

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբա-
յան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (*գլխ. խմբագիր*), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան,
Լ. Գ. Մելքոնյան, **Հ. Հ. Զալիկյան**, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պանիկյան
(*պատ. քարտուղար*), Տ. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

*Ս. Գ. Ազատյան, Վ. Դ. Ազատյան (зам. главного редактора), А. Н. Акопян,
А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, Г. О. Григорян, С. А. Вартамян, Т. В. Кр-
моян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Та-
раян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. сек-
ретарь), **О. А. Чалтыкян***

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутиян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943+547.281.1

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

И. А. ВАРДАНЯН, Г. А. САЧЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

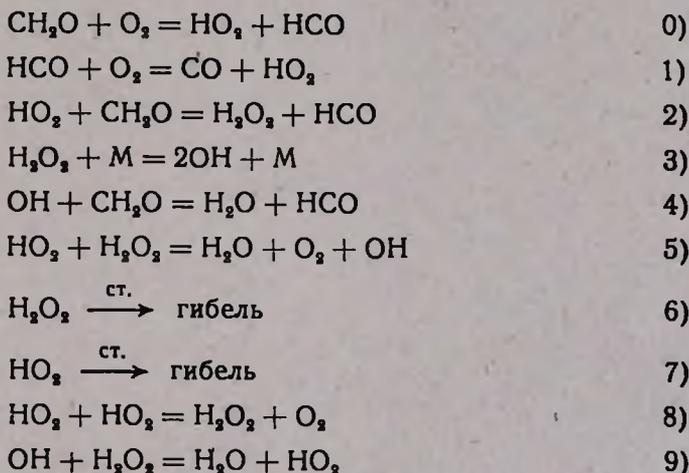
Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 2 VI 1971

На основании полученных экспериментальных результатов и данных литературы предложен механизм высокотемпературного окисления формальдегида, рассчитанный с помощью метода квазистационарных концентраций. Предложенная схема окисления CH_2O согласуется с полученными результатами.

Табл. 1, библ. ссылок 11.

Для объяснения результатов экспериментов, описанных в работах [1—5], предлагается следующая схема окисления формальдегида при высоких температурах.



Элементарные реакции 0), 4) и 7) ранее обсуждались [6]. Реакции 5), 6), 8) и 9) введены в схему потому, что концентрации радикалов HO_2 и перекиси водорода вблизи их максимальных значений очень велики и их реакциями между собой и на стенке пренебрегать нельзя. Для первого приближения в схему не включены реакции $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HCO}_2$ и $\text{HCO}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCOOOH} + \text{HCO}$, так как в условиях высоких температур концентрация надмуравьиной кислоты примерно на порядок ниже концен-

трации перекиси водорода и максимальная концентрация первой с температурой падает, в то время как последней—растет. Эти факты говорят о том, что радикал HCO_2 скорее распадается на HO_2 и CO , чем успевает вступить в дальнейшие реакции. Очевидно роль радикала HCO_2 будет существенной при более низких температурах.

В согласии с [7] для зарождения цепи принята реакция $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{HCO}$. Ее константа скорости равна по [8]

$$K_0 = 5 \cdot 10^{-13} \cdot \exp\left(-\frac{32000}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек.}$$

Константу скорости реакции $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$ можно принять равной константе скорости реакции алкильных радикалов с кислородом:

$$K_1 \approx 10^{-13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек.}$$

Согласно данным, полученным нами [4], константа скорости реакции 2)

$$K_2 = 1,9 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{10400}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек.}$$

Реакция 3) является реакцией вырожденного разветвления. Благодаря ей и реакции 4), в кварцевом реакторе, обработанном борной кислотой или самой реакцией [2], наблюдается автоускорение. Для 576° константы скорости реакции 3), 4) и 8) взяты равными соответственно: $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-18,67}$, $K_4 = 1,6 \cdot 10^{-10}$ и $K_8 = 3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$ [9]. Реакцией 9) радикала OH с H_2O_2 по сравнению с реакцией 2) можно пренебречь, так как константа скорости этой реакции [9] более чем на порядок меньше константы скорости реакции 4); кроме того, концентрация формальдегида примерно на порядок больше, чем концентрация перекиси водорода. Для константы скорости реакции 5) нами принято значение $K_5 = 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{8000}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек.}$ Реакция $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} +$

$+\text{O}_2 + \text{OH}$ экзотермична на 12 ккал/моль [8]. Ее энергия активации оценена по правилу Семенова—Польяни. Константы скорости гетерогенной гибели K_6 перекиси водорода и K_7 радикалов HO_2 являются функциями природы и состояния поверхности реактора. В реакторе, обработанном борной кислотой, вероятность их гибели на стенках согласно [11] равна $\epsilon_{\text{HO}_2} \approx 7 \cdot 10^{-5}$ и $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 7 \cdot 10^{-6}$. При 576° $K_6 \approx 11 \text{ сек}^{-1}$ и $K_7 \approx 110 \text{ сек}^{-1}$. Эти значения весьма приближены. Как отмечалось в экспериментальной части [1—5], чтобы иметь возможность исследовать кинетику окисления формальдегида при высоких температурах, реакторы были заполнены насадкой. В расчетах взято $d_{\text{сред.}} \approx 0,075 \text{ см}$. Предполагается, что активные частицы проходят через ряд сфер указанного диаметра. Исходя из приведенной схемы и значений констант скорости элементарных реакций, входящих в нее, можно установить закономерности расходования формальдегида и накопления

перекиси водорода на начальной стадии развития реакции, когда выгорание исходных веществ незначительно, а также оценить абсолютные значения скорости расходования формальдегида, концентраций перекиси водорода и радикалов HO_2 в точке их максимального значения.

1. Установление закономерностей расходования формальдегида и накопления перекиси водорода на начальной стадии окисления формальдегида в реакторе, обработанном борной кислотой. В этих условиях реакциями 5) и 8) можно пренебречь, так как концентрации (H_2O_2) и (HO_2) малы. Поскольку времена развития цепи с участием радикалов OH , HCO и HO_2 равны соответственно:

$$t_{\text{OH}} = \frac{1}{K_4(\text{CH}_2\text{O})} \approx 10^{-7} \text{ сек}, \quad t_{\text{HCO}} = \frac{1}{K_1(\text{O}_2)} \approx 10^{-5} \text{ сек}$$

и

$$t_{\text{HO}_2} = \frac{1}{K_2(\text{CH}_2\text{O})} \approx 10^{-4} \text{ сек.}$$

и много меньше времени разветвления цепи через H_2O_2 : $t_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{1}{K_3(M)} \approx 0,2 \text{ сек}$, можно принять в согласии с методом квазистационарных концентраций Семенова

$$\frac{d(\text{OH})}{dt} = \frac{d(\text{HCO})}{dt} = \frac{d(\text{HO}_2)}{dt} = 0.$$

Скорости накопления перекиси водорода и расходования формальдегида равны соответственно:

$$\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) - K_3(\text{H}_2\text{O}_2)(M) - K_6(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (1)$$

$$-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = K_0(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2) + K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) + K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) \quad (2)$$

Из решения системы алгебраических уравнений (3), (4) и (5):

$$\frac{d(\text{OH})}{dt} = 2K_3(\text{H}_2\text{O}_2)(M) - K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) = 0 \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{HO}_2)}{dt} = K_0(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2) + K_1(\text{HCO})(\text{O}_2) - K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) - \\ - K_7(\text{HO}_2) = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{HCO})}{dt} = K_0(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2) - K_1(\text{HCO})(\text{O}_2) + K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) + \\ + K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

имеем

$$(\text{OH}) = \frac{2K_2(\text{H}_2\text{O}_2)(M)}{K_4(\text{CH}_2\text{O})} \quad (6)$$

и

$$(\text{HO}_2) = \frac{2K_2(\text{H}_2\text{O}_2)(M) + (2W_0)}{K_7}, \quad (7)$$

где

$$W_0 = K_0(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2).$$

Подставляя значения (HO_2) в уравнение (1), имеем:

$$\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = \frac{2W_0K_2(\text{CH}_2\text{O})}{K_7} + \varphi(\text{H}_2\text{O}_2), \quad (8)$$

где

$$\varphi = \frac{2K_2K_3(M)(\text{CH}_2\text{O})}{K_7} - K_3(M) - K_5.$$

Полагая, что изменение концентрации формальдегида на начальных стадиях незначительно, интегрирование уравнения (8) при условии $t = 0$, $(\text{H}_2\text{O}_2) = 0$ дает

$$(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{2W_0K_2(\text{CH}_2\text{O})}{K_7} \cdot \frac{(e^{\varphi t} - 1)}{\varphi}. \quad (9)$$

Нетрудно видеть, что в реакторе, обработанном борной кислотой, φ — существенно положительная величина. Так, при $T = 576^\circ$

$$\varphi = \frac{2K_2K_3(M)(\text{CH}_2\text{O})}{K_7} - K_3(M) - K_5 = 368 - 2,7 - 10,5 \approx 355 \text{ сек}^{-1}.$$

Отсюда практически можно принять $\varphi \approx \frac{2K_2K_3(M)(\text{CH}_2\text{O})}{K_7}$.

Из уравнения (9) следует, что на начальных стадиях окисления формальдегида накопление перекиси водорода должно происходить по экспоненциальному закону, что полностью согласуется с опытом.

Подставляя значения (OH) и (HO_2) в уравнение (2), для скорости окисления формальдегида имеем:

$$-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = 2 \frac{K_2}{K_7} W_0(\text{CH}_2\text{O}) \cdot e^{\varphi t}. \quad (10)$$

Пренебрегая на начальных стадиях изменением (CH_2O) , интегрированием уравнения (10) получаем

$$\Delta(\text{CH}_2\text{O}) = (\text{CH}_2\text{O})_0 - (\text{CH}_2\text{O})_t = 2W_0 \frac{K_2}{K_7} \cdot \frac{1}{\varphi} (\text{CH}_2\text{O}) (e^{\varphi t} - 1) \approx Ce^{\varphi t}, \quad (11)$$

где $(\text{CH}_2\text{O})_0$ — концентрация формальдегида при $t = 0$, а $(\text{CH}_2\text{O})_t$ — в момент t после начала реакции. Это означает, что в начальных

стадиях реакции расходование формальдегида также протекает по экспоненциальному закону.

Таким образом, рассматриваемая схема в полном согласии с опытом описывает наблюдаемое на опыте автоускорение в реакторе, обработанном борной кислотой.

2. Вычисление скорости расходования формальдегида и концентраций перекиси водорода и перекисных радикалов HO_2 в точке, соответствующей их максимальным значениям. В этом случае реакциями 5) и 8) пренебрегать нельзя. Из полной схемы вытекает, что

$$\frac{d(\text{OH})}{dt} = 2K_3(\text{H}_2\text{O}_2)(M) - K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) + K_5(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O}_2) = 0 \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{HO}_2)}{dt} = W_0 + K_1(\text{HCO})(\text{O}_2) - K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) - K_7(\text{HO}_2) - \\ - K_5(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O}_2) - 2K_8(\text{HO}_2)^2 = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{HCO})}{dt} = W_0 - K_1(\text{HCO})(\text{O}_2) + K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) + \\ + K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) - K_3(\text{H}_2\text{O}_2)(M) - K_6(\text{H}_2\text{O}_2) - \\ - K_5(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O}_2) + K_8(\text{HO}_2)^2 = 0, \end{aligned} \quad (15)$$

а скорость расходования формальдегида

$$-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = W_0 + K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) + K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}). \quad (16)$$

Для нахождения значений (OH) и (HO_2) воспользуемся алгебраическими уравнениями (12)–(14). Из уравнения (12)

$$(\text{OH}) = \frac{2K_3(\text{H}_2\text{O}_2)(M) + K_5(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O}_2)}{K_4(\text{CH}_2\text{O})}. \quad (17)$$

Складывая уравнения (13) и (14) и пренебрегая скоростью реакции зарождения цепи W_0 в максимуме скорости окисления формальдегида, получим

$$-K_7(\text{HO}_2) - K_5(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O}_2) - 2K_8(\text{HO}_2)^2 + K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) = 0.$$

Подставив в это уравнение значение (OH) , получим

$$2K_8(\text{HO}_2)^2 + K_7(\text{HO}_2) - 2K_3(\text{H}_2\text{O}_2)(M) = 0.$$

Решим это квадратное уравнение относительно (HO_2) :

$$(\text{HO}_2) = \frac{-K_7 \pm \sqrt{K_7^2 + 16K_2K_8(\text{H}_2\text{O}_2)(M)}}{4K_8} \approx \frac{K_7 \sqrt{\frac{K_2K_8(\text{H}_2\text{O}_2)(M)}{K_7}}}{K_8} \quad (18)$$

Подставим значение (HO_2) в уравнение (15). Пренебрегая единицей по сравнению со вторым слагаемым под корнем, получим

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = & \left[\frac{K_2}{K_8} (\text{CH}_2\text{O}) [K_2K_8(M)]^{1/2} - K_6(\text{H}_2\text{O}_2)_{\max}^{1/2} - \right. \\ & \left. - \frac{K_5}{K_8} (\text{H}_2\text{O}_2)_{\max} [K_2K_8(M)]^{1/2} \right] \cdot (\text{H}_2\text{O}_2)_{\max}^{1/2} = 0. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\frac{K_2}{K_8} (\text{CH}_2\text{O}) [K_2K_8(M)]^{1/2} - K_6(\text{H}_2\text{O}_2)_{\max}^{1/2} - \frac{K_5}{K_8} (\text{H}_2\text{O}_2)_{\max} [K_2K_8(M)]^{1/2} = 0.$$

Решением этого квадратного уравнения относительно $(\text{H}_2\text{O}_2)_{\max}$ является

$$(\text{H}_2\text{O}_2)_{\max}^{1/2} = \frac{K_2K_8 \left[\sqrt{1 + \frac{4K_2K_5K_2(M)(\text{CH}_2\text{O})}{K_6^2 \cdot K_8}} - 1 \right]}{2K_5 \sqrt{K_2K_8(M)}} \quad (19)$$

Вычислим с помощью уравнения (19) максимальные значения (H_2O_2) при 576° , учитывая, что в точке, соответствующей максимальной концентрации перекиси водорода $(\text{CH}_2\text{O}) \approx 0,7 \cdot 10^{27}$ моль/см³. Подставляя значения констант, входящих в выражение (19), получим расчетное значение (H_2O_2) , которое оказалось равным $\approx 2 \cdot 10^{16}$ моль/см³.

Для той же температуры на опыте было получено $(\text{H}_2\text{O}_2) = 10^{16}$ моль/см³. Как видно, расчетные и опытные значения близки друг к другу. Вычислим теперь $(\text{HO}_2)_{\max}$. Подставляя в уравнение (17) значения соответствующих констант, а также расчетную величину $(\text{H}_2\text{O}_2)_p$, имеем

$$(\text{HO}_2)_{\max} = \sqrt{\frac{K_2(\text{H}_2\text{O}_2)(M)}{K_8}} \approx 1,7 \cdot 10^{14} \text{ частиц/см}^3. \quad (19a)$$

Концентрация $(\text{HO}_2)_{\max}$, измеренная на опыте, составляла примерно $(\text{HO}_2)_o = 2,5 \cdot 10^{14}$ частиц/см³. И в данном случае вычисленные на опыте значения (HO_2) отличаются не сильно.

На основании уравнений (19) и (19a) можно вычислить зависимость максимальной концентрации радикалов HO_2 от содержания формальдегида в реагирующем газе. Приняв значение $(\text{HO}_2)_{\max}$ для смесей, содержащей 0,5% формальдегида, равным единице, и предполагая, что в максимуме достигается одна и та же глубина превращения исходного

альдегида ($\sim 30\%$), в таблице приводятся расчетные и опытные данные зависимости относительной концентрации $(\text{HO}_2)_{\text{max}}$ от (CH_2O) при увеличении концентрации последнего в реагирующем газе от 0,5 до 3%.

Таблица

Содержание CH_2O , %	$(\text{HO}_2)_{\text{max}}$	
	расчетн.	опытн.
0,5	1,00	1,00
1	1,64	1,47
2	2,60	2,00
3	3,30	2,34

Как видим, совпадение между расчетными и опытными значениями вполне удовлетворительное. С целью вычисления максимальной скорости расходования формальдегида при 576° подставим найденное выше значение $(\text{HO}_2)_{\text{max}}$ и (OH) из уравнения (17) в уравнение (16). Подстановка соответствующих величин приводит к

$$\left(-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt}\right)_p \simeq 10^{18} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек.}$$

При той же температуре на опыте в реакторе, обработанном борной кислотой, мы имели

$$\left(-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt}\right) = 0,6 \cdot 10^{18} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек.}$$

Таким образом, при помощи вышеприведенной схемы окисления формальдегида и известных констант элементарных реакций удастся не только описать процесс на его начальных стадиях, но и вычислить в первом приближении максимальную скорость окисления формальдегида и максимальные концентрации перекиси водорода и радикалов HO_2 . При дальнейшей проверке и уточнении схемы будет учтено выгорание исходных веществ во времени.

3. Оценка скорости окисления формальдегида в реакторе, поверхность которого обработана тетраборатом калия. В этом случае вероятность гибели радикалов сравнительно велика. Как было показано ранее [2], в реакторе, обработанном тетраборатом калия, скорость окисления формальдегида практически с самого начала и до значительных глубин выгорания протекает с постоянной скоростью и перекись водорода обнаруживается в следах. Сигнал ЭПР радикалов HO_2 , несмотря на большое время их накопления, был на уровне шумов. Как было показано, энергия активации гибели радикалов HO_2 на поверхности, обработанной тетраборатом калия, составляет 7,1, а борной кислотой, больше 8,9 ккал/моль. Если принять ее равной 10,4 ккал/моль, то можно оце-

нить во сколько раз радикалы HO_2 эффективнее (при одинаковых условиях) погибают на поверхности, обработанной тетраборатом калия, чем борной кислотой. Это отношение при 625° и в предположении равенства предэкспонентов равно

$$A = \frac{e^{\frac{-7100}{RT}}}{e^{\frac{-10400}{RT}}} = 8,7.$$

Если попрежнему считать, что $E_{\text{HO}_2}/E_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 10$, то для констант гибели K_6 и K_7 при 625° получим следующие значения:

$$K_6 \approx 91 \quad \text{и} \quad K_7 \approx 910 \text{ сек}^{-1}.$$

Для фактора разветвления $\varphi = \frac{2K_2K_3(M)(\text{CH}_2\text{O})}{K_7} - K_3(M) - K_6$

получим $\varphi \approx -36 \text{ сек}^{-1}$, т. е. отрицательную величину. Таким образом, при переходе от реактора, обработанного борной кислотой, к реактору, обработанному тетраборатом калия, фактор разветвления φ меняет свой знак. В связи с этим выражение (9), полученное для накопления перекиси водорода, переписывается в виде

$$(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{2W_0K_2(\text{CH}_2\text{O})}{K_7} \cdot \frac{(1 - e^{-|\varphi|t})}{|\varphi|}, \quad (20)$$

где $|\varphi|$ — абсолютное значение фактора разветвления.

Подставляя выражения (6), (7) и (20) в уравнение (16) и пренебрегая W_0 , для скорости окисления формальдегида получим

$$-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = \frac{2W_0K_2(\text{CH}_2\text{O})}{K_7} \left[1 + \frac{2K_2K_3(\text{CH}_2\text{O})(M)(1 - e^{-|\varphi|t})}{K_7 \left[K_3(M) + K_6 - \frac{2K_2K_3(\text{CH}_2\text{O})(M)}{K_7} \right]} \right]. \quad (21)$$

Из уравнения (21) видно, что при $\varphi|t| > 1$ экспоненциальным членом по сравнению с единицей можно пренебречь. Тогда через время $t > 0,03 \text{ сек}$ после установления процесса, реакция будет идти с постоянной скоростью, что и наблюдалось на опыте в реакторах, обработанных тетраборатом калия, хлористым калием и некоторыми другими веществами [2].

Оценим скорость окисления формальдегида по уравнению (21) в реакторе, обработанном тетраборатом калия, при 625° и сравним ее с измеренной на опыте. Скорость зарождения цепи, входящая в уравнение (21), согласно [8] равна $W_0 = 510^{-3} \cdot 10^{-10} \cdot e^{\frac{-32900}{RT}} \cdot (\text{CH}_2\text{O}) \cdot (\text{O}_2) \approx 10^{-15} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек}$. Отсюда, после подстановки W_0 и соответствующих кон-

стант скорости элементарных реакций для скорости расходования формальдегида получим

$$-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} \approx 0,4 \cdot 10^{17} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек}$$

Из опыта для скорости окисления мы имели

$$W = 1,25 \cdot 10^{17} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек}$$

Рассчитаем для той же температуры концентрации (H_2O_2) и (HO_2) . С момента постоянной скорости

$$(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{2W_0K_2(\text{CH}_2\text{O})}{K_4 \cdot f} = \frac{2 \cdot 10^{15} \cdot 6,3 \cdot 10^{-14} \cdot 10^{17}}{910 \cdot 36} \approx 4 \cdot 10 \text{ моль/см}^3$$

и

$$(\text{HO}_2) = \frac{2K_3(\text{H}_2\text{O}_2)(M) + 2W_0}{K_5} = \frac{2 \cdot 4,3 \cdot 4 \cdot 10^{14} + 2 \cdot 10^{15}}{910} \approx 6 \cdot 10^{12} \text{ частиц/см}^3$$

Действительно, в продуктах реакции найдены следы перекиси водорода. Обнаруженное количество радикалов также было незначительным. Однако, следует отметить, что значение 32 ккал/моль для энергии активации реакции зарождения цепи, взятое равным экзотермике процесса $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{HCO}$, возможно ошибочно. По последним работам энергия разрыва C—H связи в формальдегиде оценивается в 85 ккал/моль, а не 79, как считалось раньше. В этом случае, если стерический множитель f попрежнему принять равным $5 \cdot 10^{-3}$, то расхождение между вычисленным и опытным значениями скорости будет очень большим. Для получения сходимых результатов следует принять $f = 0,15$, т. е. примерно в 30 раз больше.

ՄՐՋՆԱԼԻԵԶԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Գ. Ա. ՍԱԶՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԹԱՆԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջարկված է բարձր ջերմաստիճաններում մրջնալրեհիդի օքսիդացման մեխանիզմը: Հաշվարկը կվազիստացիոնար կոնցենտրացիաների մեթոդի օգնությամբ ցույց տվեց, որ առաջարկված մեխանիզմը լավ է նկարագրում փորձնական փաստերը:

MECHANISM OF FORMALDEHYDE OXIDATION

I. A. VARDANIAN, G. A. SACHIAN and A. B. NALBANDIAN

Laboratory of Chemical Physics, Armenian Academy of Sciences (Yerevan)

By the method of quasystationary concentration calculations the mechanism of formaldehyde oxidation at high temperature is proposed which is in agreement with experimental results.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 22, 549 (1969).
2. И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 11, 1115, (1970).
3. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 191, № 1, 130, (1970).
4. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН, СССР, 193, № 1, 123 (1970).
5. И. А. Варданян, Р. В. Паронян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим., ж., 23, 947 (1970).
6. G. J. Minkoff, C. F. H. Tipper, Chemistry of Combustion Reactions, Butterworth, 1962.
7. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 186, 1115 (1969).
8. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
9. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Справочник, Изд. «Наука», М., 1970.
10. J. F. Griffiths, G. Skirrow, Oxidation and Combustion Reviews, Amsterdam, 3, 47, 1968.
11. D. E. Hoare, G. B. Peacock, G. R. D. Ruxton, Trans. Farad. Soc., 63, 2498 (1967).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544+546.23+546.24+546.87

ИОНООБМЕННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
СЕЛЕНА, ТЕЛЛУРА И ВИСМУТА
ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Г. Г. БАБАЯН, Э. Е. КАПАНЦЯН и Э. Н. ОГАНЕСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 VI 1971

Разработан ионообменно-хроматографический метод разделения селена, теллура и висмута из азотной кислоты при pH 2,5.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 4.

При обработке некоторых минералов азотной кислотой образуются растворы, содержащие одновременно Se, Te и Bi.

Для разделения вышеуказанных элементов необходимо денитрировать азотнокислые растворы серной или соляной кислотой. В литературе известны работы по разделению вышеуказанных элементов из азотнокислых растворов и нет работ по их разделению из азотнокислых растворов.

