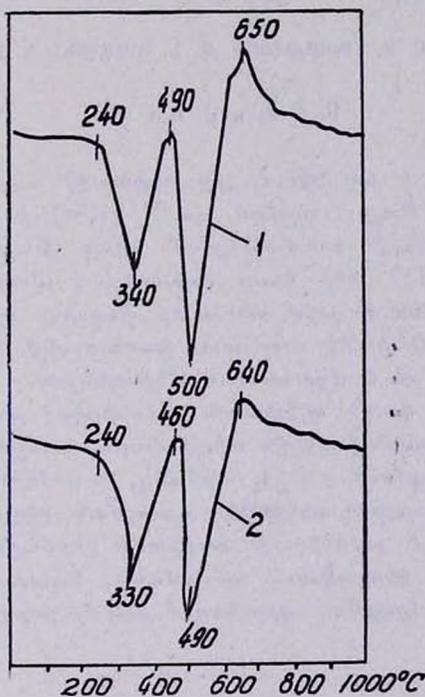
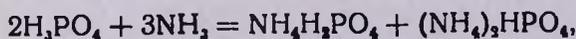


Рис. 2. Термограмма чистого (1) и выделенного (2) из смеси с фосфорной кислотой сульфата аммония.

Нейтрализация раствора проводилась газообразным аммиаком. При этом, в основном, протекает реакция:



изученная довольно подробно. Нейтрализацию проводили с охлаждением до рН 6,2. При этом получалась стабильная смесь моно- и диаммонийфосфатов. После нейтрализации и сушки пульпы в сушильном шкафу при 70° продукт содержал $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ —33,20; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ —16,20; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —50,02 или $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 18,6 : 29,26\%$.

Таким образом, проведенные опыты показали, что разложением платитового концентрата бисульфатом аммония можно получить водорастворимое концентрированное азотно-фосфорное удобрение с 47—48%-ным содержанием питательных веществ—сульфата аммония и гипса.

Согласно принципиальной схеме, дальнейшим разложением сульфата аммония на аммиак и бисульфат аммония намечается сократить расход кислоты (бисульфата аммония), необходимой для разложения фосфатов примерно на 50%.

ՍՈՒՆՈԱՄՈՆՈՒՄԸ ՄՏԱՅՈՒՄԸ ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ԲԻՍՈՒՆՏԱՏՈՎ ԱՊՍԻՏՏԱՅԻՆ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՄԲ

Գ. Ն. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ, Ա. Ն. ԱՍԼԱՆՅԱՆ և Ի. Մ. ՄԱՃՏԵՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ամոնիումի բիսուլֆատով ապատիտային կոնցենտրատի քայքայումը: Ցուլց է տրված, որ NH_4HSO_4 -ի ստեխիոմետրիկ քանակության 125—132%-ի սահմաններում պինդ ֆազում չի առաջանում $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ աղը և որ հնարավոր է լվացման միջոցով ամոնիակային միացությունները լրիվ անջատել գիպսից, որ հնարավոր է ֆոսֆորական թթվի և ամոնիումի սուլֆատի խառնուրդից վերջինիս մոտ 50%-ը հեռացնել գոլորշիացման և աղահանման մեթոդներով:

Ստացված հեղուկ ֆազն ալնուհետև ամոնիակով չեզոքացնելով հնարավոր է ստանալ սուլֆոամոնիոսային տիպի պարարտանյութ, որում մենդարար տարրերի քանակը կազմում է P_2O_5 —29,20%, N —18,60%:

Առաջարկված է պարարտանյութի ստացման սկզբունքային սխեման, որում նախատեսվում է ամոնիումի սուլֆատի ջերմային քայքայում՝ ամոնիակի և ամոնիումի բիսուլֆատի ստացմամբ, նպատակ ունենալով առաջինն օգտագործել չեզոքացման պրոցեսում, իսկ երկրորդը վերադարձնել բոլորաշրջանի մեջ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Р. Л. Мирумян, И. М. Махтесян, Арм. хим. ж., 20, 157 (1967).
2. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Арм. хим. ж., 20, 226 (1967).
3. A. Hill, N. Yanik, J. Am. Chem. Soc., 57, 645 (1935).
4. С. С. Караханян, Г. О. Григорян, И. М. Махтесян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 516 (1966).

