ISSN 0515-9628

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

Химический журнал Армении

Chemical Journal of Armenia

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*, Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Թադևոսյան *(գլխ. խմբագիր)*, Վ. Մ. Թառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան *(պատ. քարտուղար)*, Տ. Վ. Փրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

С. Г. Агбалян, В. Д. Азатян (зам. главного редактора), *А. Н. Акопян, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, Г. О. Григорян, С. А. Вартанян, Т. В. Кармоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян* (глав. редактор), *С. А. Тер-Даниелян* (ответ. секретарь),

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան–19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.135.5+541.183+546.49

АТТРАКЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИ СОВМЕСТНОЙ АДСОРБЦИИ ДВУХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Р. А. АРАКЕЛЯН и Г. А. ТЕДОРАДЗЕ

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Институт электрохимии Академии наук СССР (Москва)

Поступило 14 III 1972

Методом дифференциальной емкости изучены особенности адсорбции органических веществ на ртутном электроде. Изучена адсорбция амилового эфира валериановой кислоты (АЭВК), совместная адсорбция АЭВК и амилового спирта и АЭВК и валериановой кислоты.

Рис. 5, библ. ссылок 6.

При исследовании совместной адсорбции амилового спирта и валериановой кислоты на ртути из водных растворов хлористого калия нами было найдено значительное взаимное увеличение адсорбируемости этих веществ [1].

Одной из возможных причин обнаруженного явления могло быть образование на поверхности ртути амилового эфира валериановой кислоты (АЭВК), молекула которого значительно больше молекул исходных веществ и, следовательно, обладает значительной энергией адсорбции. В пользу этого предположения говорило также существование заметного притягательного взаимодействия между адсорбированными молекулами спирта и кислоты.

Хотя скорость этерификации в 0,05 М водных растворах амилового спирта и валериановой кислоты ничтожна, на поверхности электрода могут создаться весьма благоприятные условия для этой реакции. Действительно, предельная поверхностная концентрация указанных веществ на ртути $\Gamma_{\infty} = 8 \cdot 10^{-10}$ *моль/см*^{2}. При степени заполнения поверхности, близкой к единице, молекулы органической кислоты и спирта расположены перпендикулярно поверхности, гидрофильной группой в сторону раствора. Принимая, что длина связи С—С равна 1,543, С—О 1,43 и О—Н 0,96 Å [2], для толщины адсорбционного слоя получим величину 8,40 Å. Тогда при полном заполнении в 1 *см*^{3} адсорбционного объема будет находиться $9{,}5 \cdot 10^{-3}$ мол. амилового спирта. Если вспомнить, что 1 *см*^{3} амилового спирта содержит $9{,}2 \cdot 10^{-3}$ мол. вещества, станет очевидным, что расстояние между молекулами при степени заполнения, близкой к единице, в адсорбированном слое примерно такое же, что и в индивидуальном веществе. В качестве „водоотнимающего средства" может выступать двойной электрический слой.

Емкость двойного электрического слоя в присутствии упомянутых органических веществ или АЭВК значительно ниже, чем в их отсутствии (5—7 против 16 *мкф/см*^{2}). Поэтому энергия двойного электрического слоя в первом случае ниже, чем во втором; следствием этого является вытеснение молекул воды органическими молекулами в области потенциалов адсорбции органического вещества. Следовательно, молекулы воды, образовавшиеся при реакции этерификации, должны вытесняться из двойного электрического слоя молекулами органического вещества и выходить из сферы реакции.

Одной из возможностей проверки этого соображения является изучение особенностей адсорбции соответствующего эфира с валериановой кислотой или амиловым спиртом, чему и посвящена настоящая работа.

Предварительно была изучена адсорбция АЭВК на ртути путем снятия кривых дифференциальной емкости на частоте 400 *гц*. Известно, что зависимость дифференциальной емкости (C) от степени заполнения (θ) поверхности органическим веществом имеет вид [3]

$$C = C_0(1-\theta) + C_1\theta - (C_0 - C_1)\frac{d\theta}{d\varphi}(\varphi - \varphi_m), \qquad (1)$$

где C_0 и C_1 — емкости двойного электрического слоя при $\theta = 0$ и $\theta = 1$ соответственно ($C_0 > C_1$); φ_m — потенциал максимальной адсорбции, φ — потенциал. Первые два члена в правой части уравнения (1) представляют истинную емкость, не зависящую от частоты переменного тока, используемого для измерения C, а третий член — дополнительную емкость, зависящую от частоты. Производная $\frac{d\theta}{d\varphi} = -2\gamma(\varphi - \varphi_m)h$ (1а), где $\gamma = C_0 - C_1/2RT\Gamma_\infty$, а величина h определена ниже.

При $\theta \approx 0{,}5$ дополнительная емкость проходит через максимум [3] и поэтому на кривой дифференциальной емкости появляется пик (рис. 1).

Кривые дифференциальные емкости ртутного электрода в растворе АЭВК имеют необычный вид: как в катодной, так и в анодной области отсутствуют пики адсорбции—десорбции (рис. 2). Между тем, в области потенциалов $-0{,}5 \div -1$ *в* (н. к. э.) дифференциальная емкость в присутствии АЭВК заметно понижена, что свидетельствует о весьма значительной адсорбции АЭВК на ртути. Действительно, кривые 2—6 (рис. 2) практически совпадают в области потенциала максимальной адсорбции ($-0{,}7$ *в* против н. к. э.). Это свидетельствует о независимости адсорбции АЭВК в указанном диапозоне от объемной концентрации, что наблюдается на плато изотермы при степенях заполнения, очень близких к единице; только при концентрации $1{,}66 \cdot 10^{-5}$ М АЭВК (кр. 1) намечается тенденция к повышению емкости двойного слоя при потенциале— $0{,}7$ *в*. Можно показать, что отсутствие пиков на кривых рис. 2. связано с большой степенью неравновесности этих кривых.

В тех случаях, когда скорость адсорбции лимитируется скоростью подвода адсорбата к поверхности адсорбента, дополнительная емкость, зависящая от частоты, равна [4]

$$C^{\omega} = C^{0}\frac{HA+2}{(HA+1)^2+1}, \qquad (2)$$

где C^{ω} — значение дополнительной емкости при круговой частоте ω; C^{0} — та же величина при равновесных условиях, $H = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_{\varphi}$, Γ — поверхностная, c — объемная концентрация, φ — потенциал электрода, $A = \sqrt{\frac{2\omega}{D}}$, D — коэффициент диффузии.

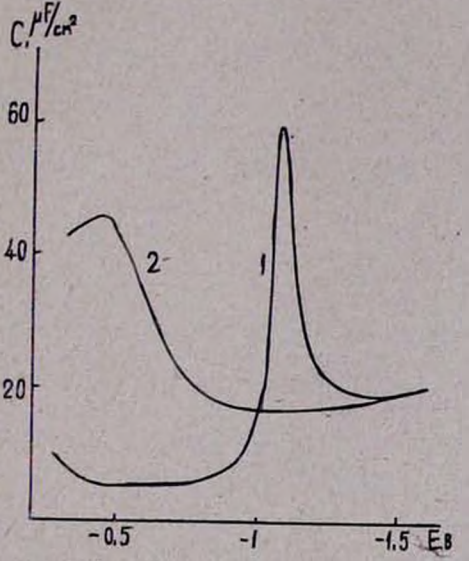


Рис. 1. Зависимость дифференциальной емкости двойного слоя от потенциала в растворе: 1—0,013 М гексилового спирта; 2 — фон 1 М KCl. Частота 400 *гц* [1].

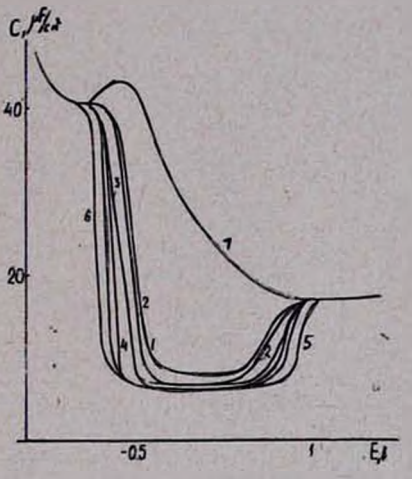


Рис. 2. Зависимость дифференциальной емкости двойного слоя от потенциала в растворе 1 М KCl (кр. 7) и с различными добавками амилового эфира валериановой кислоты. 1 — $1{,}66\cdot10^{-5}$; 2 — $2\cdot10^{-5}$; 3 — $2{,}5\cdot10^{-5}$; 4 — $3{,}33\cdot10^{-5}$; 5 — $5\cdot10^{-5}$; 6 — $1\cdot10^{-4}$. Частота 400 *гц*.

Из (2) следует, что при $HA \gg 2$ (3) величина $C^{\omega} \to 0$, т. е. пик дополнительной емкости исчезает. Условие (3) можно реализовать, если $\frac{\partial \Gamma}{\partial c} \gg \sqrt{\frac{2D}{\omega}}$ (6). Рассмотрим, в каких случаях выполняется это условие.

Как известно [5], зависимость между степенью заполнения ртути органическим веществом и его объемной концентрацией для подавляющего большинства органических веществ имеет вид (изотерма Фрумкина):

$$Bc = \frac{\Theta}{1-\Theta}\exp\left[-2a\Theta\right] \qquad (4)$$

B — функция только потенциала, a — аттракционная постоянная, учитывающая взаимодействие молекул в адсорбированном состоянии. Дифференцируя (4) по c и учитывая, что $\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$, получим [6]:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial c} = \frac{\Gamma_\infty}{c} h, \tag{5}$$

где

$$h = \frac{\Theta(1-\Theta)}{1-2a\Theta(1-\Theta)} \tag{6}$$

Если вблизи потенциала максимальной адсорбции степень заполнения близка к еднице, функция $\frac{\partial \Gamma}{\partial c}$ имеет максимум при $\Theta = 0{,}5$ [6], т. е. при тех же условиях, что и дополнительная емкость. В этом случае

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial c} = \frac{\Gamma_\infty}{2c(2-a)} \tag{7}$$

Из выражения (6) с учетом (7) получим для условия (3):

$$\omega \gg 8/\Gamma_\infty^2 Dc^2(2-a)^2 \tag{8}$$

При реальных значениях коэффициента диффузии ($D = 10^{-5}$ *см²/сек*), предельной адсорбции ($\Gamma_\infty = 5 \cdot 10^{-10}$ *моль/см²*), аттракционной постоянной ($a = 1{,}7$) выражение (8) дает $\omega \gg 3 \cdot 10^{13} = c^2$ (9). Если концентрация равна 10^{-3} М ($c = 10^{-6}$ *моль/см³*), для исчезновения пика псевдоемкости достаточно, чтобы $\omega \gg 30$, т. е. уже при частоте 400 *гц* ($\omega = 2{,}5 \cdot 10^3$) пик псевдоемкости должен исчезнуть при $c \leqslant 10^{-3}$ М.

В условиях работы [1] растворимость эфира была порядка 10^{-4} М; поэтому, если совместная адсорбция амилового спирта и валериановой кислоты приводит к образованию АЭВК, пик дополнительной емкости при частоте 400 *гц* должен практически исчезнуть. Из рис. 3 следует, что пик совместной адсорбции не только не снижается, но и несколько возрастает. Это свидетельствует о том, что поверхность электрода не может быть покрыта одним лишь АЭВК.

На рис. 4 представлены кривые зависимости дифференциальной емкости двойного электрического слоя на ртути в растворах АЭВК, валериановой кислоты и смеси АЭВК и валериановой кислоты. Из рисунка следует, что адсорбция АЭВК увеличивается в присутствии валериановой кислоты во всем диапазоне потенциалов адсорбции последней. Кривая 3 показывает, что заметная адсорбция АЭВК в присутствии валериановой кислоты наблюдается при потенциалах на 200 *мв* отрицательнее пика десорбции кислоты. Аналогичная картина наблюдается на положительной ветви электрокапиллярной кривой. В общей сложности в присутствии валериановой кислоты область адсорбции АЭВК расши-

ряется более, чем на 400 *мв*. Очевидно, что и присутствие АЭВК увеличивает адсорбцию валериановой кислоты. Примечательно, что пик совместной адсорбции АЭВК и валериановой кислоты выше, чем в растворе

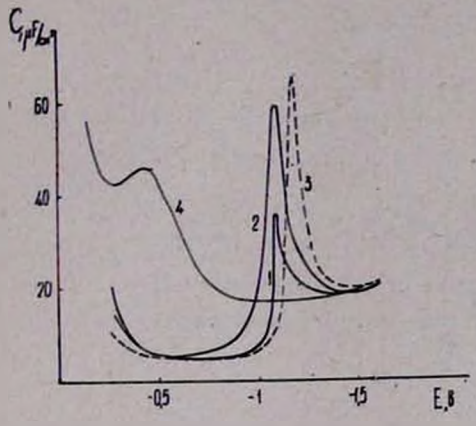


Рис. 3. Зависимость дифференциальной емкости двойного слоя от потенциала в растворе: 1 — 0,05 М валериановой кислоты; 2 — 0,05 М амилового спирта; 3 — смеси 0,05 М валериановой кислоты и 0.05 М амилового спирта; 4 — фон 1 М KCl. Частота 400 *гц*.

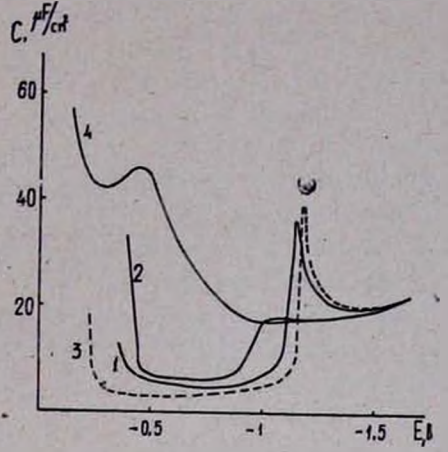


Рис. 4. Зависимость дифференциальной емкости двойного слоя от потенциала в растворе: 1 — 0,05 М валериановой кислоты; 2 — $5 \cdot 10^{-5}$ М АЭВК; 3 — смеси 0,05 М валериановой кислоты и $5 \cdot 10^{-5}$ М АЭВК; 4 — фон 1 М KCl. Частота 400 *гц*.

только валериановой кислоты. Такой же эффект, только заметно более слабый, наблюдается при совместной адсорбции АЭВК и амилового спирта (рис. 5).

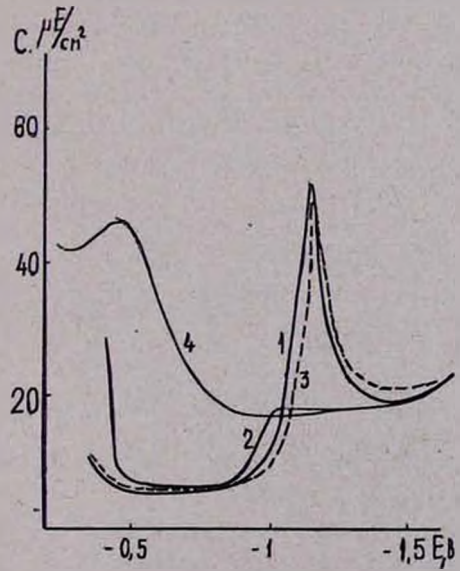


Рис. 5. Зависимость дифференциальной емкости двойного слоя от потенциала в растворе: 1 — 0,05 М амилового спирта; 2 — 0,05 М АЭВК; 3 — смеси 0,05 М амилового спирта и $5 \cdot 10^{-5}$ М АЭВК; 4 — фон 1 М KCl. Частота 400 *гц*.

Полученные нами результаты свидетельствуют о сильном аттракционном взаимодействии между адсорбированными частицами АЭВК и валериановой кислоты. То обстоятельство, что влияние валериановой кислоты проявляется более отчетливо, можно бъяснить значительно более сильным взаимодействием адсорбированных молекул АЭВК с молекулами валериановой кислоты, чем с молекулами амилового спирта.

Приведенные выше результаты не дают однозначного ответа на вопрос о том, связана ли большая величина аттракционной постоянной при совместной адсорбции амилового спирта и валериановой кислоты с образованием АЭВК. Возможно только сделать вывод, что если при этом и образуется АЭВК, его количество незначительно.

Отметим, что при совместной адсорбции АЭВК с валериановой кислотой наблюдается большее значение аттракционной постоянной, чем при адсорбции АЭВК со спиртом, хотя химическое взаимодействие в этих случаях исключено.

ԱՏՐԱԿՑԻՈՆ ՓՈԽԱԶԴՈՒՄԸ ՍՆԴԻԿԻ ԷԼԵԿՏՐՈԴԻ ՎՐԱ ԵՐԿՈՒ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐ ՀԱՄԱՏԵՂ ԱԴՍՈՐԲՎԵԼԻՍ

Ռ. Ա. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Գ. Ա. ԹԵԴՈՐԱԶԵ

Դիֆերենցիալ կորերի հանման եղանակով ուսումնասիրված է մակերեսով ակտիվ օրգանական նյութերի ադսորբվելը սնդիկի էլեկտրոդի վրա, 1 M KCl ջրային լուծույթում։ Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ վալերիանաթթվի ամիլէսթերի ադսորբվելու ժամանակ դիֆերենցիալ կորի վրա բացակայում են մաքսիմումները անոդային և կաթոդային մարզերում, մինչդեռ էսթերի ու վալերիանաթթվի, ինչպես նաև էսթերի և ամիլալկոհոլի համատեղ ադսորբվելու ժամանակ նրանք պահպանվում են։ Առաջին դեպքում ադսորբված մասնիկների միջև փոխազդման ուժերը ավելի մեծ են, քան երկրորդ դեպքում։ Արդյունքները ցույց են տալիս, որ վալերիանաթթվի և ամիլալկոհոլի համատեղ ադսորբման ժամանակ, չնայած բարենպաստ պայմաններին, քիչ հավանական է համապատասխան էսթերի առաջացումը։

ATTRACTIVE INTERACTION BETWEEN TWO ORGANIC SUBSTANCES SIMULTANEOUSLY ADSORBED ON THE MERCURY ELECTRODE

R. A. ARAKELIAN and G. A. TEDORADZE

By using the method of recording the derivative curves, the adsorption of surface active organic substances from aqueous solutions of 1M KCl on the mercury electrode has been studied. Adsorption of amyl valerate is characterized by the absence of maxima on the anodic and cathodic regions of the derivative curves. The maxima exist during the

simultaneous adsorbtion of valeric acid and its ester and also during the adsorption of the ester and amyl alcohol. It has been shown that in the first case the forces of interaction between the adsorbates are stronger than in the second case.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. А. Тедорадзе, Р. А. Аракелян, Е. Д. Белоколос,* Электрохимия, 5, 563 (1966).
2. *К. Д. Ницеску,* Органическая химия, ИЛ, М., 1962, стр. 89.
3. *Б. Б. Дамаскин, Г. А. Тедорадзе,* ДАН СССР, 152, 1151 (1963).
4. *А. Н. Фрумкин, В. И. Мелик-Гайказян,* ДАН СССР, 77, 855 (1951).
5. *А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин,* в сб. «Современные аспекты электрохимии», под ред. Дж. Бокриса и Б. Конуэя, Изд. МИР, М., 1967, стр. 170.
6. *Г. А. Тедорадзе,* Докт. дисс., М., ИЭЛАН, 1965.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

УДК 577.3:577.23

КОНФОРМАЦИЯ СУКЦИНИЛХОЛИНА В РАСТВОРЕ

Р. Л. АВОЯН и Р. С. АВОЯН

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

Поступило 25 I 1972

На основе частот колебаний карбонильных групп ацетилхолина и сукцинилхолина в различных состояниях (кристаллическом, растворенном в вазелиновом масле, воде и этаноле), определенных ИК спектральным анализом, предполагается, что *гош*-конформация и внутримолекулярное расстояние $\overset{+}{N}\cdots\overset{+}{N}$ в центросимметричных кристаллических сслях сукцинилхолина сохраняются в растворах и дается новая трактовка физиологической активности лекарственного препарата дитилин.

Табл. 1, библ. ссылок 19.

Первая обработка данных рентгеновской дифракции производилась в предположении о наличии в бромиде ацетилхолина (АХ) двух форм: «кольчатой» и «вытянутой» [1].

Примечательно, что «кольчатая» форма по «холиновой части» совпадает с мускарином [2,3]. Поэтому естественно было предполагать о двух конформациях АХ в растворе (организме), которые, якобы, ответственны за его мускариновую и никотиновую активность [1]. Повторное кристаллографическое исследование [4], а затем и рентгеноструктурный анализ бромида АХ [5] доказали, что в кристалле имеется только одна, а именно, *гош*-форма молекулы. В подавляющем большинстве холиновых соединений фрагмент $\overset{+}{N}CCO$ имеет *гош*-строение. Каковы причины такого, казалось бы «аномального» строения молекул? Внутримолекулярная водородная связь $H_3\overset{+}{N}—H\cdots O$ исключается в молекулах типа $H_3\overset{+}{N}CCOR$ [3] и поскольку причины их одинакового строения с молекулами типа $(CH_3)_3\overset{+}{N}CCOR$ видимо должны быть общими, то *гош*-форма не может быть приписана образованию водородной связи $(\overset{+}{N})H_2C—H\cdots O$ у последних. Карбонильная группа в молекуле АХ и по положению ($\overset{+}{N}\cdots O(CO)$ 4,42 А [5]) и по тому, что ее отсутствие не изменяет *гош*-строение холина [6] и подобных соединений [3], не может быть причиной *гош*-строения молекул. Оно, по всей вероятности, стабилизируется в основном электростатическим взаимодействием $\overset{+}{N}\cdots O$ (эфирный).

Какова конформация АХ в растворе? Прямых доказательств в пользу двух конформационных модификаций пока не имеется, хотя его никотиновая и мускариновая активность неплохой аргумент в пользу этой точки зрения. Результаты ИК спектрального анализа АХ в этаноле истолковывались как свидетельство образования квазишестичленного кольца путем внутримолекулярного ион-дипольного взаимодействия между четвертичным азотом и карбонильной группой [7], что убедительно опровергается другими авторами на основе также ИК спектральных исследований в растворах [8].

ЯМР спектральное исследование в D_2O указывает на преобладание *гош*-строения АХ [9], которое в своей сложноэфирной части отличается от формы, имеющейся в кристаллическом состоянии [5].

Сукцинилхолин (СХ) фактически является удвоенным АХ. В перхлоратной [10] и пикратной [11] солях СХ центросимметричен, в йодиде (дитилин) [12,13] собственная симметрия молекулы не сохраняется в кристалле. Во всех структурных определениях группировка $\overset{+}{N}CCO$ имеет *гош*-форму. Курареподобная активность СХ объясняется его строением, аналогичным с декаметонием, и идентичностью расстояний $\overset{+}{N}...\overset{+}{N}$ [14—17]. Однако структурный анализ дает значение 11,82 Å для расстояния $\overset{+}{N}...\overset{+}{N}$ у центросимметричной молекулы [10]* и 7,57 Å, когда центр симметрии не сохраняется в кристалле [12,13]. В растворе у всех сукцинилхолиновых солей оно будет единым. Приведенные расстояния не согласуются с принятым значением (~14,0—15,0 Å) расстояния между ближайшими анионными центрами никотиновых холинорецепторов по существующим схемам [14—16].

ИК спектры дитилина и хлорида АХ в таблетках KBr, вазелиновом масле, этаноле и воде получены на спектрометре UR-10. Во всех измерениях использована кювета толщиной 0,005 *мм* из пластинок KRS-5. Частоты колебаний связи C=O приведены в таблице. Точность определения $\pm 5\ см^{-1}$. Хотя наши и литературные данные [8] по хлориду АХ в этаноле и воде не совпадают, однако, обратная зависимость частоты от диэлектрической константы среды очевидна.