Экспериментальная часть

Исследована возможность разделения Se, Te и Bi в статических и динамических условиях в широком интервале кислотности от pH 3 до 10 и HNO_3 . pH контролировался при помощи pH-метра марки ЛПУ-01, а концентрация кислоты определялась титрованием едким натром в присутствии метилоранжа.

В качестве ионитов были взяты АВ-17 в Cl^- - и NO_3^- -форме и катионит КУ-2 в H^+ форме. Концентрация селена, теллура и висмута составляла по 1,0 мг в 25 мл.

На 1 г воздушно-сухого набухшего анионита или катионита приливали при определенной концентрации кислоту, содержащую 1 мг одного из вышеуказанных ионов.

Колбочки встряхивались в течение 1,5 часов (время, необходимое для установления равновесия). Затем колориметрически определялись равновесные концентрации несорбированных ионов Se, Te [1], Bi [2].

Поглощение висмута при pH 3 на катионите высокое (рис. 1—3); с повышением же кислотности поглощение понижается, а на анионите повышается, что объясняется образованием основных солей, которые и поглощаются на катионите и на анионите. Выше 0,1 *н* концентрации кислоты доминируют ионы Bi^{3+} , которые хорошо поглощаются катионитом и не поглощаются анионитом.

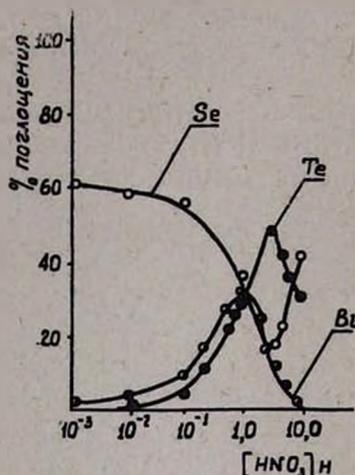


Рис. 1. Зависимость процента поглощения селена, теллура и висмута от кислотности среды ($[\text{HNO}_3]$ от pH 3 до 10 *н*) на анионите АВ-17 в NO_3^- -форме.

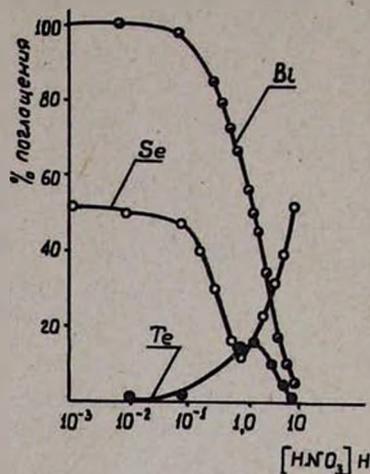
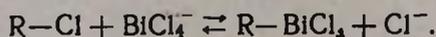
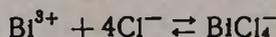
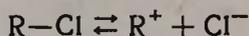


Рис. 2. Зависимость процента поглощения селена, теллура и висмута от кислотности среды ($[\text{HNO}_3]$ от pH 3 до 10 *н*) на анионите АВ-17 в Cl^- -форме.

При повышении концентрации HNO_3 образуются $\text{Bi}(\text{NO}_3)^{2+}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2^+$; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_4^-$; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_5^{2-}$; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_6^{3-}$ [3], чем и объясняется поглощение Bi на катионите и повышение поглощения на анионите АВ-17 в NO_3^- -форме.

Высокая сорбция висмута на анионите АВ-17 в Cl^- -форме от pH 1 до 2 *н* объясняется связыванием ионов Bi^{3+} в устойчивый хлоридный анионный комплекс:



Дальнейшее повышение концентрации (выше 6 *н*) приводит к понижению процента поглощения, что объясняется конкурирующим действием кислоты.

Поглощение $\text{Se}(\text{IV})$ (рис. 1—3) на анионите от 0,1 до 0,5 *н* раствора высокое, вследствие существования ионов SeO_3^{2-} и HSeO_3^- , а на катионите низкое. Дальнейшее повышение кислотности приводит к понижению

процента поглощения селена на анионите и повышению процента поглощения на катионите; свидетельствующих о существовании положительного иона и увеличении величины заряда до Se^{4+} иона, с образованием нитратного комплекса, чем и объясняется повышение сорбции на анионите и понижение на катионите. Предполагается, что АВ-17 в Cl^- форме может образовывать анионные хлоридные комплексы, устойчивость которых по сравнению с нитратными высокая.

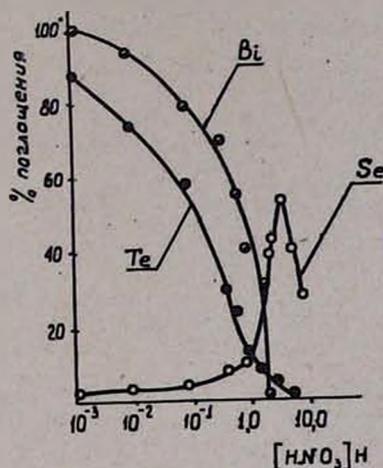


Рис. 3. Зависимость процента поглощения селена, теллура и висмута от кислотности среды ($[\text{HNO}_3]_н$) от рН 3 до 10 н на катионите КУ-2 в H^+ -форме.

Поглощение теллура (рис. 1—3) на катионите высокое при рН 3 до 1, а на анионите, низкое, что объясняется существованием $\text{TeO}(\text{OH})_2$ и $\text{TeO}(\text{OH})^+$ иона.

С повышением кислотности сорбция Те на катионите понижается, а на анионите повышается, что указывает на существование нитратных непрочных комплексов.

Как видно из таблицы, на катионите КУ-2- H^+ можно отделить Се от Вi и Те при рН 2, 3; Те от Вi при 0,5 н HNO_3 ; на анионите АВ-17 в Cl^- форме Вi можно отделить от Се при рН 1 до 1 н HNO_3 ; при 10 н HNO_3 можно отделить Се от Те и Вi.

В дальнейшем нами поставлены динамические опыты по разделению вышеуказанных элементов. Через колонку диаметром 1 см и длиной 10 см, содержащую катионит КУ-2, пропускался один из изучаемых элементов при рН 2,5 и скорости пропускания растворов 4 мл/мин.

Фракции собирались по 25 мл. В вытекающем растворе определялось количество выходящего элемента. Для полного извлечения селена требовалось 50 мл раствора; Те и Вi оставались поглощенными на ка-

тионите. Затем Те вымывался 0,5 н HNO_3 (75 мл), а Вi 5 н HNO_3 (100 мл) (рис. 4).

Разработанная методика разделения Se, Те и Вi проверялась на искусственных омесах, содержащих различные количества вышеуказанных элементов.

Полученные данные по разделению элементов Se, Те и Вi на катионите КУ-2 приведены в таблице.

Таблица

Разделение смеси, содержащей Se, Те, Вi, из азотнокислых растворов на катионите КУ-2 в H^+ -форме
Размеры колонки 1×10 см, $V=25$ мл, скорость протекания 4 мл/мин; вероятность Стюдента: $\alpha=0,95$, $n=3$, $t=4,3$

Se:Te:Bi	Взято $\gamma/25$ мл			Средняя квадратичная ошибка $\sigma = \sqrt{\frac{\sum \bar{X} - X }{n-1}}$			Найдено $\bar{X} \pm \frac{\sigma \cdot t}{\sqrt{n}}$		
	Se	Te	Bi	Se	Te	Bi	Se	Te	Bi
1:1:10	100	100	1000	1,80	0,0	5,25	$94,5 \pm 4,45$	100 ± 0	996 ± 13
10:1:1	1000	100	100	2,90	0,0	0,00	$992 \pm 7,25$	100 ± 0	$98,3 \pm 0$
1:10:1	100	1000	100	1,54	3,79	2,00	$94 \pm 3,85$	$998 \pm 9,5$	98 ± 5
1:1:1	1000	1000	1000	7,60	3,12	1,22	992 ± 17	$991 \pm 7,8$	999 ± 3
10:10:1	1000	1000	100	5,00	5,70	1,22	$995 \pm 12,5$	$997 \pm 14,2$	99 ± 3
1:10:10	100	1000	1000	1,22	2,91	4,00	97 ± 3	$998 \pm 7,3$	994 ± 10
10:1:10	1000	100	1000	4,00	1,00	1,73	994 ± 10	$98 \pm 2,5$	$996 \pm 4,3$

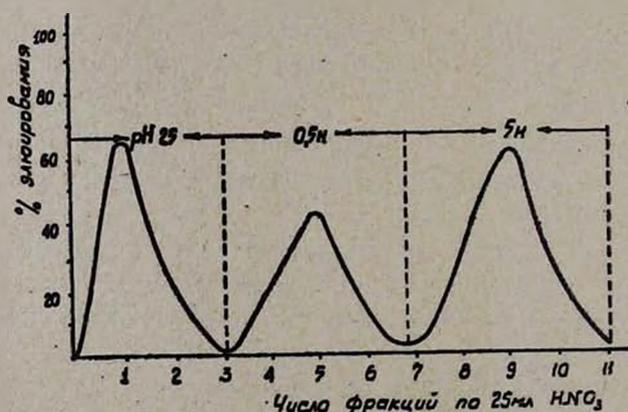


Рис. 4. Кривые вымывания селена, теллура и висмута из азотнокислых растворов на катионите КУ-2 в H^+ -форме.

Разработанный метод разделения очень прост по выполнению, требует мало времени и реактивов.

ՍԵԼԵՆԻ, ՏԵԼՒՐԻ Ե ՔԻՄՄՈՒՄԻ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՑԻՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ
ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ ԱԶՈՏԱԹԹՎԱԿԱՆ ԼՈՒՇՈՒՅԹՆԵՐԻՑ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Է. Ե. ՂԱՓԱՆՑՅԱՆ և Է. Ն. ՀՈՎԱՆԻՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է սելեն, տելուր և բիսմուտ պարունակող ազոտաթթվա-
յին լուծույթներից ստատիկ և դինամիկ պայմաններում, թթվի կանցնետրա-
ցիայի լայն սահմաններում վերոհիշյալ տարրերի իոնափոխանակային քրո-
մատոգրաֆիայի եղանակով անջատելու հնարավորությունը: Պարզված է, որ
անջատումը հնարավոր է լուծույթի $\text{pH} = 2,5$ թթվայնության դեպքում $\text{KY}-2$ կա-
տիոնիտի H^+ - ձևի վրա: Անջատվող տարրերը լվացվում են հետևյալ հաջոր-
դականությամբ՝ $\text{pH} = 2,5$ դեպքում լվացվում է սելենը, իսկ տելուրը և բիս-
մուտը կլանվում են կատիոնիտով և այնուհետև հաջորդաբար լվացվում են
տելուրը $0,5$ նորմալանոց իսկ բիսմուտը 5 նորմալանոց ծծմբական թթվով:

Եղանակը կիրառված է արհեստական խառնուրդ պարունակող լուծույթ-
ների նկատմամբ:

ION-EXCHANGE CHROMATOGRAPHIC SEPARATION
OF SELENIUM, TELLURIUM AND BISMUTH FROM NITRIC
ACID SOLUTIONS

G. H. BABAYAN, E. Ye. KAPANTSIAN and E. N. HOVANISSIAN

(State University of Yerevan)

An ion-exchange chromatographic method has been developed for
the separation of selenium, tellurium and bismuth from nitric acid so-
lutions at $\text{pH} = 2,5$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Т. Т. Авакян, Зав. лаб., 27, 967 (1961).
2. Е. Б. Сендэл, «Колориметрическое определение следов металлов», Госхимиздат, М., 1949, стр. 177.
3. Б. И. Набиванец, Э. Н. Капанцян, Укр. хим. ж., 33, 961 (1967).

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА
 ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАТРИЙ-ГЕРМАНАТНЫХ
 СТЕКОЛ

К. А. КОСТЯНЯН и А. Д. АКОПЯН

Поступило 12 VII 1971

Исследовано влияние BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO и PbO на электропроводность натрий-германатных стекол в твердом и расплавленном состояниях. Найдено, что влияние указанных окислов на проводимость зависит от температуры, концентрации натрия в исходном стекле и ионного радиуса двухвалентного иона.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 6.

В настоящей работе приведены результаты исследования электропроводности 6 бинарных стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ и 34-х трехкомпонентных стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{GeO}_2$ (где $\text{MeO}=\text{BeO}$, MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO , PbO) в температурном интервале от 100 до 1350°.

Для исследования влияния окислов двухвалентных металлов на проводимость натрий-германатных стекол в качестве исходных были взяты натрий-германатные стекла с содержанием окиси натрия 10, 20 и 30 мол. %, в которых GeO_2 замещалась на 5—30 мол. % вышеуказанными окислами. Пределы содержания окисла двухвалентного металла ограничивались кристаллизацией стекла. Стекла варились в платиновом тигле из химически чистых реактивов. Методика измерения приведена в работе [1].

На рисунке 1 показана температурная зависимость электропроводности некоторых натрий-германатных стекол в виде графика $\lg x - \frac{1}{T}$. Приведенные кривые сходны с ранее полученными для силикатных стекол [1], для которых характерны три прямолинейных участка, плавно переходящих друг в друга. Необходимо отметить прямолинейность этой зависимости в расплавленном состоянии, т. е. подчинение температурной зависимости электропроводности уравнению простой экспоненты:

$$x = A_1 e^{-\frac{E_x}{RT}} \quad \text{или} \quad \lg x = A - \frac{B}{T} \quad (1)$$

В таблице 1 приведены значения A и B для исследованных стекол в твердом и расплавленном состояниях. На рисунке 2 показано влияние

окислов двухвалентных металлов на проводимость натрий-германатного стекла (Na_2O —20 мол. %) при 150° в зависимости от концентрации вводимого окисла. Как видно из рисунка, влияние окислов двухвалентных металлов в значительной степени зависит от иона двухвалентного метал-

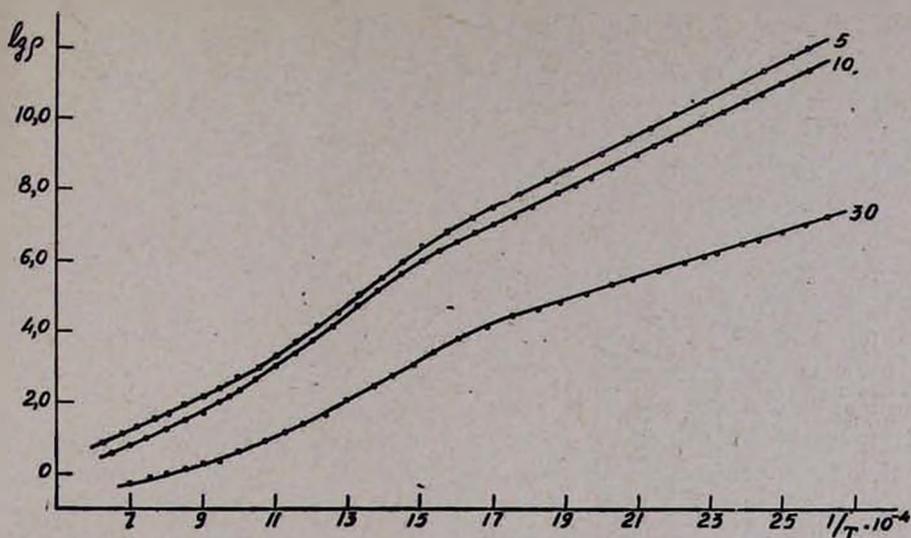


Рис. 1. Зависимость $\lg \rho - \frac{1}{T}$ для трех натрий-германатных стекол в широком температурном интервале (около кривых указаны содержания Na_2O в мол. %).

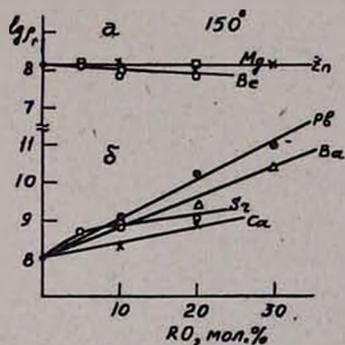


Рис. 2. Изотермы сопротивления натрий-германатного стекла (содержание Na_2O —20 мол. %) при замене двуокиси германия окислами двухвалентных металлов (150°).

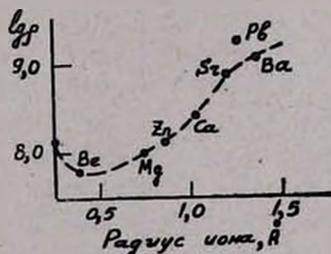


Рис. 3. Проводимость стекол $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MeO} \cdot 7\text{GeO}_2$ при 150° .

ла: для ионов с меньшим ионным радиусом (Be , Mg , Zn) влияние почти не наблюдается независимо от количества вводимого окисла; окислы со сравнительно большим ионным радиусом (Ca , Sr , Ba , Pb) приводят к повышению сопротивления стекла, причем с увеличением содержания

Таблица 1

Значения постоянных A и B уравнения (1)

Молекулярный состав стекол*	A распл.	B распл.	Температурный интервал	A тверд.	B тверд.
5Na 95Ge	1,50	3947	1300—850	1,60	5271
10Na 95Ge	1,00	3515	1300—800	1,65	5042
15Na 85Ge	1,99	3491	1300—900	1,61	4700
20Na 80Ge	2,00	3299	1300—850	2,10	4493
25Na 75Ge	1,85	2635	1250—900	2,35	3524
30Na 70Ge	2,00	2571	1150—800	2,00	3495
10Na 10Mg 80Ge	1,70	3682	1300—1050	1,75	5042
10Na 10Ca 80Ge	1,80	3829	1350—1150	—	—
10Na 20Ca 70Ge	1,80	3726	1350—1150	—	—
10Na 30Ba 60Ge	2,20	3933	1300—900	2,00	5816
10Na 10Zn 80Ge	2,00	3756	1300—850	1,75	4956
10Na 30Zn 60Ge	2,00	3682	1300—800	2,00	4727
10Na 10Pb 80Ge	2,00	3903	1300—950	2,00	5988
10Na 30Pb 60Ge	2,30	3771	1300—750	2,10	6131
20Na 10Ca 70Ge	2,20	3653	1300—950	2,00	4441
20Na 20Ca 60Ge	2,10	3756	1300—1000	2,10	4727
20Na 30Ca 50Ge	1,95	3240	1300—1050	—	—
20Na 5Mg 75Ge	2,00	3506	1300—900	2,10	4297
20Na 10Mg 70Ge	2,00	3506	1300—900	1,90	4154
20Na 20Mg 60Ge	1,85	2930	1300—750	2,30	4240
20Na 10Ba 70Ge	2,30	3712	1350—1000	2,05	4527
20Na 20Ba 60Ge	2,20	3506	1350—1000	1,90	4756
20Na 30Ba 50Ge	1,95	3019	1200—850	2,06	5197
20Na 5Be 75Ge	1,90	3123	1250—900	1,75	4211
20Na 10Be 70Ge	1,90	3123	1250—900	1,65	4011
20Na 20Be 60Ge	1,80	3123	1250—950	2,10	4154
20Na 5Sr 75Ge	2,00	3388	1250—950	2,00	4498
20Na 10Sr 70Ge	2,12	3450	1250—950	2,20	4698
20Na 20Sr 60Ge	1,92	3170	1250—900	2,25	4813
20Na 10Zn 70Ge	2,00	3314	1300—800	1,85	4389
20Na 20Zn 60Ge	2,10	3226	1250—750	2,00	4212
20Na 30Zn 50Ge	2,00	3078	1250—700	2,00	4154
20Na 10Pb 70Ge	2,17	3400	1200—850	2,00	4584
20Na 20Pb 60Ge	2,10	3093	1200—750	2,00	5090
20Na 30Pb 50Ge	2,00	2952	1200—750	2,00	5157
30Na 10Pb 60Ge	1,93	2650	1050—650	2,00	3782
30Na 10Ba 60Ge	1,90	2931	1250—900	2,00	3867
30Na 10Ca 60Ge	1,90	2863	1200—950	1,90	3724
30Na 10Mg 60Ge	2,00	2842	1200—750	2,15	3610
30Na 10Zn 60Ge	2,15	2826	1200—700	2,15	3610

* Окислы обозначены следующими символами—Na— Na_2O , Ge— GeO_2 , и т. д.

окислов двухвалентных металлов происходит почти непрерывное повышение сопротивления.

На рисунке 3 приведено изменение удельного сопротивления стекла состава $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MeO} \cdot 7\text{GeO}_2$ в зависимости от ионного радиуса двухвалентного катиона. Эта зависимость показывает большое сходство с аналогичной зависимостью для силикатных стекол, полученной Мазуриным [2].

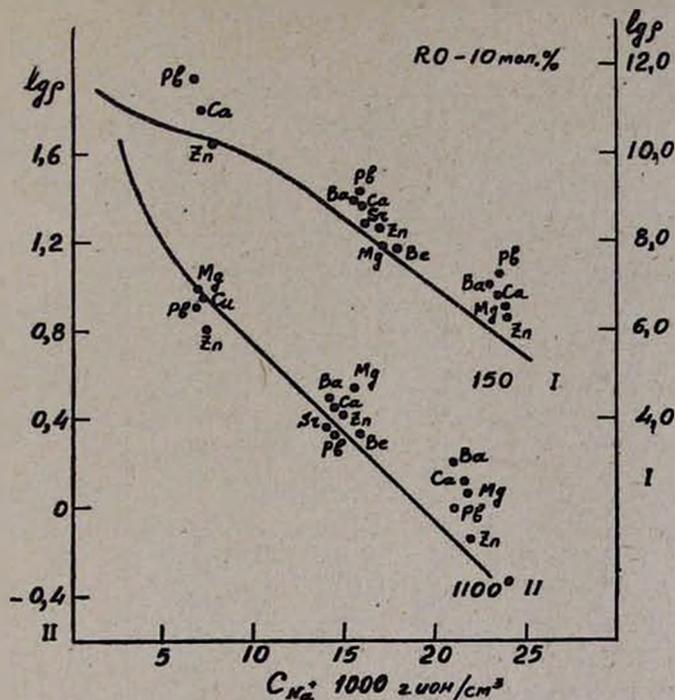


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{GeO}_2$ от концентрации иона натрия при 150 и 1100° (кривая соответствует натрий-германатному стеклу).

На рисунке 4 приведены данные по влиянию окислов двухвалентных металлов на проводимость натрий-германатных стекол в зависимости от концентрации иона натрия для твердого и расплавленного состояния (150 и 1100°). Эти данные показывают, что в твердых стеклах введение окислов двухвалентных металлов в натрий-германатное стекло, как правило, независимо от концентрации иона натрия, приводит к повышению сопротивления, причем это повышение зависит от ионного радиуса двухвалентных катионов и подчиняется примерно той закономерности, которая приведена на рисунке 3. Несколько отличны данные для твердых и расплавленных стекол при меньших содержаниях щелочного окисла; в твердых стеклах окислы двухвалентных металлов повышают удельное сопротивление, а в расплавленных стеклах, наоборот.

Наличие данных по электропроводности натрий-германатных стекол в широком температурном интервале позволяет произвести сравне-

ние экстремальных точек кривой $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ с температурами солидуса и ликвидуса системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_4$. В таблице 2 сопоставлены температуры первых и вторых изгибов кривой $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ для бинарных натрий-германатных, калий-силикатных и свинцово-силикатных стекол. Данные по последним двум системам взяты из литературы [1,3].

Таблица 2

Составы стекол	Температура, °С			
	I изгиба кривой $\lg \kappa - \frac{1}{T}$	солидуса	II изгиба кривой $\lg \kappa - \frac{1}{T}$	ликвидуса
Na_2O в мол. %	Натрий-германатные стекла			
5	405	905	840	1000
10	465	905	850	965
15	495	905	кристал.	1030
20	520	905	кристал.	1080
25	420	785	кристал.	1015
30	385	785	780	920
K_2O в вес. %	Калий-силикатные стекла			
18	530	762	855	1280
24	505	767	840	960
27	455	767	820	775
30	425	742	780	760
37	410	742	730	915
PbO в вес. %	Свинцово-силикатные стекла			
70	—	—	1150	720
75	—	—	1100	740
80	—	—	950	765

Характерным, в приведенных в таблице 2 данных, является следующее: в калий-силикатных и свинцово-силикатных стеклах с повышением содержания окислов калия и свинца температуры первого и второго изгибов непрерывно снижаются. Это, по-видимому, связано с той ролью разрушения пространственного кремне-кислородного каркаса, которая характерна для ионов-модификаторов в кремнеземистых стеклах. Вместе с тем наблюдаются и некоторые особенности: во всех случаях температуры первого изгиба на несколько сот градусов ниже температур солидуса, а температура второго изгиба изменяется своеобразно—в свинцово-силикатных стеклах она на 200—350° выше температуры ликвидуса, а в натрий-германатных и калий-силикатных стеклах—ниже; за исклю-

чением стекол с содержанием 27 и 30% K_2O —эти два стекла по составу близки к тетрасиликату калия— $K_2O \cdot 4SiO_2$ (содержание K_2O —28,1 вес. %, т. пл. — 770°).