5. А. П. Грошев, Технический анализ. Госхимиздат, Москва, 1958, стр. 240.
6. Ю. С. Мищенко, М. Л. Чепелевецкий, Тр. НИУИФ-а, вып. 208, Москва, 1965, стр. 30.
7. Т. Meyer, Zangeu. chem., 18, 1369 (1905); C. Freldhelm, Z. anorg. Chem., 6, 293 (1894); С. И. Вольфович, Л. Е. Берлин, Б. М. Манцев, ЖПХ, 5, № 1, (1932); Труды НИУИФ-а, 153, 228 (1940); S. Uno, J. Soc. Chem. ind. Japan, 43, 168 (1940).
8. М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Новые методы получения минеральных удобрений, Госхимиздат, Ленинград, 1962, стр. 169.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127+542.943+547.233

ВЛИЯНИЕ МЕРЗОЛЯТА НАТРИЯ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ
 ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ С ТРИЭТИЛАМИНОМ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 30 VII 1970

Установлено, что в бескислородной среде в водных растворах в отсутствие и в присутствии эмульгатора—мерзольята натрия, скорость окисления триэтиламина персульфатом калия выражается уравнением:

$$W = k [P - x] [A - 2x]^2.$$

Этот закон соблюдается в интервале температур 20–40° и концентраций реагентов:

$$[P]_0 = (5 \div 30) \cdot 10^{-3} \text{ и } [A]_0 = (1 \div 10)^{-3} \text{ моль/л.}$$

В отсутствие эмульгатора

$$k = 2,9 \cdot 10^{10} \exp(-12300/RT) \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1},$$

в его присутствии

$$k = 1,0 \cdot 10^{12} \exp(-14800/RT) \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 3.

В работах [1–3] было показано, что персульфат и триэтанолламин адсорбируются слоями мицелл мерзольята натрия. Основным очагом реакции персульфат—триэтанолламин оказались эти слои. Ввиду того, что последние заряжены отрицательно, предполагалось, что адсорбция триэтанолламина обусловлена образованием водородной связи между спиртовыми группами триэтанолламина и группами SO₃ мерзольята. Возникла необходимость систематически исследовать влияние различных эмульгаторов, в том числе мерзольята натрия, на скорость реакции персульфата калия с аминами, отличающимися друг от друга числом спиртовых групп. В данном сообщении изложены кинетические закономерности окисления триэтиламина, не содержащего спиртовых групп, персульфатом калия.

Кинетика окисления триэтиламина персульфатом калия в водных растворах в отсутствие мерзольята натрия. При определении в бескислородной среде зависимости скорости реакции персульфат [P] — триэтанолламин [A] от начальных концентраций реаген-

тов в интервале $[P]_0 = (5 + 30) \cdot 10^{-3}$ и $[A]_0 = (1 + 10) \cdot 10^{-2}$ моль/л при 35° установлено, что:

$$\frac{dx}{dt} = k(P - x)(A - 2x)^{2.7} \quad (1)$$

При $[A]_0 = 2[P]_0$ получим:

$$\frac{dx}{dt} = 4k[P - x]^2, \quad (2)$$

откуда

$$[P - x]^{-2} = [P]^{-2} + 8k \cdot t \quad (3)$$

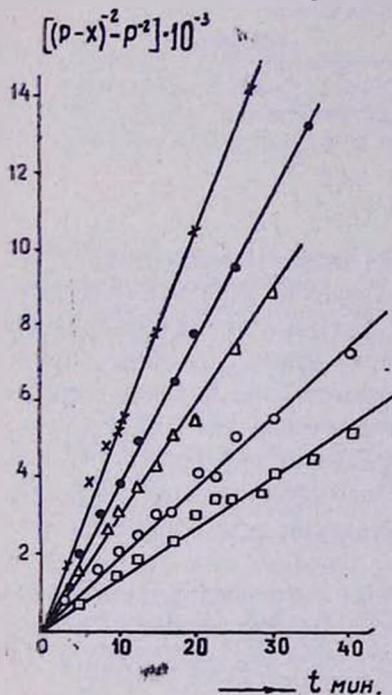


Рис. 1. Зависимость функции $[(P - x)^{-2} - P^{-2}]$ от времени при 20° (\square), 25° (\circ), 30° (\triangle), 35° (\bullet) и 40° (\times). Условия опытов: $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