Таблица

Частоты (в $см^{-1}$) колебаний карбонильной группы в хлориде АХ и дитилине

Среда	Хлорид АХ	Дитилин	Диэлектрическая константа
Табл. KBr	1739	1729	—
Вазелиновое масло	1740	1728	—
Этанол	1735	1719	28,6
Вода	1727	1715	81,0

Из таблицы видно, что: а) частота колебаний карбонильной группы в кристалле и вазелиновом масле почти одинакова, б) в этаноле она несколько падает, в) в воде падение частоты наиболее значительно. Изменение частоты колебаний карбонильной группы в полярных растворителях может происходить по двум причинам: либо в результате нового сильного внутримолекулярного взаимодействия, либо вследствие образования связей (в частности водородных), с молекулами растворителей (в обоих случаях с участием карбонильной группы). В первом случае кар-

* Вычислено по координатам атомов.

бонильная группа, будучи «занятой», не подверглась бы существенному влиянию растворителей и ее частота почти не зависела бы от полярности растворителей. Обратная зависимость частоты от полярности растворителей говорит о вероятном образовании межмолекулярной водородной связи типа $\rangle C{=}O\cdots H{-}OH$ и $\rangle C{=}O\cdots H{-}OC_2H_5$ [8]. Следовательно, расстояние $\overset{+}{N}\cdots\overset{+}{N}$ ~12,0 Å в центросимметричных кристаллических структурах СХ [10, 11] сохранится и в растворах. Очевидно также, что у всех холиновых и *бис*-холиновых соединений *гош*-форма, по меньшей мере, доминирует в растворе, поэтому выводы, основанные на их линейном строении [14—16], необходимо пересмотреть.

Итак, форма ацетилхолиновых фрагментов СХ при переходе последнего из кристаллического состояния в раствор вероятно сохраняется, и поэтому возбуждающий (ацетилхолиновый) порог дитилина и последующий нервно-мышечный блок [14,17] можно объяснить тем, что сначала СХ одним своим концом взаимодействует с холинорецепторами (по типу АХ) так, что второй конец не мешает прохождению ионов Na^+, K^+ и т. д. через постсинаптические поры, а в последующий момент вторая катионная головка взаимодействует со вторым по близости анионным центром рецептора, плотно закрывая эти поры [18].

Вывод относительно сохранения кристаллической *гош*-конформации в растворах холиновых соединений подтверждается и тем, что максимальная блокирующая активность у дихолиновых эфиров дикарбоновых кислот проявляется при межчетвертичной цепи с 10,11 членами, тогда как у полиметониевых соединений—с 9,10 [14]. Наши расчеты длин межчетвертичных цепей, основанные на экспериментальных данных [5,6,10—13] и стандартных геометрических параметрах [19], дают для этих двух классов молекул разницу не меньше 1,7 Å.

ՍՈՒԿՑԻՆԻԼԽՈԼԻՆԻ ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻԱՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ

Հ. Լ. ԱՎՈՅԱՆ և Ռ. Ս. ԱՎՈՅԱՆ

Տարբեր վիճակներում (բյուրեղական, լուծված վազելինայիև յուղում, ջրում և էթանոլում) ացետիլխոլինի և սուկցինիլխոլինի կարբոնիլային խմբերի տատանման հաճախությունների օգնությամբ, որոնք որոշված են ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի միջոցով, եզրակացվում է, որ սուկցինիլխոլինի ցենտրոսիմետրիկ բյուրեղական աղերում ներմոլեկուլյար $\overset{+}{N}\ldots\overset{+}{N}$ հեռավորությունը և գոշ-կոնֆորմացիան պահպանվում են լուծույթներում և տրվում է դիթիլին դեղանյութի ֆիզիոլոգիական ակտիվության նոր բացատրություն։

THE CONFORMATION OF SUCCINYLCHOLINE IN SOLUTION

H. L. AVOYAN and R. S. AVOYAN

On the basis of the band frequencies of the carbonyl groups determined by IR spectral analysis in acetylcholine and succinylcholine in various states (crystalline, dissolved in vaseline oil, water and ethanol), the authors assume that the gauche conformation remain unchanged in solutions. A new interpretation for the physiological activity of the ditiline drug is given.

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Sörum*, Acta Chem. Scand., 13, 345 (1959).
2. *F. Jellinek*, Acta Cryst., 10, 277 (1957).
3. *M. Sundaralingam*, Nature, 217, 35 (1968).
4. *J. D. Dunitz*, Acta Chem. Scand., 17, 1471 (1963).
5. *F. G. Canepa, P. Pauling, H. Sörum*, Nature, 210, 907 (1966).
6. *M. E. Senko, D. H. Templeton*, Acta Cryst., 13, 281 (1960).
7. *J. H. Fellman, T. S. Fujita*, Biochim. Biophys. Acta, 56, 227 (1962).
8. *F. G. Canepa, E. F. Mooney*, Nature, 207, 78 (1965).
9. *C. C. J. Culvenor, N. S. Ham*, Chem. Communs., 1966, 537.
10. *B. Jensen*, Acta Chem. Scand., 25, 3388 (1971).
11. *B. Jensen*, Acta Chem. Scand., 22, 2035 (1968).
12. *Р. Л. Авоян, О. Л. Мнджоян*, Арм. хим. ж., 22, 574 (1969); А. Л. Мнджоян, Р. Л. *Авоян, А. А. Аветисян, Э. Г. Арутюнян*, Арм. хим. ж., 25, 710 (1972).
13. *B. Jensen*, Acta Chem. Scand., 24, 2517 (1970).
14. *М. Я. Михельсон, Э. В. Зеймаль*, Ацетилхолин, Изд. Наука, Л., 1970.
15. *N. V. Khromov-Borisov, M. J. Michelson*, Pharmacol. Rev., 18, 3, 1051 (1966).
16. *Д. А. Харкевич*, Фармакология курареподобных соединений. Изд. Медицина, М., 1969.
17. Дитилин и опыт его клинического применения, Под ред. *А. Л. Мнджояна*, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1957.
18. *Р. Л. Авоян, А. А. Аветисян, Э. Р. Аракелова*, Биолог. ж. Армении, 25, 4, 11 (1972).
19. *L. Pauling*, Nature of Chemical Bond, 3rd Ed., 1960.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

УДК 541.572.6+547.538.14+678—13

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОГО ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА СОПОЛИМЕРА МАСЛЯНОГО АЛЬДЕГИДА СО СТИРОЛОМ ОТ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА И ТЕМПЕРАТУРЫ

А. Н. МАМЯН и А. М. БАБЕРЦЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 VI 1971

Методом дипольных моментов изучено влияние содержания полярной составляющей в сополимере масляного альдегида (МА) со стиролом (СТ) и температуры на внутримолекулярное взаимодействие. Показано, что увеличение содержания полярной составляющей в сополимере при постоянной температуре приводит к уменьшению эффективного дипольного момента ($\mu_{эф}$) мономерного звена МА в сополимере, что свидетельствует о более эффективном внутримолекулярном взаимодействии. Повышение температуры при данном составе сополимера приводит к увеличению $\mu_{эф}$ мономерного звена МА, что свидетельствует об ослаблении с ростом температуры внутримолекулярных взаимодействий за счет увеличения кинетической энергии полярных звеньев, приводящего к их большей подвижности.

Рис. 2, табл. 2, библ. ссылок 10

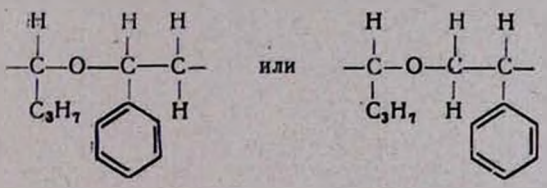
Значение $\mu_{эф}$ мономерного полярного звена макромолекулы должно быть функцией корреляции полярных групп в цепи, т. е. должно зависеть от микроструктуры цепи.

В случае сополимера следует ожидать, что микроструктура цепи, наряду с другими факторами, должна быть обусловлена и ее составом в смысле количественного соотношения полярной и неполярной составляющих в ней. Она также должна зависеть при данной неполярной составляющей от химической природы полярной составляющей и наоборот. Температурный ход физических параметров макромолекул свидетельствует о зависимости различных микросостояний цепи (средних равновесных углов внутреннего вращения) от температуры.

Одним из методов изучения влияния этих факторов на микроструктуру цепи сополимера является изучение влияния их на $\mu_{эф}$ мономерного полярного звена в цепи. В этом аспекте проведена работа Михайлова с сотрудниками [1]. Показано, что увеличение доли полярной составляющей в сополимере метилметакрилата (ММК) со стиролом (СТ) приводит к уменьшению $\mu_{эф}$ мономерного звена ММК, и что величина последнего при данной полярной составляющей зависит от строения неполярного звена в сополимере. Исследование зависимости $\mu_{эф}$ мономерного звена бензальдегида (БА) в сополимере БА со СТ от доли полярной составляющей показало [2], что дипольный момент мономерного звена БА также падает с ростом доли полярной составляющей в цепи. Борисовой и сотрудниками [3] показано, что $\mu_{эф}$ мономерного звена полибутилметакрилата зависит от стереорегулярности цепи. Согласно [4], $\mu_{эф}$ мономерного звена полиметилметакрилата зависит от температуры, и характер зависимости обусловлен стереорегулярностью цепи. Михайлов и Краснер [5] показали, что при изменении содержания полярного компонента в эластичном состоянии фактор корреляции (g) сополимера СТ с метилвинилкетоном (МВК) во всем интервале концентраций меньше, чем

для сополимера СТ с метакрилатом. Он растет для обоих сополимеров с уменьшением содержания полярной составляющей, причем для первого сополимера функция линейна, а для второго она линейна до некоторого содержания, а затем начинается более быстрый рост, и в результате при 20% вес. долей для второго сополимера близок к единице, тогда как для первого значительно отличается от единицы. Этот факт указывает на то, что в сополимере СТ с сильно полярным компонентом молекулярное взаимодействие остается большим даже при условии, когда почти все полярные звенья разделены неполярными.

Целью данного исследования является изучение влияния состава и температуры на $\mu_{эф}$ мономерного звена масляного альдегида (МА) в сополимере СТ—МА, т. е. изучение методом дипольных моментов влияния указанных факторов на микроструктуру цепи. Спецификой данного сополимера, подобно сополимеру БА—СТ, является наличие полярного звена в основной цепи в отличие от рассмотренных в отмеченных работах микроцепей, в которых полярное звено находится в привесках. Структурная формула мономерного звена его такова:



В случае сополимера, поскольку включение звеньев неполярной составляющей в цепь несколько ослабляет взаимовлияние полярных звеньев, расчет удельной поляризации растворенного сополимера в бесконечно разбавленном растворе ($P_{2\infty} = P_{сол}$) ведется по уравнению Хальверштадта и Комлера [6]:

$$P_{сол} = P_{2\infty} = \frac{3\alpha \cdot v_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2} + (v_1 + \beta)\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2}, \qquad (1)$$

где ε_1 и v_1 — соответственно диэлектрическая проницаемость и удельный объем растворителя, $\alpha = \frac{d\varepsilon_{1,2}}{d\omega_2}$ и $\beta = \frac{dv_{1,2}}{d\omega_2}$, $\varepsilon_{1,2}$ и $v_{1,2}$ — соответственно диэлектрическая проницаемость и удельный объем раствора; ω_2 — весовая доля сополимера в бензольном растворе.

С целью изучения влияния доли полярной составляющей в сополимере на $\mu_{эф}$ мономерного звена изучены сополимеры МА—СТ, мольная доля МА (N_2) в которых $N_2 = 0{,}17$, 0,20, 0,23 и 0,45.

Сополимеры указанных составов синтезированы Дургаряном с сотрудниками [7] и с целью очистки дополнительно растворялись в бензоле и переосаждались метанолом, затем в вакууме высушивались до постоянного веса при 50°.

Из каждого сополимера указанных составов приготовлялись бензольные растворы различных концентраций сополимера и методом измерения емкостей мостом типа ИИЕВ-1 определялись диэлектрические проницаемости этих растворов. Одновременно для приготовленных рас-

творов пикнометрически определялись плотности (с точностью до $\pm 0{,}0001$ г/см³) и рассчитывались удельные объемы.

С целью одновременного изучения температурной зависимости $\mu_{эф}$ мономерного полярного звена для каждого из приготовленных растворов измерялись емкость и плотность при четырех различных постоянных температурах: 15, 25, 40, 60°.

Экспериментальные данные сведены в табл. 1.

Таблица 1

N_2	P	15°		25°		40°		60°	
	ω_2	$\varepsilon_{1,2}$	$v_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}$	$v_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}$	$v_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}$	$v_{1,2}$
0,17	0,0022	2,338	1,1308	2,318	1,1445	2,287	1,1658	2,269	1,1954
	0,0040	2,341	1,1306	2,320	1,1443	2,291	1,1653	2,272	1,1949
	0,0069	2,345	1,1300	2,322	1,1437	2,295	1,1648	2,280	1,1942
	0,0103	2,351	1,1295	2,329	1,1430	2,302	1,1641	2,289	1,1935
0,20	0,0015	2,298	1,1310	2,275	1,1447	2,245	1,1657	2,212	1,1955
	0,0018	2,299	1,1309	2,278	1,1446	2,249	1,1656	2,214	1,1954
	0,0059	2,304	1,1301	2,281	1,1438	2,251	1,1648	2,220	1,1944
	0,0084	2,306	1,1296	2,283	1,1433	2,260	1,1643	2,229	1,1939
0,23	0,0017	2,351	1,1311	2,329	1,1448	2,301	1,1660	2,270	1,1957
	0,0037	2,356	1,1307	2,330	1,1445	2,304	1,1657	2,275	1,1951
	0,0069	2,358	1,1301	2,334	1,1438	2,306	1,1649	2,280	1,1943
	0,0016	2,363	1,1294	2,341	1,1432	2,314	1,1640	2,286	1,1933
0,45	0,0029	2,292	1,1308	2,274	1,1445	2,247	1,1656	2,209	1,1952
	0,0036	2,293	1,1306	2,275	1,1442	2,248	1,1655	2,210	1,1951
	0,0063	2,302	1,1302	2,282	1,1438	2,249	1,1649	2,217	1,1946
	0,0092	2,304	1,1296	2,283	1,1432	2,258	1,1643	2,220	1,1938

Для каждого данного состава сополимера при указанных четырех температурах по данным табл. 1 строились графики функций $\varepsilon_{1,2} = f(\omega_2)$ и $v_{1,2} = f(\omega_2)$. Согласно графикам, означенные функции линейны, что является предпосылкой применяемости уравнения Хальверштадта — Комлера.

Из полученных графиков для каждого сополимера данного состава и при заданной температуре графически определялись α, β, v_1 и ε_1. Полученные значения ε_1 и v_1 при различных температурах хорошо совпадают с табличными значениями этих величин [8, 9], что свидетельствует о правильном ведении эксперимента.

Имея для данного состава сополимера значения α, β, ε_1 и v_1 при указанных температурах, по уравнению (1) вычисляли удельную поляризацию этого сополимера при заданных температурах из бесконечно разбавленных растворов.

Рассматривая сополимер как двухкомпонентную систему [1], имеем:

$$P_{сол} = (1 - W_2) P_1 + W_2 P_2. \qquad (2)$$

Индексы 1 и 2 относятся соответственно к неполярной и полярной составляющим сополимера. W_2 — весовая доля МА в сополимере.

Следовательно, удельная поляризация МА ($P_{МА}$) для сополимера данного состава и при данной температуре будет:

$$P_{МА} = P_2 = \frac{P_{соп} - P_{пст}}{W_2} + P_{пст}. \quad (3)$$

Удельная поляризация полистирола ($P_{пст}$) принималась равной 0,3415 $см^3$ [1,10]. $\mu_{эф}$ на мономерное звено МА для данного состава сополимера и при данной температуре рассчитывался по формуле:

$$\mu_{эф} = 0{,}0128\,[(P_{МА}\,M_{МА} - R_{МА})\,T]^{1/2}, \quad (4)$$

где $M_{МА}$ — молекулярный вес мономерного звена МА, $R_{МА}$ — рефракция мономерного звена МА, рассчитанная согласно свойству аддитивности по рефракции связей $R_{МА} = 20{,}254$ $см^3$.

Значения α, β, ε_1 и v_1, полученные на основе графиков, построенных по данным табл. 1, значения удельной поляризации сополимера данного состава и при данной температуре, удельные поляризации мономерного звена МА и $\mu_{эф}$ на мономерное звено, рассчитанные по уравнениям (1), (3) и (4), приведены в табл. 2.

Таблица 2

N_2	W_2	t, °C	α	β	ε_1	V_1	$P_{соп}$, $см^3$	$P_{МА}$, $см^3$	$\mu_{эф}$, D
0,17	0,12	15	1,46	0,16	2,294	1,1312	0,5613	2,1732	2,54
		25	1,72	0,17	2,274	1,1449	0,6079	2,5615	2,82
		40	2,02	0,20	2,243	1,1662	0,6755	3,1248	3,24
		60	2,37	0,23	2,206	1,1959	0,7575	3,8081	3,72
0,20	0,15	15	1,27	0,18	2,296	1,1312	0,5205	1,5348	2,06
		25	1,52	0,19	2,274	1,1450	0,5606	1,8022	2,30
		40	1,82	0,22	2,243	1,1662	0,6304	2,2675	2,71
		60	2,19	0,25	2,210	1,1958	0,7150	2,8315	3,17
0,23	0,17	15	1,18	0,19	2,294	1,1314	0,5009	1,2791	1,84
		25	1,39	0,21	2,274	1,1453	0,5397	1,5074	2,08
		40	1,70	0,23	2,243	1,1665	0,6047	1,8897	2,44
		60	2,11	0,26	2,206	1,1961	0,6963	2,4286	2,91
0,45	0,36	15	1,06	0,23	2,292	1,1314	0,4666	0,6890	1,18
		25	1,25	0,24	2,273	1,1449	0,5047	0,7948	1,34
		40	1,55	0,26	2,243	1,1664	0,5668	0,9673	1,59
		60	2,00	0,29	2,203	1,1963	0,6657	1,2420	1,94

Графики зависимости $\mu_{эф}$ от состава сополимера при указанных температурах по данным табл. 2 приведены на рис. 1.

При рассмотренных температурах с ростом содержания полярной составляющей в сополимере наблюдается падение $\mu_{эф}$, что свидетельствует об интенсификации внутримолекулярных взаимодействий, причем с повышением постоянных температур спад $\mu_{эф}$, вызванный изме-

нением состава сополимера в тех же пределах, интенсифицируется. Так, при $t = 60° = \text{const}$

$$-\Delta\mu_{эф} = (\mu_{эф})_{N_2=0,17} - (\mu_{эф})_{N_2=0,45} = 1{,}78\ D,$$

и при $t = 15° = \text{const}$ $\quad -\Delta\mu_{эф} = 0{,}57\ D$

при том же $\Delta N_2 = 0{,}28$. Наблюдаемый эффект может быть вызван тем, что повышение температуры интенсифицирует крутильные колебания полимерных звеньев вокруг единичных связей, в результате чего сокращается длина сегмента цепи и гибкость цепи растет. Макромолекула, по мере роста температуры, становится все более свернутой формы, что приводит к возрастанию возможности внутримолекулярной компенсации дипольных моментов и к усилению внутримолекулярных взаимодействий; поэтому с повышением температуры спад $\mu_{эф}$, в связи с возрастанием N_2 интенсифицируется. Кроме отмеченного, повышение температуры интенсифицирует дезориентирующее тепловое движение.

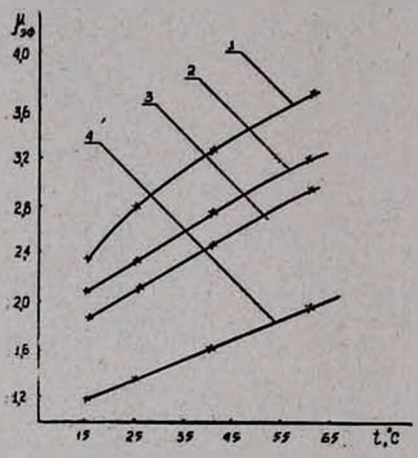


Рис. 1. Зависимость $\mu_{эф}$ от состава сополимера МА—СТ при различных постоянных температурах. 1 — 15; 2 — 25; 3 — 40; 4 — 60°.

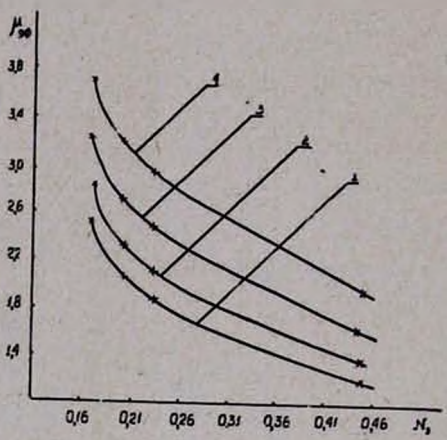


Рис. 2. Зависимость $\mu_{эф}$ от температуры для сополимера МА—СТ при различных составах. 1 — 0,17; 2 — 0,20; 3 — 0,23; 4 — 0,45.

График зависимости $\mu_{эф}$ от температуры при данных постоянных составах сополимера по данным табл. 2 приведен на рис. 2. Согласно рис. 2 повышение температуры при постоянных составах сополимера приводит к возрастанию дипольных моментов, уменьшению времени релаксации и энергии активации дипольно-сегментальных ориентационных процессов, что может обуславливать наблюденный эффект. Сопоставление кривых рис. 2 приводит к заключению, что рост $\mu_{эф}$ с повышением температуры выражается слабее при больших содержаниях МА. Так $\Delta\mu = 1{,}18\ D$ при $N_2 = 0{,}17 = \text{const}$ и $\Delta\mu = 0{,}76\ D$ при $N_2 = 0{,}45 = \text{const}$, вследствие того же $\Delta t = 45°$. Отмеченный эффект может быть следствием изменения формы макромолекулы с повышением

температуры в сторону большей свернутости. Сворачиваемость макромолекулы с большим содержанием полярных групп приведет к большей интенсификации внутримолекулярных взаимодействий, чем сворачиваемость в случае макромолекул с малым содержанием полярных групп; поэтому рост $\mu_{эф}$ с повышением температуры замедляется по мере обогащения сополимера полярной составляющей.

ԿԱՐԱԳԱԼԴԵՀԻԴ—ՍՏԻՐՈԼ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԷՖԵԿՏԻՎ ԴԻՊՈԼ ՄՈՄԵՆՏԻ ԿԱԽՈՒՄԸ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԻՑ ԵՎ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻՑ

Ա. Ն. ՄԱՄՅԱՆ և Ա. Մ. ԲԱԲԵՐՑՅԱՆ

Տվյալ բաղադրության համատեղ պոլիմերի բենզոլային լուծույթների դիէլեկտրական թափանցելիության և խտության որոշման միջոցով ըստ Հալվերշտատի և Կամլերի բանաձևի հաշված է $P_{2\infty} = P_{\infty}$ չորս տարբեր ջերմաստիճաններում՝ 15, 25, 40 և 60°։ Ապա հետևաբար այդ արժեքի համաձայն որոշված է $\mu_{էֆ}$ ար կա մոնոմեր օղակի։

Այդ եղանակով ուսումնասիրված են չորս տարբեր բաղադրության N_2= 0,17, 0,20, 0,23 և 0,45 համատեղ պոլիմերներ։ N_2-ը համատեղ պոլիմերներում կա մոլային բաժինն է։

Պարզված է, որ ուսումնասիրված բոլոր հաստատուն ջերմաստիճաններում $\mu_{էֆ}$ նվազում է բևեռային բաղադրիչների պարունակությունն աճելու դեպքում և հաստատուն բաղադրություն ունեցող ուսումնասիրված բոլոր համատեղ պոլիմերների $\mu_{էֆ}$ աճում է ջերմաստիճանի աճի հետ։ Ստացված արդյունքները բացատրվում են ներմոլեկուլային փոխազդեցությունների էներգիայի փոփոխությամբ։

THE INFLUENCES OF THE STRUCTURE OF ALDEHYDE—STUREN COPOLYMER AND OF TEMPERATURE ON THE EFFECTIVE DIPOLE MOMENT

A. N. MAMIAN and A. M. BABERTSIAN

It has been shown that at constant temperature on increase in the content of polar components brings about a decraese of affective dipole moment of aldehyde-styren copolymers while a decrease occurs due to a rise of temperature.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская,* Высокомол. соед., 9 В, 162 (1967).
2. *А. Н. Мамян, Л. А. Баберцян,* Арм. хим. ж., 23, 324 (1970).
3. *Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов,* Высокомол. соед., 4, 1979 (1962).