По изменению температуры первого изгиба кривой $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ в зависимости от содержания окисла модификатора, натрий-германатные стекла отличаются от силикатных. Здесь с прибавлением до 20 мол. % окиси натрия наблюдается повышение этой температуры, а затем—снижение. Это обстоятельство свидетельствует о закреплении германий-кислородного каркаса с прибавлением окиси натрия до указанного предела.

Аналогичное повышение температуры первого изгиба в натрий-боратных стеклах наблюдал и Р. Л. Мюллер [4], что и было объяснено переходом бора в четверную координацию с образованием пространственного боро-кислородного каркаса. Интересно отметить, что аналогичные экстремумы на кривых свойство—состав для натрий-германатных стекол обнаружили и другие исследователи [5]. Иванов и Евстропьев наличие таких экстремумов для систем Na_2O-GeO_2 , K_2O-GeO_2 и $PbO-GeO_2$ объясняют упрочнением структуры при введении первых порций модифицирующих окислов благодаря образованию отрицательно заряженных структурных узлов. Подразумевается, что прибавление модифицирующих окислов переводит четырехкоординированный германий в шестерную координацию с образованием октаэдрического узла [$Ge^{-2}O_6$] с двойным отрицательным зарядом [5].

По влиянию окислов двухвалентных металлов на проводимость натрий-германатных стекол в твердом состоянии имеется полная аналогия с силикатными стеклами (рис. 3) [2]. Однако, в отличие от силикатных стекол, с переходом в расплавленное состояние это влияние изменяется мало, за исключением стекол, сравнительно бедных окисью натрия, где с переходом в расплавленное состояние окислы двухвалентных металлов, наоборот, повышают проводимость натрий-германатных стекол. Таким образом, окислы двухвалентных металлов на проводимость натрий-германатных стекол оказывают сложное влияние; при этом имеет значение как концентрация щелочного окисла в исходном стекле, так и температура (твердое, расплавленное). Сходство влияния окислов двухвалентных металлов на проводимость твердых натрий-германатных и натрий-силикатных стекол свидетельствует о том, что механизм поляризационного торможения через кислородные ионы по Евстропьеву—Мазурину имеет место и в германатных стеклах, в отличие от боратных стекол, где этот механизм почти не проявляется [6]. Что же касается участия двухвалентных ионов в процессе проводимости в расплавленных германатных стеклах, то по-видимому, это проявляется отчетливо только в бедных щелочами расплавах, о чем свидетельствуют данные рисунка 4.

ԵՐԿՎԱԼԵՆՏ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԵՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ԳԵՐՄԱՆԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Ա. Զ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը լայն շերտաստիճանային ինտերվալում և BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO և PbO օքսիդների ազդեցությունը նատրիում-գերմանատային ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա:

Ցույց է տրված, որ նշված օքսիդների ազդեցությունը պայմանավորված է մի շարք ֆակտորներով. երկվալենտ իոնի իոնական շառավղի մեծությամբ, շերտաստիճանով և նատրիումի կոնցենտրացիայով:

THE INFLUENCE OF BIVALENT METAL OXIDES ON CONDUCTIVITY OF SODIUM—GERMANATE GLASSES

K. A. KOSTANIAN and A. D. HAKOPIAN

Yerevan Branch of Electrovacuum Glass Research Institute

The influence of BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO and PbO on the conductivity of sodium—germanate glasses in solid and molten states has been studied. The influence of the above mentioned oxides depends on the temperature, sodium concentration and ionic radius of bivalent ion.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костанян, Е. А. Ерзнкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 613 (1964).
2. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекол, Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. 62, Л. (1962).
3. К. А. Костанян, О. К. Геокчян, Арм. хим. ж., 21, 230 (1968).
4. Р. Л. Мюллер, Электропроводность стеклообразных веществ, Изд. ЛГУ (1968).
5. А. О. Иванов, К. С. Евстропьев, ДАН СССР, 145, 797 (1962).
6. Е. А. Ерзнкян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 22, 103 (1969).

ЭКСТРАКЦИЯ БРОМИДНОГО АЦИДОКОМПЛЕКСА РТУТИ(II) МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

С. П. ЛЕБЕДЕВА

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

Поступило 17 XII 1971

Исследована экстракция броммеркуриата метилового зеленого (МЗ) из H_2SO_4 бензолом и бутилацетатом. Образующиеся соединения максимально поглощают в области 640 нм (бензол) и 630 нм (бутилацетат). Кажущиеся коэффициенты молярного погашения равны $\bar{\epsilon}_{640} = 1,06 \cdot 10^5$ и $\bar{\epsilon}_{630} = 1,02 \cdot 10^5$.

В оптимальных условиях броммеркуриат взаимодействует с МЗ в отношении 1:2, а в более кислой области—1:1, независимо от природы использованного реагента. Изучено влияние сопутствующих и посторонних ионов.

Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 13.

Ранее была изучена экстракция галоидмеркуриатов МЗ из HCl , HBr и H_2SO_4 [1, 2]. В отличие от других основных красителей [3—12] в исследованных случаях при оптимальной кислотности молярное отношение компонентов равно 1:2. С повышением кислотности оно становится равным: ацидокомплекс $Hg(II)$: катион МЗ=1:1, т. е. в органической фазе ртуть представлена в виде $[HgHal_3^-]$, что подтвердилось анализом электронных спектров водных растворов МЗ, из которых видно, что в заметном интервале кислотности извлекается однопротонированная форма МЗ [2]. Поэтому возникло предположение, в достаточной мере еще не подтвержденное экспериментом, что при оптимальной кислотности $Hg(II)$ извлекается также в виде $[HgHal_3^-]$ с одним катионом МЗ, но одновременно соэкстрагируется и молекула простой соли МЗ. Цель этой работы—выяснить характер взаимодействия броммеркуриата с катионом МЗ в зависимости от природы экстрагента.

Экспериментальная часть

Рабочий раствор нитрата $Hg(II)$ готовили разбавлением запасного раствора [2]. Кислотность водной фазы регулировали добавлением разбавленной H_2SO_4 , концентрацию аниона-адденда—раствором KBr . Раствор МЗ готовили растворением точной навески в подогретой дистиллированной воде. Органические растворители дополнительно не очищали; использовали спектрофотометр СФ-4А, потенциометр ЛПЛУ-01 (стеклянный электрод).

Наиболее эффективными экстрагентами, кроме толуола [2], оказались бензол и бутилацетат.

Бензольные и бутилацетатные экстракты соединения и красителя максимально поглощают при одной и той же длине волны: при 640 и 630 нм, соответственно (рис. 1).

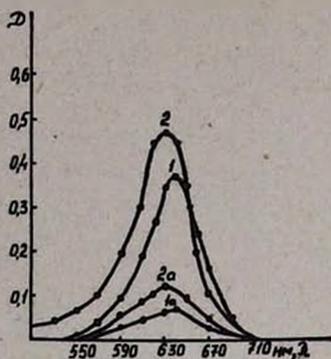


Рис. 1. Спектры поглощения соединений бромидных ацидокомплексов ртути(II) с метиловым зеленым (1, 2) и „холостых“ растворов (1а, 2а), снятые относительно растворителя, в зависимости от природы экстрагента: 1 — бензол; 2 — бутилацетат; рН 1,95; $l = 1$ см; 1 — $[Hg^{2+}] = 0,56$ мкг/мл; 2 — $[Hg^{2+}] = 0,75$ мкг/мл.

Соединения максимально извлекаются в обоих случаях 2-минутным встряхиванием (соотношение фаз 1:1). Оптические плотности экстрактов измеряли спустя 10 минут после прекращения встряхивания. Бензольные экстракты устойчивы 23 часа, а бутилацетатные 4—5. Оптимальные интервалы кислотности: рН 0,8—2,3 (бензол) и рН 1,34—2,05 (бутилацетат, рис. 2).

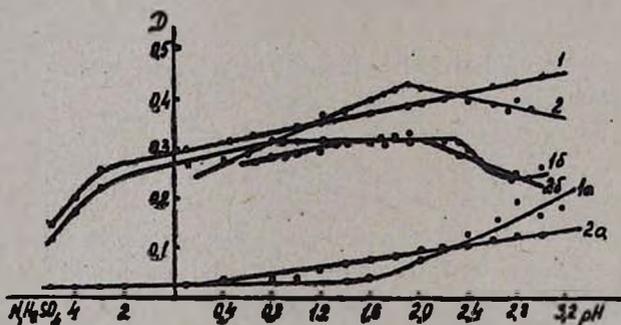


Рис. 2. Зависимость оптической плотности бензольных (1, 1а) и бутилацетатных (2, 2а) экстрактов соединений бромидного ацидокомплекса ртути(II) с метиловым зеленым и „холостых“ растворов от кислотности водной фазы. 1, 1а, 2, 2а—сняты относительно растворителя; 1б, 2б — относительно „холостого“ раствора; $l = 1$ см, $[Hg^{2+}] = 0,56$ мкг/мл.

В обоих случаях создавали 0,1 М концентрацию бром-иона. Постоянные и максимальные значения оптических плотностей наблюдались при концентрациях МЗ $8,2 \cdot 10^{-4}$ — $5,9 \cdot 10^{-3}$ М (бензол) и $1,0 \cdot 10^{-3}$ — $1,0 \cdot 10^{-2}$ М (бутилацетат), рабочими же концентрациями приняты

$2,0 \cdot 10^{-3}$ М. Подчиняемость закону Бера соблюдалась в интервалах 0,19—8,5 мкг Hg/мл и 0,19—9,3 мкг Hg/мл, соответственно. Рассчитаны кажущиеся молярные коэффициенты погашения: $1,06 \cdot 10^5$ (бензол) и $1,02 \cdot 10^5$ (бутилацетат).

В оптимальных условиях образования соединения броммеркуриата с МЗ проверена избирательность экстракции (табл. 1).

Таблица 1

Влияние посторонних и сопутствующих ионов на экстракцию броммеркуриата МЗ бензолом и бутилацетатом

И о н	$K_1 = \frac{[\text{ион}]^*}{[\text{Hg}^{2+}]^{**}}$ (бензол)	K_2 (бутил- ацетат)	И о н	K_1	K_2
Ca	237000	161000	Mg	1500	860
Al	193500	21500	Mn	33400	29000
Zn	32300	45000	Fe (III)	2150	10700
Co	34400	27900	Cl ⁻	49500	40800
Ni	13900	9700	PO ₄ ³⁻	3200	5400
Cu	5400	3200	NO ₃ ⁻	215	860

* Концентрация постороннего иона, которая не мешает определению.

** $[\text{Hg}^{2+}] = 9,31 \cdot 10^{-7}$ М.

Мешают Au (III), Tl (III), Sb (V), Pb и Cd.

Отношение компонентов в ионных ассоциатах определено тремя методами: изомольных серий (рис. 3), прямой Аомуса (рис. 4) и сдвига равновесия (рис. 5).

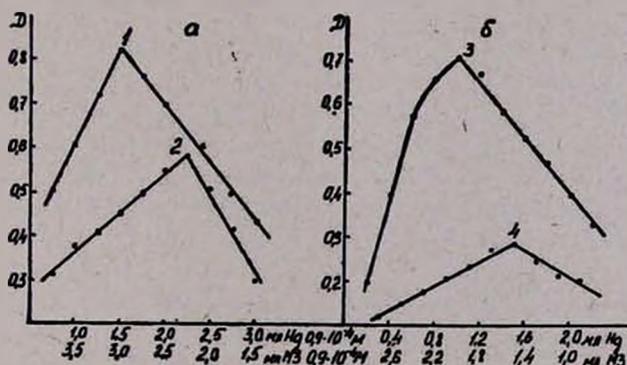


Рис. 3. Определение отношения компонентов в соединениях бромидного ацидокомплекса ртути(II) с метилвым зеленым методом изомольных серий: а — бензолные; б — бутилацетатные экстракты; рН: 1 — 1,6; 2 — 0,65; 3 — 1,7; 4 — 0,35; 1, 2 — $l=0,5$ см; $\Sigma_{\text{конц.}} = 0,32 \cdot 10^{-4}$ М; 3, 4 — $l=1$ см; $\Sigma_{\text{конц.}} = 0,30 \cdot 10^{-4}$ М.

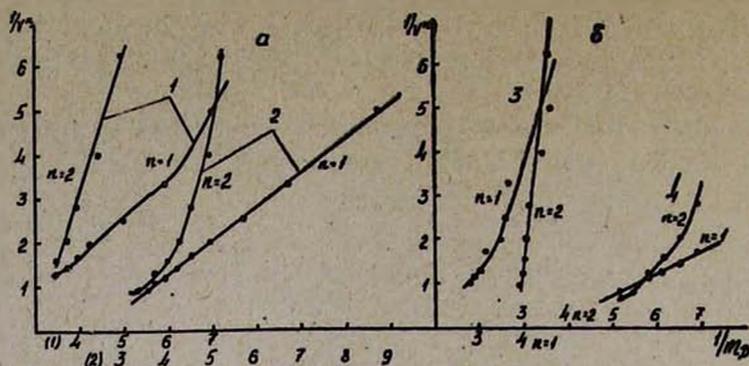


Рис. 4. Определение отношения компонентов в соединениях бромидного ацидокомплекса ртути(II) с метиловым зеленым методом прямой линии Асмуса: а — бензольные; б — бутилацетатные экстракты. рН: 1 — 1,6; 2 — 0,65; 3 — 1,75; 4 — 0,35; $[Hg^{2+}] = 0,56 \text{ мкг/мл}$; $l = 1 \text{ см}$.

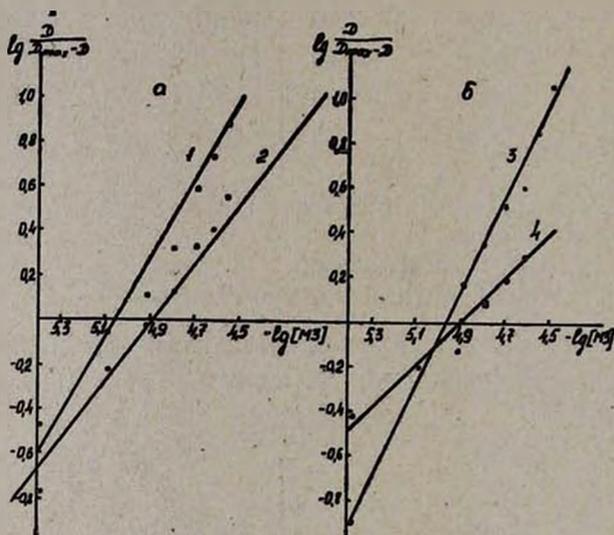


Рис. 5. Определение отношения компонентов в соединении бромидного ацидокомплекса ртути(II) с метиловым зеленым методом сдвига равновесия: а — бензольные; б — бутилацетатные экстракты. рН: 1 — 1,6; 2 — 0,65; 3 — 1,7; 4 — 0,35; $[Hg^{2+}] = 0,56 \text{ мкг/мл}$; $l = 1 \text{ см}$.

При оптимальной и более низкой кислотности отношение компонентов равно 1:2, при более высокой — 1:1. Методом амперометрического титрования показано [1,2], что при оптимальной кислотности ион ртути и бром-ион извлекаются в отношении 1:4, а при высокой кислотности — 1:3, что хорошо согласуется с ранее полученными данными. Сравнивая физические характеристики использованных экстрагентов (табл. 2), следовало ожидать, что бутилацетат будет вести себя иначе, чем бен-

зол и толуол. Однако, в отношении влияния его на соотношение компонентов в тройном соединении соответствующего эффекта не наблюдалось.

Таблица 2

Некоторые физические константы
использованных экстрагентов

Экстрагент	Диэлектрическая постоянная	Дипольный момент
Толуол	2,379	0,390
Бензол	2,284	0,0
Бутилацетат	5,010	1,841

Различные отношения компонентов в соединении, в зависимости от кислотности, могут быть объяснены образованием либо $[HgBr_4^{2-}]$ и $[HgBr_3^-]$, либо участием в образовании только $[HgBr_3^-]$ с одновременной соэкстракцией простой соли красителя.

ՍՆԴԻԿԻ ԲՐՈՄԻԴԱՑԻՆ ԱՑԻԴԱԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ
ՄԵԹԻԼԱՑԻՆ ԿԱՆԱԶ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹՈՎ

Ս. Պ. ԼԵԲԵԴԵՎԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է բրոմմերկուրիատի էքստրակցիան մեթիլալին կանաչ ներկանյութով ծծմբաթթվալին միջավայրից, կիրառելով բենզոլ և բուտիլացետատ: Մաքսիմումները գոյացող միացությունների էքստրակտների կլանման սպեկտրների վրա դիտվում են 640 նմ (բենզոլ) և 630 նմ (բուտիլացետատ) ալիքի երկարությունների տակ:

Բենզոլալին էքստրակտի մարման մոլյար թվացող գործակիցը հավասար է $\bar{\epsilon} = 1,06 \cdot 10^5$, իսկ բուտիլացետատինը՝ $1,02 \cdot 10^5$: էքստրակցիայի օպտիմալ պայմաններում բրոմմերկուրիատը ռեագիրում է մեթիլալին կանաչի հետ 1 : 2 հարաբերությամբ, իսկ ավելի թթվալին մարզում՝ 7:1, անկախ կիրառվող էքստրագենտի բնույթից:

Ուսումնասիրված է ուղեկցող և կողմնակի փոնների ազդեցությունը մեթիլալին կանաչի բրոմմերկուրիատի էքստրակցիայի ընտրողականության վրա:

EXTRACTION OF MERCURY(II) BROMIDE ACIDOCOMPLEX
BY METHYL GREEN

S. P. LEBEDEVA

State University of Yerevan,
Institute of General and Inorganic Chemistry, Armenian Academy of Sciences

Extraction of mercury(II) bromide acidocomplex with methyl green from H_2SO_4 solutions by benzene and butyl acetate has been studied.

The apparent molar extinction coefficients are $1,06 \cdot 10^5$ for benzene and $1,2 \cdot 10^5$ for butyl acetate. Under optimal conditions the acidocomplex of mercury(II) bromide interacts with methyl green in the ratio 1:2.

The effect of accompanying and foreign anions on the selective extraction of mercury(II) has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ДАН АрмССР, 51, 219 (1970).
2. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ЖАХ, 26, 1745 (1971).
3. М. П. Ананьевская, Тр. совещ. раб. вузов и зав. лаб., РГУ, 1959, стр. 303.
4. М. П. Ананьевская, Тр. Новочеркасского политехн. ин-та, 43, 31 (1963).
5. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, ДАН АрмССР, 50, 5, 242 (1969); Арм. хим. ж., 23, 664 (1970).
6. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, Арм. хим. ж., 23, 1085 (1970).
7. Фу Дао-пей, Ли-Бинь, Ниахие schijie, 18, 226 (1964); цит. по РЖХ, 13Г121, 1965.
8. N. Gantschev, Dr. Atanasova, Докл. Болгарской АН, 21, № 4, 359 (1968).
9. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, ДАН АрмССР, 51, 96 (1970).
10. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, Арм. хим. ж., 24, 121 (1971).
11. Tsubouchi Masahiro, Anal. Chem., 42, 1087 (1970); цит. по РЖХ, 1Г95, 1971.
12. Tsubouchi Masahiro, Bull. Chem. Soc. Jap., 43, № 9, 2812 (1970); цит. по РЖХ, 6Г90, 1971.
13. А. Ва-нберг, Э. Проскауэр, Дж. Риддин, Э. Тупс, «Органические растворители», ИЛ, М., 1958.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.722.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ
 АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

Х. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,4-ДИТРЕТИЧНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ГЛИКОЛЕЙ
 С СОЛЯМИ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
 2,2,5,5-ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ 3,4-ДИГАЛОИДДИГИДРОФУРАНОВ

Г. М. МКРЯН, Д. Г. РАФАЭЛЯН, Э. С. ВОСКАНЯН и Н. А. ПАПАЗЯН

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

Поступило 28 VII 1971

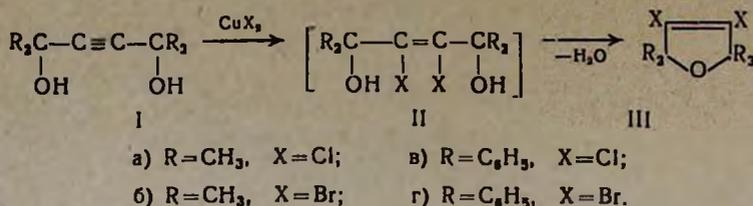
При взаимодействии дитретичных ацетиленовых гликолей с хлорной или бромной медью в водном или метанольном растворе происходит присоединение двух атомов галогена с одновременной циклизацией образующихся дигалондпроизводных в 2,2,5,5-тетразамещенные 3,4-дихлор- или -дибромдигидрофураны с 75—80% выходами. В этих условиях продукты селективного галогенирования бутин-2-диола-1,4—2,3-дигалондбутен-2-диола-1,4 не циклизуются.

Табл. 11, библиограф. ссылок 6.

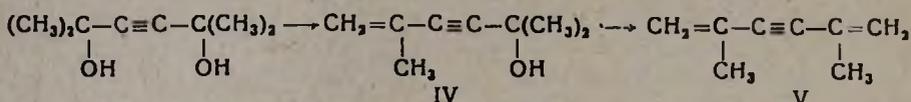
В предыдущем сообщении [1] было показано, что ацетиленовый опирт—бутин-2-ол-1 и бутин-2-илалкиловые эфиры хлорируются хлорной медью в полярных растворителях с образованием соответствующих *транс*-дихлорпроизводных. Известно также, что бутин-2-диол-1,4 с хлорной медью в воде образует 2,3-дихлорбутен-2-диол-1,4 с почти количественным выходом [2].

Интересно было изучить поведение дитретичных ацетиленовых гликолей в условиях галогенирования солями двухвалентной меди. С этой целью в настоящей работе изучено взаимодействие 1,4-дитретичных ацетиленовых гликолей I с хлорной и бромной медью в водном или метанольном растворе.

Оказалось, что ацетиленовые гликоли I при нагревании с хлорной или бромной медью в воде или в метанольном растворе легко образуют 2,2,5,5-тетразамещенные 3,4-дигалонддигидрофураны III, по-видимому, в результате циклизации промежуточно образующихся дигалондных гликолей II.



Хлорирование и циклизация легко протекают при 60—65° в течение 8—12 часов с 75—80% выходами с частичной дегидратацией I (R = C₆H₅) в ениновый спирт IV и углеводород V, количество которых при более высокой температуре становится значительным.



Образование 2,2,5,5-тетраметил-3,4-дибромдигидрофурана с ~80% выходом происходит уже при 40—50° в течение 6—7 часов. При бромировании I (R = CH₃) при более высокой температуре образуются и высококипящие продукты.

Строение полученных дигалоиддигидрофуранов III подтверждено как данными элементарного анализа, сравнением физико-химических констант с литературными данными на примерах IIIa, б, г, так и методом ИК спектроскопии. В ИК спектрах III отсутствуют полосы поглощения тройной связи и гидроксильных групп; имеются полосы двойной связи и эфирной группировки. IIIa также хлорирован (газообразным хлором в хлороформе) в 2,2,5,5-тетраметил-3,3,4,4-тетрахлортетрагидрофуран, описанный в литературе.

Промежуточные дигалоидгликоли II нам не удалось выделить и охарактеризовать, по-видимому, ввиду большой их способности к циклизации.