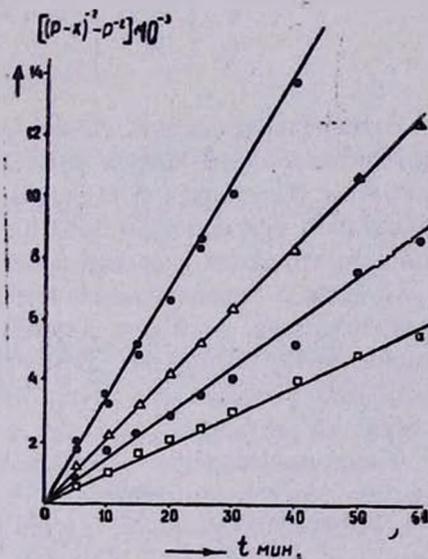


Рис. 2. Зависимость функции $[(P - x)^{-2} - P^{-2}]$ от времени при 20° (\square), 25° (\bullet), 30° (\triangle) и 35° (\bullet). Условия опытов: $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $[\text{мерзлят}] = 2\%$.

Как следует из рисунка 1, этот закон соблюдается в интервале температур $20 + 40^\circ$. Рассчитанные по прямям рисунка 1 эффективные константы удовлетворяют уравнению Аррениуса:

$$k_1 = 2,9 \cdot 10^{+10} \exp(-12300/RT) \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}. \quad (4)$$

* Стехиометрия реакции определялась параллельным титрованием в пробах не-прореагировавших персульфата йодометрически и амина ацидиметрически.

Влияние мерзолоята натрия. Во всех опытах реакционные растворы содержали 2 вес. % мерзолоята натрия. Изучение макрокинетики реакции показало, что в присутствии анионоактивного эмульгатора закон скорости реакции $P \rightarrow A$ не меняется и описывается уравнением (1).

На рисунке 2 изображена зависимость функции $[P-x]^{-2}$ от времени при различных температурах. Зависимость эффективной константы скорости от температуры описывается уравнением

$$k_2 = 1,0 \cdot 10^{12} \exp(-14800/RT) \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}. \quad (5)$$

В таблице приведены значения k_1 и k_2 при различных температурах.

$T, ^\circ\text{C}$	20	25	30	35	40
k_1	17,5	25,0	37,5	50,0	66,2
k_2	10,5	15,9	23,0	35,2	—

Рассмотрение данных таблицы приводит к заключению, что в присутствии мерзолоята натрия замедляется окисление триэтиламина персульфатом. Из уравнений (4) и (5) следует, что замедление обусловлено увеличением эффективной энергии активации. Такое сравнение оправдано тем, что закон скорости реакции не меняется при наличии в реакционной среде мерзолоята натрия. Как показано в работах [1,2], в случае триэтаноламина, наоборот, наблюдалось некоторое уменьшение эффективной энергии активации. В присутствии мерзолоята натрия почти на 7 ккал/моль уменьшалась также энергия активации акта инициирования упомянутой реакции.

Такое расхождение в поведении триэтил- и триэтаноламинов обусловлено отсутствием спиртовых групп в молекуле триэтиламина. Это не способствовало адсорбции амина слоями мицелл, где происходила дополнительная активация молекул триэтаноламина.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21, 643 (1968).
2. О. А. Чалтыкян, Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 21, 743 (1968).
3. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 30, 149 (1970).

Ըճգիւանութիւն և ֆիզիկական բիւրիւ

- Յ. Գ. Մկրտչան, Կ. Տ. Հովհաննիսյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — Բենզոլի փոքր հազիւ-
ցուկների ազդեցութիւնը ջրածնի և ածխածնի օքսիդի այրման վրա ջածը
ճնշումների տակ, $H + C_6H_6$ և $O - C_6H_6$ ոեակցիանների արագութեան փոփոխու-
թանքները 220
- Բ. Ա. Ղարիբջան, Ա. Հ. Մանքաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — Գազաֆոզ ոեակցիանների
ուսումնասիրութիւնն՝ ուղիղաճան ստանդարտ մեթոդով Ածխաջրածինների
ֆոտոքիմիական օքսիդացման ժամանակ զոյացող դեքստրոյախի ուղիղաճանների
բնույթի որոշում 304
- Յ. Գ. Պետկոյան, Կ. Ա. Կոստանյան — $PbO-GeO_2$ սիստեմի ապակիների էլեկտրա-
հաղորդականութեան, մածուցիկութեան և խտութեան ուսումնասիրութիւնը 310