4. *Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Анддреева,* Высокомол. соед., **9**, 2693, 2709 (1967).
5. *Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер,* Высокомол. соед., **5**, 1091 (1963).
6. *J. F. Halverstadt, W. D. Kumler,* J. Am. Chem. Soc., **64**, 288 (1954).
7. *А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян,* Арм. хим. ж., **23**, 1057 (1970).
8. *W. Dornte, P. Smyth,* J. Am. Chem. Soc., **52**, 3547 (1930).
9. Справочник химика, **1**, 553 (1962).
10. *Shima, Kottra,* Makromol. Chem., **64**, 172 (1963).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

УДК 539.19

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ВЫСОКОВЯЗКИХ И ТВЕРДЫХ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ДВОЙНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

П. П. ПУГАЧЕВИЧ и Р. М. КАМАЛЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 8 XII 1972

На основе полученного ранее авторами уравнения изотермы поверхностного натяжения (σ) многокомпонентных растворов предложен способ вычисления поверхностного натяжения твердых некристаллических веществ и расчета температурного коэффициента поверхностного натяжения ($d\sigma/dt$) двойных органических неполимерных растворов. Табл. 3, библ. ссылок 8.

В настоящее время не существует прямых методов измерения поверхностного натяжения (σ) высоковязких и твердых некристаллических веществ.

С другой стороны, для этих целей не может быть использовано ни одно из существующих уравнений [1,2] изотермы поверхностного натяжения, так как в этих уравнениях состав раствора выражен в мольных долях, чего в общем случае нельзя сделать при полимерных растворах. Поэтому для определения σ указанных веществ пользуются экстраполяцией уравнения политермы поверхностного натяжения расплава к температурам твердого состояния или уравнения изотермы σ двойного раствора к концентрации чистого растворенного вещества. Однако такой способ нахождения σ не может дать надежных значений поверхностного натяжения указанных веществ.

Используя свойство аддитивности парахора (P) [3] раствора и понятие среднего молекулярного веса (μ) раствора, мы получили [4] новое уравнение изотермы поверхностного натяжения, которое в случае бинарных растворов записывается в следующем виде:

$$\sigma^{\frac{1}{4}} = \rho\left(\frac{\sigma_1^{\frac{1}{4}}}{\rho_1} C_1 + \frac{\sigma_2^{\frac{1}{4}}}{\rho_2} C_2\right), \qquad (1)$$

где ρ — плотность раствора; σ_1, ρ_1, C_1 и σ_2, ρ_2, C_2 — поверхностное натяжение, плотность и весовая доля первого и второго компонентов.

Уравнение (1) особенно удобно для случая полимерных растворов, поскольку в нем отсутствуют молекулярные веса, а состав раствора выражен в весовых долях.

Будем считать компоненту «1» растворителем, компоненту «2» растворимым полимерным веществом. Воспользовавшись выражением парахора (P_1) для растворителя

$$P_1 = \mu_1 \frac{\sigma_1^{\frac{1}{4}}}{\rho_1},$$

где σ_1, ρ_1, μ_1 — соответственно поверхностное натяжение, плотность и молекулярный вес растворителя, из выражения (1) найдем

$$\sigma_2 = \left[\left(\frac{\sigma^{\frac{1}{4}}}{\rho} - \frac{P_1}{\mu_1} C_1\right)\frac{\rho_2}{C_2}\right]^4. \qquad (2)$$

Но P_1 можно рассчитать по атомным инкрементам [5]; поэтому из выражения (2) следует, что для вычисления поверхностного натяжения растворенного вещества достаточно измерить плотность и поверхностное натяжение раствора, а также плотность растворенного вещества.

Для случая органических неполимерных растворов нами получено [4] уравнение изотермы поверхностного натяжения, которое для двойных растворов запишется в виде:

$$\sigma = \left[\rho\left(\frac{P_1}{\mu_1} C_1 + \frac{P_2}{\mu_2} C_2\right)\right]^K, \qquad (3)$$

$$K = \frac{\lg(\sigma_1 \cdot X_1 + \sigma_2 \cdot X_2)}{\lg\left[\rho\left(\frac{P_1}{\mu_1} C_1 + \frac{P_2}{\mu_2} C_2\right)\right]}, \qquad (4)$$

где P_2, μ_2 — парахор, молекулярный вес второго компонента. X_1 и X_2 — мольные доли этих компонентов.

Так как парахор веществ в широких интервалах температур остается постоянным, то выражение

$$\frac{P_1}{\mu_1} C_1 + \frac{P_2}{\mu_2} C_2 \qquad (5)$$

не будет зависеть от температуры. Тогда поверхностное натяжение раствора будет определяться температурным изменением его плотности, а уравнение (1) изотермы σ перейдет в уравнение политермы поверхностного натяжения.

Учитывая постоянство суммы (5) и дифференцируя выражение (3) по температуре, найдем выражение для температурного коэффициента поверхностного натяжения ($d\sigma/dt$):

$$\frac{d\sigma}{dt} = K\rho^{K-1}\left(\frac{P_1}{\mu_1} C_1 + \frac{P_2}{\mu_2} C_2\right)^K \frac{d\rho}{dt}. \qquad (6)$$

Из выражения (6) следует, что температурный коэффициент поверхностного натяжения двойных органических неполимерных растворов определяется составом и плотностью раствора, а характер его изменения определяется температурной зависимостью плотности этого раствора.

Экспериментальная часть

Измерение поверхностного натяжения всех изученных растворов проводили с помощью усовершенствованных газовых приборов [6], плотность же растворов измеряли в двухкапиллярных цельнопаянных пикнометрах [6]; значение плотности полистирола взято из литературы [7]. Точность измерения σ и ρ изученных веществ составляла соответственно $\pm 0{,}0001$ *г/см*^{3} и $\pm 0{,}02$ *дн/см*.

Для вычисления σ некристаллического полистирола использованы экспериментальные результаты, полученные при измерении σ и ρ растворов толуол—полистирол (табл. 1).

Таблица 1

Поверхностное натяжение (σ, *дн/см*) некристаллического полистирола, рассчитанное по формуле (2)

Концентрация полистирола (вес. доли)	Поверхностное натяжение (σ, *дн/см*)				
	30°	40°	50°	60°	70°
0,05	38,17	37,62	36,08	35,62	34,18
0,15	38,44	37,50	36,50	35,74	34,87
0,21	38,26	36,87	35,91	35,91	34,74
Средние значения	38,29	37,73	36,16	35,76	34,60
По данным А. Г. Токаева [8] (экстраполяция уравнений политерм)	34,62	33,39	32,14	30,84	29,43

Ввиду того, что при указанных температурах полистирол находится в твердом состоянии, можно полагать, что его поверхностное натяжение соответствует поверхностному натяжению некоторой гипотетической жидкости, находящейся в переохлажденном состоянии. Поэтому приведенные в табл. 1 данные могут косвенно охарактеризовать поверхностное натяжение такого полимера.

Для вычисления температурного коэффициента поверхностного натяжения неполимерных растворов толуол—диэтилацеталь и толуол—этилацетат по формуле (4), используя данные измерений, рассчитали величину «К» для этих растворов (табл. 2). Оказалось, что она зависит от состава и температуры раствора, причем для изученных растворов эта зависимость не носит общего характера.

Величины температурного коэффициента поверхностного натяжения неполимерных растворов толуол—диэтилацеталь и толуол—этилацетат (табл. 3) рассчитаны по формуле (6) с использованием температурной зависимости их плотности, а также данных, представленных в табл. 2. В табл. 3 представлены также и экспериментальные данные по температурным коэффициентам поверхностного натяжения, найденные с помощью уравнений политерм данного состава.

Таблица 2

Зависимость величины „К" от состава и температуры растворов толуол—диэтилацеталь и толуол—этилацетат, когда парахоры компонентов рассчитаны по инкрементам. Парахоры толуола—246,1, диэтилацеталя—308,2, этилацетата—216,16

Толуол—диэтилацеталь				Толуол—этилацетат			
концентрация диэтилацеталя (вес. доли)	30°	50°	70°	концентрация этилацетата (вес. доли)	30°	50°	70°
0,000	—	—	—	0,000	—	—	—
0,024	4,00	3,99	3,99	0,027	3,99	3,99	3,99
0,071	4,01	4,00	3,99	0,040	3,99	3,99	3,99
0,117	4,01	4,01	3,99	0,053	3,99	3,98	3,98
0,161	4,02	4,01	4,01	0,079	3,98	3,98	3,97
0,235	4,02	4,01	4,01	0,157	3,98	3,97	3,96

Таблица 3

Температурные коэффициенты поверхностного натяжения ($d\sigma/dt$) растворов толуол—диэтилацеталь и толуол—этилацетат, рассчитанное по формуле (6)

Концентрация диэтилацеталя (вес. доли)	Температурный коэффициент ($d\sigma/dt$)					
	30°		50°		70°	
	$\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_{эксп}$	$\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_{расч}$	$\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_{эксп}$	$\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_{расч}$	$\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_{эксп}$	$\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_{расч}$
	Толуол—диэтилацеталь					
0,000	—0,12	—	—0,12	—	—0,11	—
0,024	—0,11	—0,12	—0,11	—0,11	—0,11	—0,10
0,071	—0,11	—0,11	—0,12	—0,11	—0,11	—0,11
0,117	—0,10	—0,11	—0,10	—0,11	—0,09	—0,11
0,161	—0,10	—0,11	—0,10	—0,11	—0,09	—0,10
0,235	—0,09	—0,10	—0,10	—0,11	—0,09	—0,10
Концентрация этилацетата (вес. доли)	Толуол—этилацетат					
0,000	—0,12	—	—0,12	—	—0,11	—
0,027	—0,11	—0,12	—0,11	—0,11	—0,11	—0,10
0,040	—0,11	—0,12	—0,11	—0,10	—0,11	—0,09
0,053	—0,11	—0,12	—0,11	—0,11	—0,10	—0,09
0,079	—0,11	—0,12	—0,10	—0,11	—0,10	—0,09
0,157	—0,11	—0,11	—0,11	—0,09	—0,10	—0,09

Как следует из приведенной таблицы, величина температурного коэффициента поверхностного натяжения ($d\sigma/dt$) изменяется как в зависимости от состава, так и от температуры растворов.

Следует отметить, что приведенные в табл. 2 значения поверхностного натяжения некристаллического полистирола удовлетворительно совпадают с литературными данными, а рассчитанные по формуле (6) значения ($d\sigma/dt$) находятся в полном согласии с их экспериментальными значениями.

ԲԱՐԶՐ ՄԱԾՈՒՑԻԿՈՒԹՅՈՒՆ ՈՒՆԵՑՈՂ ԵՎ ՈՉ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՊԻՆԴ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԱՅԻՆ ԼԱՐՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԿՐԿՆԱԿԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԱՅԻՆ ԼԱՐՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԴՈՐԾԱԿԻ ՀԱՇՎՈՒՄ

Պ. Պ. ՊՈՒԴԱՉԵՎԻՉ և Ռ. Մ. ՔԱՄԱԼՅԱՆ

Բաղմաբաղադրյալ լուծույթների մակերևույթային լարվածության համար հեղինակների նախկինում ստացած բանաձևերի հիման վրա առաջարկված են բարձր մածուցիկություն ունեցող ոչ բյուրեղային պինդ նյութերի մակերևույթային լարվածության, ինչպես նաև երկբաղադրյալ ոչ պոլիմերային օրգանական լուծույթների մակերևույթային լարվածության ջերմաստիճանային դործակցի հաշվման եղանակներ։

A NEW METHOD OF CALCULATION OF SURFACE TENSION OF NON-CRYSTALINE, HIGHLY VISCOUS MATERIALS AND OF BINARY ORGANIC SOLUTIONS

P. P. PUGATCHEVICH and R. M. KAMALIAN

A new method has been proposed for the calculation of the surface tension of non-crystaline solid materials which are highly viscous. Using an aquation given by the authors for the surface tension of polycomponent solutions, an expression is proposed, which allows the calculation of the surface tension of binary solutions.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. И. Русанов*, Фазовые равновесия и поверхностные явления, Изд. Химия, Л., 1961.
2. *В. К. Семенченко*, Поверхностные явления в металлах и сплавах, Гостехиздат, М., 1957.
3. *S. Sugden*, The Parachor and Valency, London, 1930.
4. *П. П. Пугачевич, Р. М. Камалян*, ЖФХ, 46, 2884 (1972).
5. *J. Gibling*, J. Chem. Soc., 1941, 299; 1942, 661; *J. Mc. Gowan*, Chem. Ind. Mag., 1952, 31.
6. *П. П. Пугачевич, А. Г. Токаев, Р. М. Камалян*, Арм. хим. ж., 23, 376 (1970).
7. *T. A. Alfrey, G. Goldfinger*, J. Appl. Phys., 14. 700 (1943).
8. *А. Г. Токаев*, Диссертация, МОПИ им. Крупской, 1970 г.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.35+546.36+546.654

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫЕ ФТОРИДЫ РУБИДИЯ, ЦЕЗИЯ И ЛАНТАНА

I. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ Cs_3AlF_6—Cs_3LaF_6

Г. Г. БАБАЯН, Р. Т. МКРТЧЯН, К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН и С. Г. ГАМБАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 IX 1972

Проведено термографическое и кристаллооптическое исследование системы Cs_3AlF_6—Cs_3LaF_6. Показано, что в этой системе образуются три соединения, плавящихся конгруентно: $9Cs_3AlF_6 \cdot 11Cs_3LaF_6$; $2Cs_3AlF_6 \cdot 5Cs_3LaF_6$, $Cs_3AlF_6 \cdot 9Cs_3LaF_6$ и первичные твердые растворы.

Рис. 1, табл. 2, библ. ссылок 4.

Системы, содержащие гексафторалюминаты щелочных металлов, исследованы довольно подробно [1,2], однако, в настоящее время в литературе нет указаний об исследованиях систем, состоящих из гексафторалюминатов и гексафторлантанатов щелочных металлов. При взаимодействии указанных фторидов возможно образование новых фаз, обладающих интересными свойствами. В связи с этим нами проведены детальные исследования системы Rb_3AlF_6—Cs_3AlF_6—Cs_3LaF_6.

Настоящая статья посвящена результатам исследований системы Cs_3AlF_6—Cs_3LaF_6, являющейся частью указанной тройной системы.

Экспериментальная часть

Гексафторалюминат и гексафторлантанат цезия готовились из химически чистых фторидов алюминия, лантана и цезия путем растворения эквимольных количеств AlF_3 и LaF_3 в расплавах CsF при 810—830° [3].

Сплавление проводилось в платиновой посуде в электрической печи сопротивления, снабженной терморегулятором. Во избежание окисления фтористого лантана кислородом воздуха при синтезе сплавление его с фтористым цезием проводилось в атмосфере азота [4].

Состав синтезированных соединений контролировался термографическим и химическим анализами.

Составы полученных сплавов практически не отличались от расчетных (табл. 1).

Диаграмма плавкости изучаемой системы строилась на основании температурных эффектов, отвечающих фазовым превращениям, происходящим при охлаждении различных по составу расплавов. Термограммы были получены на саморегистрирующем дериватографе «МОМ» с использованием платина-платинородиевой термопары. В качестве инертного материала использовалась прокаленная окись алюминия.

Таблица 1

Данные химического анализа

Элементы	Расчетный состав, масс. %	Содержание, масс. %
Cs	73,9	73,3
Al	5,0	5,2
F	21,0	21,6
Cs	61,20	60,95
La	21,32	21,34
F	17,48	17,42

Для построения диаграммы плавкости системы Cs_3AlF_6—Cs_3LaF_6 проведено детальное исследование 26 образцов различного состава от 100% Cs_3AlF_6 до 100% Cs_3LaF_6. На полученных термограммах охлаждения определены температуры фазовых превращений. Некоторые из образцов непосредственно после снятия термограммы были подвергнуты кристаллооптическому анализу (табл. 2).

Таблица 2

Результаты кристаллооптических исследований

Содержание Cs_3AlF_6 в образце, мол. %	Описание микроструктуры
100	Видны мелкозернистые и призматические кристаллы белого цвета. Интерференциальная окраска серая. Кристаллы анизотропны с показателями преломления $n_g=1{,}452$; $n_p=1{,}434$; $n_g-n_p=0{,}018$
85,0	Наблюдаются чешуйчатые и дендридовидные изотропные пластинки с показателем светопреломления $n=1{,}473$
55,0	Видны агрегатные скопления мелких изотропных зерен, $n=1{,}477$
45,0	Видны мелкие изотропные кристаллы, $n=1{,}483$
35,0	Наблюдаются агрегативные скопления мелких изотропных зерен с $n=1{,}486$ и небольшое количество изотропных кристаллов с $n=1{,}483$
15,0	Видны агрегативные скопления очень мелких изотропых кристаллов с $n=1{,}491$ и изотропные кристаллы с $n=1{,}486$
0	Видны мелкие изотропные зерна, $n=1{,}492$

Данные, полученные при термографических и кристаллооптических исследованиях, хорошо согласуются между собой, и на их основании построена диаграмма плавкости системы Cs_3AlF_6—Cs_3LaF_6 (см. рис.).

Из диаграммы следует, что добавление незначительного количества гексафторлантаната цезия к гексафторалюминату цезия приводит к образованию новой фазы—твердого раствора „η".

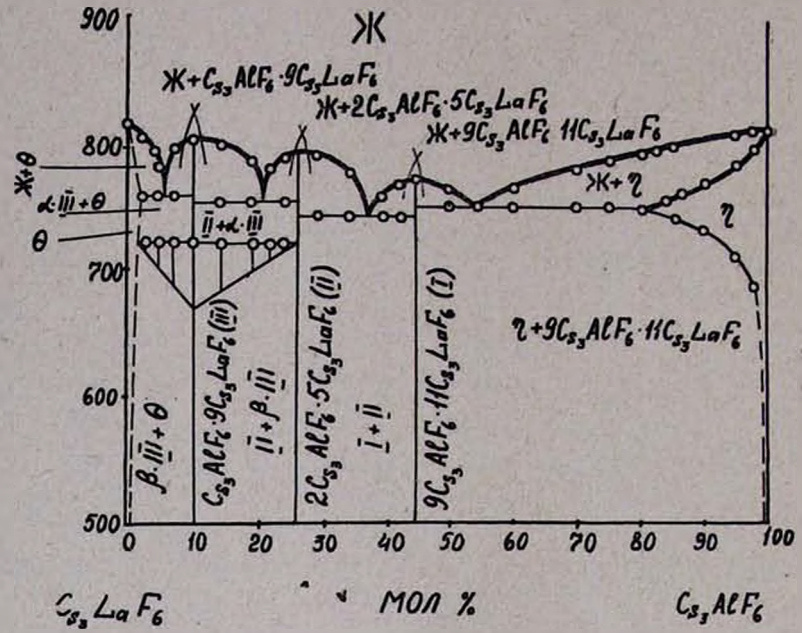


Рис. Диаграмма плавкости системы Cs_3AlF_6—Cs_3LaF_6.

При содержании 55 мол. % Cs_3LaF_6 образуется химическое соединение $9Cs_3AlF_6 \cdot 11Cs_3LaF_6$, которое плавится конгруентно при 771°. Дальнейшее увеличение содержания гексафторлантаната цезия до 71,4 мол. % приводит к образованию $2Cs_3AlF_6 \cdot 5Cs_3LaF_6$, которое плавится конгруентно при 792°. На диаграмме наблюдается также образование конгруентно плавящегося при 800° соединения $Cs_3AlF_6 \cdot 9Cs_3LaF_6$ и твердого раствора „θ" на основе гексафторлантаната цезия.

Таким образом, исследованная система содержит три конгруентно плавящихся соединения и первичные твердые растворы „β" и „η".

ՌՈՒԲԻԴԻՈՒՄԻ, ՑԵԶԻՈՒՄԻ ԵՎ ԼԱՆՏԱՆԻ ԲԱՐԴ ՖՏՈՐԻԴՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

I. Cs_3AlF_6—Cs_3LaF_6 ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱԼՄԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ռ. Տ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ս. Գ. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ

Կատարվել է Cs_3AlF_6—Cs_3LaF_6 սիստեմի թերմոգրաֆիկ և բյուրեղաօպտիկական ուսումնասիրություն և ցույց է տրվել, որ այդ սիստեմում առաջանում են կոնգրուենտ հալվող 3 միացություններ՝ $9Cs_3AlF_6 \cdot 11Cs_3LaF_6$ $2Cs_3AlF_6 \cdot 5Cs_3LaF_6$ և $Cs_3AlF_6 \cdot 9Cs_3LaF_6$ ինչպես նաև առաջնալին պինդ լուծույթներ։

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF SYSTEMS INCLUDING COMPLEX FTORIDES OF RUBIDIUM, CESIUM AND LANTANUM

I. MELTING DIAGRAM OF Cs_3AlF_6—Cs_3LaF_6 SYSTEM

H. G. BABAYAN, R. T. MKRTCHIAN, K. A. TER-ARAKELIAN and S. G. GHAMBARIAN

The system Cs_3AlF_6—Cs_3LaF_6 has been studied by thermographical and crystallooptical methods. It has been shown, that three congruent melting chemical compounds and two primary solid phase solutions are formed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, М. Г. Манвелян,* Арм. хим. ж., 20, 503 (1967).
2. *К. А.Тер-Аракелян, Г. Г. Бабаян,* Арм. хим. ж., 24, 1054 (1971).
3. *Е. П. Дергунов,* ДАН СССР, 60, 1185 (1948).
4. *М. П. Борзенкова, А. В. Новоселова, Г. Н. Кузнецова,* Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. хим. вест. 1, № 25, (1968).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

УДК 542.97.+546.268.5+546.719

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ВЛИЯНИИ ИОНОВ МЕДИ (II) И ЖЕЛЕЗА (II) НА РЕАКЦИЮ ПЕРРЕНАТА С РОДАНИДОМ

В. М. ТАРАЯН и Л. Г. МУШЕГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 VII 1972

Установлено каталитическое влияние ионов меди (II) и железа (II) на реакцию

$$HCNS + 2H_2O + H^+ \rightleftarrows NH_4^+ + CO_2 + H_2S.$$

Образующийся сероводород восстанавливает рений (VII) в рений (IV). Последний взаимодействует с избытком роданида с образованием роданидного комплекса рения (IV). При этом обеспечивается максимально возможная чувствительность определения рения роданидным методом, поскольку предотвращается одновременное образование гексахлорората, чему обычно способствует применение в качестве восстановителя хлорида олова (II).

Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 6.