Попытки получить дигалоиддигидрофураны из бутин-2-диола-1,4 оказались безуспешными. В отличие от I, незамещенный бутин-2-диол-1,4 в воде или в метаноле как с хлорной, так и с бромной медью образует только продукт селективного галоидирования—2,3-дигалоидбутен-2-диола-1,4 (VI). Циклизация VI в 3,4-дигалоиддигидрофуран не имеет места даже при 90—95°. Нам не удалось получить индивидуальные продукты циклизации VI и в присутствии таких циклизующих агентов, как фосфорная и серная кислоты, окись алюминия, пятиокись фосфора или хлористый цинк.

Экспериментальная часть

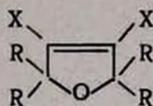
Для определения состава реакционных смесей и оценки чистоты полученных продуктов применяли метод ГЖХ; хроматограф ЛХМ-8М, детектор-катарометр, колонка 2 м с 10%-ным твином—80 и 10%-ным алиезоном—L на хромосорбе W, газ-носитель гелий—60 мл/мин, температура 100—140°.

Взаимодействие 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 с хлорной медью. Смесь 35,6 г (0,25 моля) 2,5-диметилгексин-3-диола-1,4 и 130 г (~0,75 моля) гидрата хлорной меди в 100 мл воды, перемешивая, нагревали 12 часов при 60—65°. Масляный слой отделили, водный экстрагировали эфиром, объединили с масляным слоем и высушили сульфатом магния. После удаления эфира и перегонки получили 38,5 г (78,6%) 2,2,5-тетраметил-3,4-дихлордигидрофурана с т. кип. 47—48°/7 мм, n_D^{20} 1,4632. По литературным данным [3] т. кип. 46—48°/6 мм, n_D^{20} 1,4638. ИК спектр: двойная связь — 1620 $см^{-1}$, эфирная группировка — 1260 $см^{-1}$. Выделено также 2,5 г фракции с т. кип. 40—42°/7 мм, n_D^{20} 1,4845, представляющей собой, в основном, 2,5-диметилгексадиен-1,5-ин-3 (по ГЖХ, сравнением с эталонным образцом [4]) и 1,9 г фракции, являющейся 2-окси-2,5-диметилгексен-2-ином-3, т. кип. 53—56°/7 мм, n_D^{18} 1,4792. По литературным данным [4] т. кип. 58°/8 мм, n_D^{18} 1,4740.

При проведении реакции в метиловом спирте выход 2,2,5,5-тетраметилдихлордигидрофурана составляет 76%.

Условия получения, константы и аналитические данные аналогично полученных тетразамещенных дигаллоиддигидрофуранов приведены в таблице.

Таблица



III		Исходный гликоль	Условия реакции				Выход, %	Т. пл., °С (из спирта)	Т. пл., °С по лит. данным [5]
R	X		среда	реагент	т., °С	время, часы			
CH ₃	Br	(CH ₃) ₂ CC≡CC(CH ₃) ₂ OH OH	H ₂ O или CH ₃ OH	CuBr ₂	40—45	7	76	48 (т. кип. 74—75°/ 5 мм)	49 (т. кип. 84—86°/ 10 мм)
C ₆ H ₅	Cl	(C ₆ H ₅) ₂ CC≡CC(C ₆ H ₅) ₂ OH OH	CH ₃ OH	CuCl ₂	67—70	12	76	119*	—
C ₆ H ₅	Br	(C ₆ H ₅) ₂ CC≡CC(C ₆ H ₅) ₂ OH OH	CH ₃ OH	CuBr ₂	67—70	8	79	198*	201

* Найдено %: С 77,63; Н 4,42; Cl 15,97. C₂₀H₂₀Cl₂O. Вычислено %: С 75,84; Н 4,51; Cl 16,02.

** Найдено %: Br 29,73. C₂₀H₂₀Br₂O. Вычислено %: Br 30,07.

Селективное бромирование бутин-2-диола-1,4. Смесь 17,02 г бутин-2-диола-1,4 (0,02 моля) и 112 г бромной меди в 70 мл воды, перемешивая, нагревали 8 часов при 75—80°. После обычной обработки получили 39 г 2,3-дибромбутен-2-диола-1,4, т. пл. 114°. В литературе [6] т. пл. 116,5—117,5°. Выход 79,2%. В метиловом спирте при 60° получен аналогичный результат.

СИНТЕЗ 1,3-ДИХЛОР-2,5,5-ТРИМЕТИЛГЕКСЕНА-2
 И ЕГО НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Р. М. ИСПИРЯН, Ф. А. МАРТИРОСЯН, Р. П. ЗАКАРЯН и В. О. БАБАЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

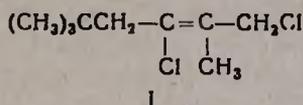
Поступило 1 VII 1971

Конденсацией трет-хлористого бутила с 2-хлор-3-метилбутадиеном-1,3 получен 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексен-2.

Взаимодействием последнего со вторичными аминами и спиртами в присутствии едкого кали получены соответственно третичные амины и эфиры.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 8.

Настоящая работа продолжает исследования галогенсодержащих диеновых соединений [1—4]. В ней описывается реакция трет-хлористого бутила с 2-хлор-3-метилбутадиеном-1,3. В результате конденсации можно было ожидать образование в основном двух изомерных продуктов (1,4- и 4,1-присоединения), однако, был получен продукт с формулой I.



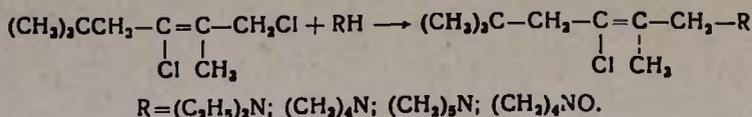
Структура полученного продукта установлена химическим путем и ИК спектрами, а направление присоединения обосновано квантово-химическими расчетами.

Образование продукта 1,4-присоединения согласуется с расчетами электронной структуры и индексов реакционной способности молекулы 2-хлор-3-метилбутадиена. Согласно расчетам, проведенным методом молекулярных орбит Хюккеля [5,6], при радикальном присоединении трет-бутиловый радикал должен атаковать концевые углеродные атомы сопряженной системы молекулы 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3, так как эти атомы имеют наименьшую энергию радикальной локализации и наивысшую свободную валентность (Fg) (см. табл. 1).

При окислении I перманганатом калия в щелочном растворе получены трет-бутилуксусная кислота и хлорацетон.

В ИК спектре продукта I наблюдается характерная полоса поглощения центральной замещенной двойной связи в области 1620 см^{-1} , C—Cl связи 710 см^{-1} .

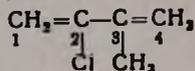
Взаимодействием 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2 с вторичными аминами были получены соответствующие третичные амины.



Константы полученных продуктов приведены в таблице 2.

Таблица 1

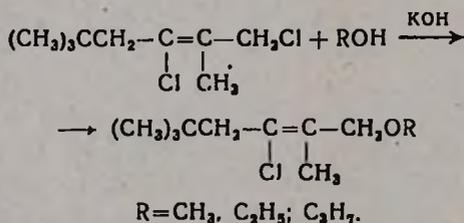
Распределение зарядов и энергии локализации атомов в молекуле 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3



r	1	2	3	3
Z_r	+0,053	-0,067	+0,011	-0,019
L_r^-	1,573	2,716	2,597	1,6332
L_r^+	1,690	2,316	2,597	1,595
L_r^*	1,6314	2,516	2,5968	1,614
F_r	0,843	0,292	0,417	0,851

В ИК спектрах полученных аминов наблюдаются характерные полосы поглощения замещенной двойной связи при 1620 см^{-1} , третичного атома азота в области $1330-1350 \text{ см}^{-1}$.

Этерификацией продукта 1 метиловым, этиловым и *n*-пропиловым спиртами в присутствии едкого кали получены соответствующие эфиры гексенового ряда:

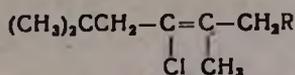


В ИК спектрах полученных эфиров наблюдаются полосы поглощения замещенной двойной связи при 1620 см^{-1} и эфирной группы (C—O) 1050 см^{-1} .

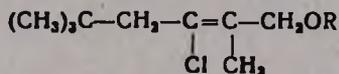
Чистота полученных продуктов установлена методом газожидкостной хроматографии (см. рис.)*.

* Колонка—силиконовое масло на целите 546 (80—100 меш.), 3 м., скорость газа 60 мл/мин., газ-носитель—гелий, прибор ЛХМ-8М с детектором по теплопроводности. Все остальные хроматографические анализы выполнены на той же колонке в интервале температур $170-200^\circ$.

Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %				Гидрохлорид, т. пл., °С
						N		Cl		
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	
(C ₂ H ₅) ₂ N	61,2	84—86/3	C ₁₃ H ₂₀ NCI	1,4695	0,9087	6,36 6,15	6,06	15,66 15,43	15,33	101—102
(CH ₃) ₄ N	57,3	83—85/2	C ₁₃ H ₂₄ NCI	1,4852	0,9571	6,21 6,32	6,09	15,13 15,41	15,44	180—182
(CH ₃) ₄ NO	70,2	88—89/2	C ₁₃ H ₂₄ NOCI	1,4860	1,0022	5,84 5,93	5,71	14,66 14,55	14,44	183—184
(CH ₃) ₃ N	63,2	130/7	C ₁₄ H ₂₆ NCI	1,4910	0,9609	5,82 5,95	5,74	14,65 14,73	14,59	186—187



CH ₃	68,1	62/2	C ₁₀ H ₁₆ ClO	1,4620	1,9437			18,39 18,43	18,63
C ₂ H ₅	77,5	72/2	C ₁₁ H ₂₁ ClO	1,4635	0,9412			17,31 17,52	17,36
C ₃ H ₇	66,1	91—92/5	C ₁₂ H ₂₂ ClO	1,4645	0,9429			16,46 16,23	16,24

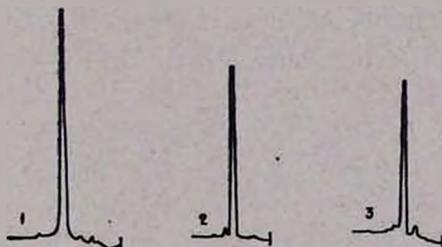


Рис. Хроматограммы: 1 — 1,3-Дихлор-2,5,5-трихлоргексена-2; 2 — 1-диэтиламино-3-хлор-2,5,5-триметилгексена-2; 3 — 1-метокси-3-хлор-2,5,5-триметилгексена-2.

Экспериментальная часть

Присоединение трет-хлористого бутила к хлоризопрену. А. К смеси 65 г (0,7 моля) трет-хлористого бутила и 5 г безводного хлористого алюминия при перемешивании и охлаждении (—20°) постепенно прибавлено 51 г (0,5 моля) хлоризопрена и 0,2 г гидрохинона. После 6-часового пе-

ремешивания при -20° смесь разложена водой. Продукт извлечен из смеси перегонкой с паром. Отделенный масляный слой после высушивания сернистым магнем фракционирован.

Получено 15 г хлоризопрена с т. кип. $35-40^{\circ}/100$ мм и 59,2 г (62,3%) 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2 с т. кип. $70-71^{\circ}/3$ мм; n_D^{20} 1,4825; d_4^{20} 1,0567. MR_D найдено 53,52, вычислено 53,03. Найдено %: Cl 36,72; 36,91. $C_9H_{16}Cl_2$. Вычислено %: Cl 36,41.

Б. Смесь 25,5 г (0,25 моля) хлоризопрена, 2 г хлористого цинка, 36 г (0,4 моля) трет-хлористого бутила и 0,2 г гидрохинона перемешивалась при комнатной температуре в течение 12 часов. Реакционная смесь разложена водой, масляный слой отделен, высушен сульфатом магния и фракционирован. Выделено 11,45 г исходного хлоризопрена с т. кип. $35-40^{\circ}/100$ мм и 5,2 г (13,4%) 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2 с т. кип. $70-72^{\circ}/3$ мм; n_D^{20} 1,4835; d_4^{20} 1,0564.

Окисление 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2. К раствору 20 г перманганата калия в 200 мл воды прибавлено 10 г (0,05 моля) 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2. Смесь перемешана при $60-70^{\circ}$ до обесцвечивания (12 часов). Двухкись марганца отфильтрована и промыта горячей водой. Фильтрат экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан. Получено 1,7 г хлорацетона с т. кип. $115-118^{\circ}$, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. $125-126^{\circ}$ (лит. данные [8]: т. кип. 119° , 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. $124-125,5^{\circ}$) и 2,8 г исходного вещества с т. кип. $72^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,4830. Водный раствор упарен до 1/4 объема, после охлаждения подкислен разбавленной соляной кислотой и экстрагирован эфиром. Экстракт высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 3,2 г трет-бутилуксусной кислоты с т. кип. $94-96^{\circ}/25$ мм, n_D^{20} 1,4090; амид т. пл. $130-132^{\circ}$ (лит. данные [7]: т. кип. $94-96^{\circ}/26$ мм; n_D^{20} 1,4096; амид, т. пл. $131-131,5^{\circ}$).

Взаимодействие 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2 с вторичными аминами. Смесь 9,75 г (0,05 моля) исходного продукта и 0,1 моля амина оставлена при комнатной температуре 12 часов. К смеси прибавлена 10%-ная соляная кислота. Непрореагировавший исходный 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексен-2 экстрагирован эфиром. Водный раствор подщелочен поташом и амин экстрагирован эфиром. Получены соответствующие амины, константы которых приведены в таблице 2.

Взаимодействие 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2 с первичными спиртами. К алкогольату, приготовленному из 3 г порошкообразного едкого кали и 30 мл спирта, прибавлено 9,75 г (0,05 моля) 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2. Смесь при перемешивании нагревалась на водяной бане в течение 10 часов, после чего прибавлено 100 мл воды и подкислено разбавленной соляной кислотой. Продукты реакции экстрагированы эфиром, высушены сернистым магнем. Константы полученных эфиров приведены в таблице 2.

1,3-ԴԻՔԼՈՐ-2,5,5-ՏՐԻՄԵԹԻԼՀԵԿՍԵՆ-2-Ի ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ
ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ռ. Մ. ԻՍԳԻՐՅԱՆ, Յ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Պ. ՋԱԲԱՐՅԱՆ Ե Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է երրորդային բուտիլքլորիդի փոխազդումը 2-քլոր-3-մեթիլբուտադիենի հետ: Ապացուցված է, որ ստացվում է 1,3-դիքլոր-2,5,5-տրիմեթիլհեքսեն-2: Վերջինս փոխազդելով երկրորդային ամինների և առաջնային սպիրտների հետ տալիս է համապատասխան երրորդային ամիններ և էթերներ:

SYNTHESIS OF 1,3-DICHLORO-2,5,5-TRIMETHYLHEXENE-2
AND ITS TRANSFORMATIONS

R. M. ISPIRIAN, F. A. MARTIROSSIAN, R. P. ZAKARIAN and V. H. BABAYAN
The Abovian Pedagogical Institute (Yerevan)

The compound in the heading has been obtained by condensation of tertiary butyl chloride with 2-chloro-3-methylbutadiene-1,3. Interaction of this compound with secondary amines results in tertiary amines, while with primary alcohols in the presence of potassium hydroxide produces the corresponding ethers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян, ЖОрХ, 5, 316, (1969).
2. В. О. Бабаян, А. А. Петров, ЖОрХ, 5, 421 (1969).
3. А. А. Петров, В. О. Бабаян, ЖОХ, 53, 26 33 (1964).
4. А. А. Петров, В. О. Бабаян, ЖОрХ, 3, 643 (1967).
5. Э. Стрейтвизер, «Теория молекулярных орбит для химиков-органиков», «Мир», М., 1965.
6. Ю. А. Кругляк, В. С. Квакуш, Г. Г. Дядюца, В. И. Хильченко, «Методы вычислений в квантовой химии. Расчет π-электронной структуры молекул простыми методами молекулярных орбиталей», «Наукови Думка», Киев (1967).
7. А. А. Петров, В. В. Лягс, ЖОХ, 26, 1113 (1956).
8. К. Ноогеген, М. Jansen, Rec, trav. chim., 51, 260 (1932).

АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ

IV. β-ДИАЛКИЛАМИНОЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ β-N,N-ДИАЛКИЛАМИНОКИСЛОТ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН и К. Л. АМБОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

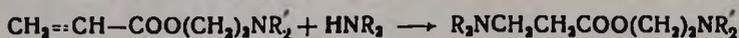
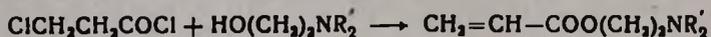
Поступило 7 X 1970

С целью испытания физиологической активности синтезированы бисчетвертичные соли β-диалкиламиноэтиловых эфиров β-N,N-диалкиламинокислот.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

Известно, что бисчетвертичные соли диалкиламиноалкиловых эфиров циклических α-аминокислот обладают ганглиоблокирующей и курареподобной активностью [1], а диметиламиноэтиловые эфиры ω-N,N-диметиламинокислот—ингибиторным действием при гидролизе ацетилхолина холинэстеразой [2].

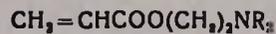
С целью испытания физиологической активности бисчетвертичных солей диалкиламиноалкиловых эфиров N,N-диалкиламинокислот с различными радикалами при азотах синтезированы эфиры R₂N(CH₂)₂COO(CH₂)₂NR'₂ (значения R и R' см. табл. 2) по схеме:



При взаимодействии хлорангидрида β-хлорпропионовой кислоты с аминоспиртом (1:3, а также 1:1, но в присутствии триэтиламина) в бензоле (20°) имеет место отщепление хлористого водорода от промежуточно образующегося эфира β-хлорпропионовой кислоты, в результате чего выделяется соответствующий эфир акриловой кислоты (ТСХ смеси до отгонки бензола выявляет пятно эфира акриловой кислоты).

Реакцию присоединения амина к эфиру акриловой кислоты проводят кипячением их смеси в абсолютном бензоле. При повышении температуры кипения растворителя (толуол, о-ксилол) скорость реакции увеличивается, но выход несколько падает. О конце реакции судят по исчезновению пятна исходного эфира при хроматографировании реакционной смеси на тонком слое окиси алюминия. Чистоту эфиров проверяют тонкослойной хроматографией. ИК спектры подтверждают их строение. Гидрохлориды осаждают из абсолютного эфира. Смесь оставляют до утра в холодильнике и фильтруют. Диметиламиноэтиловый эфир β-морфо-

Таблица 1



R ₂ N	Выход, %	Т. кип., °С/мм.	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	ν _{C=O} ν _{C=C} , см ⁻¹	R _T (эф. бз., 811)	Молеку- лярная формула	А н а л и з, %						Гидрохлорид			Подметилат		
								С		Н		N		Т. пл., °С	Cl, %		Т. пл., °С	J, %	
								найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		найде- но	вычис- лено		найде- но	вычис- лено
(CH ₃) ₂ N	60	50/4	1,4400	0,9579	1722 1636	0,80	C ₇ H ₁₃ NO ₂	58,26	58,80	9,26	9,09	10,11	9,80	—	—	—	128—130	45,08	44,54
(C ₃ H ₇) ₂ N	80	96/20	1,4473	0,9337	1695 1610	0,93	C ₉ H ₁₇ NO ₂	63,15	62,60	10,50	9,94	7,72	8,18	84—86	17,22	17,30	—	—	—
	88	120/20	1,4688	0,9874	1700 1613	0,87	C ₁₀ H ₁₇ NO ₂	65,10	65,56	9,50	9,30	7,42	7,64	136—138	15,90	14,99	115—117	39,17	39,07
	67	138/30	1,4718	1,0533	1700 1610	0,90	C ₉ H ₁₃ NO ₂	57,74	58,37	8,21	8,11	7,30	7,56	148—150	15,62	16,21	—	—	—

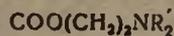
								$R_1N(CH_2)_2$
R_1N	R_2'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	R_f	$\nu_{C=O}$ (см ⁻¹)	Молекулярная формула
$(C_2H_5)_2N$	$(CH_3)_2N$	80	120/2	1,4402	0,9220	0,70	1730	$C_{11}H_{24}N_2O_2$
	$(CH_3)_2N$	61	121/2	1,4632	0,9714	0,60	1722	$C_{11}H_{22}N_2O_2$
	$(CH_3)_2N$	80	138—140/5	1,4638	0,9627	0,55	1721	$C_{12}H_{24}N_2O_2$
	$(CH_3)_2N$	85	136/2	1,4638	1,0196	0,53	1727	$C_{12}H_{22}N_2O_2$
$(C_2H_5)_2N$	$(C_2H_5)_2N$	71	149/9	1,4492	0,9095	0,42	1730	$C_{13}H_{28}N_2O_2$
	$(C_2H_5)_2N$	81	137/2	1,4662	0,9558	0,46 ²	1714	$C_{13}H_{28}N_2O_2$
	$(C_2H_5)_2N$	94	160—162/2	1,4690	0,9543	0,50 ²	1730	$C_{14}H_{28}N_2O_2$
	$(C_2H_5)_2N$	70	155/2	1,4662	1,0007	0,54 ²	1712	$C_{13}H_{26}N_2O_2$
$(C_2H_5)_2N$		75	170/12	1,4800	0,9475	0,77	1709	$C_{14}H_{28}N_2O_2$
		75	190/12	1,4818	0,9915	0,73	1709	$C_{15}H_{28}N_2O_2$
$(C_2H_5)_2N$		75	165/8	1,4668	1,0036	0,72	1700	$C_{13}H_{26}N_2O_2$
		66	175/5	1,4830	1,0380	0,80	1700	$C_{14}H_{26}N_2O_2$

¹ Al_2O_3 , эфир — бензол (8:1); ² Al_2O_3 , бензол — спирт (15:1).

лльпропионовой кислоты образует моногидрохлорид, остальные — дигидрохлориды.

При смешивании охлажденных во льду эфирных растворов эфиров диалкиламинокислот и CH_2J (1:2,2) образуются дийодметилаты. Диметиламиноэтиловые эфиры β-пиперидил-, β-пирролидил- и β-морфолилпропионовых кислот образуют моноидометилаты. Дийодметилаты первых двух эфиров образуются при проведении реакции при комнатной температуре (24 часа). Строение моноидометилатов как $\text{>N(CH}_2\text{)}_2\text{COO(CH}_2\text{)}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{)}_2$, установлено хроматографированием продуктов их гидролиза 5 н HCl на закрепленном слое силикагель — гипс

Таблица 2



А н а л и з, %						Дигидрохлорид			Диодметилат		
С		Н		N		т. пл., °С	Cl, %		т. пл., °С	J, %	
найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		найде- но	вычис- лено		найде- но	вычис- лено
61,42	61,11	11,29	11,11	12,44	12,96	157—158	23,80	24,05	117—118	50,85	50,80
62,00	61,70	10,20	10,28	13,38	13,10	190—192	23,87	24,40	142—144 83—84*	51,13 35,70	51,00 36,05
63,40	64,00	11,03	10,52	12,22	12,28	208—210	23,33	23,33	144—146 92—93*	49,37 34,32	49,60 35,02
57,21	57,38	9,86	9,57	12,46	12,17	197—199	22,74	23,17	85—86*	34,14	35,09
65,5	63,9	11,20	11,52	11,71	11,52	230—232	22,11	21,76	106—107	47,90	48,10
65,11	64,46	10,30	10,21	12,30	11,57	220—222	23,11	23,17	140—142	47,39	48,30
65,96	65,62	11,07	11,10	10,65	11,10	215—217	21,69	21,58	109—110	48,14	47,04
60,47	60,23	11,05	10,85	10,54	10,85	190—192**	12,63	12,20	160—161	45,82	46,80
65,62	65,60	10,81	10,93	11,47	10,93	198—200	21,61	21,57			
64,70	64,20	10,60	10,44	10,16	10,44	210—211	20,86	20,82			
60,31	60,48	10,06	10,08	11,34	10,89	190—192	21,05	21,45			
61,90	62,22	10,03	9,63	11,04	10,40	204—206	20,51	20,58			

* Моноидметилат; ** Моногидрохлорид.

(*n*-бутанол — уксусная кислота — вода, 4:1:1) (в контроле — гидрохлорид и йодметилат диметиламиноэтанола).

Гидрохлориды и йодметилаты переданы на фармакологическое исследование.