Անօրգանական և անալիտիկ բիւրիւ

- Հ. Գ. Բաբայան, Տ. Ռ. Ոզմանյան — $Na_2SiO_3-K_2SiO_3-Li_2SiO_3$ սիստեմի հալման
դիագրամը I. $Na_2SiO_3-Li_2SiO_3$ սիստեմի հալման դիագրամը 317
- Յ. Հ. Անեմյան, Հ. Գ. Բաբայան — Ջրային միջավայրում լիթիումի հիդրօքսիդի և
նատրիումի մեթասիլիկատի փոխազդեցութիւնը 321

Օրգանական բիւրիւ

- Գ. Մ. Մկրտչան, Ռ. Հ. Ղազարյան, Ռ. Գ. Զաքարյան, Ռ. Ս. Բաբայան — Դիէնների
և նրանց ածանցյալների բիւրիւ: V. Երրորդային ամինների սինթեզ՝ 2,3-դի-
քլորուտազին-1,3-ի հիման վրա 325
- Գ. Ա. Զուխաջյան, ժ. Խ. Աբրահամյան — Լուծիչի դերը ալիֆատիկ ոչ պոլյար փո-
խարկման ոեակցիաններում 329
- Գ. Ա. Գեորգյան, Մ. Զ. Փանկեանյան, Ս. Ն. Հատարյան, Հ. Լ. Մնջոյան — Հետա-
դոտութիւններ ամինակեանոնների սինթեզի բնագիտական մասին: V. 2-Ֆենիլ-3-
պիրոլիդիլ-պ-տեղակայված պրոպիլֆենոններ 333
- Հ. Ա. Հարոյան, Ն. Ս. Իրադյան — Սինթեզներ 4-ալիլօքսիհիդրօքսիների հիման վրա 338
- Ն. Ա. Բաբիյան, Գ. Ա. Սմոլիցու, Հ. Լ. Մնջոյան — պ-Ալիլօքսիհիդրօքսիների
բեկման շարքի վերաբերյալ 345
- Գ. Ա. Դաւոյան, Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Տ. Ստայան — Էնոլացիոզ կարբոնիլ խումբ պա-
րունակող հետերոցիկլիկ միացութիւնների ոեակցիանները: VI. Արօքսիբացա-
խաթթուների հետերոցիկլիկ համանմանների սինթեզ 350
- Վ. Վ. Դովաբայան, Կ. Ա. Էլիազյան — Պեստիցիդների սինթեզ: 2-Յիանմեթիլօքսի-
-4,8-բիս-ալիլիլ(դիալիլիլ)ամինա-սիմ-տրիպիլիլները և նրանց մի քանի փո-
խարկումները 354

Բիւրիւական անալիտիկ

- Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Կարախանյան, Ա. Ն. Ասլանյան, Ի. Ս. Մանտեպյան — Սուլ-
ֆոնատֆոսի ստացում ամոնիումի բիսուլֆատով ապատիտային կոնցենտրատի
քայքայմամբ 362

Կարճ հաղորդումներ

- Ս. Մ. Հակոբյան, Հ. Հ. Զարիկյան, Ն. Մ. Բեյլեբյան — Նատրիումի մեոզոլատի
ազդեցութիւնը կալիումի պերսուլֆատի և տրիէթիլամինի ոեակցիայի արա-
զութեան վրա: 370

Общая и физическая химия

- Т. Г. Мкрян, К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян* — Исследование влияния малых добавок бензола на скорость горения водорода и окиси углерода при низких давлениях. Константы скорости реакций $H + C_6H_6$ и $O + C_6H_6$ 299
- Т. А. Гарибян, А. А. Мантянян, А. Б. Налбандян* — Исследование газофазных реакций методом вымораживания радикалов. Установление природы перекисных радикалов, образующихся при фотохимическом окислении углеводородов 304
- О. К. Геокчян, К. А. Костанян* — Исследование электропроводности, вязкости и плотности стекол системы $PbO-GeO_2$ 310

Неорганическая и аналитическая химия

- Г. Г. Бабаян, Т. Р. Озмаян* — Диаграмма плавкости системы $Na_2SiO_3-K_2SiO_3-Li_2SiO_3$. I. Диаграмма плавкости системы $Na_2SiO_3-Li_2SiO_3$ 317
- О. А. Аджемян, Г. Г. Бабаян* — Взаимодействие гидроокиси лития с метасиликатом натрия в водной среде 321