Ранее было показано, что относительно низкое значение кажущегося коэффициента мольного светопоглощения водных растворов рений-роданидного комплексного соединения ($\overline{\Sigma} = 16000$) обуславливается одновременным образованием двух различных комплексных соединений рения (IV): роданидного ($\lambda = 428$ *нм*) и хлоридного-гексахлорората ($\lambda = 281{,}5$ *нм*). Было также установлено, что в сернокислой среде в присутствии незначительных количеств обычно применяемого восстановителя, хлорида олова (II), чувствительность фотометрического определения рения роданидным методом можно повысить вдвое ($\overline{\Sigma} = 32000$) [1]. Аналогичную чувствительность можно обеспечить в отсутствии хлорида олова (II) в 8 *н* растворе соляной кислоты в присутствии ионов меди (II) [2,3]. В последнем случае процесс восстановления перренат-иона в четырехвалентный ион рения происходит за счет разложения роданистоводородной кислоты с образованием сероводорода:

$$HCNS + 2H_2O + H^+ \rightleftarrows NH_4^+ + CO_2 + H_2S$$

Реакция катализируется ионами меди (II) [4].

Из вышеприведенного следует, что практически полный переход перрената в роданидный комплекс рения (IV) можно обеспечить, отказав-

шись от применения хлорида олова (II) или же сильно ограничив его концентрацию*.

В настоящем исследовании поставлена задача выяснить возможность образования рений-роданидного комплексного соединения за счет каталитического влияния ионов железа (II) на реакцию перрената с роданидом в солянокислой среде без введения хлорида олова (II). Последнее позволит разработать еще один вариант фотометрического определения рения с максимально возможной чувствительностью.

Экспериментальная часть

Были использованы следующие растворы: $5{,}3 \cdot 10^{-5}$ М раствор дважды перекристаллизованного перрената калия, $6{,}3 \cdot 10^{-3}$ М раствор соли Мора, титр которого был установлен по бихромату калия и $5{,}5 \cdot 10^{-3}$ М раствор сульфата меди (II), концентрацию которого устанавливали йодометрическим методом.

Измерения оптической плотности исследуемых растворов проводили на спектрофотометре СФ-4А и на фотометре ФЭК-56. Для наглядности и убедительности во всех опытах влияние железа (II) на ход интересующей нас реакции сопоставляли с влиянием ионов меди (II).

Исследуемые растворы готовили в 25 *мл* мерной колбе последовательным прибавлением раствора перрената, соляной кислоты, сульфата меди или соли Мора и роданида калия, доводили водой до метки и перемешивали. Оптическую плотность полученных растворов во всех случаях измеряли при длине волны в 428 *нм* (максимум светопоглощения окрашенного рений-роданидного комплексного соединения) в 2 *см* кювете.

Изменение оптической плотности растворов рений-роданидного комплексного соединения во времени в присутствии ионов меди (II) и железа (II) представлено на рис. 1 и свидетельствует о том, что ионы железа (II), как и ионы меди (II), ускоряют реакцию образования рений-роданидного комплекса.

Анализ спектров поглощения этих растворов в интервале длин волн 300—600 *нм* (рис. 2, кр. 3 и 2) подтвердил их идентичность со спектром поглощения роданидного комплекса рения (IV) (рис. 2, кр. 1), полученного восстановлением перрената оловом (II).

Дальнейшие опыты были посвящены определению оптимальных для исследуемых каталитических реакций условий, т. е. концентраций соляной кислоты, роданида и катализатора.

Соответствующими опытами было установлено, что оптимальной является кислотность 8 *н* по соляной кислоте, при которой за 30 мин. достигается максимально возможная оптическая плотность (рис. 1). Дальнейшее повышение кислотности не представляло практического интереса.

---

* Разницу в поведении указанных восстановителей следует объяснить различием в кинетике реакций восстановления перрената хлоридом олова (II) и сероводородом. Скорость реакции восстановления рения (VII) в гексахлоренат-ион в последнем случае уступает скорости реакции восстановления хлоридом олова (II).

Были также найдены оптимальные концентрации ионов меди (II) и железа (II) (рис. 3) и роданида (рис. 4), обеспечивающие достижение постоянной оптической плотности за указанное выше время.

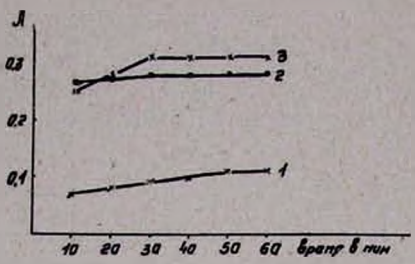


Рис. 1. Изменение оптической плотности раствора рений-роданидного комплексного соединения во времени в среде 8 *н* HCl ($C_{Re} = 4{,}3 \cdot 10^{-6}$ *м/л*; $b = 2$ *см*; $\lambda = 428$ *нм*); 1 — в отсутствии катализаторов; 2—в присутствии ионов Fe^{2+}; 3 — в присутствии ионов Cu^{2+}.

Для выяснения возможности применения полученного вышеописанной методикой окрашенного соединения рения (IV) для фотометрического его определения изучали его подчиняемость основному закону фотометрии (оптимальный интервал 5—50 *мкг* Re/25 *мл*).

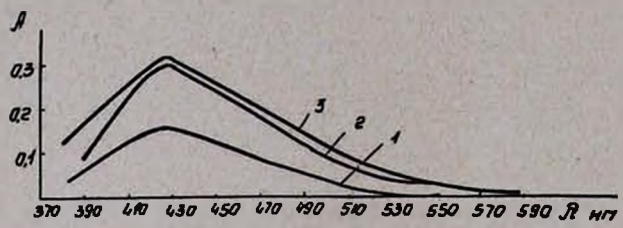


Рис. 2. Спектры поглощения рений-роданидного комплексного соединения в солянокислой среде ($C_{Re} = 4{,}3 \cdot 10^{-6}$ *м/л*; $b = 2$ *см*); 1 — в отсутствии катализаторов; среда 4 *н* по HCl в присутствии восстановителя двухлористого олова; 2 — в присутствии ионов Fe^{2+} в среде 8 *н* HCl; 3 — в присутствии ионов Cu^{2+} в среде 8 *н* HCl.

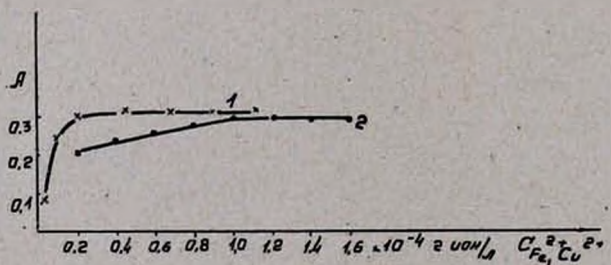


Рис. 3. Зависимость оптической плотности рений-роданидного комплекса от концентрации катализаторов в среде 8 *н* HCl ($b = 2$ *см*; $\lambda = 428$ *нм*; $C_{Re} = 4{,}3 \cdot 10^{-6}$ *м/л*). 1 — в присутствии Cu^{2+}; 2 — в присутствии Fe^{2+}.

Среднее значение мольного коэффициента светопоглощения исследуемых окрашенных растворов [с применением в качестве катализатора

мели (II) и железа (II)] получается равным 32000±2000, что примерно в 2 раза превышает мольный коэффициент светопоглощения растворов рений-роданидного комплекса, полученного восстановлением перрената двухлористым оловом (рис. 1).

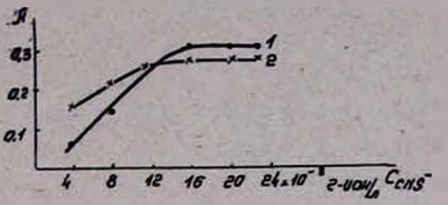


Рис. 4. Зависимость оптической плотности рений-роданидного комплекса от концентрации роданида в среде 8 *н* HCl (C_{Re} = $=4{,}3\cdot10^{-6}$ *м/л*; *b* = 2 *см*; λ = 428 *нм*); 1 — в присутствии Cu^{2+}; 2 — в присутствии Fe^{2+}.

Молибден мешает и поэтому отделяется общеизвестными экстракционными методами [5].

Таблица

Концентрация рения, *мкг*	*A*	*n*	$\overline{X}$	$S=\sqrt{\frac{\Sigma(X_i-\overline{X})^2}{n-1}}$	Доверительный интервал $\overline{X}=\pm\frac{t_a\cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэф. вариации $W=\frac{S}{\overline{X}}\cdot100\%$
5	0,055 0,055 0,050 0,060 0,055	5	0,053	0,00418	0,053±0,0049	7,8
10	0,105 0,110 0,115 0,115 0,115	5	0,112	0,004472	0,112±0,0052	3,9
20	0,260 0,270 0,270 0,275 0,280	5	0,271	0,007416	0,271±0,00922	2,74
30	0,380 0,370 0,360 0,375 0,380	5	0,373	0,008367	0,373±0,0096	2,2
40	0,540 0,530 0,540 0,540 0,550	5	0,540	0,00707	0,54 ±0,0082	1,3
50	0,650 0,660 0,660 0,660 0,670	5	0,660	0,00707	0,66 ±0,0082	1,07

Факт влияния железа на фотометрическое определение рения классическим вариантом [6], способствующего некоторому повышению чувствительности метода ($\bar{\Sigma}=24000$), опять-таки можно объяснить его каталитическим воздействием. Однако ввиду одновременного присутствия олова (II) образование гексахлорената полностью не устраняется и вследствие этого не обеспечивается максимально возможная чувствительность определения ($\bar{\Sigma}=32000$).

Полученные результаты были обработаны методом математической статистики (табл.).

Ход анализа. К раствору перрената, находящемуся в 25 *мл* мерной колбе, добавляют конц. HCl (в таком количестве, чтобы в конечном разбавлении раствор был 8 *н* по HCl), 0,5 *мл* $6{,}3\cdot10^{-3}$ М раствора соли Мора, не содержащей Fe^{3+} или 0,3 *мл* $5{,}5\cdot10^{-3}$ М раствора сульфата меди, 2 *мл* дистиллированной воды, перемешивают, далее добавляют 2 *мл* 20%-ного роданида калия и доводят до метки дистиллированной водой. Через 30 мин. после перемешивания измеряют оптическую плотность в 2 *см* кювете на спектрофотометре СФ-4А при $\lambda=428$ *нм*.

ՌՈԴԱՆԻԴԻ ՀԵՏ ՊԵՐՌԵՆԱՏԻ ՓՈԽԱԶԴՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ ՊՂՆՁԻ (II) ԵՎ ԵՐԿԱԹԻ (II) ԻՈՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Լ. Գ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ

Հաստատված է պղինձ (II) և երկաթ (II) իոնների կատալիտիկ ազդեցությունը հետևյալ ռեակցիայի վրա

$$HCNS + 2H_2O + H^+ \rightleftarrows NH_4^+ + CO_2 + H_2S$$

Առաջացած ծծմբաջրածինը վերականգնում է ռենիումը (VII) մինչև ռենիում (IV)։ Առաջացած ռենիումը (IV) ռոդանիդի ավելցուկի հետ առաջացնում է կոմպլեքս միացություն։

Այս դեպքում ապահովվում է ռոդանիդային մեթոդով ռենիումի որոշման առավելագույն զգայնություն, քանի որ հեքսաքլորորենատի զուգահեռ առաջացումը բացառվում է։ Վերջինս առաջանում է երբ որպես վերականգնիչ կիրառվում է անագի քլորիդը։

CATALITIC ACTION OF Cu^{2+} AND Fe^{2+} IONS ON THE REACTIONS BETWEEN PERRHENATE AND THIOCYANID

V. M. TARAYAN and L. G. MUSHEGHIAN

The catalitic action of Cu^{2+} and Fe^{2+} on the thiocyanic acid decomposition in hydrochloric acid solutions has been studied. Hydrogen, sulphide, formed in the reaction, reduces Re(VII) to Re(IV), which on further reaction with excess thiocyanid formes a thiocyanid complex.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян,* Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 46, (1964).
2. *В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, М. Г. Экимян,* Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 296 (1964).
3. *В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян,* Изв. АН Арм. ССР, ХН 18, 467 (1965).
4. *В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, М. Г. Экимян,* ДАН Арм. ССР, 42, 19 (1966).
5. *А. Т. Пилипенко, М. А. Мубаяджян,* Арм. хим. ж., 23, 414 (1970).
6. *В. М. Тараян, Н. С. Налбандян,* Изв. АН АрмССР, 14, 435 (1961).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

УДК 543.062.+546.86

О ХИМИЗМЕ ЭКСТРАКЦИИ СУРЬМЫ ОСНОВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

В. М. ТАРАЯН и Ж. М. АРСТАМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 VII 1972

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса сурьмы (V) с катионом основного красителя—метилового зеленого из сернокислых растворов. Найдены оптимальные условия экстракции сурьмы (V) с применением в качестве экстрагента бензола в интервале кислотности 0,3—1,0 *н* H_2SO_4, концентрации хлорида натрия (1,7М), красителя ($2{,}5\cdot10^{-3}$ М). Кажущийся мольный коэффициент погашения 110000±9000, отношение компонентов в экстрагируемом соединении 1:1.

Исследован состав извлекаемого в органическую фазу анионного комплекса сурьмы (V) в присутствии метилового зеленого и метиленового голубого. Показано, что даже при 9 *н* по H_2SO_4 водной фазе извлекаемый красителем в органическую фазу хлоридный анионный комплекс сурьмы (V) не является гексахлорантимонат ионом $[SbCl_6]^-$.

Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 3.

Ранее нами был исследован состав извлекаемого в органическую фазу хлоридного анионного комплекса сурьмы (V) в зависимости от кислотности водной фазы, т. е. механизм экстракции сурьмы (V) из солянокислых растворов в присутствии основных красителей трифенилметанового ряда: метилового зеленого, кристаллического фиолетового, бриллиантового зеленого [1,2]. Было показано, что в широком интервале кислотности водной фазы извлекаемый красителем в органическую фазу анионный комплекс сурьмы (V) является гидрокомплексом $[SbCl_{6-x}(OH)_x]^-$.

Настоящая работа посвящена исследованию механизма экстракции сурьмы (V) из сернокислых растворов в присутствии различных основных красителей: трифенилметанового ряда—метилового зеленого (МЗ) и тиазинового ряда—метиленового голубого (МГ).

Экспериментальная часть

Запасной раствор сурьмы готовили растворением пятихлористой сурьмы в 9 *н* HCl. При дальнейшем разбавлении использовали 18 *н* H_2SO_4. Растворы красителей готовили по навеске метилового зеленого и метиленового голубого марки «для микроскопии».

Из испытанных органических растворителей для извлечения ассоциата МЗ наиболее пригодным оказался бензол. Последний практически

полностью экстрагировал образующийся ассоциат в интервале кислотности 0,3—1,0 *н* H_2SO_4 (рис. 1, кр. 1).

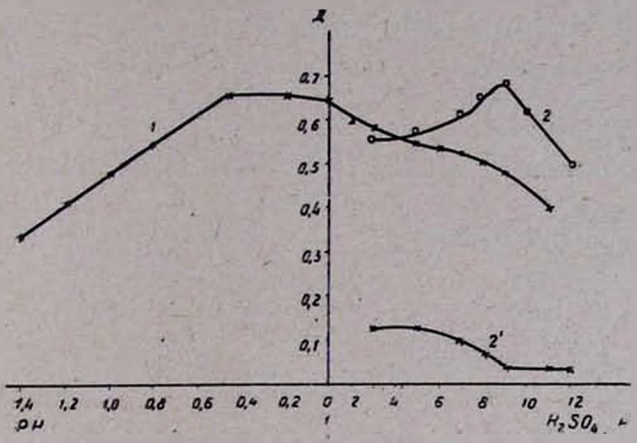


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности водной среды [Sb(V)]=$8{,}2\cdot10^{-6}$ М. 1 — ассоциата МЗ (при 640 *нм*); 2 — ассоциата МГ (при 650 *нм*); 2′ — простой соли МГ.

Оптимальные концентрации хлорида натрия* и красителя в конечном объеме водной фазы равны соответственно 1,7 и $2{,}5\cdot10^{-3}$ М. Максимальное светопоглощение экстракта наблюдается в области спектра 645 *нм* (рис. 2).

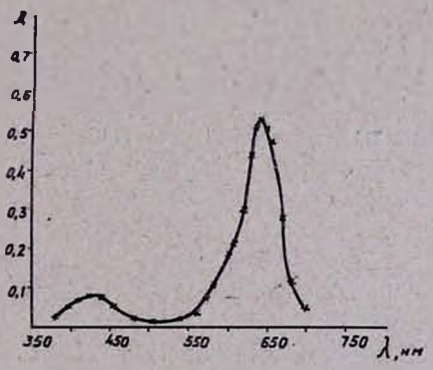


Рис. 2. Спектр поглощения экстрактов ионного ассоциата сурьмы с МЗ. [Sb(V)] = $8{,}2\cdot10^{-6}$ М, 0,3 *н* H_2SO_4.

При изообъемном отношении фаз равновесие в исследуемой двухфазной системе достигается в течение 3 мин., а полнота извлечения—

* Дальнейшее увеличение концентрации хлорида натрия в водном растворе приводит к увеличению оптической плотности «холостого» раствора. В отсутствии хлорида натрия сурьма (V) не экстрагируется

двукратной экстракцией. Оптическая плотность экстракта «холостого» незначительна.

Оптическая плотность экстрактов сохраняется без изменения несколько часов. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации 0,2—3,5 *мкг* Sb/*мл*. Среднее значение кажущегося коэффициента мольного погашения экстракта $\overline{\Sigma} = 110000 \pm 9000$.

Мольное отношение катиона красителя к анионному комплексу сурьмы (V) в экстрагируемом ассоциате равно 1:1, что было установлено двумя фотометрическими методами: изомольных серий (рис. 3) и прямой линии (рис. 4).

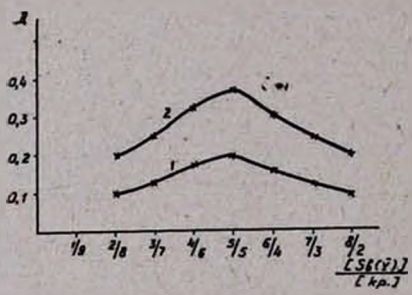


Рис. 3. Определение мольного отношения хлоридного анионного комплекса сурьмы и катиона МЗ в ассоциате методом изомольных серий. Общая мольная концентрация: 1 — $4{,}1 \cdot 10^{-4}$ М; 2 — $8{,}2 \cdot 10^{-4}$ М, 0,3 *н* H_2SO_4, $b = 10$ *мм*.

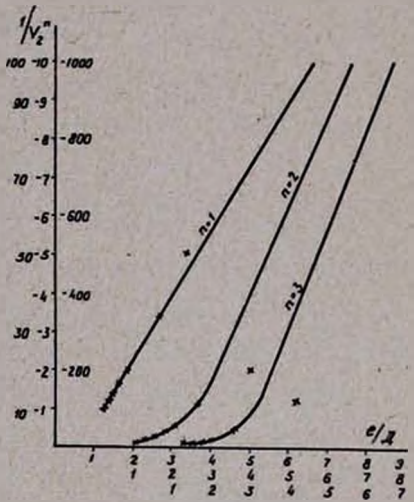


Рис. 4. Определение мольного отношения хлоридного анионного комплекса сурьмы и катиона МЗ в ассоциате методом прямой линии (при $n=1$ функция прямолинейна). $[Sb(V)] = 1{,}23 \cdot 10^{-6}$ М, 0,3 *н* H_2SO_4.

В установленных нами оптимальных условиях экстракции сурьмы (V) исследовали состав анионного комплекса. В бензольном экстракте определяли мольное отношение компонентов в хлоридном анионном комплексе сурьмы (V). Опыты проводили по ранее описанной методике [1]. Результаты приведены в таблице.

Далее исследовался механизм экстракции сурьмы (V) в присутствии красителя—метиленового голубого. В качестве экстрагента применили изообъемную смесь бензола с дихлорэтаном [3]. Предварительными опытами установлено, что указанная смесь не экстрагирует хлор-ион. Проверена воспроизводимость оптической плотности экстрактов сурьмы (V) указанным реактивом.

Согласно литературным данным, экстракция сурьмы (V) МГ осуществляется при довольно высокой кислотности водной фазы [3]. Для изучения влияния кислотности водной фазы на экстракцию сурьмы опыты проводили в широком интервале кислотности: 2,0—12 *н* H_2SO_4.

Таблица

Влияние кислотности водной фазы на состав извлекаемого в органическую фазу анионного комплекса сурьмы

Краситель	H_2SO_4, *н*	Содержание сурьмы в экстракте, *г-ион* · 10^{-6}	Содержание хлор—иона в экстракте, *г-ион* · 10^{-6}	Отношение Sb(V) : Cl^-	В органическую фазу извлекается преимущественно гидроксо-комплекс сурьмы состава:
Метиловый зеленый	0,3	0,98	1,00	1:1,02	$[Sb(OH)_5Cl]^-$
		0,98	1,00	1:1,02	
		1,23	1,16	1:0,94	
		1,23	1,30	1:1,05	
	0,49	0,98	0,98	1:1,00	$[Sb(OH)_5Cl]^-$
		0,98	1,10	1:1,12	
		1,23	1,20	1:1,00	
		1,23	1,32	1:1,07	
	1,0	0,49	1,00	1:2,04	$[Sb(OH)_4Cl_2]^-$
		0,98	2,10	1:2,14	
		0,98	2,10	1:2,14	
		1,23	2,40	1:1,95	
Метиленовый голубой	5,0	0,41	1,68	1:4,10	$[Sb(OH)_2Cl_4]^-$
		0,61	2,53	1:4,14	
		0,93	3,90	1:4,19	
		1,01	4,14	1:4,10	
	7,0	0,47	1,90	1:4,04	$[Sb(OH)_2Cl_4]^-$
		0,65	2,57	1:3,95	
		0,70	2,90	1:4,14	
		0,86	3,52	1:4,10	
	9,0	0,25	1,23	1:4,92	$[Sb(OH)Cl_5]^-$
		0,49	2,42	1:4,94	
		0,49	2,42	1:4,94	
		0,74	3,63	1:4,90	

Результаты, приведенные в таблице, вполне согласуются с данными, полученными в солянокислой среде [1].

Как видно из рис. 1 (кр. 2, 2′) с повышением кислотности водной фазы, оптическая плотность экстракта постепенно возрастает и достигает максимального значения при 9,0 *н* по H_2SO_4 кислотности, а оптическая плотность «холостого» раствора уменьшается и при указанной кислотности приобретает минимальное значение (D=0,03). Экстракционное равновесие устанавливается в течение минуты. Сурьма (V) практически полностью извлекается в органическую фазу однократной экстракцией.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации 0,5—3,5 *мкг* Sb/*мл*.

Определение мольного отношения хлор-иона к сурьме проводили по методике [1], из 5,0*, 7,0* и 9,0 *н* по H_2SO_4 растворов. Результаты приведены в таблице.

Как видно из таблицы, даже при 9,0 *н* по H_2SO_4 водной фазе, извлекаемый красителем МГ в органическую фазу хлоридный анионный комплекс сурьмы (V) не является гексахлорантимонат ионом $[SbCl_6]^-$.

Таким образом, извлекаемые из сернокислой среды ионные ассоциаты двух различных основных красителей (МЗ и МГ) в обоих случаях содержат гидроксокомплексы сурьмы, состав которых несколько меняется в зависимости от исходной кислотности водной фазы.