Экспериментальная часть

β-Диалкиламиноалкиловые эфиры акриловой кислоты. К раствору 0,2 моля *β*-диалкиламиноэтанола и 0,5 моля триэтиламина в 150 мл абсолютного бензола (—5°) при перемешивании прибавляют в течение часа охлажденный раствор 0,2 моля хлорангидрида *β*-хлорпропионовой

кислоты в 50 мл бензола. Смесь перемешивают при комнатной температуре 5 часов. Далее фильтруют (выход понижается, если вместо фильтрации промыть водой) и осадок промывают бензолом. Объединенный фильтрат после отгонки бензола подвергают перегонке в вакууме (выходы и физико-химические константы приведены в табл. 1 (ср. [3]).

β -Диалкиламиноэтиловые эфиры β -N,N-диалкиламинопропионовой кислоты. Раствор 0,05 моля диалкиламиноэтилового эфира акриловой кислоты и 0,15 моля диалкиламина в 100 мл бензола кипятят 7 часов. Продукт реакции выделяют перегонкой в вакууме (выходы и физико-химические константы приведены в табл. 2).

ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐ ԵՎ ՊԵՊՏԻՆԵՐ

IV. β -N,N-ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ β -ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱԷՏԻԼԵՍԹԵՐՆԵՐ

Յ. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ և Կ. Լ. ՀԱՄԲՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության նպատակով սինթեզված են β -N, N-դիալկիլամինաթթուների β -դիալկիլամինաէսթերները: Վերջիններս ստացված են β -քլորպրոպիոնաթթվի քլորանհիդրիդի և ամինասպիրտների փոխազդեցության պրոդուկտ հանդիսացող ալկիլաթթվի դիալկիլամինաէսթերներին դիալկիլամին միացնելով:

AMINOACIDS AND PEPTIDES

IV. β -DIALKYLAMINOETHYL ESTERS OF β -N,N-DIALKYLAMINOACIDS

Ts. Ye. AGHAJANIAN and K. L. HAMBOYAN

The Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry,
Armenian Academy of Sciences (Yerevan)

bis-Quaternary salts of β -dialkylaminoethyl esters of β -N,N-dialkylaminoacids have been prepared with the of research of its physiological activity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. С. Лебедева, А. М. Лихошерстов, А. М. Кривин, А. П. Сколдинов, Тезисы докладов конференции по проблемам направленного изыскания физиологически активных веществ, Ереван, 1968, стр. 99.
2. F. Foldes, M. Foldes, J. Pharm. Exp. Therap., 150, 220 (1965).
3. C. E. Rehberg, W. A. Faucette, J. Am. Chem. Soc., 71, 3164 (1949).

АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ

V. СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ L-ТИРОЗИНА

Ц. Е. АГАДЖАНЯН, Н. Н. ФРАДКИНА, О. Л. МНДЖОЯН,
О. М. АВАКЯН и А. В. ПОГОСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 27 XI 1970

Синтезированы гидрохлориды O-изоалкил-L-тирозинов, их этиловых эфиров, а также изоалкиловых эфиров L-тирозина и исследованы их аденолитические и симпатолитические свойства.

Табл. 1, библиографические ссылки 4.

С целью изыскания препаратов, приводящих к уменьшению количества норадреналина, высвобождаемого в ответ на нервное раздражение, и учитывая блокирующее влияние производных тирозина на биосинтез норадреналина, мы ранее [1] синтезировали и подвергли фармакологическому исследованию ряд производных L-тирозина (O-алкил-L-тирозины и их этиловые эфиры, а также алкиловые эфиры L-тирозина) с нормальной цепью радикала. Было установлено, что в зависимости от длины алкильного радикала и характера производного синтезированные вещества имеют не только различную симпатолитическую и аденолитическую активность, но иногда проявляют противоположный эффект. В настоящем сообщении описаны синтезированные и подвергнутые фармакологическому исследованию аналогичные производные L-тирозина с изорадикалами (изопропил, изобутил, изоамил).

O-Изоалкилтирозины получены непосредственным O-алкилированием L-тирозина соответствующими изоалкилбромидом в смеси водной щелочи и диметилсульфоксида по некоторой модификации метода [2]. Гидрохлориды O-изоалкилтирозинов получены кипячением последних в избытке 3*n* соляной кислоты. Гидрохлориды этиловых эфиров O-изоалкилтирозинов и изоалкиловых эфиров L-тирозина получены кипячением, соответственно, O-изоалкилтирозинов или L-тирозина в избытке соответствующего спирта, насыщенного HCl [3]. В ИК спектрах полученных O-изоалкилтирозинов, в отличие от спектра тирозина (ν_{OH} 3200 cm^{-1}), отсутствует полоса поглощения в области 3200—3600 cm^{-1} . В ИК спектрах эфиров тирозина и O-изоалкилтирозинов присутствует полоса поглощения сложноэфирной связи (1725—1740 cm^{-1}).

Все *O*-изоалкилтирозины при хроматографировании на закрепленном слое силикагель—глик в системе *n*-пропанол—вода (7:3), а изоалкиловые эфиры тирозина и этиловые эфиры *O*-изоалкилтирозинов на окиси алюминия в системе бензол—спирт (15:1) или пропанол—вода (7:3) дают одно пятно.

Физико-химические константы, данные ИК спектров, анализа и тонкослойной хроматографии подтверждают строение и чистоту полученных веществ.

В опытах на изолированном семьявыносящем протоке крысы изучалось влияние синтезированных нами веществ на сокращения органа, вызванные его трансмуральным электрическим раздражением и адреналином в концентрации $1 \cdot 10^{-8}$ г/мл. Препараты испытывались в конечной концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ г/мл.

Установлено, что гидрохлориды *O*-изоалкилтирозинов и их этиловых эфиров, а также изоалкиловых эфиров *L*-тирозина не обладают заметной симпатолитической и адренолитической активностью.

В связи с тем, что бензильная группа является наиболее часто заменяемой *O*-защитной группой у тирозина, мы исследовали также возможность непосредственного *O*-бензилирования *L*-тирозина бензилгалогидом в аналогичных условиях, минуя стадию образования медного комплекса [4]. При 7-часовом нагревании тирозина в смеси водной NaOH и диметилсульфоксида с бромистым бензолом при 80° выход *O*-бензил-*L*-тирозина достигает 75%; с хлористым бензолом в тех же условиях выход несколько ниже (48%). Физико-химические константы совпадают с литературными, а также с константами *O*-бензил-*L*-тирозина, полученного через медный комплекс по методике [4].

Экспериментальная часть

O-Изоалкилтирозины. К раствору *L*-тирозина (0,05 моля) в 10%-ном водном растворе едкого натра (0,1 моля) и 200 мл диметилсульфоксида прибавляют при перемешивании 0,05 моля изоалкилбромиды. Продолжают перемешивание 100 (*изо-C₃H₇*) или 120 часов (*изо-C₄C₉*) при комнатной температуре или же 3 часа при 70° (*изо-C₆H₁₁*). Реакционную смесь выливают на 250 г измельченного льда. Разбавленной (1:1) соляной кислотой доводят pH до 7,5 и выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой. Перекристаллизовывают из 60%-ной водной уксусной кислоты. Выходы, физико-химические константы и результаты анализа приведены в таблице.

Гидрохлориды O-изоалкилтирозинов. 0,5 г *O*-изоалкилтирозина в 10 мл 3*N* соляной кислоты кипятят 3 часа, фильтруют в горячем виде и раствор охлаждают. Выпавший осадок гидрохлорида отфильтровывают (см. табл.).

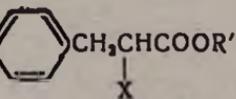
Гидрохлориды эфиров O-изоалкилтирозинов и L-тирозина. 0,5 г *O*-изоалкилтирозина или *L*-тирозина нагревают 1,5 часа в 10 мл соответствующего спирта, насыщенного HCl. Раствор упаривают и остаток перекристаллизовывают из того же спирта (см. табл.).

X	R	R'	Молекулярная формула	Выход, %
NH ₂	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₂ H ₁₇ NO ₃	82
"	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	H	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃	86
"	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	H	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃	60
NH ₂ ·HCl	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₂ H ₁₇ NO ₃ ·HCl	63
"	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	H	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃ ·HCl	80
"	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	H	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃ ·HCl	70
"	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃ ·HCl	63
"	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₂₃ NO ₃ ·HCl	74
"	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	C ₁₆ H ₂₅ NO ₃ ·HCl	60
"	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₁₇ NO ₃ ·HCl	71
"	H	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃ ·HCl	60
"	H	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃ ·HCl	76

* Силикагель — гипс, пропанол — вода (7 : 3).

** Al₂O₃, бензол — спирт (15 : 1).

*** Al₂O₃, пропанол — вода (7 : 3).



Т. пл., °C	R _f	А н а л и з, %							
		Cl		C		H		N	
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
218—221	0,77*			63,92	64,60	7,15	7,60	6,60	6,30
219—221	0,77*			65,13	65,82	7,31	8,00	6,17	5,90
207—209	0,77*			66,12	66,90	8,21	8,35	5,34	5,68
139—141	0,77*	13,10	13,68						
133—135	0,77*	12,12	12,97						
128—130	0,77*	12,11	12,34						
172—173	0,62**	12,02	12,34						
165—166	0,60**	11,59	11,77						
145—147	0,52**	10,77	11,25						
182—183	0,87***	13,20	13,68						
175—177	0,88**	12,72	12,97						
152—154	0,95**	12,60	12,34						

O-Бензил-*L*-тирозин. К раствору 2,7 г (0,015 моля) *L*-тирозина в 12 мл (0,03 моля) 10%-ного водного раствора NaOH прибавляют 60 мл диметилсульфоксида и нагревают до 80°. Прибавляют при перемешивании 2,6 г (0,015 моля) бромистого бензила. Нагревание и перемешивание продолжают 7 часов. Реакционную смесь сливают на 75 г льда; рН доводят до 7,5 и выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, перекристаллизовывают на 60%-ной водной уксусной кислоты с углем. Получают 3 г (75%); т. пл. 221° (221° по [4]), $[\alpha]_D^{24} = +10,5^\circ$ (С 1; 80°/о уксусная кислота), $R_f = 0,7$ (силикагель — гипс в системе пропанол — вода, 7:3). Найдено %: С 70,88; Н 6,20; N 5,43. $C_{16}H_{17}NO_2$. Вычислено %: С 70,85; Н 6,27; N 5,16.

ԱՄԻՆԱԲՔՈՒՆԵՐ ԵՎ ՊԵՊՏԻԴՆԵՐ

V. *L*-ՏԻՐՈՋԻՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՖԱՐՄԱԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Ե. Ե. ՅՐԱԴԿԻՆԱ, Հ. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Հ. Մ. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ա. Վ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սինթեզված են *O*-իզոպրոպիլ-, *O*-իզոբուտիլ-, *O*-իզոամիլտիրոզիններ, նրանց էթիլէսթերները, ինչպես նաև *L*-տիրոզինի իզոպրոպիլ, իզոբուտիլ և իզոամիլ էսթերները: Ուսումնասիրված են նշված միացությունների հիդրոքլորիդների ազդենությունը և սիմպատոլիտիկ հատկությունները:

AMINOACIDS AND PERTIDES

V. SYNTHESIS AND PHARMACOLOGICAL STUDY OF *L*-TYROSINE DERIVATIVES

Ts. Ye. AGHAJANIAN, N. N. FRADKINA, H. L. MNJOYAN,
H. M. AVAKIAN and A. V. POGHOSSIAN

The Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry, Armenian Academy
of Sciences (Yerevan)

Hydrochlorides of *O*-isoalkyl-*L*-tyrosines, their ethyl esters and isoalkyl *L*-tyrosinates have been synthesised. Their adrenolytic and sympatolytic properties have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Լ. Մնջոյան, Շ. Ե. Ագաճանյան, Ն. Ն. Փրաճկինա, Օ. Մ. Ավակյան, Օ. Շ. Որայան, *Хим.-фарм. ж.*, № 7, 4 (1971).
2. S. L. Solar, R. R. Schumaker, *J. Org. Chem.*, 31, 1996 (1966).
3. G. R. Allen, Jr., B. R. Baker, A. C. Dornbush, J. P. Joseph, H. M. Kissman, M. J. Weiss, *J. Med. Pharm. Chem.*, 2, 391 (1960).
4. E. Wunsch, G. Fries, A. Zwick, *Chem. Ber.*, 91, 542 (1958).

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НИТРИЛОВ
 С ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ

А. А. ДУРГАРЯН и Р. А. АРАКЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 VI 1970

Исследована сополимеризация бензо-, ацето-, хлорацето-нитрилов с тетрагидрофураном в присутствии пятихлористой сурьмы и четыреххлористого олова в качестве катализаторов и эпихлоргидрина—сокатализатора. Обсужден механизм сополимеризации, выведено уравнение состава сополимера, описывающее экспериментальные данные. Определены константы этого уравнения.

Рис. 3, табл. 3, библи. ссылок 8.

Продолжением работ по сополимеризации нитрилов [1] явилось исследование их сополимеризации с тетрагидрофураном (ТГФ). Сополимеризация бензонитрила (БН), ацетонитрила (АцН), хлорацетонитрила (ХАцН) с ТГФ проведена в присутствии 1 мол. % пятихлористой сурьмы и четыреххлористого олова в качестве катализаторов и 0,3 мол. % эпихлоргидрина (ЭХГ) в качестве сокатализатора.

Таблица 1

Фракционирование сополимера АцН с ТГФ, полученного при 15° в присутствии пятихлористой сурьмы (глубина конв. 25%)

№ фракции	Количество, г	Содержание азота, %
I	0,02	1,42
II	0,02	1,84
III	0,04	1,09; 1,39
IV	0,05	1,09
V	0,16	1,49
VI	0,20	1,16; 1,29 1,69

Таблица 2

Характеристические вязкости некоторых сополимеров, полученных в присутствии пятихлористой сурьмы

Нитрил	Температура реакции, °С	Глубина конверсии, %	Содержание нитрила в сополимере, мол. %	[η] (100 мл/г) в 1,2-дихлорэтане при 25°
БН	20	33,8	11	0,28
БН	20	6,1	19	0,07
ХАцН	15	9,6	10	0,17
АцН	20	14,0	10	0,27

Получение сополимера доказывается следующим: а) фракции сополимера АцН с ТГФ, полученного в присутствии пятихлористой сурьмы при 15°, почти не различаются по составу (табл. 1): б) нитрилы в условиях сополимеризации не полимеризуются, следовательно невозможно

получение смеси гомополимеров или блок-сополимеров; в) данные таблицы 2 показывают, что молекулярные веса сополимеров достаточно высоки и нитрилы не могут входить в сополимер в качестве только концевых групп.

Структура сополимеров определена по их ИК спектрам. Они имеют четкое поглощение в области 1640—1650 (рис. 1), (C=N-связь) при

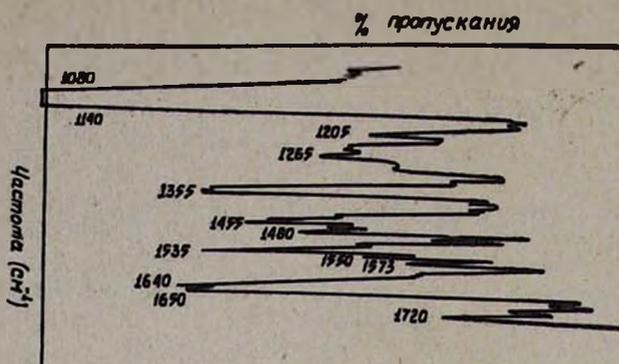
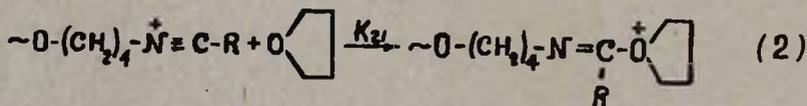
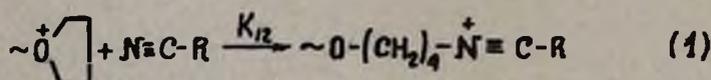
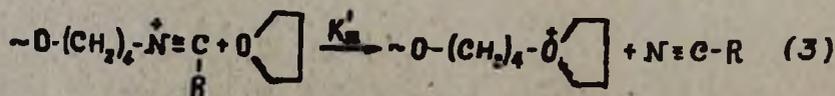


Рис. 1. ИК спектр сополимера БН с ТГФ, полученного в присутствии $SbCl_5$.

1265 (БН) (вероятно =C—O-связь [2]) и сильное поглощение C—O—C связи в области 1080—1140 $см^{-1}$. Омылением сополимера БН с ТГФ получена бензойная кислота. Реакции роста цепи нитрилов можно выразить следующими уравнениями:

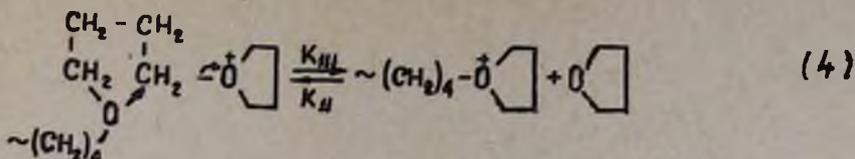


Из наблюдаемых зависимостей состава сополимера от состава исходной смеси следует, что реакция замещения концевой нитрильной единицы молекулами ТГФ (это доказывается исследованием на модельных соединениях)* и в этом случае протекает аналогично сополимеризации нитрилов с α -окисями.



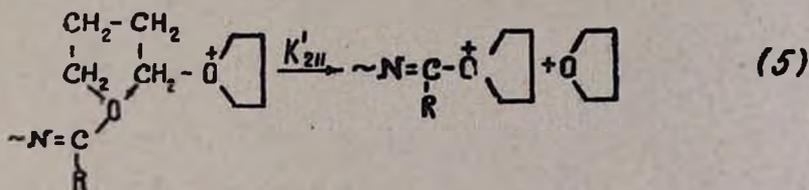
* Эти данные будут опубликованы позже.

Как известно, реакция полимеризации ТГФ обратима [3]. Однако реакция, вероятно, протекает не с отщеплением ТГФ и образованием карбкатиона с последующей циклизацией (реакция, требующая более высокой энергии активации), а с замещением ТГФ концевой группы атомом кислорода по реакции

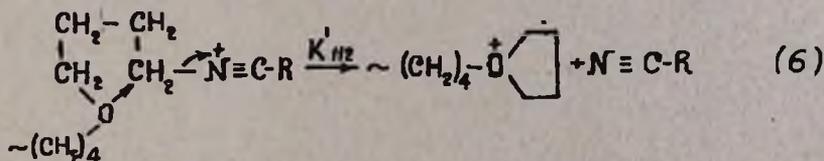


Это подтверждается тем, что закономерности сополимеризации ТГФ и 3,3-бис-(хлорметил)-оксациклобутана (БХМО) лучше описываются при допущении необратимости реакции роста цепи ТГФ с активным центром БХМО и обратимости реакции БХМО с ТГФ активным центром, чем при допущении обратимости всех реакций роста цепи ТГФ [4], а также необратимости реакции роста цепи ТГФ с активным центром окиси пропилена [5].

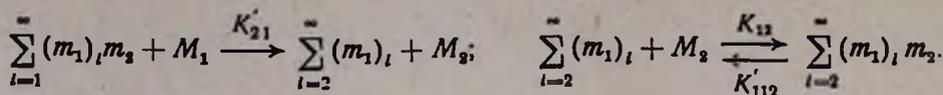
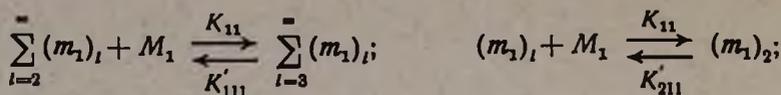
Из реакции (4) следует, что скорость обратной реакции ТГФ будет зависеть не только от предыдущей единицы растущей цепи, но и от третьей единицы. Конечно, константы скоростей реакций (4) и (5) не будут равными.



Из механизма обратной реакции следует, что имеется возможность следующей реакции



Имея ввиду сказанное, принимаем следующую схему роста цепи при сополимеризации нитрилов с ТГФ:



$\sum_{i=1}^{\infty} (m_1)_i$ — все активные центры, содержащие в конце цепи единицы мономера M_1 , $(m_1)_1$ активный центр, содержащий в конце цепи единицы мономера M_1 и в качестве предыдущей единицы мономера M_2 . $(m_1)_2$ — активный центр со структурой $\sim m_2 m_1 m_1$.

Отношение расхода мономера M_1 к M_2 будет [6].

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} =$$

$$= \frac{K_{11} \sum_{i=1}^{\infty} [(m_1)_i] [M_1] + (K_{21} + K'_{21}) \sum_{i=1}^{\infty} [(m_1)_i m_2] [M_2] - K'_{211} [(m_1)_2] - K'_{111} \sum_{i=3}^{\infty} [(m_1)_i]}{K_{21} \sum_{i=1}^{\infty} [(m_1)_i m_2] [M_1]} \quad (I)$$

обозначив $\alpha = [(m_1)_3] / [(m_1)_2] = [(m_1)_4] / [(m_1)_3] \dots$ можно написать

$$\sum_{i=1}^{\infty} [(m_1)_i] = [(m_1)_1] / (1 - \alpha) \quad (II)$$

$$\sum_{i=3}^{\infty} [(m_1)_i] = [(m_1)_3] / (1 - \alpha) \quad (III)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} [(m_1)_i m_2] = [(m_1)_1 m_2] + [(m_1)_2 m_2] / (1 - \alpha) \quad (IV)$$

Используя нижеприведенные уравнения стационарности активных центров совместно с уравнениями I, II, III и IV

$$K_{12} [(m_1)_1] [M_2] = [(m_1)_1 m_2] (K_{21} [M_1] + K'_{21} [M_1]) \quad (V)$$

$$K_{11} [(m_1)_2] [M_2] = [(m_1)_2 m_2] (K_{21} [M_1] + K'_{21} [M_1] + K'_{112}) \quad (VI)$$

$$K_{11} [(m_1)_1] [M_1] + K'_{21} [(m_1)_1 m_2] [M_1] + K'_{211} [(m_1)_2] + K'_{112} [(m_1)_2 m_2] = [(m_1)_2] (K_{11} [M_1] + K_{12} [M_2] + K'_{211}) \quad (VII)$$

получаем следующее уравнение состава сополимера

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + \frac{S}{1-\alpha} \times$$

$$\times \frac{r_1 S (1+C) + C}{(1-\alpha) \left[\left(r_1 S + \frac{\rho_{211}}{[M_2]} - \frac{\rho_{111} \alpha}{[M_2]} \right) \left(S + CS + \frac{\rho_{112}}{[M_2]} \right) + S + CS \right] + r_1 S (S + CS) + CS, \quad (\text{VIII})$$

где

$$r_1 = K_{11}/K_{12}, \quad C_1 = \frac{K'_{21}}{K_{21}}; \quad \rho_{111} = K'_{111}/K_{12},$$

$$\rho_{211} = K'_{211}/K_{12}; \quad \rho_{112} = K'_{112}/K_{21}; \quad S = [M_1]/[M_2]$$

Используя уравнение стационарности активных центров $(m_1)_s$

$$K_{11} [(m_1)_s] [M_1] + K'_{111} [(m_1)_s] + K'_{21} [(m_1)_s m_2] [M_1] + K'_{112} [(m_1)_s m_2] =$$

$$= [(m_1)_s] (K_{11} [M_1] + K_{12} [M_2] + K'_{111})$$

и уравнения V и VI, получим

$$\alpha = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{\rho_{111}} \left(r_1 [M_1] + [M_2] - \frac{\rho_{112}}{(1+c)S + \rho_{112}/[M_2]} - \right. \right.$$

$$\left. - \left[\left[1 + \frac{1}{\rho_{111}} \left(r_1 [M_1] + [M_2] - \frac{\rho_{112}}{(1+c)S + \rho_{112}/[M_2]} \right) \right]^2 - \right. \right.$$

$$\left. \left. - \frac{4}{\rho_{111}} \left(\frac{C [M_1]}{(1+c)S + \rho_{112}/[M_2]} + r_1 [M_1] \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (\text{IX})$$

Уравнение состава сополимера, если скорости всех обратных реакций роста цепи равны нулю, будет [6]

$$d[M_1]/d[M_2] = 1 + C + (1+C)r_1 S \quad (\text{X})$$

Используя экспериментальные данные зависимости состава сополимера от состава исходной смеси и уравнение X, можно приблизительно определить значение констант $1+C$ и $(1+C)r_1$. Используя литературные данные $\Delta S^\circ = -20,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и $\Delta H = 5,5 \text{ ккал/моль}$ по уравнению $\lg \frac{K_{11}}{K'_{111}} = 0,439 \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \right)$, определили значение $\frac{K_{11}}{K'_{111}}$, а из него и ρ_{111} , так как $\rho_{111} = \frac{r_1 K'_{111}}{K_{11}}$. Значения констант

уточнили методом подбора кривой; полученные значения приведены в таблице 3. На рисунках 2 и 3 построены графики зависимости состава сополимера от состава исходной смеси, сопоставленные с экспериментальными точками, с использованием констант таблицы 3 и урав-

нений VIII и IX. В исследованных случаях изменение значения r_{111} от 0 до r_{111} почти не влияет на состав сополимера, следовательно и невозможно определить его значение из приведенных данных. Расчеты показали, что в исследованных случаях влияние обратимости реакции роста ТГФ на состав сополимера незначительно и почти компенсируется обратимостью роста цепи нитрила (реакция 5).