Органическая химия

- Г. М. Мкрян, Р. А. Казарян, Р. П. Закарян, Р. С. Бабаян* — Химия диенов и их производных. V. Синтез третичных аминов на основе производных 2,3-дихлорбутадиена-1,3 325
- Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян* — О роли растворителя в реакциях неполярного превращения ацетиленя 329
- Г. А. Геворгян, М. Э. Пахлеванян, С. Н. Асратян, О. Л. Мнджоян* — Синтез производных аминокетонов. V. α -Фенил- β -(N-пирролидил)-4-замещенные пропиофеноны 333
- А. А. Ароян, Н. С. Ирадян* — Синтезы на основе 4-алкоксибензилгидразинов 338
- Н. А. Бабиян, Г. А. Смолина, О. Л. Мнджоян* — Бекмановская перегруппировка *n*-алкоксибензофеноноксимов 345
- Г. А. Галоян, С. Г. Агбальян, Г. Т. Есяян* — Реакции гетероциклических соединений, содержащих енолизирующую карбонильную группу. VI. Синтез гетероциклических аналогов ароксисукусных кислот 350
- В. В. Довлатян, К. А. Элиазян* — Синтез пестицидов. 2-Цианметилокси-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-сим-м-триазины и некоторые их превращения 354

Химическая технология

- Г. О. Григорян, С. С. Караханян, А. Н. Асланян, И. М. Махтесян* — Получение сульфоаммофоса разложением апатитового концентрата бисульфатом аммония 362

Краткие сообщения

- Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян* — Влияние мерзолота натрия на скорость реакции персульфата калия с триэтиламином 370

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- T. G. Mkrian, K. T. Hovannisian, A. B. Nalbandian*—Effect of Small Additives of Benzene on the Combustion Rate of Hydrogen and Carbon Monoxide at Low Pressures. Rate Constants of $H + C_6H_6$ and $O - C_6H_6$ Reactions 299
- T. A. Gharibian, A. H. Mantashtan, A. B. Nalbandian*—Studies of Gaseous Reactions by Radical Freezing Method. Nature of Peroxide Radicals Formed During Photochemical Oxidation of Hydrocarbons 304
- H. G. Geokchlan, K. A. Kostantian*—Studies on Conductivity, Viscosity and Density of $PbO-GeO_2$ Glasses 310

Inorganic and Analytical Chemistry

- H. G. Babayan, T. R. Ozmanlan*—Melting Diagram of $Na_2SiO_3-K_2SiO_3-Li_2SiO_3$ System. I. Melting Diagram of $Na_2SiO_3-Li_2SiO_3$ System 317
- H. A. Ajemian, H. G. Babayan*—Interaction of Lithium Hydroxide with Sodium Metasilicate in Aqueous Medium 321

Organic Chemistry

- G. M. Mkrian, R. A. Kazarian, R. P. Zakharian, R. S. Babayan*—Chemistry of Dienes and their Derivatives. V. Synthesis of Tertiary Amines from Derivatives of 2,3-Dichlorobutadiene-1,3 325
- G. A. Chukhajian, Zh. I. Abramian*—The Role of Solvent in Non-polar Transformations of Acetylene 329
- G. A. Gevorglan, M. Z. Pakhlevanian, S. N. Hasratlan, H. L. Mnjoyan*—Aminoketone Derivatives. V. α -Phenyl- β -(N-pyrrolidyl)-4-substituted Propiophenones 333
- H. A. Haroyan, N. S. Iradian*—Syntheses on the Basis of 4-Alkoxybenzylhydrazines 338
- N. A. Babiyan, G. A. Smoltna, H. L. Mnjoyan*—Beckmann Rearrangement of *p*-Alkoxybenzophenone Oximes 345
- G. A. Galoyan, S. G. Aghbailan, G. T. Yessayan*—Reactions of Heterocyclic Compounds Containing an Enolizing Carbonyl Group. VI. Synthesis of Heterocyclic Analogs of Aryloxyacetic Acids 350
- V. V. Dowlatlan, K. A. Elluzian*—Synthesis of Pesticides. 2-Cyanomethoxy-4,6-bis-[alkyl (dialkyl)amino]symm-triazines and Their Transformations 354

Chemical Technology

- G. H. Grigorian, S. S. Karakhantian, A. N. Aslanian, I. M. Mahtessian*—Preparation of Sulfoammophos by Decomposition of Apatite Concentrate with Ammonium Bisulphate 362

Short Communications

- R. M. Hnkopian, H. H. Chaltikian, N. M. Bellertan*—Effect of Sodium Merzolate on the Rate of Potassium Persulphate Reaction with Triethylamine 370