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐՈՎ ԱՆՏԻՄՈՆԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՅԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է անտիմոնի (V) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդումը հիմնային ներկանյութ մեթիլային կանաչ կատիոնի հետ՝ ծծմբաթթվական միջավայրից։

Առաջացած ասոցիատը միանվագ էքստրակտվում է բենզոլով (0,3—1,0 Ն թթվայնության տիրույթում)։

Որոշվել են անտիմոնի (V) էքստրակտման օպտիմալ պայմանները, նատրիումի քլորիդի կոնցենտրացիան (1,7 Մ), մարման մոլային թվացող գործակիցը (11000±9000) և բաղադրիչների հարաբերությունը էքստրակտվող միացության մեջ (1:1)։

Հետազոտվել է օրգանական ֆազ անցնող անտիմոնի (V) անիոնային կոմպլեքսի բաղադրությունը ծծմբաթթվական լուծույթներից՝ մեթիլային կանաչի և մեթիլենային կապույտի ներկայությամբ։

Յույց է տրվել, որ նույնիսկ 9 Ն ըստ ծծմբական թթվի ջրային ֆազում բենզոլով էքստրակտվող անիոնային կոմպլեքսը հեքսաքլորանտիմոնատ իոն $[SbCl_6]^-$ չէ։

EXTRACTION OF ANTIMONY BY BASIC DYES

V. M. TARAYAN and G. M. ARSTAMIAN

The extraction of chloride complex of antimony(V) from sulfuric acid solution by methyl green and methylene blue has been studied, and the optimum conditions are given. It has been established, that antimony(V) is extracted as a hydroxi-complex: $[Sb(OH)_xCl_{6-x}]^-$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян*, Докл., АН Арм. ССР, 53, 231 (1971).
2. *В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Л. А. Манучарян*, ЖАХ (в печати).
3. *П. П. Киш, Ю. П. Онищенко*, ЖАХ, 23, 1681 (1968).

* Количество сурьмы, извлекаемой в органическую фазу, рассчитано по калибровочному графику.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК541.6+541.64.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИЛ- И КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ

IV. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА—АЦЕТАТ ПОЛИДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА—МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

В. А. ДАНИЕЛЯН, В. Г. БАРХУДАРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 26 IV 1972

Окисление ацетата полидиметилвинилэтинилкарбинола молекулярным кислородом приводит к образованию перекисных групп вдоль макромолекул. С использованием последних как макроинициаторов для полимеризации метакриловой кислоты получен привитый сополимер—ацетат полидиметилвинилэтинилкарбинола-метакриловая кислота, содержащий 82,7 вес. % полиметакриловой кислоты. Образование привитого сополимера доказано турбидиметрическим титрованием и ИК спектроскопией. Сняты термомеханические кривые ацетата полидиметилвинилэтинилкарбинола, полиметакриловой кислоты и привитого сополимера. Вискозиметрическим методом изучено полиэлектролитное набухание привитого сополимера в смешанных растворителях метанол—вода.
Рис. 5, библ. ссылок 17.

В предыдущей статье [1] сообщалось об исследовании структуры и полиэлектролитных свойств привитого сополимера (ПС) полидиметилвинилэтинилкарбинол (ПДМВЭК)—метакриловая кислота (МАК). Для выявления влияния водородных связей на полиэлектролитные эффекты (ПЭ) представляет интерес исследование ПС со скелетом, не содержащим гидроксильных групп.

С этой целью был синтезирован ПС ацетат ПДМВЭК—МАК. Синтез ацетата диметилвинилэтинилкарбинола этерификацией последнего уксусным ангидридом и полимеризация мономера проводились описанным способом [2]. Ацетат был идентифицирован соответствием его физико-химических констант литературным данным, а также отсутствием в ИК спектрах как мономера, так и полимера полос поглощения ОН группы в в области 3300—3600 $см^{-1}$ и появлением интенсивной полосы $\nu_{C=O}$ при 1721 $см^{-1}$.

Синтез ПС проводился по разработанному авторами методу [3], полимеризацией МАК в присутствии пероксидированного молекулярным кислородом ацетата ПДМВЭК. Химический состав ПС (82,7 вес. % ПМАК) был определен по данным элементного анализа на С и Н.

Несмотря на большое содержание МАК в ПС, последний не растворяется в воде, которая является осадителем для скелетного полимера—ацетата ПДМВЭК. Растворителями для ПС являются только общие растворители обоих составных гомополимеров—метанол, этанол и диметилформамид.

Кроме растворимости, образование ПС было доказано появлением полосы поглощения $\nu_{C=O}$ при 1721 $см^{-1}$ в ИК спектре, а также турбидиметрическим титрованием водой метанольных растворов одинаковых концентраций ацетата ПДМВЭК, механической смеси его с ПМАК, соответствующей составу ПС (82,7 вес. % ПМАК) и ПС.

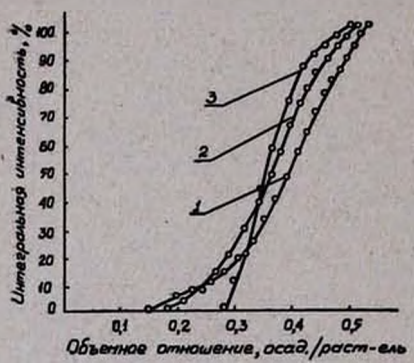


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования: 1 — ацетата ПДМВЭК; 2 — смеси ацетата ПДМВЭК—ПМАК; 3 — привитого сополимера ацетата ПДМВЭК—МАК. Растворитель—метанол, осадитель—вода.

Интегральные кривые осаждения (рис. 1) показывают, что порог осаждения ПС сдвинут в область более высокого содержания осадителя—воды. Это является убедительным доказательством протекания прививки, так как сдвиг порога осаждения, очевидно, вызван солюбилизирующим действием ПМАК ветвей на скелете ацетата ПДМВЭК.

Исследованы также термомеханические кривые ацетата ПДМВЭК, ПМАК и ПС (рис. 2). Из рисунка видно, что термомеханическое поведение ПС близко к поведению ПМАК, несмотря на большую разницу температур стеклования составных гомополимеров. Интересно также, что вследствие этерификации температура стеклования ПДМВЭК уменьшается в 2 раза (сравнить с термомеханической кривой ПДМВЭК [3]). Это объясняется устранением возможности водородных связей между гидроксильными группами вследствие этерификации.

В литературе имеются примеры исследования полиэлектролитных свойств сополимеров вискозиметрическим методом [4—7]. Кроме того, на основании измерения $[\eta]$ сополимеров в смешанных растворителях Бенуа и сотрудники [8—11] сделали выводы о селективных конформационных изменениях в сополимерах в зависимости от изменения «качества» растворителя для того или другого мономерного звена в сополимере.

При исследовании ПС вискозиметрическим методом для отчетливого выявления ПЭ были использованы смеси метанола с водой (селективный осадитель для ацетата ПДМВЭК). Ранее проведенное исследование гомополимеров в тех же смесях показало, что введение воды в метанольные растворы ПДМВЭК закономерно уменьшает вязкость вследствие «ухудшения» растворителя, а при введении воды в метанольные растворы ПМАК вязкость увеличивается вследствие диссоциации [1].

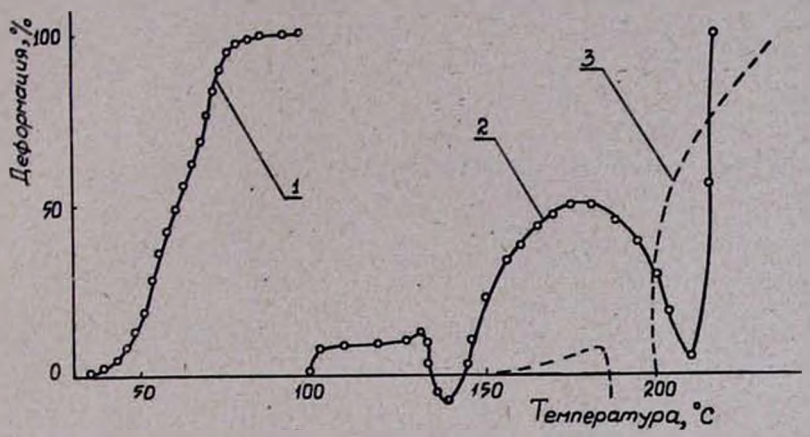


Рис. 2. Термомеханические кривые: 1 — ацетата ПДМВЭК; 2 — привитого сополимера ацетата ПДМВЭК; ПДМВЭК—МАК, с содержанием ПМАК 82,7 вес. %; 3 — ПМАК.

На рис. 3 приведены результаты измерения вязкостей ПС в смесях метанола с водой и в тех же смесях с подкислением до 1 *н* HCl методом изоионного разбавления. Приведены также результаты измерения вязкостей ПС в смесях метанол-вода объемного соотношения 100/30 с подкислением их от 0,000456 до 1 *н* HCl, то есть при разных степенях нейтрализации. Сравнение результатов этих измерений с результатами исследования ПС ПДМВЭК—МАК в тех же условиях [1] показывает, что:

а) большее содержание ПМАК в ПС приводит к усилению ПЭ.

б) этерификация гидроксильных групп скелета прививки, очевидно, тоже приводит к усилению ПЭ.

Вызванное водой скручивание скелета и диссоциация ветвей приводит к «звездообразным» структурам, обладающим огромной вязкостью (рис. 3). Это свойство ПС может служить для использования его в качестве отличного загустителя.

в) двоякая роль воды (осадителя для ацетата ПДМВЭК и среды диссоциации для ПМАК) здесь также приводит к прохождению значений приведенных вязкостей растворов ПС через экстремальные значения в зависимости от состава бинарного растворителя (рис. 4).

г) подавление ПЭ подкислением растворов ПС до 1 *н* HCl приводит к выпрямлению кривых зависимостей $\frac{\eta_{уд}}{c} = f(c)$ с доведением значений $[\eta]$ до минимума.

д) как видно из зависимостей значений $\frac{\eta_{уд}}{c}$ нейтрализованных растворов ПС от состава растворителя (рис. 5), очевидно, происходит

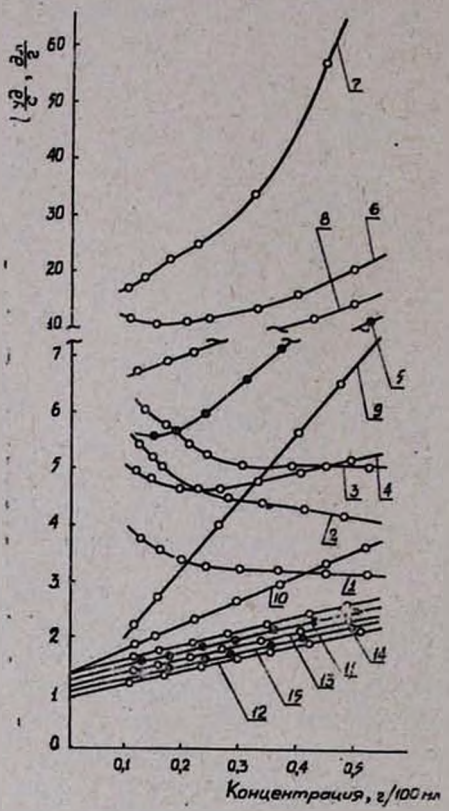


Рис. 3. Зависимость $\frac{\eta_{уд}}{c} = f(c)$ для привитого сополимера при объемных процентах воды в смесях метанол—вода: 1 — 0; 2 — 9,1; 3 — 13,00; 4 — 16,8; 5—20; 6—23,1; 7 — 28,6; при объемном проценте воды в смесях метанол—вода 23,1 с подкислением до: 8 — 0,000456 *н* HCl; 9.— 0,00091 *н* HCl; 10 — 0,113 *н* HCl; с подкислением до 1 *н* HCl при объемном проценте в смесях метанол—вода: 11 — 9,1; 12 — 13,0; 13 — 16,8; 14 — 23,1; 15 — 28,6.

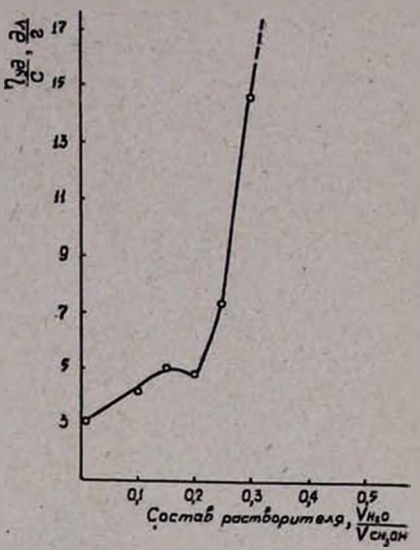


Рис. 4. Зависимость $\frac{\eta_{уд}}{c}$ от состава бинарного растворителя метанол—вода при концентрации привитого сополимера 0,4 г/100 *мл*.

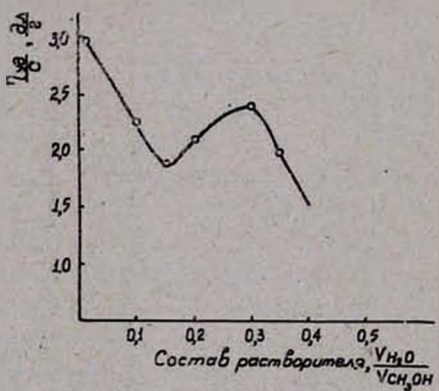


Рис. 5. Зависимость $\frac{\eta_{уд}}{c}$ от состава подкисленного до 1 *н* HCl бинарного растворителя метанол—вода при концентрации привитого сополимера 0,4 г/100 *мл*.

конформационный переход, сопровождающийся увеличением размеров макромолекул. Такой переход описан в работах [12, 13] при добавлении метанола к водным растворам ПМАК, что обычно связывают с разру-

шением циклической вторичной структуры, которой обладают молекулы ПМАК в спиртовых и слабо подкисленных водных растворах вследствие водородной связи между карбоксильными группами [14].

Экспериментальная часть

Окисление исходного полимера и синтез ПС произведены способами, описанными в работе [3].

ИК спектральное исследование, турбидиметрическое титрование, снятие термомеханических кривых и вискозиметрирование растворов полимеров выполнены методами и с использованием приборов, описанных в работах [1, 3].

ՀԻԴՐՕՔՍԻԼ ԵՎ ԿԱՐԲՕՔՍԻԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

IV. ՊՈԼԻԴԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԱՑԵՏԱՏ-ՄԵՏԱԿՐԻԼԱԹԻ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՀԱՄՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ՄՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ, Վ. Գ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Հեղինակների կողմից մշակված մեթոդով ստացվել է պոլիդիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի ացետատ-մետակրիլաթթու պատվաստված համատեղ պոլիմեր (ՊՀ)։ ՊՀ-ի գոյացումը ապացուցվել է պղտորաչափական տիտրման և ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի միջոցով։ Ուսումնասիրված են պոլիմետակրիլաթթվի 82,7 կշռային տոկոս պարունակությամբ նմուշի և հոմոպոլիմերների թերմոմեխանիկական կորերը։

Մեթանոլ-ջուր երկակի խառնուրդներում և նույն խառնուրդների թթվեցրած միջավայրերում, որոնց մեջ մակրոմոլեկուլների՝ չափսերը փոփոխվում են՝ կախված խառնուրդների կազմից և թթվեցման աստիճանից, ուսումնասիրվել է ՊՀ-ը պոլիէլեկտրալիտային ուռեցումը մածուցիկությունների չափման եղանակով։ Գտնվել է, որ ջրի երկակի դերի հետևանքով (նստեցուցիչ՝ պոլիկարբինոլային կմախքի համար, և դիսոցման միջավայր՝ պոլիթթվային ճյուղերի համար) ՊՀ-ի բերված մածուցիկությունների արժեքները, կախված երկակի լուծիչի կազմից, անցնում են էքստրեմալ կետերի վրայով։

STUDIES OF HYDROXYL AND CARBOXYL CONTAINING POLYMERS IN SOLUTIONS

IV. SYNTHESIS AND STUDIES OF THE PROPERTIES OF THE GRAFT COPOLYMER POLYDIMETHYLVINYLETHINYLCARBINOL ACETATE-METACRYLIC ACID

V. H. DANIELIAN, V. G. BARKHUDARIAN and S. G. MATSOYAN

Using the method proposed by the authors the graft copolymer of polydimethylvinylethynilcarbinol acetate-metacrylic acid has been prepared, the formation of which has been demonstrated by turbidimetric and IR-spectroscopic methods.

The thermomechanical behaviour of the copolymer containing 82,7 weight percent metacrilic acid and of the homopolymers have been studied. Using the well known viscosity method the polyelectrolitical expansion of the copolymer in mixed solvents and their oxidized surrounding has been studied. It has been shown that the characteristic viscosities of the copolymer pass through extreme values, since water plays a double role.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацоян,* Арм. хим. ж., 24, 593 (1971)
2. *И. Н. Назаров,* Изв. АН СССР, ОХН, 1938, 695.
3. *В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацоян,* Арм. хим. ж., 23, 905 (1970).
4. *G. M. Guzman, F. Arrant,* An. Real. soc. eq. fis. y. quim., B59. № 6. 445—454. 1963.
5. *В. П. Барабанов,* Тр. казанск. хим. технолог. ин-та, вып. 33, стр. 254 1964.
6. *В. М. Центовский, В. П. Барабанов,* Тр. казанск. хим. технол. ин-та, вып. 34, 224, 238 1965.
7. *M. Dima, I. Scondas, Roman Aelheld.* Rev. roumain chim., 12, 1003 (1967).
8. *D. Froelich, H. Benoit,* Makromol. Chem., 92, 240 (1966).
9. *G. Gallot, M. Leng, H. Benoit, P. Rempp.* J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 59, 1093 (1962).
10. *H. Benoit, P. Rempp, A. Dondos,* J. Polymer. Sci., B4, 293 (1966).
11. *A. Dondos, E. Rempp, H. Benoit,* J. Chim. Phys. et phys.-chim. biol., 62, 821 (1965).
12. *Т. М. Бирштейн, Е. В. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева,* Высокомол. соед. 7, 913, (1965).
13. *Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Нгуен Тхи-Ким Нган, Т. М. Некрасова,* Высокомол. соед. A10, 1834 4, (1968).
14. *A. Silberger, J. Ellassaf, A. Katchalsky,* J. Polymer. Sci., 23, № 103, 259 (1957).

ՀՍՏԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

УДК 542.91+547.466+547.964.4

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

II. *бис*-(2-ХЛОРЭТИЛ)АМИДЫ И N,N-*бис*-(2-ХЛОРЭТИЛ)ГИДРАЗИДЫ ПОЛИПЕПТИДОВ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН и К. Л. АМБОЯН

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

Поступило 25 I 1972

С целью изучения противоопухолевых свойств синтезированы полипептиды различных α-аминокислот, содержащие на С-конце остатки *бис*-(2-хлорэтил)амина или N,N-*бис*-(2-хлорэтил)гидразина. Показано, что полимеризация N-карбоксиангидридов саркозина, DL-аланина, L- и D-валина в присутствии *бис*-(2-хлорэтил)амина сопровождается амидоэфирной перегруппировкой, а при полимеризации N-карбоксиангидридов саркозина и DL-аланина в присутствии N,N-*бис*-(2-хлорэтил)гидразина имеет место ранее неизвестная гидразидоэфирная перегруппировка.

Табл. 2, библ. ссылок 5.

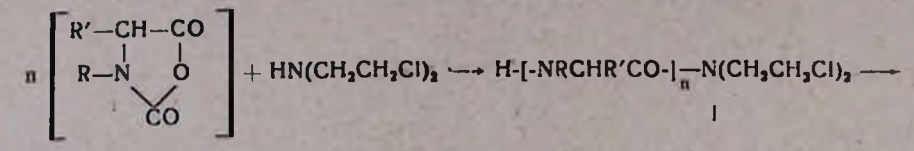
Изучение противоопухолевых свойств синтезированных нами ранее полипептидов, содержащих остатки этилового эфира сарколизина, этиленимина или N,N-*бис*-(2-хлорэтил)-*п*-фенилендиамина, показало, что активность их меняется в зависимости от характера цитотоксической группы и природы аминокислоты [1].

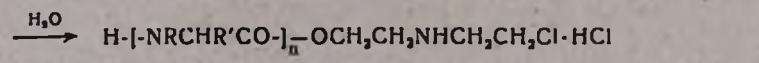
Продолжая работы по получению и изучению противоопухолевой активности производных полипептидов, мы задались целью синтезировать полипептиды, содержащие на С-конце остатки *бис*-(2-хлорэтил)амина или N,N-*бис*-(2-хлорэтил)гидразина. Для этого 3%-ные растворы N-карбоксиангидридов ряда α-аминокислот в перегнанном над натрием диоксане были подвергнуты полимеризации с применением в качестве инициатора указанных оснований ([A]/[J]*=5—20, комнатная температура, несколько суток).

После полимеризации N-карбоксиангидридов аминокислот в присутствии *бис*-(2-хлорэтил)амина были выделены *бис*-(2-хлорэтил)амиды полипептидов глицина, DL-норлейцина и L-фенилаланина (I) и гидрохлориды 2-хлорэтиламиноэтиловых эфиров полисаркозина, DL-аланина, L- и D-валина (II), т. е. продукты амидоэфирной перегруппировки [2] промежуточно образующихся *бис*-(2-хлорэтил)амидов полипептидов:

---

* Отношение мольных количеств N-карбоксиангидрида аминокислоты к *бис*-(2-хлорэтил)амину или N,N-*бис*-(2-хлорэтил)гидразину.





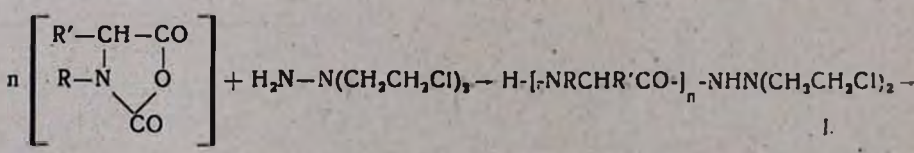
II

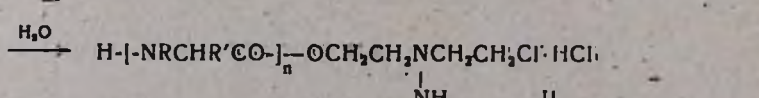
	R	R′	[A]/[J]	Конфигурация аминокислоты
I	H	H	20	—
	H	*н*-C_4H_9	8	DL
	H	$C_6H_5CH_2$	10	L
II	CH_3	H	20	—
	H	CH_3	10	DL
	H	*изо*-C_3H_7	10	L
	H	*изо*-C_3H_7	10	D

В ИК спектрах продуктов амидоэфирной перегруппировки в отличие от неперегруппированных *бис*-(2-хлорэтил)амидов полипептидов наблюдаются полосы поглощения сложноэфирных C=O (1730 $см^{-1}$) и C—O—C (1120 $см^{-1}$) связей.

Полимеризация N-карбоксиангидридов глицина, DL-норлейцина, L-фенилаланина, L- и D-валина в присутствии N,N-*бис*-(2-хлорэтил)гидразина приводит к N,N-*бис*-(2-хлорэтил)гидразидам полипептидов указанных аминокислот (I). С другой стороны, в ИК спектрах продуктов полимеризации N-карбоксиангидридов саркозина и DL-аланина в присутствии N,N-*бис*-(2-хлорэтил)гидразина, в отличие от вышеуказанных N,N-*бис*-(2-хлорэтил)гидразидов полипептидов и аналогично продуктам амидоэфирной перегруппировки, имеются полосы поглощения сложноэфирных C=O (1730 $см^{-1}$) и C—O—C (1120 $см^{-1}$) связей. Полосы поглощения NH гидразидной связи в области 1500—1600 и 3000—3300 $см^{-1}$ в продукте полимеризации N-карбоксиангидрида саркозина, аналогично продукту амидоэфирной перегруппировки *бис*-(2-хлорэтил)амида полисаркозина, не наблюдается.