Таблица 3
Константы сополимеризации в уравнениях VIII и IX, рассчитанные при сополимеризации ТГФ с нитрилами

№№ пп	Нитрил	Катализатор	Темпе- ратура реакции	r_1	C	r_{111}	r_{112}
1	БН	$SbCl_5$	20	0,55	2,5	1,5	10
2	БН	$SnCl_4$	15	0,06	15,0	0,14	0,3
3	ХАцН	$SbCl_5, SnCl_4$	15	0,63	3,0	1,4	5
4	АцН	$SbCl_5, SnCl_4$	15	0,54	6,5	1,2	3

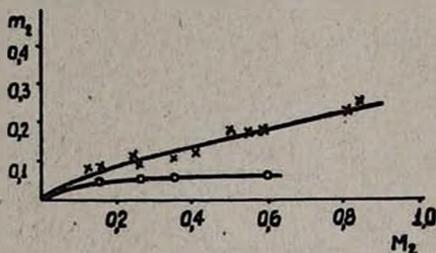


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации ТГФ с БН при 20°:
x — $SbCl_5$; ○ — $SnCl_4$.

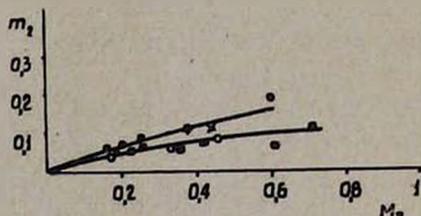


Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации ТГФ с ХАцН:
● — $SbCl_5$; x — $SnCl_4$; и с АцН:
■ — $SbCl_5$; ○ — $SnCl_4$.

Аналогично сополимеризации нитрилов с α -окисями и при сополимеризации с ТГФ очень большое влияние на состав сополимера имеет реакция замещения нитрильных концевых единиц ТГФ-ом. По сути дела обратная реакция роста цепи ТГФ тоже является реакцией замещения, но протекает внутримолекулярно и имеет первый порядок. Эта реакция, вероятно, имеет очень важное значение и при сополимеризации других мономеров, содержащих тетероатом.

Экспериментальная часть

ТГФ марки «ч.д.а.» высушен над КОН и кипячением с натрием с последующей перегонкой. $SbCl_5$ и $SnCl_4$ прокипячены с P_2O_5 и перегнаны в вакууме. Получение и очистка нитрилов описаны в [8]. Опыты проведены в ампулах, в атмосфере азота. Мономеры прибавлены в ампулы шприцем. Продолжительность реакции от 0,5 до 24 часов, в зависимости от мономера и состава смеси.

Очистка сополимера с БН. Реакционная смесь растворена в бензоле, катализатор осажден метанольным раствором КОН, отфильтрован и в вакууме удалены растворитель и мономеры. Остаток растворен в ацетоне и осажден петролейным эфиром. При содержании нитрила в смеси мономеров в количестве большем, чем 50 мол.%, сополимер осаждался из ацетонового раствора смесью эфира с петролейным эфиром.

Сополимеры АцН и ХАцН, полученные в присутствии $SbCl_5$, очищены, как и БН, и переосаждены трижды из ацетонового раствора петролейным эфиром. Их сополимеры, полученные в присутствии $SnCl_4$, после удаления катализатора и мономеров, растворены в ацетоне и осажжены петролейным эфиром, затем из ацетонового раствора—водой. Сухой сополимер переосажден из ацетонового раствора петролейным эфиром. Полимеры высушены при $50-60^\circ/15$ мм.

Количество нитрила в сополимере определялось по содержанию азота (метод Дюма).

Омыление сополимера ТГФ с БН. 0,4 г сополимера (содержащего 18 мол.% БН) нагревалось с раствором 0,12 г КОН в 0,5 мл воды и 9 мл метанола с обратным холодильником в течение 31 часа. Реакционная смесь отфильтрована, фильтр (0,08 г) растворен в воде и раствор подкислен соляной кислотой; получен осадок бензойной кислоты с т. пл. 122° .

Фракционирование сополимера АцН с ТГФ. 0,52 г сополимера, содержащего 1,09% азота, растворено в 40 мл бензола, подвергнуто дробному осаждению петролейным эфиром при 20° .

ՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՅՈՒՐԱՆԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ և Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է բենզա-, ացետա- և քլորացետանիտրիլների համատեղ պոլիմերումը տետրաֆորոֆտորանի հետ անազի տետրաքլորիդի և անտիմոնի պենտաքլորիդի կատալիտիկ ազդեցությամբ, էպիքլորհիդրինի ներկայությամբ 15 և 20° -ում:

Հիմնվելով ստացված համատեղ պոլիմերների բնութագրական մածուցիկությունների, ացետանիտրիլի համապոլիմերի ֆրակցիոնացման տվյալների և մոնոմերների քիմիական հատկությունների վրա ապացուցվում է, որ ստացված են իսկական համապոլիմերներ: Համապոլիմերների իկ սպեկտրներից հետևում է, որ նիտրիլային միավորը համապոլիմերում ունի հետևյալ ստրուկտուրան — $O-C\equiv N$: Քննարկված է համապոլիմերման ռեակցիայի մեխանիզմը, արտածված է բանաձև, որը քանակապես մկարագրում է ելային խառնուրդի բաղադրությունից համապոլիմերի բաղադրության կանխման տվյալները:

COPOLYMERIZATION OF NITRILES WITH TETRAHYDROFURAN

A. H. DURGARIAN and R. H. ARAKELIAN

State University of Yerevan

The copolymerization of benzo-, aceto-, and chloroacetonitriles with tetrahydrofuran in the presence of antimony pentachloride and tin tetrachloride catalysts has been studied.

The mechanism of copolymerization is discussed and an adequate equation is proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, *Высокомол. соед.*, 9А, 114 (1967).
2. А. А. Дургарян, Р. А. Куроян, А. З. Алоян, Р. А. Аракелян, Р. М. Бегинян, *Арм. хим. ж.*, 21, 925 (1968).
3. Дж. Фурукава, Т. Сасгуса, «Полимеризация альдегидов и окисей», «Мир», М., 1965, стр. 329.
4. Y. Yamashita, H. Kasahara, K. Suyama, M. Okada, *Makromol. Chem.*, 117, 242 (1968).
5. А. И. Кузаев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Т. Энтелис, *Высокомол. соед.*, 11А, 443 (1969).
6. А. А. Дургарян, *Высокомол. соед.*, 9А, 2335 (1967).
7. Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Б. Людвиг, А. Г. Гантмахер, С. С. Медведев, *Высокомол. соед.*, 6, 2030 (1964).
8. А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, *Высокомол. соед.*, 5, 28 (1963).

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *бис-γ*-ЛАКТАМОВ

С. В. АРАКЕЛЯН, С. М. АКОПЯН, С. Г. ТИТАНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 31 VIII 1971

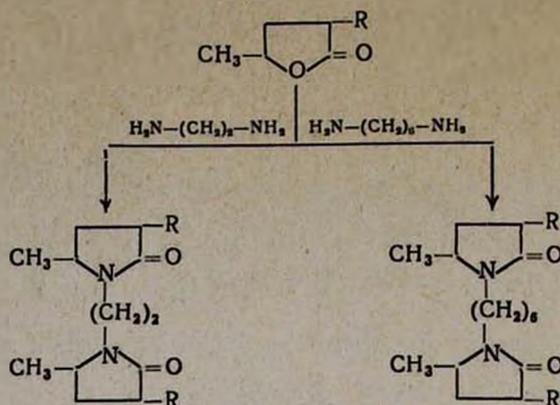
Взаимодействием α -алкил- γ -валеролактонов с этилендиамином и гексаметилендиамином в 2:1 мольном соотношении с высокими выходами получены соответствующие этан-1,2-N,N'-*бис-α*-алкил- γ -валеролактамы и гексан-1,6-N,N'-*бис-α*-алкил- γ -валеролактамы.

Табл. 2, библиографические ссылки 3.

Производные N,N'-*бис*-лактамов, в которых два пятичленных кольца соединены мостиком (CH₂)_n, мало изучены. Реппе и сотрудники [1] взаимодействием бутиролактона и этилендиамина получили N- β -аминоэтилпирролидон и N,N'-этилен-*бис*-пирролидон при 280°, а с гексаметилендиамином получили ω -аминогексилпирролидон при 250° в автоклаве, когда диамин был взят с большим избытком, и N,N'-гексаметилен-*бис*-пирролидон, когда исходный лактон был взят в двойном избытке (2:1).

Крцикалла и Шустер [2] до Реппе изучали взаимодействие лактонов с диаминами, однако они только в общей форме указали, что *бис*-лактамы получают, когда диамины реагируют с лактонами общей формулы $\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{O}$ в мольном соотношении 1:2 соответственно.

Настоящая статья посвящена синтезу этан-1,2-N,N'-*бис-α*-алкил- γ -валеролактамов и гексан-1,6-N,N'-*бис-α*-алкил- γ -валеролактамов взаимодействием α -алкил- γ -валеролактонов с этилендиамином и гексаметилендиамином в соотношении 2:1 [3] по следующей схеме.



(I) R = C₂H₅, *изо*-C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, *изо*-C₆H₁₃, C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₀H₂₁

(II) R = CH₃, C₃H₇, *изо*-C₃H₇, C₄H₉, *изо*-C₄H₉, C₅H₁₁, *изо*-C₅H₁₁,
C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₀H₂₁

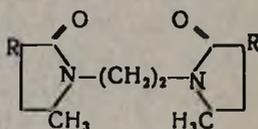
Реакцию проводили в среде кипящего абсолютного толуола до прекращения выделения воды.

Полученные *бис*-лактамы—белые кристаллические вещества, перекристаллизовывающиеся из ацетона.

Экспериментальная часть

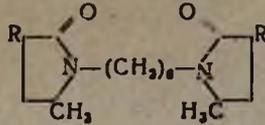
Этан-1,2-(гексан-1,6) - N,N'-*бис*-*α*-алкил-*γ*-валеролактамы. В 50 мл колбу, снабженную водоотделителем с обратным холодильником, помещается 30 мл абсолютного толуола, 0,02 моля *α*-алкил-*γ*-валеролактона и 0,01 моля этилендиамина (гексаметилендиамина). Смесь нагревается до прекращения выделения воды. После отгонки толуола под уменьшенным давлением остаток закристаллизовывается (табл. 1, 2).

Таблица 1



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	N, %	
				найдено	вычислено
C ₂ H ₅	C ₁₆ H ₂₈ N ₂ O ₂	91,5	152	9,88	10,00
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₁₈ H ₃₂ N ₂ O ₂	85	150	8,91	9,09
C ₄ H ₉	C ₂₀ H ₃₆ N ₂ O ₂	95	128	8,32	8,31
C ₅ H ₁₁	C ₂₂ H ₄₀ N ₂ O ₂	99	113	7,31	7,69
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	C ₂₂ H ₄₀ N ₂ O ₂	85	131	8,19	7,69
C ₆ H ₁₃	C ₂₄ H ₄₄ N ₂ O ₂	72	106	7,32	7,14
C ₈ H ₁₇	C ₃₀ H ₅₆ N ₂ O ₂	83,6	112	6,73	5,88
C ₁₀ H ₂₁	C ₃₂ H ₆₀ N ₂ O ₂	77,9	114	5,21	5,55

Таблица 2



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	N, %	
				найдено	вычислено
CH ₃	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂	73,2	148	9,19	8,8
C ₂ H ₇	C ₂₂ H ₄₀ N ₂ O ₂	93,2	139	7,25	7,77
<i>нзо</i> -C ₂ H ₇	C ₂₂ H ₄₀ N ₂ O ₂	90,6	162	7,89	7,77
C ₄ H ₉	C ₂₄ H ₄₄ N ₂ O ₂	85	120	7,87	7,14
<i>нзо</i> -C ₄ H ₉	C ₂₄ H ₄₄ N ₂ O ₂	78	159	7,28	7,14
C ₅ H ₁₁	C ₂₆ H ₄₈ N ₂ O ₂	79	140	7,00	6,66
<i>нзо</i> -C ₅ H ₁₁	C ₂₆ H ₄₈ N ₂ O ₂	90,5	144	6,84	6,66
C ₆ H ₁₃	C ₂₈ H ₅₂ N ₂ O ₂	83	115	6,53	6,25
C ₈ H ₁₉	C ₃₄ H ₆₄ N ₂ O ₂	86	94	4,68	5,26
C ₁₀ H ₂₁	C ₃₈ H ₆₈ N ₂ O ₂	97	104	5,2	5,00

բիս-γ-լակտամների մի քանի ալկիլ ստանդարտների սինթեզը

Ս. Վ. ԱՐԱԿԵԼՅԱՆ, Ս. Մ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ս. Հ. ՏԻՏԱՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ α-ալկիլ-γ-վալերոլակտոնները փոխազդում են էթիլենդիամինի կամ հեքսամեթիլենդիամինի հետ 2:1 հարաբերությամբ բացարձակ տոլուոլի միջավայրում և ստաջացնում բարձր ելքերով 1,2-էթան-*N,N'*-բիս-α-ալկիլ-γ-վալերոլակտամներ և 1,6-հեքսան-*N,N'*-բիս-α-ալկիլ-γ-վալերոլակտամներ որոնք հիմնականում բյուրեղական նյութեր են:

SYNTHESIS OF *bis*-γ-LACTAM DERIVATIVES

S. V. ARAKELIAN, S. M. HAKOPIAN, S. H. TITANIAN and M. T. DANGHIAN
State University of Yerevan

Ethane-1,2- and hexane-1,6-*N,N'*-*bis*-α-alkyl-γ-valerolactams have been synthesised by interaction of α-alkyl-γ-valerolactons with ethylenediamine and hexamethylenediamine in the ratio 2:1.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Reppe und Mitarbeiter, Lieb. Ann., 596, 176 (1955).
2. Krzikalla, C. Schuster, Герм. пат., 848500, 1952, С. А., 48, 7054h (1954).
3. Գ. Բ. Արսեյան, Շ. Թ. Նալբանդյան, Շ. Վ. Արակելյան, Մ. Թ. Դանյան, Արմ. քիմ. թ., 23, 390 (1970); Уч. зап. ЕГУ, № 2, 121 (1970).

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХИМИЗМ КОНДЕНСАЦИИ ТИОМОЧЕВИНЫ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ДИВИНИЛ- и МЕТОКСИЭТИЛВИНИЛКЕТОНАМИ В ПРИСУТСТВИИ СУХОГО ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

Р. М. ХАЧАТРЯН и С. А. ВАРТАНЯН

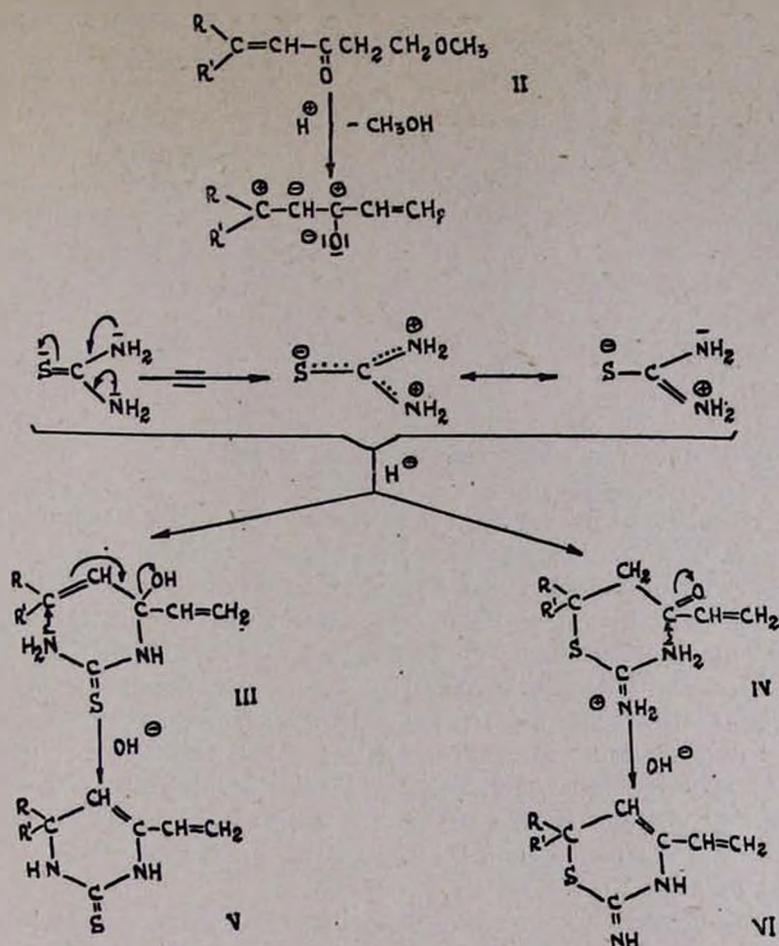
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 20 V 1971

Изучен вероятный химизм конденсации замещенных дивинил- (I) и β -метоксиэтил-винилкетонов (II) с тиомочевойной в присутствии сухого хлористого водорода при 120—130°. Первичным продуктом присоединения является смесь изомеров III, IV, которая под действием гидроксильных ионов подвергается циклизации с образованием соответствующих замещенных 2-тиотетрагидропиримидинов V и 2-иминотетрагидро-1,3-тиазинов VI.

Табл. 3, библиограф. ссылок 2.

Известно [1], что α,β -непределённые кетоны и β -оксикетоны с тиомочевойной в спиртовом растворе, насыщенном хлористым водородом, при комнатной температуре образуют 2-иминотетрагидро-1,3-тиазины. Из окиси мезитила и тиомочевойной в присутствии сухого хлористого водорода получена смесь изомеров: хлоргидрат 2-имино-4,6,6-триметилтетрагидро-1,3-тиазина и 2-тион-4,6,6-триметилтетрагидропиримидин. В настоящей работе изучался химизм конденсации тиомочевойной с замещенными дивинил- (I) и β -метоксиэтилвинилкетонами (II) в присутствии сухого хлористого водорода при 120—130°. По аналогии с описанными в литературе примерами [1] предполагается, что в условиях проведенных опытов первичным продуктом реакции является смесь изомерных форм III и IV, обработка которой 10%-ным водным раствором поташа приводит к соответствующим циклическим формам V, строение которых доказано идентификацией известных образцов (V, $R = R' = CH_3$; $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$; R и R' = пентаметилен) [2] и VI с одновременной дегидратацией по схеме:



С целью установления строения синтезированных соединений III—VI исследованы их ИК спектры поглощения. Наличие в ИК спектрах соединений III и V полос поглощения тиаамидной группы при 1460, 1510 и 1560 $см^{-1}$ (деформационные колебания связи NH) и отсутствие поглощения в интервале частот 2500—2600 (группы SH) и 1600 $см^{-1}$ (группы C=N) свидетельствуют о тионной структуре этих соединений. Кроме того, в кривых поглощения соединений IV, V и VI совершенно отсутствуют полосы поглощения гидроксильной группы в области 3350—3500 $см^{-1}$, в то время как у соединения III имеется широкая полоса поглощения в интервале 3410—3520 $см^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям OH.

Доказательством структуры соединения IV являются полосы поглощения в области валентных колебаний сопряженной карбонильной группы (1670 и 1690 $см^{-1}$), с незамещенной двойной связью (1630 $см^{-1}$). У соединения III есть лишь полоса поглощения незамещенной двойной связи при 1625 $см^{-1}$, а у соединений V и VI лишь полосы поглощения со-

пряженной двойной связи ($1635\text{--}1650\text{ см}^{-1}$) и валентных колебаний группы $=\text{CH}_2$ в области $3060\text{--}3080\text{ см}^{-1}$). Строение соединений IV и VI и их отличие от изомеров III и V подтверждается еще и отсутствием полосы поглощения тиоамидной группы (1510 и 1560 см^{-1}), появлением полос валентных колебаний группы $\text{C}=\text{N}$ в области $1610\text{--}1620$ и наличием частоты 1460 см^{-1} . Спектроскопические данные позволяют предполагать, что замыкание тиомочевинной формы III в 2-тиотетрагидропиримидиновую форму V и изотиуронневоу формы IV в 1,3-тиазинную форму VI осуществляется в первом случае за счет аминной группы и $\text{C}=\text{C}$ связи, а во втором—аминной и карбонильной групп, как это показано в схеме.

Экспериментальная часть

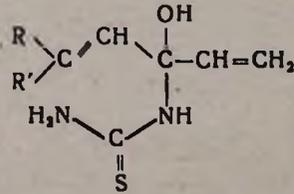
Получение замещенных тиомочевины и изотиурониевых солей (III, IV). Смесь 0,2 моля тиомочевины и 0,1 моля замещенного дивинил- или метоксиэтилвинилкетона при энергичном перемешивании нагревают до 80° . При этой температуре пропускают ток сухого хлористого водорода до тех пор, пока температура смеси не достигнет $120\text{--}130^\circ$. Нагревание продолжают еще 2 часа при 110° . После охлаждения реакционную смесь обрабатывают водой. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают многократно холодной водой и высушивают. Таким путем получены продукты строения III. Фильтрат выпаривается на водяной бане и остаток окончательно высушивается в вакуум-эксикаторе. Этим путем получены продукты строения IV. Константы соединений III и IV приведены в таблицах 1 и 2.

Продукты III и IV получены также из эквивалентных количеств соответствующих дивинил- или метоксиэтилвинилкетонсв и тиомочевины; константы их приведены в таблицах 1,2 в скобках.

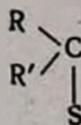
2-Тиотетрагидропиримидины (V) получены обработкой 0,001 моля соответствующего продукта III, 20 мл 10%-ного водного раствора поташа при комнатной температуре. Кристаллы отфильтрованы, промыты водой, ацетоном и эфиром. Выходы 40—60%.

2-Иминотетрагидро-1,3-тиазины (VI) получены аналогично V из соответствующих IV. Кристаллы отфильтрованы, промыты водой, ацетоном и эфиром (табл. 3).

Таблица 1

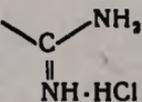
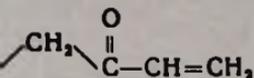


R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Растворитель для перекри- сталлизации	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
						най д е н о			в ы ч и с л е н о		
						C	H	N	C	H	N
CH ₃	CH ₃	60,02 (12,35)	235 разл.	промыто 1:3 водн. спирт.	C ₉ H ₁₄ N ₂ OS	52,15	7,72	15,38	51,61	7,52	15,05
CH ₃	C ₂ H ₅	30,42 (11,64)	192—194	1:1 спирт—вода	C ₉ H ₁₆ N ₂ OS	53,49	8,14	14,32	54,00	8,00	14,00
пентаметилен		26,55 (0)	190—192 разл.	1:1 спирт—вода	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ OS	57,97	8,00	12,33	58,40	7,96	12,39



R	R'	Выход, %	Т. разл., °C	Растворитель для перекри- сталлизации
CH ₃	CH ₃	36,35 (53,18)	213—214	промыто этил. спирт.
CH ₃	C ₂ H ₅	68,61 (56,87)	50—51	спирт—ацетон
пентаметилен		72,09 (58,15)	42—43	спирт—эфир

Таблица 2

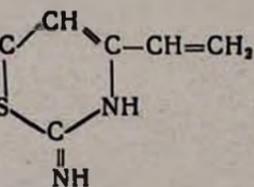


Молекулярная формула	А н а л и з, %					
	н а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
	С	Н	Н	С	Н	Н
$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}\text{SCl}$	42,82	6,50	12,37	43,15	6,74	12,58
$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}\text{SCl}$	45,60	7,00	12,23	45,66	7,19	11,84
$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}\text{SCl}$	50,26	7,12	10,50	50,28	7,24	10,66

$$\begin{array}{l} R \\ \diagdown \\ R' \end{array}$$

R	R'	Выход, %	Т. разл., °C	Растворитель для перекри- сталлизации
CH ₃	CH ₃	57,58	175—176	промыто водн. спирт.
CH ₃	C ₂ H ₅	69,12	113—114	1 : 1 спирт—вода
пентаметиден		81,73	101—103	1 : 1 спирт—вода

Таблица 3



Молекулярная формула	А н а л и з, %					
	н а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
	С	Н	Н	С	Н	Н
$C_8H_{12}N_2S$	56,84	7,04	16,92	57,14	7,14	16,67
$C_9H_{14}N_2S$	59,47	7,48	15,48	59,34	7,69	15,38
$C_{11}H_{16}N_2S$	63,11	7,54	13,33	63,46	7,69	13,46

ՉՀԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

ՏԵՂԱԿԱՎԱՄ ԴԻՎԻՆԻԼ-, β -ՄԵԹՔՐՄԻԹԻԼԿԻՆԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ՔԻՈՄԻՉԱՆՑՈՒԹԻ ԿՈՆԻԵՆՍՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ ՔԻՄԻՉՄԸ

Ռ. Մ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ տեղակալված դիվինիլ- և β -մեթօքսիէթիլվինիլ-կետոնները (I, II) թիոմիզանյութի հետ, բլորաչրածնի ներկայությամբ 120—130° տաքացնելիս առաջացնում են համապատասխան տեղակալված թիոմիզանյութի (III) և իզոթիուրենիումային աղի (IV) խառնուրդը: Խառնուրդից III և IV իզոմեր ձևերի բաժանումը իրականացված է ելնելով վերջիններիս շրոմ լուծվելու տարբերությունից: Ցույց է տրված, որ III և IV իզոմեր ձևերը 10%-ոց ջրալին պոտաշի ներկայությամբ ենթարկվում են ցիկլի փակման, առաջացնելով համապատասխան 2-թիոտետրահիդրոպիրիմիդին (V) և 2-իմինոտետրահիդրո-1,3-թիազին (VI): Ստացված III—VI միացությունների կառուցվածքը ապացուցված է ինֆրակարմիր սպեկտրների միջոցով, հալման կետերի համեմատությամբ և էլեմենտային անալիզի տվյալներով: Սինթեզված բոլոր միացությունների որոշ հաստատումներ փերված են 1-3 աղյուսակներում:

CHEMISTRY OF UNSATURATED COMPOUNDS.

THE CONDENSATION MECHANISM OF SUBSTITUTED DIVINYL- AND β -METHOXYETHYL VINYL KETONES WITH THIOUREA

R. M. KHACHATRIAN and S. H. VARTANIAN

The Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry,
Armenian Academy of Sciences (Yerevan)

It has been shown that substituted divinyl- and β -methoxyethylvinyl ketones (I, II) when heated with thiourea in the presence of hydrogen chloride form mixtures of the corresponding substituted thiourea (III) and the isothiuronium salts (IV).

The isomers III and IV undergo ring closure in basic media yielding the corresponding tetrahydropyrimidine-2-tions (V) and 2-iminotetrahydro-1,3-thiazines (VI).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Zimmermann, Angew. Chem., 75, 1025 (1963).
2. P. M. Хачатрян, С. К. Пиренян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж., 24, 610 (1971).

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 3Н-ПИРРОЛО (1,2-а) БЕНЗИМИДАЗОЛА

З. В. ЕСАЯН, Л. А. МАНУЧАРОВА и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мяджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 12 II 1971

Описан синтез замещенных 1-метил-3-алкил-3Н-пирроло(1,2-а)бензимидазолов.
 Табл. 2, библиографических ссылок 10.

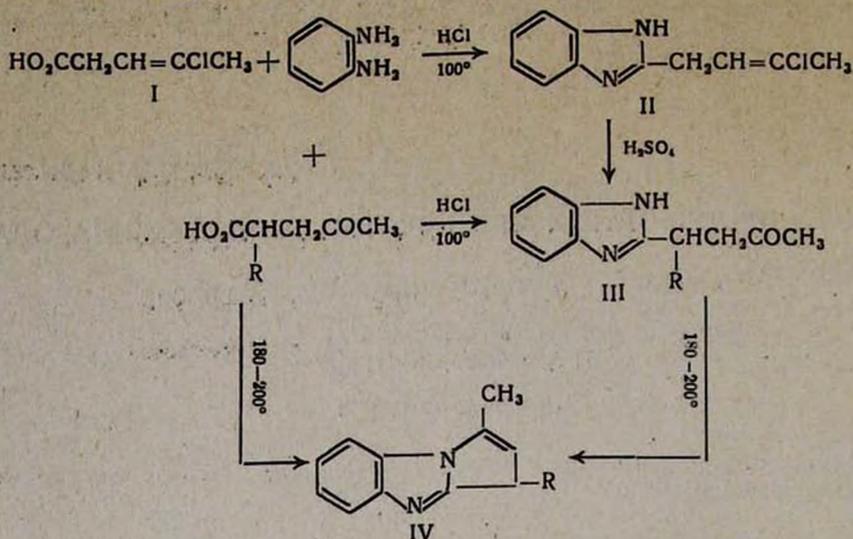
Гетероциклические ядра пиррола и бензимидазола, являющиеся фрагментами трициклической системы пирроло-бензимидазола, входят в состав многочисленных биологически активных веществ синтетического и природного происхождения.

Следует полагать, что и соединения, содержащие в молекуле оба эти ядра, также могут оказаться биологически активными. Однако биологические свойства соединений пирроло-бензимидазольного ряда почти не изучались.

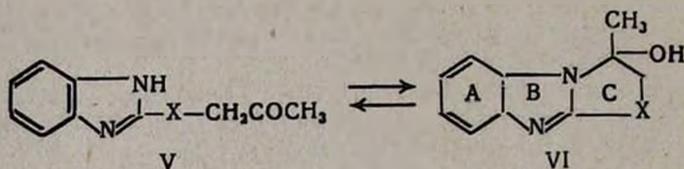
Наиболее часто используемые методы синтеза оснований пирроло-бензимидазольного строения основаны на реакции конденсации *o*-фенилендиамина с γ -лактонами [1], дикарбоновыми кислотами [2] и нитрилами кетокислот [3].

В описываемом ниже синтезе в качестве второго компонента используются замещенные левулиновые кислоты, не применявшиеся ранее в подобных синтезах.

Поскольку не была исключена возможность первоначальной конденсации кетокислоты за счет карбонильной группы с образованием основания Шиффа [4], в первом синтезе 1-метил-3Н-пирроло(1,2-а)бензимидазола вместо левулиновой кислоты был использован ее структурный аналог с потенциальной карбонильной группой— β -хлорпропенилуксусная кислота (I). Конденсацией кислоты (I) с *o*-фенилендиаминном в солянокислой среде [5] получен 2-(γ -хлоркротил)бензимидазол (II). УФ спектр соединения II по положению максимумов и минимумов поглощения подобен спектру 2-метилбензимидазола [6]. Основание II путем сернокислотного гидролиза переведено в 2-(γ -кетобутил)бензимидазол (III, R=H). Соединение III (R=H) оказалось идентичным продукту конденсации *o*-фенилендиамина с левулиновой кислотой в солянокислой среде; следовательно, в этих условиях кетокислота конденсируется с диаминном за счет карбоксильной группы. Этим путем получены и замещенные в боковой цепи соединения III.



В настоящее время общепринято впервые постулированное Гадамером [7] заключение о кольчато-цепной таутомерии аминокарбонильных соединений типа V с соответствующими карбиноламинами VI.



Альпер и Таурнис [8] нашли, что 1-окси-1-метил-1,2-дигидротриазолол (3,2-а)бензимидазол (VI, X=S) в твердом состоянии имеет циклическую структуру, а в растворе — смесь карбиноламина (VI, X=S) с аминокетоном V (X=S). Рассмотрение ИК спектров соединений III (R=H и CH₃) показало, что они в твердом состоянии и в растворах существуют преимущественно в форме аминокетонов; в спектрах, снятых в вазелиновом масле и в хлороформных растворах, имеются интенсивные полосы поглощения при 1690—1700 (CO кетон.) и широкие полосы поглощения в области 3250—3450 см⁻¹ (NH и OH). Такое различие в положении таутомерного равновесия аминокетонов V (X=CHR) и их серусодержащих аналогов (V, X=S) может быть объяснено снижением J-напряжения пятичленного кольца C, обусловленного противостоянием атомов водорода или заместителей при соседних атомах углерода. Замена одной метиленовой группы атомов серы, устраняя две заслоненные связи, снижает напряжение примерно на 2 ккал/моль [9] и тем самым, благоприятствует смещению равновесия в сторону карбиноламина VI (X=S).

При высокой температуре (180—200°) аминокетоны III подвергаются циклодегидратации, образуя 1-метил-3-алкил-3H-пирроло(1,2-а)бензимидазолы IV с высокими выходами. Найдено также, что и в отсутствии

соляной кислоты, при высокотемпературном сплавлении, замещенные левулиновые кислоты конденсируются к *o*-фенилендиаминю за счет карбоксильной группы с образованием тех же оснований IV.

О результате фармакологического изучения синтезированных соединений будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

2-(γ -Хлоркротил)бензимидазол (II). Смесь 4 г ($\sim 0,03$ моля) кислоты I [10], 2,2 г ($\sim 0,02$ моля) *o*-фенилендиамина и 20 мл 4 н соляной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 3 часов. После охлаждения смесь нейтрализована водным аммиаком, выделившееся кристаллическое вещество отсосано, промыто водой, высушено на воздухе и очищено кипячением его спиртового раствора с углем с последующим осаждением водой. Получено 2,75 г (65,5%) светложелтых кристаллов с т. пл. 118—120°. Найдено %: С 63,98; Н 5,71; N 13,57; Cl 17,37. $C_{11}H_{11}ClN_2$. Вычислено %: С 63,92; Н 5,32; N 13,55; Cl 17,19. УФ спектр: λ_{max} 244 ($lg \epsilon$ 3,81), 274 ($lg \epsilon$ 3,85), 280 ($lg \epsilon$ 3,97); λ_{min} 228 ($lg \epsilon$ 3,47), 258 ($lg \epsilon$ 3,50), 278 cm^{-1} ($lg \epsilon$ 3,72). Гидрохлорид (из спирта), т. пл. 180—182°. Найдено %: Cl^- 14,42. $C_{11}H_{11}ClN_2 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl^- 14,60.

2-(γ -Кетобутил)бензимидазол (III). а) К 6,7 г ($\sim 0,035$ моля) соединения II при помешивании постепенно прилита серная кислота уд. веса 1,84 в количестве, достаточном для растворения (~ 10 мл). Смесь оставлена на ночь, затем разбавлена двойным объемом воды и подщелочена поташом. Выделившееся кристаллическое вещество растворено в эфире. После отгонки растворителя от высушенного над серноокислым натрием раствора, остаток перекристаллизован из спирта (кипячение с углем). Получено 4,31 г (70,7%) светло-желтых кристаллов с т. пл. 157—159°. Найдено %: С 70,15; Н 6,88; N 14,22. $C_{11}H_{13}N_2O$. Вычислено %: С 70,21; Н 6,38; N 14,89. ИК спектр: ν 1700 (СО кетон.), 3220 cm^{-1} (NH). Гидрохлорид (из спирта), т. пл. 184—185°. Найдено %: Cl 16,06. $C_{11}H_{13}N_2O \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 15,81. Семикарбазон, т. пл. 205—206°. Найдено %: N 27,85. $C_{11}H_{13}N_2O$. Вычислено %: N 28,57.

б) Смесь 2,32 г (0,02 моля) левулиновой кислоты, 2,16 г (0,02 моля) *o*-фенилендиамина и 20 мл 4 н соляной кислоты кипятилась с обратным холодильником 4 часа. После охлаждения смесь нейтрализована аммиаком. Выделившееся вещество растворено в хлороформе, раствор промыт водой и высушен над серноокислым натрием. После удаления хлороформа получено 2 г (52,5%) перекристаллизованного из спирта кристаллического вещества, идентичного описанному выше образцу.

Аналогично получены алкилированные в боковой цепи 2-(γ -кетобутил)бензимидазолы (табл. 1).

1-Метил-3-алкил-3Н-пирроло(1,2-а)бензимидазолы (IV). 0,02 моля аминокетона III нагревалось при 180—200° в течение 3—4 часов. После

Таблица 1

III

R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %						Х л о р г и д р а т			R _f
				н а й д е н о			в ы ч и с л е н о			т. пл., °С	С l, %		
				С	Н	N	С	Н	N		найденно	вычислено	
CH ₃	55,7	150—152	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O	70,88	7,19	14,24	71,28	6,93	13,86	236—238	15,30	14,88	0,58
C ₂ H ₅	55,5	100—105	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O	72,50	7,50	13,10	72,22	7,40	12,96	209	13,91	14,01	0,61
C ₃ H ₇	71,7	116—118	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O	73,15	7,68	11,70	73,04	7,82	12,17	213—215	13,25	13,32	0,71
C ₄ H ₉	67,6	89—91	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O	74,10	7,63	11,22	73,77	8,15	11,47	150—152	12,87	12,65	0,77

* Окись алюминия II степени активности, хлороформ—эфир—спирт, 1:1:0,8.

Таблица 2

IV

H	88,2	205—207	C ₁₁ H ₁₀ N ₂	77,40	6,00	15,98	77,64	5,88	16,44	281—283	16,60	17,19	0,60
CH ₃	86,9	210—212	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	78,00	6,20	15,53	78,26	6,52	15,21	260—263	15,84	16,09	0,67
C ₂ H ₅	73,2	154—156	C ₁₃ H ₁₄ N ₂	78,40	7,45	14,40	78,78	7,07	14,14	147	14,72	15,13	0,71
C ₃ H ₇	82,5	116—118	C ₁₄ H ₁₆ N ₂	79,52	7,46	12,78	79,24	7,54	13,21	204—206	13,96	14,28	0,65
C ₄ H ₉	90,7	110—111	C ₁₅ H ₁₈ N ₂	80,05	8,17	12,01	79,64	7,96	12,38	210—213	13,05	13,52	0,68

* Бензол—спирт, 9:1.

охлаждения продукт растворялся в спирте и осаждался из отфильтрованного раствора водой. Вещество очищалось кипячением спиртового раствора с углем с последующим осаждением водой. В ИК спектрах оснований IV имеется полоса поглощения при 1680 см^{-1} . Выходы и константы полученных оснований приведены в таблице 2.

Те же основания, с теми же примерно выходами получены также сплавлением эквимольных количеств *o*-фенилендиамина и α -алкиллевулиновых кислот при $180\text{--}200^\circ$. Сплавы обрабатывались как указано выше.

3H-ՊԻՐՐՈԼՈ(1,2-*a*)ԲԵՆԻԶԻՄԻԴԱԶՈԼԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Զ. Վ. ԵՍԱՅԱՆ, Լ. Ա. ՄԱՆՈՒՉԱՐՈՎԱ և Գ. Տ. ԲԱՏԵՎՈՍՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Վ

Նկարագրված է 3H-պիրրոլո(1,2-*a*)բենզիմիդազոլի մի քանի ածանցյալների սինթեզը: Այդ միացությունները ստացվել են *o*-ֆենիլբենզիամինի կոնդենսումով տեղակալված լևուլինաթթուների հետ:

SYNTHESIS OF 3H-PYRROLO(1,2-*a*)BENZIMIDAZOLE DERIVATIVES

Z. V. YESSAYAN, L. A. MANUCHAROVA and G. T. TATEVOSSIAN

The Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry,
Armenian Academy of Sciences (Yerevan)

The synthesis of substituted 1-methyl-3-alkyl-3H-pyrrolo(1,2-*a*)benzimidazoles has been described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Blstrzycki, W. Schmutz, Lieb. Ann., 415, 1 (1918).
2. A. Blstrzycki, K. Fässler, Helv. Chim. Acta, 6, 519 (1923); M. V. Betrabet, G. C. Chakravarti, J. Ind. Chem. Soc., 7, 191 (1930); J. Stanek, M. Wollrab, Monatsh. Chem., 91, 1064 (1960).
3. N. M. Bottnick, M. F. Fegley, U. S. Pat. 2.993.046, [C. A., 56, 4779c (1962)].
4. G. B. Crippa, S. Maffei, Gazz. chim. Ital., 71, 194 (1941); R. C. Elderfield, F. J. Kreysa, J. Am. Chem. Soc., 70, 44 (1948); R. C. Elderfield, J. R. McCarthy, J. Am. Chem. Soc., 73, 975 (1951).
5. M. A. Phillips, J. Chem. Soc., 1928, 172, 2393, 3134; 1929, 282; 1930, 1409; 1931, 1143.
6. Г. Ф. Большаков, В. С. Вагазо, Ф. Б. Агрест, УФ спектры гетероорганических соединений, Изд. «химия», Л., 1969, стр. 202.
7. J. Gadamer, Arch. Pharm., 243, 12 (1905); J. pr. Chem., 84 (2), 817 (1911).
8. A. E. Alper, A. Taurins, Canad. J. Chem., 45, 2903 (1967).
9. Э. Имель, Стереохимия соединений углерода, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 258.
10. M. Fetzon, M. Julla, C. r., 295, 1654 (1952); M. Julla, M. Fetzon, Bull. soc. chim. Fr., 1959, 1378.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 678.763.2

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ РЕГУЛЯТОРА
В ЭМУЛЬСИОННУЮ СИСТЕМУ НА СКОРОСТЬ
И СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

Р. А. КАРАПЕТЯН, Л. Г. МЕЛКОНЯН и Р. В. БАГДАСАРЯН

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

Поступило 7 VII 1971

Установлено, что способ введения регулятора (меркаптана) в эмульсионную систему оказывает существенное влияние на кинетику полимеризации хлоропрена. Введение регулятора в слои эмульгатора приводит к равномерному расходу его по всему ходу полимеризации и, соответственно, к равномерному регулированию молекулярного веса полихлоропрена, а также к уменьшению скорости и степени полимеризации.

Введенный в мономерную фазу регулятор расходуется неравномерно, что и приводит к росту молекулярного веса по ходу процесса.

Регулирующая способность трет-додецилмеркаптана значительнос (~ 4 раза) меньше первичного.

Рис. 3, библиографические ссылки 5.

Согласно недавно предложенной уточненной модели эмульсионной полимеризации [1] основными зонами полимеризации являются слои эмульгатора (I) и объем полимерно-мономерных (ПМ) частиц (II).

При этом в зоне I полимеризационные процессы протекают со значительно большей скоростью, чем в зоне II. Кроме того, вторичные реакции (разветвление, сшивание, реакции регулятора с полимером и др.) протекают, в основном, в зоне II, т. е. в объеме ПМ частиц, преимущественно после исчезновения мономерной фазы, когда весь непрореагировавший мономер и регулятор находятся внутри ПМ частиц. И действительно, рядом работ по регулирующей способности меркаптанов [2] и меркаптидов [3] при полимеризации хлоропрена, нами была подтверждена справедливость вышеизложенных положений. Эти данные с полной очевидностью показали, что основной зоной эмульсионной полимеризации является слой эмульгатора, и навели нас на мысль о том, что введение регулятора (например, первичного или третичного додецилмеркаптана) в слой эмульгатора должно привести к равномерному регулированию молекулярного веса полихлоропрена по всему ходу процесса.

Поскольку регулирующим агентом является меркаптан, молекулы которого будут находиться в слоях эмульгатора рядом с бифильными молекулами последнего, то молекулы меркаптана, очевидно, будут участвовать в процессе формирования мицелл и слоев эмульгатора на по-

верхности ПМ частиц, оставаясь в основной зоне 1 также после исчезновения мономерной фазы.

С целью проверки этого предположения мы изучили кинетику полимеризации хлоропрена при подаче регулятора в мономерную фазу и в слой эмульгатора.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Эмульсионная полимеризация хлоропрена проводилась при температуре $33 \pm 1^\circ$ в 2-литровой колбе, в атмосфере воздуха по следующему рецепту (в вес. частях):

хлоропрен — 100; $C_{15}H_{31}SO_2Na$ — 2; $K_2S_2O_8$ — 0,1;

$C_{12}H_{25}SH$ — 0,8; H_2O — 125

Первичный или третичный додецилмеркаптан вводился в полимеризационную систему по разному: в одном случае меркаптан растворяли в хлоропрене, в другом его смешивали с 60%-ным водным раствором эмульгатора и разбавляли горячей водой до необходимой концентрации.

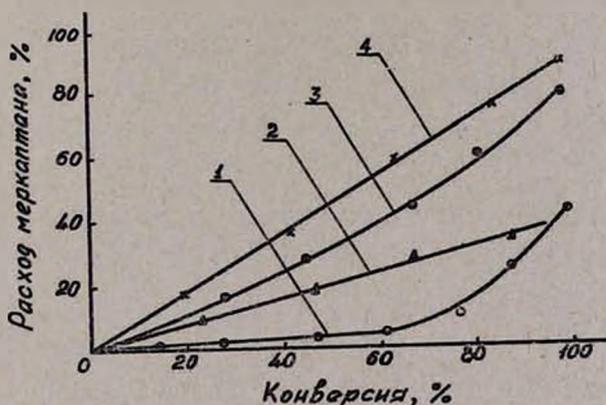


Рис. 1. Расход меркаптанов по ходу полимеризации хлоропрена; 1, 2—третичный додецилмеркаптан; 3, 4—первичный додецилмеркаптан; 1, 3—подача меркаптана в мономерную фазу; 2, 4— в водную фазу.

В обоих случаях концентрация непрореагировавшего меркаптана по ходу полимеризации определялась методом амперометрического титрования [4]. Результаты измерений по расходу меркаптана приведены на рисунке 1. Как видим, кинетика расхода меркаптана, растворенного в хлоропрене, и введенного в водную фазу вместе с эмульгатором, отличаются друг от друга. Меркаптан, растворенный в хлоропрене, расходуется неравномерно, а введенный в слой эмульгатора—с постоянной относительной скоростью.

С целью установления влияния зоны преимущественного нахождения меркаптана на молекулярный вес полимера, были определены зависимость средневязкостного [5] молекулярного веса полихлоропрена от степени конверсии (рис. 2) и выход полимера во времени (рис. 3). Из

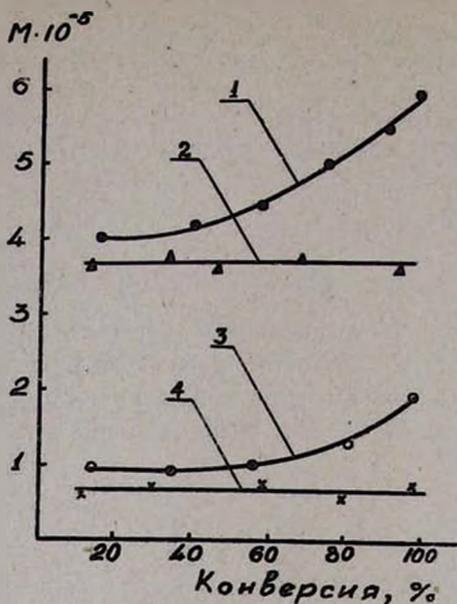


Рис. 2. Зависимость средневязкостного молекулярного веса полихлоропрена от степени конверсии: 1, 2 — при третичном додецилмеркаптане; 3, 4 — при первичном додецилмеркаптане; 1, 3 — подача меркаптана в мономерную фазу; 2, 4 — в водную фазу.

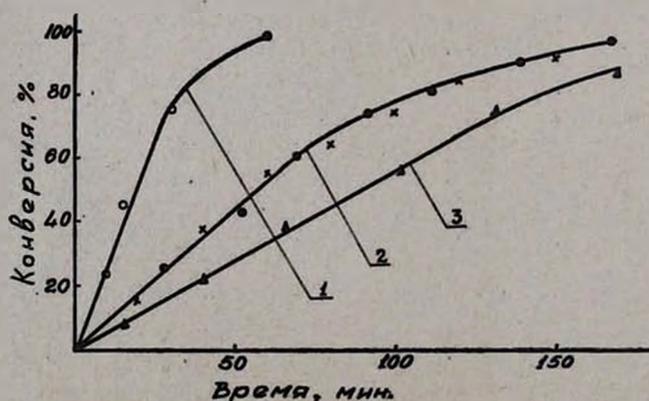


Рис. 3. Зависимость степени конверсии хлоропрена от продолжительности полимеризации: 1, 2 — при третичном додецилмеркаптане; 2, 3 — при первичном додецилмеркаптане; 1, 2 — подача меркаптана в мономерную фазу; 2, 3 — в водную фазу.