Учитывая вышеизложенное, а также процентное содержание Cl^-, можно предположить, что в этих случаях образуются гидрохлориды N-хлорэтил-N-гидразиноэтилового эфира полисаркозина и поли-DL-аланина (II), т. е. имеет место ранее неизвестная гидразидоэфирная перегруппировка:





	R	R′	[A]/[J]	Конфигурация аминокислоты
I	H	H	20	—
	H	*изо*-C_3H_7	10	L
	H	*изо*-C_3H_7	10	D
	H	*н*-C_4H_9	15	DL
	H	$C_6H_5CH_2$	10	L
II	CH_3	H	20	—
	H	CH_3	5	DL

Во всех ИК спектрах наблюдаются широкие полосы поглощения, характерные для амидных NH (1515—1550 $см^{-1}$) (кроме производных полисаркозина) и CO (1630—1680 $см^{-1}$) групп полипептидов, а также C—Cl связи (730, 760 $см^{-1}$).

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Гидрохлорид *бис*-(2-хлорэтил)амина синтезирован из диэтаноламина и тионил хлорида [3] (R_f = 0,8, силикагель-гипс, бензол—спирт, 15:1). Гидрохлорид N,N-*бис*-(2-хлорэтил)гидразина получен хлорированием хлорокисью фосфора N,N-*бис*-(2-оксиэтил)гидразина, выделенного многократной фракционной перегонкой в вакууме из продуктов оксиэтилирования гидразингидрата окисью этилена [4] (R_f = 0,8, окись алюминия, бензол—спирт, 15:1). *бис*-(2-Хлорэтил)амин и N,N-*бис*-(2-хлорэтил)гидразин получены следующим образом: смесь эквивалентных количеств гидрохлорида *бис*-(2-хлорэтил)амина или N,N-*бис*-(2-хлорэтил)гидразина и триэтиламина в абс. хлороформе перемешивают 30—45 мин., прибавляют 8 объемов абс. эфира, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме. N-Карбоксиангидриды аминокислот получены действием пятихлористого фосфора на суспензии карбобензоксиаминокислот в абс. эфире [5].

Полимеризация N-карбоксиангидридов аминокислот в присутствии бис-(2-хлорэтил)амина. К 3%-ному раствору N-карбоксиангидрида глицина, DL-аланина, DL-норлейцина, саркозина, L-фенилаланина, L- или D-валина в перегнанном над натрием диоксане прибавляют в определенном соотношении диоксановый раствор свежеприготовленного основания *бис*-(2-хлорэтил)амина. Раствор оставляют на несколько суток при комнатной температуре (хлоркальциевая трубка). Выпавший осадок фильтруют, промывают диоксаном, петролейным эфиром и сушат. Соотношение мольных количест N-карбоксиангидрида аминокислоты и *бис*-(2-хлорэтил)амина, время полимеризации, анализ и физико-химические константы *бис*-(2-хлорэтил)амидов полипептидов и продуктов амидо-эфирной перегруппировки приведены в табл. 1.

Полимеризация N-карбоксиангидридов аминокислот в присутствии N,N-бис-(2-хлорэтил)гидразина. Полимеризацию N-карбоксиангидридов глицина, DL-аланина, DL-норлейцина, саркозина, L-фенилаланина, L- и

Таблица 1

бис-(2-Хлорэтил)амиды полипептидов и продукты амидоэфирной перегруппировки

$H-[-NRCHR'CO-]_n-R''$

R	R'	R''	Конфигурация аминокислоты	Условия полимеризации: время (сутки)	Условия полимеризации: [A]/[J]	Выход, %	Т. разл., °С	Средний молек. вес	Средняя степень полимеризации	Анализ, %: найдено C	найдено H	найдено N	найдено Cl	вычислено C	вычислено H	вычислено N
H	H	$N(CH_2CH_2Cl)_2$	—	4	20	98,4	>210	1240	19,3	41,66	5,54	22,73	5,71	41,10	5,38	22,86
H	*н*-C_4H_9	"	DL	8	8	83,7	>250	1470	11,8	60,00	10,91	11,59	4,81	60,81	9,40	12,14
H	$C_6H_5CH_2$	"	L	6	10	52,0	220—230*	1500	9,2	69,77	6,60	9,03	4,73	69,39	6,11	9,51
H	CH_3	$OCH_2CH_2NHCH_2CH_2Cl \cdot HCl$	DL	6	10	97,0	>190	870	10,7	47,70	6,88	18,27	8,12	49,57	7,38	18,74
CH_3	H	"	—	6	20	96,0	170—180*	1490	18,7	48,89	7,32	18,70	4,75	48,00	6,99	18,19
H	*изо*-C_3H_7	"	L	6	10	93,0	>230	1200	10,7	56,92	9,07	13,86	5,81	57,26	8,74	13,59
H	*изо*-C_3H_7	"	D	6	10	70,0	>220	1170	10,4	57,49	8,87	11,58	6,04	57,18	8,73	13,58

Примечание к таблицам. По процентному содержанию найденного хлора рассчитаны средний молекулярный вес и средняя степень полимеризации, а по последним — вычисленное процентное содержание C, H и N. * Плавятся с разложением, а остальные разлагаются не плавясь (для последних указано начало изменения окраски).

Таблица 2

N,N-*бис*-(2-Хлорэтил)гидразиды полипептидов и продукты гидразидоэфирной перегруппировки

H—[—NRCHR′CO—]$_n$—R″

R	R′	R″	Конфигурация аминокислоты	Условия полимеризации: время (сутки)	Условия полимеризации: [A]/[J]	Выход, %	Т. разл., °С	Средний молек. вес	Средняя степень полимеризации	Анализ, %: найдено C	найдено H	найдено N	найдено Cl	вычислено C	вычислено H	вычислено N
H	H	$NH—N(CH_2CH_2Cl)_2$	—	4	20	87,5	>230	1320	20,5	39,90	6,11	23,44	5,25	40,69	5,38	23,73
H	*н*-C_4H_9	"	DL	8	15	81,5	>240	2380	20,0	61,33	9,80	11,84	2,98	60,37	9,45	12,85
H	*изо*-C_3H_7	"	L	6	10	93,0	>220	1100	9,7	56,75	9,09	15,02	6,41	56,86	8,69	14,78
H	*изо*-C_3H_7	"	D	7	10	63,0	>200	1130	9,9	56,85	8,67	14,78	6,25	56,51	8,72	14,66
H	$C_6H_5CH_2$	"	L	8	10	64,0	>240	1570	9,6	68,10	6,67	9,96	4,51	68,92	6,11	10,31
CH_3	H	$OCH_2CH_2NCH_2CH_2Cl$ | $NH_2 \cdot HCl$	—	6	20	95,0	160—170*	1570	19,6	48,32	7,25	19,34	4,52	48,00	7,00	19,26
H	CH_3	"	DL	10	5	70,0	170—173*	430	3,7	—	—	18,62	16,36	—	—	18,38

D-валина в присутствии свежеприготовленного N,N-*бис*-(2-хлорэтил)гидразина проводят аналогично. Условия полимеризации, выходы, анализ и физико-химические константы N,N-*бис*-(2-хлорэтил)гидразидов и продуктов гидразидоэфирной перегруппировки приведены в табл. 2.

ԿԵՆՍԱԲԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

II. ՊՈԼԻՊԵՊՏԻԴՆԵՐԻ ԲԻՍ-(2-ՔԼՈՐԷԹԻԼ) ԱՄԻԴՆԵՐ ԵՎ *N N*-ԲԻՍ-(2-ՔԼՈՐԷԹԻԼ)-ՀԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐ

Ց. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ և Կ. Լ. ՀԱՄԲՈՅԱՆ

Հակաուռուցքային հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով սինթեզված են α-ամինաթթուների պոլիպեպտիդներ, որոնք ամիդային կապով միացված են բիս-(2-քլորէթիլ)ամինին կամ N, N-բիս-(2-քլորէթիլ)հիդրազինին։ Պոլիպեպտիդների ածանցյալներն ստացված են ամինաթթուների N-կարբօքսիանհիդրիդների պոլիմերացմամբ նշված ամինների ներկայությամբ։ Ցույց է տրված, որ սարկոզինի, DL-ալանինի, L- և D-վալինի N-կարբօքսիանհիդրիդների պոլիմերացումը բիս-(2-քլորէթիլ)ամինի ներկայությամբ ուղեկցվում է ամիդաէսթերային վերախմբավորմամբ, իսկ սարկոզինի և DL-ալանինի N-կարբօքսիանհիդրիդների պոլիմերացումը N,N-բիս-(2-քլորէթիլ) հիդրազինի ներկայությամբ մինչ այժմ անհայտ հիդրազիդաէսթերային վերախմբավորմամբ։

BIOLOGICALLY ACTIVE POLYMERS

II. *bis*-(2-CHLOROETHYL)AMIDES AND N,N-*bis*-(2-CHLOROETHYL)-HYDRAZIDES OF POLYPEPTIDES

Ts. Ye. AGHAJANIAN and K. L. HAMBOYAN

For the purpose of stadying the antitumour properties, polypeptides of α-aminoacids have been synthesized, which have been connected to *bis*-(2-chloroethyl)amine or N,N-*bis*-(2-chloroethyl)hydrazine by an amide linkage. The polypeptide derivatives have been obtained by polymerization of N-carboxyanhydrides of the corresponding aminoacids in the presence of the above-mentioned amines. It has been shown that the polymerization of N-carboxyanhydrides of sarcosine, DL-alanine, L- and D-valine in presence of *bis*-(2-chloroethyl)amine is accompanied by an amide-ester rearrangement, while that of the N-carboxyanhydrides of sarcosine and DL-alanine in presence of N,N-*bis*-(2-chloroethyl)hydrazine by on unknown hydrazide-ester rearrangement.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ц. Е. Агаджанян, К. Л. Амбоян, Б. Т. Гарибджанян, А. А. Чачоян*, Арм. хим. ж., 25, 955 (1972).
2. *W. C. J. Ross. J. G. Wilson*, J. Chem. Soc., 1959, 3616.
3. *F. G. Mann*, J. Chem. Soc., 1934, 461.
4. *И. В. Подгорная, И. Я. Постовский*, ЖОХ, 33, 744 (1963).
5. *Дж. Гриншгейн, М. Виниц*, Химия аминокислот и пептидов, Изд. Мир, 1965, стр. 366.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

УДК 542.945.245.32+632.938

ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-НИТРО-4-ОКСИ- И 3-НИТРО-4-МЕТОКСИБЕНЗИЛХЛОРИДОВ

VI. РЕАКЦИЯ СУЛЬФОХЛОРИДОВ С 3-НИТРО-4-ОКСИБЕНЗИЛОВЫМ СПИРТОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ

А. А. БАБАЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 24 I 1972

Синтезированы потенциальные пестициды—эфиры сульфокислот взаимодействием сульфохлоридов с 3-нитро-4-оксибензиловым спиртом, (3-нитро-4-оксибензил)алкилсульфидами, 3-нитро-4-оксибензиловыми эфирами карбоновых кислот и 4-нитро-4-метоксибензиловым спиртом.

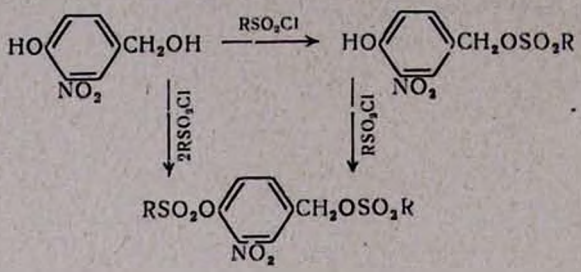
Табл. 4, библ. ссылок 6.

Исходя из 3-нитро-4-оксибензилхлоридов ранее нами были получены амины [1], сульфиды [2] и эфиры карбоновых кислот [3], содержащие 3-нитро-4-оксибензильную группу. Представляло интерес синтезировать на базе этих соединений, а также 3-нитро-4-оксибензилового [4] и 3-нитро-4-метоксибензилового [5] спиртов эфиры сульфокислот, которые могут найти применение как инсектициды, акарициды и гербициды.

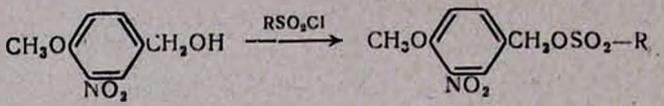
Синтез сульфоэфиров осуществлялся взаимодействием упомянутых соединений, содержащих 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензильную группу, с сульфохлоридами по общепринятой методике—в присутствии пиридина или водного раствора едкого натра.

Из изучаемых соединений только (3-нитро-4-оксибензил)диалкиламины не образовали соответствующих сульфоэфиров. Можно предполагать, что в этом случае сульфохлориды скорее реагируют с аминогруппой, образуя нестойкое соединение, которое дальше распадается на сульфокислоту и исходный фенол.

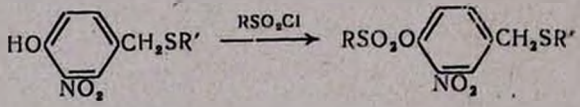
В случае 3-нитро-4-оксибензилового спирта в зависимости от количества сульфохлорида получены как моно- так и дисульфосоединения. По аналогии с реакцией хлоридов карбоновых кислот с 3-нитро-4-оксибензиловым спиртом [3] мы полагаем, что моносульфосоединение является бензиловым эфиром. Дисульфосоединение получено также взаимодействием моноэфира с сульфохлоридом. Идентичность дисульфосоединений, полученных обоими способами доказана идентичностью их ИК спектров (1570—бензольное кольцо, 1170 $см^{-1}$ —C=O и S=O).



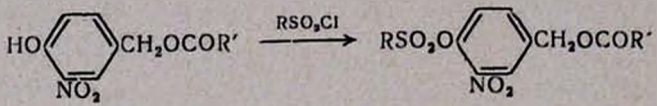
$R=C_6H_5$, n-$CH_3C_6H_4$, n-ClC_6H_4, $C_6H_5CH_2$, C_4H_9, *изо*-C_5H_{11}



$R=C_6H_5$, n-$CH_3C_6H_4$, n-ClC_6H_4, $C_6H_5CH_2$, *изо*-C_5H_{11}



$R=C_6H_5$, n-$CH_3C_6H_4$, n-ClC_6H_4, $C_6H_5CH_2$ $R'=C_2H_5$, $C_6H_5CH_2$



$R=C_6H_5$, n-$CH_3C_6H_4$, n-ClC_6H_4, $C_6H_5CH_2$, *изо*-C_5H_{11}

$R'=H$, CH_3, CH_2Cl, 2,4-$Cl_2C_6H_3OCH_2$

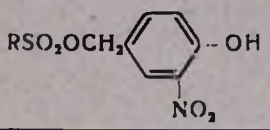
Экспериментальная часть

3-Нитро-4-оксибензиловые эфиры сульфокислот. а) Смесь 0,01 моля сульфохлорида [6], 0,01 моля 3-нитро-4-оксибензилового спирта [4] и 8 *мл* сухого пиридина оставляют при комнатной температуре 15 часов. К реакционной смеси прибавляют соляную кислоту и экстрагируют эфиром; эфирный экстракт сушат над сернокислым натрием. Остаток после удаления растворителя перекристаллизовывают из этанола. В случае получения полужидких веществ (перегоняются в вакууме с разложением, иногда со взрывом) последние промывают горячим петролейным эфиром. б) Смесь 0,01 моля сульфохлорида, 0,01 моля 3-нитро-4-оксибензилового спирта и 0,4 *г* едкого натра в 3,6 *мл* воды перемешивают при комнатной температуре в течение 10—12 часов, оставляют на ночь, экстрагируют бензолом, бензольный экстракт промывают 5%-ным водным раствором едкого натра, затем водой и сушат над сернокислым натрием. Продукт реакции выделяют как в предыдущем случае (табл. 1).

3-Нитро-4-бензолсульфоксибензиловый эфир бензолсульфокислоты. а) Смесь 3,5 *г* (0,02 моля) бензолсульфохлорида, 1,75 *г* (0,01 моля) 3-нитро-4-оксибензилового спирта и 8 *мл* пиридина оставляют при комнатной температуре в течение 30 часов. Продукт реакции обрабатывают как указано выше. Получено 1,7 *г* (37,7%) вязкой жидкости. Найдено %: N 3,38; S 14,40. $C_{19}H_{15}O_8S_2N$. Вычислено %: N 3,11; S 14,24. б) Смесь

1,75 *г* (0,01 моля) бензолсульфохлорида, 3,1 *г* (0,01 моля) 3-нитро-4-оксибензилового эфира бензолсульфокислоты и 8 *мл* пиридина оставляют 15 часов при комнатной температуре. Получено 0,5 *г* (11,3%) дисульфоэфира. Найдено %: N 3,12; S 14,25.

Таблица 1

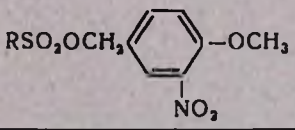


R	Выход, %		Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %					
					найдено			вычислено		
	пиридин	NaOH			N	S	Cl	N	S	Cl
C_6H_5	40,7	16,1	145	$C_{13}H_{11}O_6SN$	4,39	10,20	—	1,52	10,34	—
п-$CH_3C_6H_4$	46,6	—	—	$C_{14}H_{13}O_6SN$	4,35	10,00	—	4,33	9,89	—
п-ClC_6H_4	41,8	—	60	$C_{13}H_{10}O_6SNCl$	4,06	9,27	9,99	4,07	9,31	10,31
$C_6H_5CH_2$	31,6	25,0	—	$C_{14}H_{13}O_6SN$	4,00	9,50	—	4,33	9,89	—
C_4H_9	34,6	—	—	$C_{11}H_{13}O_6SN$	4,90	11,42	—	4,85	11,07	—
изо-C_5H_{11}	33,1	—	—	$C_{12}H_{17}O_6SN$	4,57	10,89	—	4,61	10,55	—

3-Нитро-4-п-толуолсульфоксибензиловый эфир п-толуолсульфокислоты. а) Смесь 3,8 *г* (0,02 моля) *п*-толуолсульфохлорида, 1,75 *г* 3-нитро-4-оксибензилового спирта и 8 *мл* пиридина оставляют при комнатной температуре на 15 часов. Получено 1,5 *г* (45,7%) дисульфоэфира в виде вязкой жидкости. После очистки петролейным эфиром найдено %: N 2,96; S 13,10. $C_{21}H_{19}O_8S_2N$. Вычислено %: N 2,94; S 13,26.

3-Нитро-4-бензилсульфоксибензиловый эфир бензилсульфокислоты. Аналогично из 3,8 *г* бензилсульфохлорида [6] и 1,7 *г* спирта получено 2,7 *г* (56,6%) дибензилсульфоэфира. Найдено %: N 2,47; S 12,90. $C_{21}H_{19}O_8S_2N$. Вычислено %: N 2,94; S 13,26.

Таблица 2

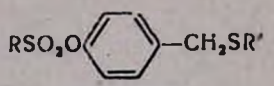


R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ %					
				найдено			вычислено		
				N	S	Cl	N	S	Cl
C_6H_5	31,3	—	$C_{14}H_{13}O_6SN$	4,00	9,96	—	4,34	9,90	—
п-$CH_3C_6H_4$	12,2	59—60	$C_{15}H_{15}O_6SN$	4,22	9,44	—	4,15	9,50	—
п-ClC_6H_4	17,2	65	$C_{14}H_{12}O_6SNCl$	4,01	9,45	8,78	3,81	9,38	8,71
$C_6H_5CH_2$	45,5	—	$C_{15}H_{15}O_6SN$	4,25	9,00	—	4,15	9,50	—
изо-C_6H_{11}	32,3	60—61	$C_{13}H_{19}O_6SN$	4,58	9,98	—	4,42	10,11	—

3-Нитро-4-метоксибензиловые эфиры сульфокислот. Смесь 0,01 моля сульфохлорида, 1,8 *г* (0,01 моля) 3-нитро-4-метоксибензилового спирта [5] и 8 *мл* пиридина оставляют сутки при комнатной температуре. Продукт реакции обрабатывают как указано выше (табл. 2).

Взаимодействие сульфохлоридов с (3-нитро-4-оксибензил)алкилсульфидами. Смесь 0,01 моля сульфохлорида, 0,01 моля сульфида и 8 *мл* пиридина оставляют при комнатной температуре на 13—14 часов. б) Смесь 0,01 моля сульфохлорида, 0,01 моля сульфида и 4 *мл* 10%-ного едкого натра перемешивают при 40—45° в течение 5—6 часов. Продукт реакции выделяют как указано выше (табл. 3).

Таблица 3



R	R′	Выход, %		Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %					
						найдено			вычислено		
		пиридин	NaOH			N	S	Cl	N	S	Cl
C_6H_5	C_2H_5	72,5	57,1	—	$C_{15}H_{15}O_5S_2N$	4,21	17,91	—	3,97	18,13	—
C_6H_5	$C_6H_5CH_2$	64,4	43,8	—	$C_{20}H_{17}O_5S_2N$	3,51	15,64	—	3,38	15,42	—
n-$CH_3C_6H_4$	C_2H_5	81,7	40,9	—	$C_{16}H_{17}O_5S_2N$	3,70	17,32	—	3,81	17,44	—
n-$CH_3C_6H_4$	$C_6H_5CH_2$	58,4	46,7	—	$C_{21}H_{19}O_5S_2N$	3,44	15,03	—	3,28	14,90	—
n-ClC_6H_4	C_2H_5	69,4	—	92	$C_{15}H_{14}O_5S_2NCl$	3,55	16,94	9,45	3,61	16,52	9,16
n-ClC_6H_4	$C_6H_5CH_2$	20,4	—	58—60	$C_{20}H_{16}O_5S_2NCl$	3,07	14,53	7,90	3,11	14,27	7,88
$C_6H_5CH_2$	C_2H_5	63,9	55,5	—	$C_{16}H_{17}O_5S_2N$	3,90	17,90	—	3,81	17,44	—
$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$	42,8	52,4	—	$C_{21}H_{19}O_5S_2N$	3,54	14,60	—	3,98	14,90	—

Взаимодействие сульфохлоридов с эфирами 3-нитро-4-оксибензилового спирта. Проведено аналогично, обоими способами (табл. 4).

3-ՆԻՏՐՈ-4-ՕՔՍԻ ԵՎ 3-ՆԻՏՐՈ-4-ՄԵԹՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

VI. ՍՈՒԼՖՈՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ 3-ՆԻՏՐՈ-4-ՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱՏԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

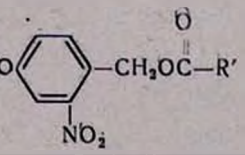
Ա. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ և Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ

Ներկա աշխատանքում նկարագրվում է նիտրո և այլ խմբեր պարունակող սուլֆոթթուների էսթերների սինթեզը։ Այդ միացությունները ստացվում են փոխազդելով սուլֆոքլորիդները 3-նիտրո-4-օքսի և 3-նիտրո-4-մեթօքսի բենզիլային սպիրտների, ինչպես նաև (3-նիտրո-4-օքսիբենզիլ)ալկիլ սուլֆիդների և մի շարք կարբոնաթթուների 3-նիտրո-4-օքսիբենզիլային էսթեր-

RSO_2

R	R′	Выход, %		Т. пл., °С
		пиридин	NaOH	
C_6H_5	H	98,3	—	—
п-$CH_3C_6H_4$	H	93,8	—	—
C_6H_5	CH_3	68,0	—	55
п-$CH_3C_6H_4$	CH_3	68,2	—	—
изо-C_5H_{11}	CH_3	60,2	—	—
C_6H_5	CH_2Cl	71,4	—	—
C_6H_5	2,4-$Cl_2C_6H_3OCH_2$	49,0	—	70—72
п-$CH_3C_6H_4$	2,4-$Cl_2C_6H_3OCH_2$	51,9	53,8	150
п-ClC_6H_4	2,4-$Cl_2C_6H_3OCH_2$	37,0	50,0	85—88
$C_6H_5CH_2$	2,4-$Cl_2C_6H_3OCH_2$	54,3	56,5	98—100
изо-C_5H_{11}	2,4-$Cl_2C_6H_3OCH_2$	44,6	46,3	77—79

Таблица 4



Молекулярная формула	Анализ, %					
	найдено			вычислено		
	N	S	Cl	N	S	Cl
$C_{14}H_{11}O_7SN$	4,32	9,97	—	4,18	9,49	—
$C_{15}H_{13}O_7SN$	3,91	9,47	—	3,99	9,12	—
$C_{15}H_{13}O_7SN$	4,00	9,45	—	3,99	9,12	—
$C_{16}H_{15}O_7SN$	3,99	8,85	—	3,83	8,76	—
$C_{14}H_{19}O_7SN$	4,10	9,50	—	4,06	9,27	—
$C_{15}H_{12}O_7SNCl$	3,90	8,10	9,50	3,63	8,30	9,29
$C_{21}H_{15}O_8SNCl_2$	2,77	6,11	13,60	2,73	6,24	13,84
$C_{22}H_{17}O_8SNCl_2$	2,60	6,90	—	3,00	6,86	—
$C_{21}H_{14}O_8SNCl_3$	3,32	5,30	19,60	2,56	5,85	19,47
$C_{23}H_{17}O_8SNCl_2$	2,90	6,80	—	3,00	6,86	—
$C_{26}H_{21}O_8SNCl_2$	2,73	6,72	—	2,72	6,32	—

ների հետ հիմնային միջավայրում (պիրիդին ,կծու նատրիում, նատրիումի ջրային լուծույթ)։ Ստացված միացությունները բյուրեղային նյութեր են կամ թանձր հեղուկներ, որոնք թորելիս քայքայվում են։ Նրանք կարող են հետաքրքրություն ներկայացնել որպես բույսերի պաշտպանության միջոցներ։

TRANSFORMATIONS OF 3-NITRO-4-OXY AND 3-NITRO-4-METHOXY BENZYL CHLORIDES

VI. THE REACTION OF SULFOCHLORIDES WITH 3-NITRO-4-OXY-BENZYL ALCOHOL AND ITS DERIVATIVES

A. A. BABAYAN and H. T. YESSAYAN

The synthesis of sulfoacid esters, containing nitro and other groups are described. The compounds were obtained by the action of sulfochlorides on 3-nitro-4-oxy and 3-nitro-4-methoxybenzyl alcohols, as well as on (3-nitro-4-oxy-benzyl)alkyl sulfides and 3-nitro-4-oxy benzyl esters of some carboxylic acids in alkaline medium (pyridine, aqueous sodium hydroxide).

Crystalline compounds or viscous liquids have been obtained which are decomposed on heating. The compounds may have some interest a protection means for plants.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, Ж. А. Ханамирян*, Арм. хим. ж., 21, 323 (1968).
2. *Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, Г. Е. Григорян*, Арм. хим. ж., 21, 594 (1968).
3. *Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, Р. М. Хачатрян*, Арм. хим. ж., 24, 146 (1971).
4. *R. Stoermer, K. Behn*, Ber., 34. 2455 (1901).
5. *R. Quelet, Y. Germain*, C. r., 202, 1442 (1936).
6. *T. B. Johnson, I. B. Douglass*, J. Am. Chem. Soc., 61, 2548 (1939).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

УДК 542.91+547.752+547.834.2

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XLII. 3-АЛКИЛ-9-МЕТОКСИ-12b-МЕТИЛ-1,2,3,4,6,7,12,12b-ОКТАГИДРОИНДОЛО(2,3-а)ХИНОЛИЗИНЫ

Ф. Р. ІШИРОЯН, В. Т. АВЕТЯН и А. Г. ТОЛМАЯН

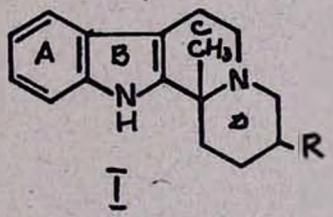
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 19 V 1972

Описан синтез 3-алкил-9-метокси-12b-метил-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло(2,3-а) хинолизинов, полученных с целью изучения их биологических свойств.
Рис. 1, табл. 2, библ. ссылок 3.

Некоторые биогенные амины индольного ряда (серотонин, мелатонин) и пентациклические алкалоиды группы йохимбиноидов (резерпин, альстонилин, гортиамин и др.) имеют в ароматическом кольце индольного ядра кислородсодержащую функциональную группу.

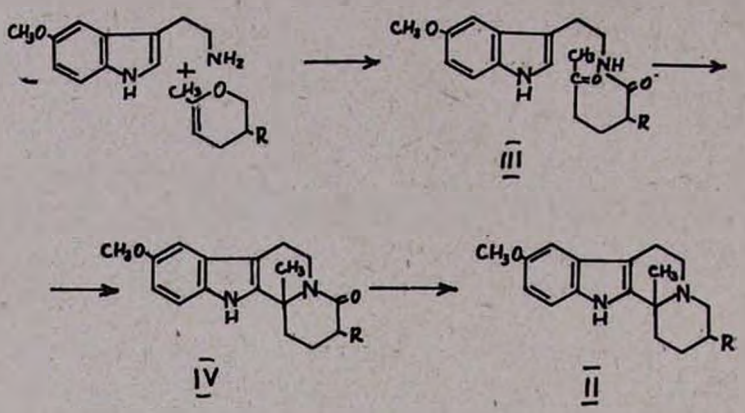
Ранее [1] были описаны основания индоло-хинолизидинового строения (I), фармакологическое изучение которых выявило их седативные свойства.



I

Поскольку наличие кислородсодержащего заместителя, в частности метоксильной группы, является характерной особенностью строения ряда природных биологически активных веществ, представлялось интересным синтезировать аналоги оснований I, метоксилированные в кольце А.

Синтез описываемых ниже оснований II выполнен по разработанной ранее [1,2] схеме:



Конденсация 5-метокситриптамина с энол-лактонами α-алкил-γ-ацетилмасляных кислот в триптамиды III проводилась кипячением бензольных растворов эквимольных количеств компонентов. Соединения III циклизовались в лактамы IV кипячением их метанольных растворов, содержащих небольшое количество серной или соляной кислоты. Лактамы IV восстанавливались в основания II алюмогидридом лития в эфирно-тетрагидрофурановом растворе. Основания II—бесцветные кристаллические вещества—охарактеризованы в виде гидрохлоридов.

Основания II с R=H содержат два центра асимметрии (C—3 и C—12b) и поэтому могут иметь две диастереомерные пары. Тонкослойная хроматография показала, что все они, за исключением основания с R=H, действительно образуются в виде двух диастереомеров, причем во всех случаях, судя по интенсивности пятен, преобладал стереомер с меньшим значением R_f. В ИК спектрах оснований II в области 2700—2800 $см^{-1}$ обнаружены бельмановские полосы поглощения, указывающие на *транс*-конформацию хинолизидинового фрагмента в одном или обоих диастереомерах.

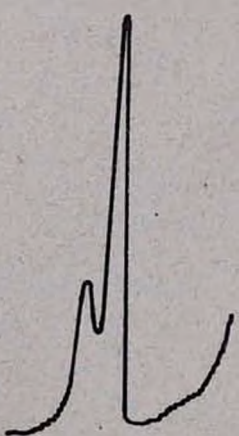


Рис. Хроматограмма основания II с $R=CH_3$. Колонка длиной 68 *см*, диаметром 6 *мм* с 10% лукопрена Г 1000 на хроматоне Н, промытом кислотой. Температура 230°. Скорость He 70 *мл/мин*.

ГЖ хроматография основания II с $R=CH_3$ (см. рис.) позволила уточнить количественные соотношения изомеров этого основания. Най-

дено, что процентное содержание изомеров в основании с R=CH_3 составляет 67 и 33%.

Гидрохлориды оснований II переданы на фармакологическое изучение, результаты которого будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

5-Метокситриптамиды α-алкил-γ-ацетилмасляных кислот. Раствор 3,5 *г* (0,018 моля) 5-метокситриптамина [3] в 80—100 *мл* сухого бензола кипятился с обратным холодильником, присоединенным к колбе через водоотделитель, до полного удаления влаги, затем прибавлялось 0,019 моля энол-лактона и смесь кипятилась в течение 1 часа. После охлаждения реакционной смеси триптамиды выделялись в виде масел или кристаллических осадков. От маслообразных триптамидов полностью отгонялся бензол, остаток растворялся в хлороформе, раствор последовательно промывался разбавленной щелочью, водой, разбавленной соляной кислотой, снова водой и высушивался над хлористым кальцием. После отгонки хлороформа остаток без дополнительной очистки подвергался циклизации.

Триптамиды III с R=H и CH_3, выпавшие из охлажденного бензольного раствора в виде кристаллов, отфильтровывались и промывались эфиром. Фильтрат выпаривался, маслообразный остаток растворялся в хлороформе (100—150 *мл*), хлороформный раствор промывался разбавленной соляной кислотой, водой (30—40 *мл*), затем разбавленной щелочью, снова водой и высушивался над хлористым кальцием.

После отгонки растворителя остаток сначала выдерживался в вакуум-эксикаторе в течение суток, потом растирался с эфиром или *н*-гексаном до кристаллизации и высушивался.

5-Метокситриптамид γ-ацетилмасляной кислоты (III, R = H). Выход 77,2%; т. пл. 94—96°. Найдено %: C 67,47; H 6,96; N 9,14. $C_{17}H_{22}N_2O_3$. Вычислено %: C 67,88; H 7,28; N 9,26. ИК спектр: ν 1730 (C = O кетон.), 1670 (C = O амидн.), 1030 (CH_3O), 3470 *см*$^{-1}$ (NH). ЯМР спектр ($CDCl_3$, ТМС): δ 3,8 (3H, CH_3O), 7,8 (1H, NH), 2,0 (3H, CH_3CO). ТСХ (бензол—этанол, 10 : 1), Al_2O_3 II ст. активности, R_f = 0,54 (хлороформ—ацетон—этанол, 10 : 1 : 0,25), R_f = 0,41.

5-Метокситриптамид α-метил-γ-ацетилмасляной кислоты (III, R = CH_3). Выход 80,5%; т. пл. 98—100°. Найдено %: C 68,93; H 7,26; N 8,40. $C_{18}H_{24}N_2O_3$. Вычислено %: C 68,57; H 7,30; N 8,88. ИК спектр: 1730 (C = O кетон.), 1670 (C = O амидн.), 1030 (CH_3O), 3470 *см*$^{-1}$ (NH). ЯМР спектр ($CDCl_3$, ТМС): δ 3,88 (3H, CH_3O), 8,2 (1H, NH), 2,1 (3H, CH_3CO). ТСХ (бензол—этанол, 10 : 1), Al_2O_3 II ст. активности, R_f = = 0,50; (хлороформ—ацетон—этанол, 10 : 1 : 0,25), R_f = 0,40. Амиды с R = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9 — тягучие масла — получены с выходами 85,1; 81,4 и 94,1%, соответственно.

IV R=	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	на
				С
H	79,0	206–208	$C_{17}H_{20}N_2O_2$	71,44
CH_3	74,1	243–245	$C_{18}H_{22}N_2O_2$	72,69
C_2H_5	69,2	225–226	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	73,20
C_3H_7	73,0	209–210	$C_{21}H_{26}N_2O_2$	73,62
C_4H_9	92,5	230–231	$C_{22}H_{28}N_2O_2$	74,35

II R=	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А	
				найден	
				С	Н
H	78,5	60–61	$C_{17}H_{22}N_2O$	75,22	8,34
CH_3	84,4	83–84	$C_{18}H_{24}N_2O$	75,94	8,85
C_2H_5	75,0	123–125	$C_{19}H_{26}N_2O$	76,31	8,38
C_3H_7	78,0	92–94	$C_{20}H_{28}N_2O$	76,95	9,30
C_4H_9	77,5	77–78	$C_{21}H_{30}N_2O$	76,92	8,88

Таблица 1

Анализ, %					R_f	
йдено		вычислено			хлороформ+ +ацетон+ +спирт (10 : 1 : 0,25)	бензол+ +спирт (10 : 1)
H	N	C	H	N		
7,08	9,50	71,83	7,04	9,85	0,67	0,45
7,20	9,67	72,48	7,37	9,39	0,56	0,64
7,42	8,64	73,07	7,69	8,97	0,64	0,68
8,09	8,71	73,61	7,94	8,58	0,77	0,64
8,34	8,08	74,11	8,23	8,23	0,80	0,61

Таблица 2

нализ, %				Гидрохлорид			R_f
о	вычислено			т. пл., °C	Cl, %		эфир+бензол (10 : 5)
N	C	H	N		найдено	вычислено	
9,98	75,55	8,15	10,37	226—227	11,56	11,58	0,207
9,56	76,05	8,45	9,85	223—224	10,96	11,07	0,40/0,64
9,14	76,51	8,72	9,39	228—230	10,57	10,61	0,77/0,58
8,76	76,91	8,97	8,97	232—234	9,81	10,18	0,74/0,53
8,34	77,30	9,20	8,59	235—237	9,58	9,76	0,70/0,58

5-Метокси-3-алкил-12b-метил-4-оксо-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло(2,3-а)хинолизины (IV). Раствор 0,012 моля триптамида III и 3,3 *мл* конц. соляной или серной кислоты в 100—120 *мл* метанола кипятился 3—4 часа, после чего отгонялось больше половины растворителя. После охлаждения остаток при перемешивании сливался в 20-кратный объем воды. Выпавшие светло-розовые кристаллы тетрациклического лактама отфильтровывались, промывались несколько раз водой и высушивались. После промывки метанолом лактамы получались в виде бесцветных кристаллов. ИК спектр: ν 1635 (C=O амидн.), 1030 (CH_3O), 3470 *см*$^{-1}$ (NH). ЯМР спектр ($CDCl_3$, ТМС): δ 1,8 (3H, CH_3—C), 3,88 (3H, CH_3O), 8,4 (1H, NH).

Выходы и константы даны в табл. 1.

5-Метокси-3-алкил-12b-метил-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло(2,3-а)хинолизины (II). К раствору 3 *г* (0,08 моля) алюмогидрида лития в 100 *мл* абс. эфира при перемешивании прибавлялось 0,009 моля тетрациклического лактама IV в 120 *мл* сухого тетрагидрофурана. Смесь кипятилась при перемешивании 14—16 часов, затем охлаждалась и разлагалась осторожным прибавлением 10%-ного раствора едкого натра. Жидкость декантировалась, осадок несколько раз промывался эфиром и соединенный эфирно-тетрагидрофурановый раствор высушивался над едким кали.

Гидрохлорид основания выделялся прибавлением к высушенному раствору эфирного раствора хлористого водорода. Свободное основание, получаемое обработкой водного раствора гидрохлорида щелочью, очищалось пропусканием его эфирного раствора через колонку с окисью алюминия. После удаления эфира остаток оставлялся в вакуум-эксикаторе в течение суток, затем растирался с *н*-гексаном. Основания получались в виде бесцветных или светло-кремовых кристаллов.

ИК спектр: ν 1030 (CH_3O), 3470 (NH), 2700—2800 *см*$^{-1}$ (Т-полосы). ЯМР спектр ($CDCl_3$, ТМС): δ 3,88 (3H, CH_3O), 7,4 (1H, NH), 1,5 (3H, CH_3—C).

Выходы и константы оснований II и их гидрохлоридов сведены в табл. 2.

ԻՆԴՈԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

XLII. 3-ԱԼԿԻԼ-12b-ՄԵԹԻԼ-9-ՄԵԹՕՔՍԻ-1,2,3,4,6,7,12,12b-ՕԿՏԱՀԻԴՐՈԻՆԴՈԼՕ-(2,3-*a*) ԽԻՆՈԼԻԶԻՆՆԵՐ

Տ. Ռ. ՇԻՐՈՑԱՆ, Վ. Բ. ԱՎԵՏՅԱՆ և Ա. Գ. ՏՈՒՄԱՅԱՆ

Բիոլոգիական հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով, սինթեզված են 3-ալկիլ-12b-ալկիլ-9-մեթիլօքսի-1,2,3,4,6,7,12b-օկտահիդրոինդոլոխինոլիզիններ։

Նրբաշերտ և գազ-հեղուկային քրոմատոգրաֆիան ցույց տվեց, որ այդ միացությունները գոյանում են երկու դիաստերեոմերների ձևով։

INDOLE DERIVATIVES

XLII. 3-ALKYL-9-METHOXY-12b-METHYL-1,2,3,4,6,7,12,12b-OCTAHYDROINDOLO-(2,3-a)QUINOLIZINES

F. R. SHIROYAN, V. T. AVETIAN and A. G. TOLMAYAN

3-Alkyl-12b-methyl-9-methoxy-1,2,3,4,6,7,12,12b-octahydroindoloquinolizines have been synthesed for the purpose of studying their biological properties. TL and Gas-Liquid chromatographic studies show that the compounds are formed in two diastereomeric forms.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ф. Р. Шриоян, Л. В. Хажакян, А. Р. Мкртчян, А. Г. Терзян, Г. Т. Тагевосян*, Арм. хим. ж., 20, 649 (1967).
2. *E. Winterfeldt*. Chem. Ber., 97. 2463 (1964).
3. *А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН 14, 602 (1961).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

УДК 542.91+547.752

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XLIII. 2(3)-Хлор-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-ОКТАГИДРО-13Н-БЕНЗ(g)ИНДОЛО(2,3-a)-ИНДОЛИЗИН и 2(3)-ХЛОР-1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-ДЕКАГИДРОИЗОИНДОЛО-(1,2-a)ИНДОЛО(2,3-c)АЗЕПИН

С. А. ПОГОСЯН, А. Г. ТЕРЗЯН, О. И. БАКУНЦ и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 19 VII 1972

Описан синтез 2(3)-хлор-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-октагидро-13Н-бенз(g)индоло(2,3-a)индолизина и 2(3)-хлор-1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-декагидроизоиндоло(1,2-a)индоло(2,3-c)азепина, полученных с целью изучения их биологических свойств.
Библ. ссылок 6.

Основания индоло (2,3-a) хинолизидинового строения обладают свойствами депрессантов центральной нервной системы.

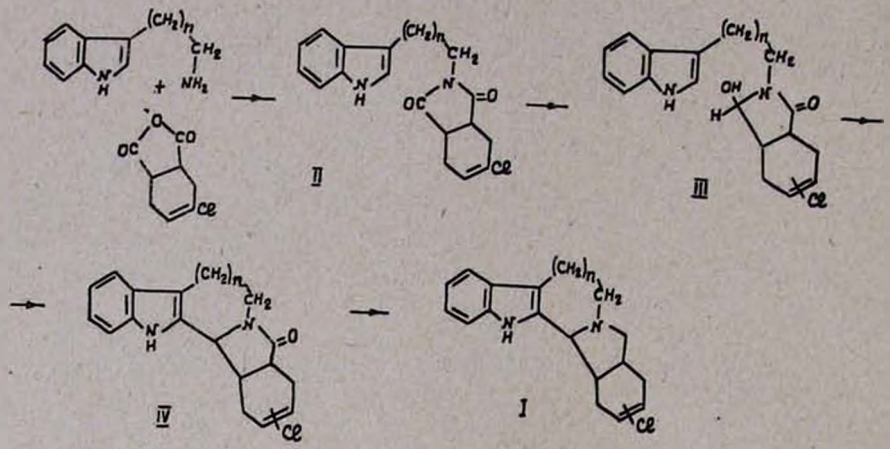
Некоторые из них рекомендуются в качестве седативных средств и транквилизаторов [1]. В литературе имеются указания на то, что основания индоло(2,3-a)-индолизидинового строения, в которых гетероциклическое кольцо D является не шести-, а пятичленным, по своим биологическим свойствам близки соответствующим основаниям индоло(2,3-a)хинолизидинового ряда [2].

В связи с этим представлялось интересным выяснить какое влияние на биологические свойства пентациклических оснований бенз(g)индоло-(2,3-a)хинолизидинового строения, образующих циклический остов алкалоидов группы йохимбина, окажет аналогичное сужение шестичленного кольца D в пятичленное. Основания бенз(g)индоло(2,3-a)индолизидинового строения в природе не найдены, но некоторые соединения этого ряда были получены синтетически [3].

С целью последующего фармакологического изучения нами синтезирован 2(3)-хлор-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-октагидро-13Н-бенз(g)индоло(2,3-a)-индолизин (I, $n=1$). Исходными веществами в синтезе этого основания служили триптамин и ангидрид 4-хлор-Δ^4-циклогексен-*цис*-1,2-дикарбоновой кислоты, полученной по прописи Каррозерса и сотрудников [4] диеновой конденсацией малеинового ангидрида с хлоропреном. Тот же ангидрид и гомотриптамин использованы в синтезе второго основания (I, $n=2$), в котором за счет атома углерода, изъятого из кольца D, кольцо C расширено до семичленного.

Конденсация триптамина и, соответственно, гомотриптамина с указанным ангидридом проводилась сплавлением компонентов при 180—

200°. Частичное восстановление N-замещенных имидов II в оксимидины III производилось алюмогидридом лития в эфирном растворе. Наилучшие выходы соединений III получались при мольном соотношении имида II и восстановителя 2:1, соответственно. Положение атома хлора в оксимидинах III, а также в соединениях IV и I нами пока не установлено.



Циклизация оксимидинов III в пентациклические лактамы IV производилась кипячением их подкисленных спиртовых растворов. Строение лактамов подтверждено аналитическими и спектральными данными, а также отрицательной цветной реакцией Эрлиха. Лактамы IV восстанавливались в основания I алюмогидридом лития в эфирно-тетрагидрофурановом растворе.

Восстановление производных тетрагидро- и гексагидрофталевых кислот алюмогидридом лития происходит, как известно [5], с сохранением конфигурации при центрах асимметрии; следовательно кольца D и b в основаниях I должны иметь *цис* сочленение, имевшееся в исходном ангидриде. Наличие «больмановских» полос поглощения в ИК спектре основания I с $n=1$ свидетельствует о преобладании *трис* конформации индолизидинового фрагмента в этом соединении [6]. ТСХ этого основания показала наличие в нем незначительного количества примеси, природа которой не установлена.

О результатах исследования биологических свойств солей (гидрохлоридов и йодметилатов) оснований I будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

N-[(β-Индолил-3)этил]имид 4-хлор-Δ^4-циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты (II, $n=1$). Смесь 3,85 г (0,024 моля) триптамина и 4,5 г (0,022 моля) ангидрида 4-хлор-Δ^4-циклогексен-*цис*-1,2-дикарбоновой кислоты нагревалась в токе азота при 180—200° до прекращения выделения паров воды (~3 часа). Охлажденная густая масса темно-коричневого цвета растворена в эфире, раствор промыт разбавлен-

ной щелочью, водой, разбавленной соляной кислотой, снова водой и высушен над сернокислым натрием. После удаления части растворителя выпали светло-желтые кристаллы: выход 7,1 *г* (91%). После перекристаллизации из эфира или метанола (с углем) т. пл. 105—107°. ТСХ, окись алюминия (II степени), хлороформ—ацетон, 9,3 : 0,7, R_f 0,64; хлороформ—ацетон—спирт, 10 : 0,8 : 0,2, R_f 0,60; бензол—спирт, 10 : 2, R_f 0,82; силикагель, хлороформ—ацетон, 9,3 : 0,7, R_f 0,62. ИК спектр (вазелиновое масло): 1640 (C = C), 1695 (C = O), 3425 *см*$^{-1}$ (NH). Найдено %: C 65,92; H 5,47; N 8,44; Cl 10,71. $C_{18}H_{17}ClN_2O_2$. Вычислено %: C 65,94; H 5,20; N 8,48; Cl 10,79.