данным рисунков 2 и 3 видно, что зона преимущественного нахождения меркаптана оказывает сильное влияние как на молекулярный вес полимера, особенно при глубоких конверсиях, так и на скорость полимеризации. При подаче *трет*-додецилмеркаптана в мономерную фазу (в хлоропрен) происходит резкое увеличение молекулярного веса полимера и образование геля, особенно при конверсиях выше 40%. Процент геля при конверсиях 50, 75 и 100% составляет 30, 35 и 40%, соответственно. На рисунке 2, кр. 1 приведены значения молекулярного веса растворенной части полихлоропрена. В случае применения первичного додецилмеркаптана рост молекулярного веса начинается с 60% конверсии, однако, образования геля не наблюдается (рис. 2, кр. 3). Подача меркаптана в водную фазу, т. е. в слой эмульгатора, приводит к равномерному расходу меркаптана по всему ходу полимеризации (рис. 1 кр. 2, 4) и, соответственно, к равномерному регулированию молекулярного веса. По всему ходу процесса молекулярный вес полихлоропрена практически остается постоянным. (рис. 2, кр. 2, 4). Однако в этом случае скорость полимеризации значительно (~ 3 раза) уменьшается. Это, очевидно, можно объяснить значительным увеличением вероятности встреч молекул меркаптана с молекулами персульфата калия, а также с растущими радикалами в слое эмульгатора, что приводит к уменьшению числа растущих цепей в основной зоне полимеризации.

Кроме того, из данных рис. 1 и 2 видно, что регулирующая способность первичного додецилмеркаптана значительно (~ в 4 раза) больше по сравнению с третичным додецилмеркаптаном.

ԿԱՐԳԱՎՈՐԻՉ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՍԻՍՏԵՄ ՄՏՑՆԵԼՈՒ ԵՂԱՆԱԿԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԳԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՎՐԱ

Ռ. Ա. ԿԱՐԱԳԵՏՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ և Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ մոլեկուլյար կշռի կարգավորիչը (դոզեցիմերկատանը) պոլիմերիզացիոն սիստեմ մտցնելու եղանակը էական ազդեցություն ունի քլորապրենի պոլիմերման կինետիկայի վրա: Կարգավորիչը էմուլգատորի շերտ մտցնելու դեպքում ամբողջ պրոցեսի ընթացքում այն ծախսվում է հաստատուն արագությամբ պահպանելով պոլիմերի մոլեկուլյար կշռի հաստատունությունը:

Կարգավորիչը մոնոմերային ֆազ մտցնելու դեպքում այն ծախսվում է ոչ համաչափ և բերում է պոլիմերի մոլեկուլյար կշռի մեծացման՝ կոնվերսիայի աստիճանի աճմանը զուգընթաց: Երրորդային դոզեցիմերկատանի կարգավորող հատկությունը առաջնայինից շուրջ 4 անգամ փոքր է:

INFLUENCE OF REGULATOR ON THE KINETICS
AND DEGREE OF CHLOROPRENE POLYMERIZATION

R. A. KARAPETIAN, L. G. MELKONIAN and R. V. BAGHDASSARIAN

All-Union Institute of Polymers (Yerevan)

It has been established that the method of introduction of the regulator (mercaptane) into the polymerization system affects the chloroprene polymerization kinetics. Adding the regulator in the emulgator leads to uniform molecular weight regulation as well as diminishes the rate and degree of polymerization.

Regulator added in the monomeric phase causes the molecular weight increase as the reaction proceeds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 111 (1970).
2. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 735 (1966).
3. Р. А. Карапетян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 874 (1968).
4. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунатянц, Арм. хим. ж., 19, 402 (1966).
5. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.121:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ
 СИСТЕМЫ Na^+ , K^+ | SiO_3^- , OH^- — H_2O

Ранее были определены упругости пара силикатных растворов [1,2] для различных концентраций, модулей и температур. На основании полученных данных рассчитаны некоторые термодинамические характеристики для растворов силикатов натрия и калия. Ниже приводится пример расчета теплоты испарения, энтальпии и энтропии для раствора Na_2SiO_3 с модулем $\mu=0,5$, $N=0,5$ и $T=20^\circ$.

Для расчета парциальной удельной теплоты испарения ($\Delta\bar{H}_{\text{исп.}}$) воды в растворе было использовано преобразованное уравнение Клаузиуса-Клапейрона:

$$\Delta\bar{H}_{\text{исп.}} = -0,2258 \frac{P\Delta\bar{V}_1}{T} \cdot \frac{d \lg P}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

Производную $\frac{d \lg P}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$ находили графическим дифференцирова-

нием зависимости $\lg P$ от $\frac{1}{T}$. Для наших растворов эта зависимость

прямолинейна, что значительно облегчает расчеты. $\Delta\bar{V}_1$ представляет собой разность между удельным объемом насыщенного пара над раствором при данных температуре и давлении (V'') и удельным объемом воды в растворе (V') $\Delta\bar{V}_1 = V'' - V'$. Удельные объемы насыщенного пара V'' и воды в растворе V' находили из таблиц Вуколовича [3]. В данном случае $\Delta\bar{V}_1 = 57,839 \text{ м}^3/\text{кг}$, $P = 0,02448 \text{ кг/см}^2$, $T = 293^\circ\text{К}$. Подставляя значения $\frac{d \lg P}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$; $\Delta\bar{V}_1$; P и T в уравнение,

находим парциальную удельную теплоту испарения:

$$\Delta\bar{H}_{\text{исп.}} = 2,346 \text{ мдж/кг} = 2346 \text{ кдж/кг} = 590,975 \text{ ккал/кг}$$

Зная $\Delta\bar{H}_{\text{исп.}}$, можно рассчитать парциальную удельную энтальпию воды в растворе \bar{H}_1 по уравнению: $\bar{H}_1 = H_{\text{п. п.}} - \Delta\bar{H}_{\text{исп.}}$, где $H_{\text{п. п.}}$ —

энтальпия перегретого пара при данных температуре и давлении, равная 606 ккал/кг [3], $\bar{H}_1 = 45,025 \text{ ккал/кг} = 188,295 \text{ кдж/кг}$.

Относительную парциально-удельную энтальпию воды в растворе \bar{L}_1 , можно рассчитать по уравнению $\bar{L}_1 = \bar{H}_1 - H_1^\circ$, где H_1° — энтальпия чистой воды при данной температуре, $H_1^\circ = 20,04 \text{ ккал/кг}$ [3]. $\bar{L}_1 = 24,984 \text{ ккал/кг} = 104,487 \text{ кдж/кг}$. Относительная парциально-удельная энтропия воды в растворе равна: $\Delta\bar{S}_1 = \frac{\bar{L}_1 - RT \ln a_1}{T}$, где $a_1 = \frac{P_{\text{н.м.}}}{P_{\text{н.о}}} = 0,994$; $R = 8,319 \text{ кдж/град} \cdot \text{кмол}$; $T = 293^\circ\text{K}$; $\bar{L}_1 = 1880, 766$

кдж/кмол. Подставляя значения a_1 ; R ; \bar{L}_1 и T в уравнение, получим $\Delta\bar{S}_1 = 6,468 \text{ кдж/град} \cdot \text{кмол} = 0,359 \text{ кдж/град} \cdot \text{кг} = 0,0858 \text{ ккал/град} \cdot \text{кг}$.

Парциальную удельную энтропию \bar{S}_1 находим из уравнения $\bar{S}_1 = \Delta\bar{S}_1 + S_1^\circ$, где S_1° — энтропия чистой воды при соответствующей температуре [3]. $S_1^\circ = 0,0708 \text{ ккал/град} \cdot \text{кг}$, $\bar{S}_1 = 0,1566 \text{ ккал/град} \cdot \text{кг} = 0,6549 \text{ кдж/кг} \cdot \text{град}$.

Для растворов Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 рассчитаны значения $\Delta\bar{H}_1$; \bar{H}_1 ; \bar{L}_1 ; $\Delta\bar{S}_1$ и \bar{S}_1 также для модулей 1,2,3, температур 40, 60, 70° и концентраций 1,2, 3 и 5 н.

При модуле 0,5 и температуре 20°, в интервале концентраций от 0,5 до 5,0 н величина $\Delta\bar{H}_{\text{исп}}$ для растворов силикатов натрия и калия изменяется, соответственно, в пределах 2346—1883 и 2334—1866 кдж/кг. Из рассчитанных величин видно, что теплота испарения уменьшается и с ростом температуры. Парциальная удельная энтальпия для этих же растворов в пределах концентраций 0,5—5,0 н для модуля 0,5 и температуры 20° увеличивается от 188,29 до 651,55 и от 200,32 до 668,33 кдж/кг. С ростом температуры значения \bar{H}_1 увеличиваются. Относительная парциально-удельная энтальпия изменяется в пределах 104,49—567,75 и 116,51—584,52 кдж/кг. Относительная парциально-удельная энтропия воды в растворах Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 имеет положительное значение и увеличивается с ростом температуры. В интервале концентраций 0,5—5,0 н $\Delta\bar{S}_1$ увеличивается соответственно в пределах 0,359—2,040 и 0,398—2,098 кдж/кг·град. Парциальная энтропия также положительна и увеличивается с ростом концентрации в пределах 0,659—2,333 и 0,693—2,391 кдж/кг·град.

Г. Г. БАБАЯН,
С. С. МУРАДЯН

Ереванский государственный университет

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, С. С. Мурадян, Э. Б. Оганесян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 290 (1964).
2. Г. Г. Бабаян, С. С. Мурадян, Арм. хим. ж., 19, 577 (1966).
3. М. П. Вулкович, Термодинамические свойства воды и водяного пара, М., 1958.

Х Р О Н И К А

ОГАНЕС АКОПОВИЧ ЧАЛТЫКЯН

Советская армянская химическая наука понесла большую утрату: преждевременно ушел из жизни заслуженный деятель науки Арм. ССР, член-корреспондент АН Арм. ССР, доктор химических наук, профессор Оганес Акопович Чалтыкян.



Оганес Акопович Чалтыкян родился в 1902 г. в г. Карсе. В 1922 г. он поступает во вновь организованный Ереванский государственный университет, а в 1927 г. завершает обучение одновременно на сельскохозяйственном и физико-математическом факультетах. Еще в студенческие годы под руководством основоположника советской армянской хими-

ческой науки проф. С. П. Гамбаряна занимается изучением реакций перекиси бензоила с вторичными аминами. В отличие от своего учителя, О. А. Чалтыкян, благодаря образованию, полученному на физико-математическом факультете, изучает упомянутые реакции с количественной стороны. Итак, он является первым армянским ученым, исследующим кинетические закономерности реакций, протекающих в жидкой фазе.

В 1929 г. совместно с проф. Л. А. Ротиняном организует кафедру физической химии в университете. С целью углубления приобретенных в университете знаний О. А. Чалтыкян направляется в Ленинград, затем в Москву, где в течение года проходит школу известного физика Мандельштама. В 1931 году командировается в Мюнхен, где работает под руководством проф. К. Фаянса. В этот период занимается изучением ряда физико-химических свойств растворов сильных электролитов.

По возвращении в Ереван О. А. Чалтыкян назначается заместителем директора по учебной части во вновь организованном Ереванском политехническом институте. В 1933 г. в Москве он — участник работ по проектированию Ереванского завода синтетического каучука и по подготовке кадров для этого завода. Далее научно совершенствуется в Московском институте физической химии им. Карпова под руководством академика А. Н. Фрумкина. За короткий срок О. А. Чалтыкяну удается разрешить длившийся около 150 лет научный спор, доказав, что на поверхности раздела вакуум—металл происходит образование вольта-потенциала. За эту работу без публичной защиты ему присуждается степень кандидата химических наук.

И он снова в Ереване. На этот раз совместно с С. С. Артуянյаном берется за организацию научно-исследовательской лаборатории при заводе С. К., где и занимается важными для производства научными вопросами относительно термодинамики каталитических растворов. С 1939 г до последних дней жизни О. А. Чалтыкян заведует кафедрой физической химии химического факультета ЕГУ. К этому времени относятся его работы по выявлению механизма образования винилацетилена, имеющего важное значение в производстве каучука. Выясняет состав кинетически активного комплекса при димеризации ацетилена в жидкой фазе, выявляет закон скорости этого процесса и его зависимость от концентрации компонентов каталитического раствора. Итогом работ, проведенных в этой области, явилась успешная защита докторской диссертации в Москве в 1946 г. В 1948 г. ему было присвоено звание профессора. С этого года О. А. Чалтыкян вновь обращается к вопросу кинетического исследования систем амино—перекись. Но постановка вопроса уже иная: системы эти рассматриваются в качестве моделей для лучшего понимания ряда важных процессов, протекающих в биологических системах. Результаты работ очень быстро находят признание.

Учитывая важность поставленной тематики, по решению правительства в 1959 году при вверенной Оганесу Акоповичу кафедре была основана проблемная лаборатория кинетики полимеризационных процессов.

Научным руководителем был назначен О. А. Чалтыкян. Научный костяк лаборатории—его ученики.

Особенно плодотворной была его научная деятельность за последнее десятилетие. Труды его за короткий срок получили широкое признание как в нашей стране, так и за рубежом. Выявились интересные закономерности, характерные для окислительно-восстановительных реакций, протекающих в жидкой фазе. Своеобразным оказалось предположение о том, что реакции указанного типа одновременно могут протекать по разным механизмам. Научная литература дополняется все новыми и новыми данными, подтверждающими эту мысль.

Перу О. А. Чалтыкяна принадлежат свыше 200 научных трудов, в том числе и монография «Купрокатализ», переведенная на английский язык.

В разных вузах и научно-исследовательских институтах республики работают многие специалисты, выполнившие кандидатские диссертации под руководством О. А. Чалтыкяна.

О. А. Чалтыкяна можно считать основоположником школы кинетики жидкофазных реакций, физической химии, физической органической химии в Армении. В 1961 г. ему было присвоено звание заслуженного деятеля науки Арм. ССР и в том же году он избирается членом-корреспондентом АН Арм. ССР. О. А. Чалтыкян был активным участником общественной и политической жизни республики, членом КПСС с 1946 г., являлся членом ряда научных советов, редакционной коллегии Арм. хим. журнала. Был ответственным редактором журнала «Ученые записки» ЕГУ. Долгие годы являлся председателем Правления армянского республиканского отделения ВХО им. Менделеева.

Высоко оценив научно-педагогическую, общественно-политическую деятельность О. А. Чалтыкяна, партия и правительство наградили его орденом Ленина, рядом медалей, почетными грамотами.

Память о большом и скромном ученом, достойном празднике долго будет жить в сердцах его последователей.

Ըճզեանուր և ֆիզիկական բիմիտ

Վարդանյան Ի. Ա., Սայյան Գ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Մըջնալեւերի օքսիդացման մեխանիզմը 281

Անօրգանական և անօրգանական բիմիտ

Բաբայան Հ. Գ., Ղափանցյան Է. Ե., Հովհաննիսյան Է. Ն. — Սելենի, տելուրի և բիսմութի իոնափոխանակային ջրումատարաֆիական բաժանումը ազատ-
թթվական լուծույթներից 291

Կոստանյան Կ. Ա., Հակոբյան Ա. Զ. — Երկվալենո մետաղների օքսիդների ազդեցու-
թյունը նատրիում-զերմանտային ալակտիների էլեկտրահաղորդականու-
թյան վրա 296

Լեբեդևա Ս. Գ. — Մնդիկի բրոմիդային արգիլատիզմի էքստրակցիան մեթիլային կանաչ ներկանյութով 303

Օրգանական բիմիտ

Մկրյան Գ. Մ., Թափանյան Գ. Գ., Ոսկանյան Է. Ա., Փափազյան Ն. Հ. — Ացետիլ-
նային միացութունների ջրմիտ: X. 1,4-Երկբրոմային ացետիլնային զլի-
կոլների փոխազդեցությունը երկարժեք պղնձի ազդի հետ: 2,3,5-Տետրա-
մեթիլ-3,4-զինալոնիդիդիդրոֆուրանների սինթեզ 309

Իսպիրյան Ռ. Մ., Մարտիրոսյան Յ. Ա., Զաքարյան Ռ. Գ., Բաբայան Վ. Հ. — 1,3-Դի-
բրո-3,5,5-արիմեթիլեն քսեն-2-ի սինթեզը և մի քանի փոխարկումները 313

Աղաջանյան Յ. Ե., Համբարյան Կ. Լ. — Ամինաթթուներ և պեպտիդներ: IV. β-N,N-Դի-
ալիլամինաթթուների β-գլիկոլիլամինաթթուների 318

Աղաջանյան Յ. Ե., Ֆրադկինա Ն. Ն., Մնջոյան Հ. Լ., Ավագյան Հ. Մ., Պոզոյան Ա. Վ. —
Ամինաթթուներ և պեպտիդներ: V. L-Տիրոզինի ածանցյալների սինթեզ և
ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրություն 323

Դուրգարյան Ա. Հ., Առաքելյան Ռ. Հ. — Նիտրիլների համառոտ պոլիմերում տեո-
բանիդրոֆուրանի հետ 327

Առաքելյան Ս. Վ., Հակոբյան Ս. Մ., Տիտանյան Ս. Հ., Դանդոյան Մ. Տ. — Բիս-γ-լակ-
տամների մի քանի ալիլլ ածանցյալների սինթեզը 335

Խաչատրյան Ռ. Մ., Վարդանյան Ս. Հ. — Ջրազեցած միացութունների ջրմիտ: Ցե-
զակալիտի գիլիկոլ-, β-մեթօքսիթիլիկոլիկոնների և թիոմիդանյութի
կոնդենսման սեպտիկայի ջրմիզմը 338

Սասյան Զ. Վ., Մանուկարովա Լ. Ա., Քաղևոսյան Գ. Տ. — 3H-Պիրրոլ(1,2-a)րենզի-
միդազոլի ածանցյալների սինթեզ 345

Ֆիզիկական սեյսմոլոգիա

Կարապետյան Ռ. Ա., Մելքոնյան Լ. Գ., Բաղդասարյան Ռ. Վ. — Կարգավորելը էմուլ-
սիոն սխեմա մոնիթինգ եղանակի ազդեցությունը ջրապարների պոլիմերման
արագություն և աստիճանի վրա 350

Նամակներ խմբագրությունը

Բաբայան Հ. Գ., Մալադյան Ս. Ս. — Na⁺, K⁺ || SiO₃⁻, OH⁻, H₂O համա-
կարգի լուծույթների թերմոդինամիկ բնորոշիչները 355

Խ ր ո ճ ի կ ա

Չ ա լ թ ի կ յ ա ն Հ. Հ. 357

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Варбанын И. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б.</i> — Механизм окисления формальдегида	281
--	-----

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Бабаян Г. Г., Капанцян Э. Е., Оганесян Э. Н.</i> — Ионообменно-хроматографическое разделение селена, теллура и висмута из азотнокислых растворов	291
<i>Костянян К. А., Акопян А. Д.</i> — Влияние окислов двухвалентных металлов на электропроводность натрий-германатных стекол	296
<i>Лебедева С. П.</i> — Экстракция бромидного ацидокомплекса ртути(II) метиловым зеленым	303

Органическая химия

<i>Мкрян Г. М., Рафаэлян Д. Г., Восканян Э. С., Папазян Н. А.</i> — Исследования в области соединений ацетиленового ряда. X. Взаимодействие 1,4-дитретичных ацетиленовых гликолей с солями двухвалентной меди. Способ получения 2,2,5,5-тетразамещенных 3,4-дигалояддигидрофуранов	309
<i>Испирян Р. М., Мартиросян Ф. А., Закарян Р. П., Бабаян В. О.</i> — Синтез 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2 и его некоторые превращения	313
<i>Агаджанян Ц. Е., Амбоян К. Л.</i> — Аминокислоты и пептиды. IV. β -Диалкиламиноэтиловые эфиры β -N,N-диалкиламино кислот	318
<i>Агаджанян Ц. Е., Фрадкина Н. Н., Мнджоян О. Л., Авакян О. М., Погосян А. В.</i> — Аминокислоты и пептиды. V. Синтез и фармакологическое исследование производных L-тирозина	323
<i>Дургарян А. А., Аракелян Р. А.</i> — Сополимеризация нитрилов с тетрагидрофураном	327
<i>Аракелян С. В., Акопян С. М., Титанян С. Г., Дангян М. Т.</i> — Синтез некоторых алкильных производных бис- γ -лактамов	335
<i>Хачатрян Р. М., Вартамян С. А.</i> — Химия непредельных соединений. Химизм конденсации тиомочевины с замещенными дивинил- и метоксиэтилвинилкетонами в присутствии сухого хлористого водорода	338
<i>Есян Э. В., Манучарова Л. А., Татевосян Г. Т.</i> — Синтез производных 3Н-пирроло(1,2-а)бензимидазола	345

Химическая технология

<i>Карпетян Р. А., Мелконян Л. Г., Багдасарян Р. В.</i> — Влияние способа введения регулятора в эмульсионную систему на скорость и степень полимеризации хлоропрена	350
---	-----

Письма в редакцию

<i>Бабаян Г. Г., Мурадян С. С.</i> — Термодинамические характеристики растворов системы Na^+ , K^+ SiO_3^- , OH^- , H_2O	355
---	-----

Хроника

<i>Чалтыкян О. А.</i>	357
---	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Vardanian I. A., Sachlan G. A., Nalbandian A. B.* — Mechanism of Formaldehyde Oxidation 281

Inorganic and Analytical Chemistry

- Babayan H. G., Kaplanian E. Ye., Hovanissian E. N.* — Ion-Exchange Chromatographic Separation of Selenium, Tellurium and Bismuth from Nitric Acid Solutions 291
- Kostanian K. A., Hakopian A. J.* — The Influence of Bivalent Metal Oxides on Conductivity of Sodium-Germanate Glasses 296
- Lebedeva S. P.* — Extraction of Mercury (II) Bromide Acidocomplex by Methyl Green 303

Organic Chemistry

- Mkrtian G. M., Raphaellan D. G., Voskarian E. S., Papazian N. H.* — Studies on Acetylene Compounds. X. Interaction of 1,4-Ditertiary Acetylene Glycols with Salts of Divalent Cuprum. Obtaining of 2,2,5,5-Tetrasubstituted-3,4-dihaloiddihydrofurans 309
- Ispirian R. M., Martirosian F. A., Zakarian R. P., Babayan V. H.* — Synthesis of 1,3-Dichloro-2,5,5-trimethylhexene-2- and Its Transformations 313
- Aghajanian Ts. Ye., Hamboyan K. L.* — Aminoacids and Peptides. IV. β -Dialkylaminoethyl Esters of β -N,N-Dialkylaminoacids 318
- Aghajanian Ts. Ye., Fradkina N. N., Mnjoyan H. L., Avakian H. M., Poghosian A. V.* — Aminoacids and Peptides. V. Synthesis and Pharmacological Study of *L*-Tyrosine Derivatives 323
- Durgarian A. H., Arakellian R. H.* — Copolymerization of Nitriles with Tetrahydrofuran 327
- Arakellian S. V., Hakopian S. M., Titantian S. H., Danghtian M. T.* — Synthesis of bis- γ -Lactam Derivatives 335
- Khachatryan R. M., Vartanian S. H.* — Chemistry of Unsaturated Compounds. The Condensation Mechanism of Substituted Divinyl- and β -Methoxyethylvinyl Ketones with Thiourea 338
- Yessayan Z. V., Manucharova L. A., Tatevosian G. T.* — Synthesis of 3H-Pyrrolo(1,2-a)benzimidazole Derivatives 345

Chemical Technology

- Karapetian R. A., Melkontian L. G., Baghdassarian R. V.* — Influence of Regulator on the Kinetics and Degree of Chloroprene Polymerization 350

Letters to the Editor

- Babayan H. G., Muradlan S. S.* — Thermodynamic Constants of Solutions of Na^+ , K^+ || SiO_3^{2-} , OH^- , H_2O System 355

Chronicle

- H. H. Chaltikian** 357