N-[(γ-Индолил-3′)пропил]имид 4-хлор-Δ^4*-циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты (II, n = 2)*. Аналогично, справлением 8,7 *г* (0,05 моля) гомотриптамина с 10,26 *г* (0,055 моля) того же ангидрида получено 12,5 *г* (72,6%) густой янтарно-желтой массы, которая при растирании с петролейным эфиром затвердела в светло-желтую, аморфную, темнеющую на воздухе массу; т. размягчения 111—113°. ТСХ, окись алюминия, хлороформацетон, 8,5 : 1,5, R_f 0,59. ИК спектр (вазелиновое масло): 1685 (C = C), 1708 (C = O), 3485 *см*$^{-1}$ (NH). Найдено %: C 67,10; H 6,02; N 8,34; Cl 10,01. $C_{19}H_{19}ClN_2O_2$. Вычислено %: C 66,56; H 5,54; N 8,17; Cl 10,33.

N-[(β-Индолил-3′]этил]-5(6)-хлор-3а,4,7,7а-тетрагидро-1-оксифталимидин (III, n = 1). К раствору 3,28 *г* (0,011 моля) имида II (*n* = 1) в 350 *мл* сухого эфира при равномерном кипении по каплям прибавлен раствор 0,2 *г* (0,0055 моля) алюмогидрида лития в 50 *мл* эфира. Смесь кипятилась в течение часа, после чего была охлаждена и разложена разбавленной щелочью и водой. Эфирный раствор слит с осадка и последний промыт эфиром, присоединенным к основному раствору. После отгонки части эфира из высушенного раствора выпали белые кристаллы оксимидина III (*n* = 1); выход 3,01 *г* (93%), т. пл. 159—160° (из спирта). ТСХ, окись алюминия, хлороформ—ацетон, 8,5 : 1,5, R_f = 0,39; хлороформ—ацетон—спирт, 10 : 1 : 0,5, R_f 0,34; бензол—спирт, 10 : 1,4, R_f 0,64; силикагель, хлороформ—ацетон, 8,5 : 1,5, R_f 0,46. ИК спектр (вазелиновое масло): 1581 (C = C), 1640 (C = O), 3219—3222 (OH), 3440 *см*$^{-1}$ (NH). Найдено %: C 65,45; H 5,50; N 8,28, Cl 10,70. $C_{18}H_{19}ClN_2O_2$. Вычислено %: C 65,35; H 5,78; N 8,46; Cl 10,71.

N-[(γ-Индолил-3′)пропил]-5(6)-хлор-3а,4,7,7а-тетрагидро-1-оксифталимидин (III, n = 2). Аналогично, восстановлением 6,85 *г* (0,02 моля) имида II (*n* = 2), 0,5 *г* (0,013 моля) алюмогидрида лития в 250 *мл* эфира получено 4,8 *г* (72%) бесцветного вещества с т. пл. 133—135° (из эфира). ТСХ, окись алюминия, хлороформ—ацетон, 8,5 : 1,5, R_f 0,37. ИК спектр (вазелиновое масло): 1668 (C = C), 1673 (C = O), 3217—3219 (OH), 3430 *см*$^{-1}$ (NH). Найдено %: C 65,55; H 6,30; N 8,26; Cl 10,76. $C_{19}H_{21}ClN_2O_2$. Вычислено % C 66,18; H 6,09; N 8,12; Cl 10,30.

2(3)-Хлор-5-оксо-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-октагидро-13H-бенз(g)индоло(2,3-a)индолизин (IV, n = 1). Раствор 4,2 *г* (0,01 моля) оксоимидина III (*n* = 1) и 0,8 *мл* 2 *н* соляной кислоты в 200 *мл* метанола кипятился с обратным холодильником 24 часа, после чего отогнана 1/3 метанола. Из охлажденного раствора выпали бесцветные кристаллы, которые были отфильтрованы. От фильтрата отогнана половина растворителя; из охлажденного раствора выпала вторая порция кристаллов светло-розового цвета. Общий выход 2,88 *г* (81%). После перекристаллизации из спирта лактам IV (*n* = 1) получен в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 245—246°. ТСХ, окись алюминия, хлороформ—ацетон, 8,5 : 1,5, R_f 0,72; хлороформ—ацетон—спирт, 10 : 0,8 : 0,2, R_f 0,65 бензол—спирт, 10 : 2, R_f 0,88; силикагель, хлороформ—ацетон, 8,5 : 1,5, R_f 0,68. С реактивом Эрлиха вещество не дает окрашивания. ИК спектр (вазелиновое масло): 1591 (C=C), 1685 (C=O), 3345 *см*$^{-1}$ (NH). Найдено %: C 69,40; H 5,35; N 8,99; Cl 11,38. $C_{19}H_{17}ClN_2O$. Вычислено %: C 69,43; H 5,47; N 8,95; Cl 11,33.

2(3)-Хлор-5-оксо-1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-декагидроизоиндоло(1,2-a)индоло(2,3-c)азепин (IV, n = 2). Раствор 7,2 *г* (0,021 моля) оксиимидина III (*n* = 2) и 1,84 *мл* 2 *н* соляной кислоты в 300 *мл* этанола кипятился 24 часа. После отгонки части этанола и охлаждения раствора выпали светло-розовые кристаллы, которые были отфильтрованы. После разбавления фильтрата водой выпала вторая порция кристаллов, присоединенная к первой. После перекристаллизации из спирта получено 4,86 *г* (71,4%) вещества с т. пл. 252—254°. С реактивом Эрлиха реакция отрицательная. ТСХ, окись алюминия, хлороформ—ацетон, 8,5 : 1,5, R_f 0,83. ИК спектр (вазелиновое масло): 1630 (C=C), 1680 (C=O), 3380 *см*$^{-1}$ (NH): Найдено %: C 70,03; H 6,50; N 8,90; Cl 11,23. $C_{19}H_{19}ClN_2O$. Вычислено %: C 69,83; H 5,81; N 8,57; Cl 10,87.

2(3)-Хлор-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-октагидро-13H-бенз(g)индоло(2,3-a)-индолизин (I, n = 1). К раствору 1,52 *г* (0,04 моля) алюмогидрида лития в 50 *мл* эфира при перемешивании по каплям добавлен раствор 1,6 *г* (0,005 моля) лактама IV (h=1) в 50 *мл* сухого тетрагидрофурана. Кипячение смеси продолжалось 18 часов. После охлаждения смесь разложена разбавленной щелочью и водой. Раствор слит с осадка гидроокисей металлов и последний тщательно промыт тетрагидрофураном, присоединенным к основному раствору. Растворитель отогнан, остаток растворен в эфире, эфирный раствор обработан разбавленной соляной кислотой, кислый раствор промыт эфиром, подщелочен едким натром и вновь обработан эфиром. От эфирного раствора, высушенного над едким кали, отогнана большая часть эфира и концентрированный раствор профильтрован через окись алюминия. После полного удаления эфира осталось густое масло светло-желтого цвета, высушенное в вакууме над едким кали. Выход 1,24 *г* (82%). ТСХ, окись алюминия, эфир R_f 0,69 (интенсивно), 0,60 (слабо). ИК спектр (хлороформ): 1622 (C=C), 2730, 2755 (*транс* сочленение C/D), 3416 *см*$^{-1}$ (NH). Найдено %: C 71,70; H 6,31; N 8,87; Cl 11,50. $C_{18}H_{19}ClN_2$. Вычислено %: C 72,35; H 6,40;

N 9,17; Cl 11,86. Гидрохлорид (из эфира), т. пл. 184—186°. Найдено %: Cl^- 10,62. $C_{15}H_{19}ClN_2 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl^- 10,60. Йодметилат (из эфира), т. пл. 235—237°. Найдено %: J 28,93. $C_{15}H_{19}ClN_2 \cdot CH_3J$. Вычислено %: J 28,79.

2(3)-хлор-1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-декагидроизоиндоло(1,2-a)индоло(2,3-c)азепин (I, n = 2). 4,86 г (0,014 моля) лактама IV ($n = 2$) восстановлены 5,5 г (0,14 моля) алюмогидрида лития в эфирно-тетрагидрофурановом растворе. Обработка реакционной смеси и выделение продукта восстановления производились как описано выше. После удаления эфира из раствора, профильтрованного через окись алюминия, осталась густая масса оранжевого цвета, быстро затвердевшая при стоянии в вакууме над едким кали; т. пл. 129—131° (из эфира), выход 4,15 г (90,2%). ТСХ; окись алюминия, эфир, R_f 0,60. ИК спектр (хлороформ): 1650 (C=C), 3220 $см^{-1}$ (NH). Найдено %: C 73,13; H 7,17; N 8,87; Cl 11,35. $C_{19}H_{21}ClN_2$. Вычислено %: C 72,98; H 6,77; N 8,90; Cl 11,36. Гидрохлорид (из эфира), т. пл. 220—221°. Найдено %: Cl 20,43. $C_{19}H_{21}ClN_2 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 20,33. Йодметилат (из эфира), т. пл. 203—205°. Найдено %: J 27,44. $C_{19}H_{21}ClN_2 \cdot CH_3J$. Вычислено %: J 27,93.

ԻՆԴՈԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XLIII. 2(3)-ՔԼՈՐ-1.4.4a,5.7.8.13b,13c-ՕԿՏԱՀԻԴՐՈ-13H-ԲԵՆԶ(g)ԻՆԴՈԼԱ(2,3-a)-ԻՆԴՈԼԻԶԻՆ ԵՎ 2(3)-ՔԼՈՐ-1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-ԴԵԿԱՀԻԴՐՈԻԶՈԻՆԴՈԼԱ-(1,2-a)ԻՆԴՈԼԱ(2,3-c)ԱԶԵՊԻՆ

Ս. Հ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Ա. Գ. ԹԵՐՉՅԱՆ, Օ. Ի. ԲԱԿՈՒՆՑ և Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Հանգստացնող (սեդատիվ) և հիպոտենզիվ հատկություններ ունեցող նոր նյութեր ստանալու նպատակով սինթեզվել են՝ 2(3)-քլոր-1,4, 4a,5,7,8,13b, 13c-օկտահիդրո-13H-բենզ-(g)ինդոլա(2,3-a)ինդոլիզինը և 2(3)-քլոր-1,4, 4a, 5,7,8,9,14,14b,14c -դեկահիդրոիզոինդոլա(1,2-a)ինդոլա(2,3-c)ազեպինը։

Այդ նյութերի ազերի կենսաբանական հատկությունների ուսումնասիրության արդյունքների մասին կհաղորդվի առանձին։

INDOLE DERIVATIVES

XLIII. 2(3)-CHLORO-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-OCTAHYDRO-13H-BENZ(g)INDOLO-(2,3-a)INDOLIZINE AND 2(3)-CHLORO-1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-DECAHYDROISOINDOLO(1,2-a)-INDOLO(2,3-c)ASEPINE

S. A. POGHOSSIAN, A. G. TERZIAN, O. J. BAKUNTZ and G. T. TATEVOSSIAN

Syntheses of 2(3)-chloro-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-octahydro-13H-benz(g)-indolo(2,3-a)indolizine and 2(3)-chloro-1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-decahydro-isoindolo(1,2-a)-indolo-(2,3-c)asepine has been described.

The above mentioned compounds have been prepared for the purpose studying their biological properties.

ЛИТЕРАТУРА

1 Пат. США 3. 120. 538; С. А. 61, 5655 (1964); 3. 151,116; С. А. 61, 16080 (1964); Голланд. пат. 109.512; С. А. 62, 10438 (1965); *Ф. Р. Широяи, Л. В. Хажакян, А. Р. Мкртчян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян*, Арм. хим. ж., 20, 649 (1967).
2. *S. Wawzonek, J. D. Nordstram*, J. Org. Chem., 8, 265 (1965).
3. *S. Wawzonek, M. M. Maynard*, J. Org. Chem., 32, 3618 (1967).
4. *W. H. Carothers, J. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby*, J. Am. Chem. Soc., 53 4203 (1931).
5. *A. P. Gray, D. E. Heitmeir, H. Krans*, J. Am. Chem. Soc., 84, 89 (1962).
6. *F. Bohlmann* Chem. Ber., 91, 2157 (1958); *H. S. Aaron, C. P. Rader, G. E. Wicks*, J. Org. Chem., 31, 3502 (1966).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.91+547.318

НОВЫЙ ПУТЬ К ВЫСОКОНЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

В ходе исследований по замещению галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах нами обнаружено, что при применении смеси однохлористой и порошкообразной меди в качестве катализатора, вместо нуклеофильного замещения происходит конденсация двух молекул винилэтинилгалогенида I, приводящая к образованию высоконепредельных углеводородов II:

$$\underset{\text{I}}{RR_1C(Cl)C{\equiv}CCH{=}CH_2} \longrightarrow \underset{\text{II}}{CH_2{=}CHC{\equiv}CC(RR_1)C(RR_1)C{\equiv}CCH{=}CH_2}$$

Строение полученных соединений подтверждено данными ИКС, элементным анализом, гидрированием в парафиновые углеводороды и их идентификацией с известными образцами, а также методом газожидкостной хроматографии.

Предполагается, что вследствие одноэлектронного переноса образовавшийся амбидентный винилпропаргиловый—винилалленовый—кумуленовый радикал рекомбинируется в высоконепредельный углеводород II. При этом выделяются также в незначительном количестве и другие непредельные углеводороды, природа которых изучается.

Найдено, что в зависимости от природы применяемого амина, наряду с кумуленовым углеводородом получаются также продукты замещения галогена на аминный остаток.

5,5,6,6-Тетраметил-1,9-декадиен-3,7-диин (II, $R{=}R{=}CH_3$), выход 72,2%; т. кип. 70—72°/2 *мм*; n_D^{20} 1,5085; d_4^{20} 0,8640. MR_D 64,22, вычислено 63,45. Найдено %: C 89,95; H 9,11. $C_{14}H_{18}$. Вычислено %: C 90,33; H 9,67. ИК спектр $\nu_{C{\equiv}C}$ 2213, $\nu_{C{=}C}$ 1613, $\nu_{-CH{=}CH_2}$ 936, 998, 3111.

5,6-Диметил-5,6-диэтил-1,9-декадиен-3,7-диин (II, $R_1{=}C_2H_5$, $R{=}CH_3$) выход 57,1%; т. кип. 84—86°/2 *мм*; n_D^{20} 1,5105; d_4^{20} 0,8690. MR_D 73,71, вычислено 72,75. Найдено %: C 89,33; H 10,81. $C_{16}H_{22}$. Вычислено %: C 89,72; H 10,28. ИК спектр $\nu_{C{\equiv}C}$ 2250, $\nu_{C{=}C}$ 1610 $\nu_{-CH{=}CH_2}$ 927, 986, 3090.

Деказиен-1,9-диин-3,7 (I, $R{=}R_1{=}H$), выход 49,88%; т. кип. 62—64°/2 *мм*; n_D^{20} 1,5135; d_4^{20} 0,8705. MR_D 44,92, вычислено 44,86. Най-

дено %: С 92,25; Н 7,65. $C_{10}H_{10}$. Вычислено %: С 92,30; Н 7,69. ИК спектр: $\nu_{C\equiv C}$ 2255, $\nu_{-CH=CH_2}$ 942, 997, 3101, $\nu_{C=C}$ 1606.

М. Г. ВОСКАНЯН,
Ж. А. ЧОБАНЯН,
Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 21 IX 1972

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

УДК 547.322

О СВОЙСТВАХ И НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ 2-ХЛОРБУТЕН-1-ИНА-3

В 1958 г. в Известиях АН СССР, ОХН [1] была опубликована статья Шостаковского и Хоменко, в которой описывались получение и некоторые превращения весьма интересного соединения—2-хлорбутен-1-ина-3. Позже указанное соединение нами было получено другим путем из ацетилена и были изучены его некоторые превращения. В ходе наших исследований возникли некоторые расхождения с результатами, полученными Шостаковским и Хоменко, которые нам и хотелось рассмотреть в порядке обсуждения.

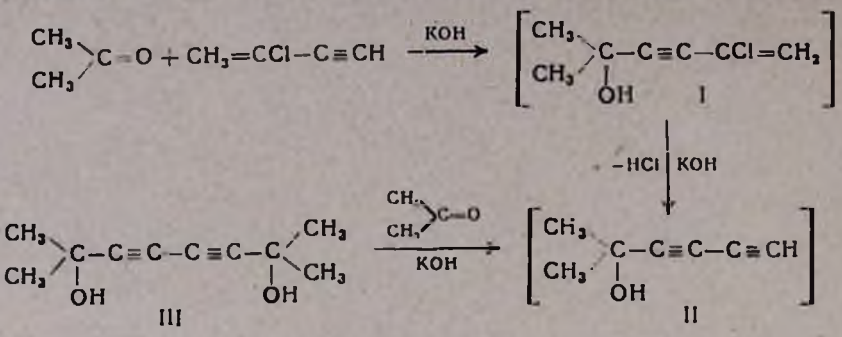
Так, полученные нами константы для 2-хлорбутен-1-ина-3 [2]: т. кип. 51°/680 *мм*, 55°/760 *мм*; n_D^{20} 1,4525; d_4^{20} 0,9930, значительно отличаются от констант, приведенных Шостаковским и Хоменко [1]: т. кип. 63—65°/760 *мм*; n_D^{20} 1,4697; d_4^{20} 1,030.

Кроме того, в работе [1] указано, что 2-хлорбутенин с аммиачным раствором CuCl образует осадок кирпично-красного цвета, в то время как полученный нами 2-хлорбутенин дает осадок желтого цвета, характерный для однозамещенных ацетиленидов.

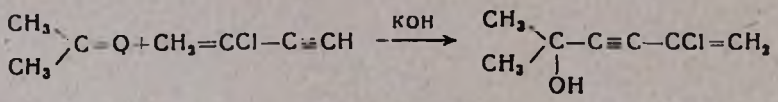
Найденные нами константы совпадают с константами 2-хлорбутенина, полученного и охарактеризованного довольно подробно данными ЯМР, масс- и ИК спектров Финлейем [3] (для 2-хлорбутенина указывается n_D^{20} 1,475). Это обстоятельство побудило нас проверить чистоту полученного нами 2-хлорбутенина при различных носителях и режимах работы хроматографа. Анализ хроматографических данных привел нас к убеждению, что полученный нами показатель преломления и удельный вес точны, так как они соответствуют хроматографически чистому веществу (впоследствии выяснилось, что в оригинале патента Финлейа приводятся данные, идентичные с нашими).

Значительные расхождения получаются и при рассмотрении химических свойств 2-хлорбутенина.

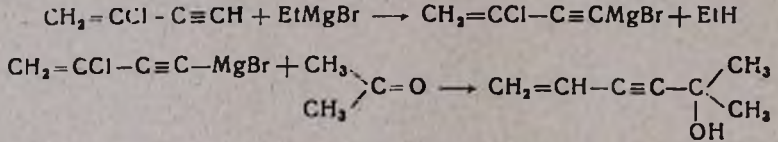
Так, Шостаковский и Хоменко сообщают [1], что при взаимодействии 2-хлорбутенина и ацетона в присутствии порошкообразного едкого кали происходит образование 2,7-диокси-2,7-диметил-3,5-октадиина [III] по схеме:



По утверждению авторов выделить карбинол I невозможно. Нами же показано [4], что карбинол I с достаточно хорошим выходом получается в описанных указанными авторами условиях и не подвергается дегидрохлорированию:

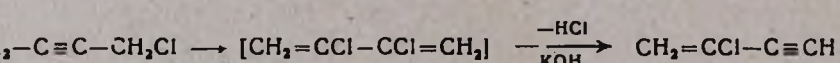


Карбинол I нами получен также другим путем по схеме:

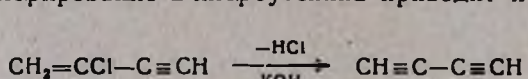


Нами установлено, что в реакцию с 2-хлорбутенином вступают и другие кетоны.

В работе [1] рассмотрен также механизм образования 2-хлорбутенина и диацетилена. Авторы считают, что 2-хлорбутенин образуется по схеме, включающей промежуточную изомеризацию 1,4-дихлорбутина-2 в 2,3-дихлорбутадиен-1,3 и частичное дегидрохлорирование последнего:



А дегидрохлорирование 2-хлорбутенина приводит к диацетилену:



Нами показано, что в условиях, применяемых Шостаковским и Хоменко для синтеза 2-хлорбутенина, последний не дегидрохлорируется. Дегидрохлорирование 2-хлорбутенина можно осуществить, и то с большим трудом, *трет*-бутилатом натрия в *трет*-бутиловом спирте. Указанное обстоятельство делает маловероятным механизм образования диацетилена, предложенный Шостаковским и Хоменко. Аналогичный вывод ранее был сделан и в работе [5].

Таким образом, есть все основания считать, что полученное Шостаковским и Хоменко соединение не соответствует приписываемой ему структуре 2-хлорбутен-1-ина-3.

К. А. КУРГИНЯН

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

Поступило 19 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Ф. Шостаковский, А. Х. Хоменко,* Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 519; там же, 1960, 1099.
2. *К. А. Кургинян,* Арм. хим. ж., 21, 128 (1968); *К. А. Кургинян, Р. Г. Карапетян, А. А. Геворкян, Г. А. Чухаджян,* Арм. хим. ж., 21, 72 (1968).
3. Пат. США 2999887; [С. А., 56, 5834 (1962)].
4. *А. А. Геворкян, К. А. Кургинян, Г. А. Чухаджян, Р. Г. Карапетян,* Арм. ж., 21, 908 (1968).
5. *Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, Н. С. Арутюнян,* Изв. АН Арм. ССР, 18, 477 (1965).

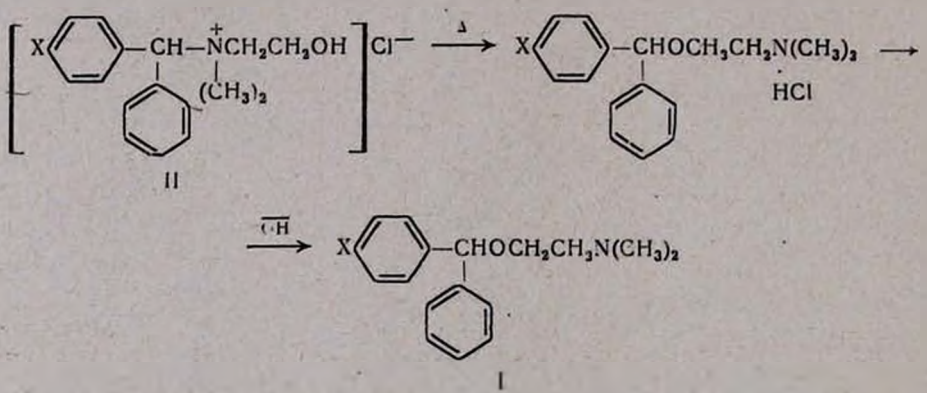
ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

УДК 542.239.4+542.952.4

О РЕАКЦИИ β-ГИДРОКСИЭТИЛБЕНЗГИДРИЛ- И β-ГИДРОКСИЭТИЛ-*о*-МЕТИЛБЕНЗГИДРИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДОВ

Реакция получения бензгидриловых аминоэфиров нагреванием четвертичных аммониевых солей аминоспиртов и бензгидрилхлоридов описана [1] и применена [2], однако сведений о ее механизме и промежуточных продуктах, образующихся при ней, нет.

С целью выяснения этого вопроса нами получены диметиламиноэтиловые эфиры I бензгидрола и о-метилбензгидрола нагреванием соответствующих четвертичных аммониевых солей II



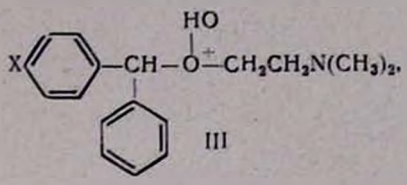
II

a. X=H; б. X=*о*-CH_3

На основании данных хроматографии и встречного синтеза установлено, что наряду с основными продуктами I образуются бензгидрилхлориды, дибензгидриловые эфиры, бензгидролы, а также диметиламиноэтанол, тетрафенилэтан (при X=H) и *бис*-диметиламиноэтиловый эфир [8] (при X=*о*-CH_3).

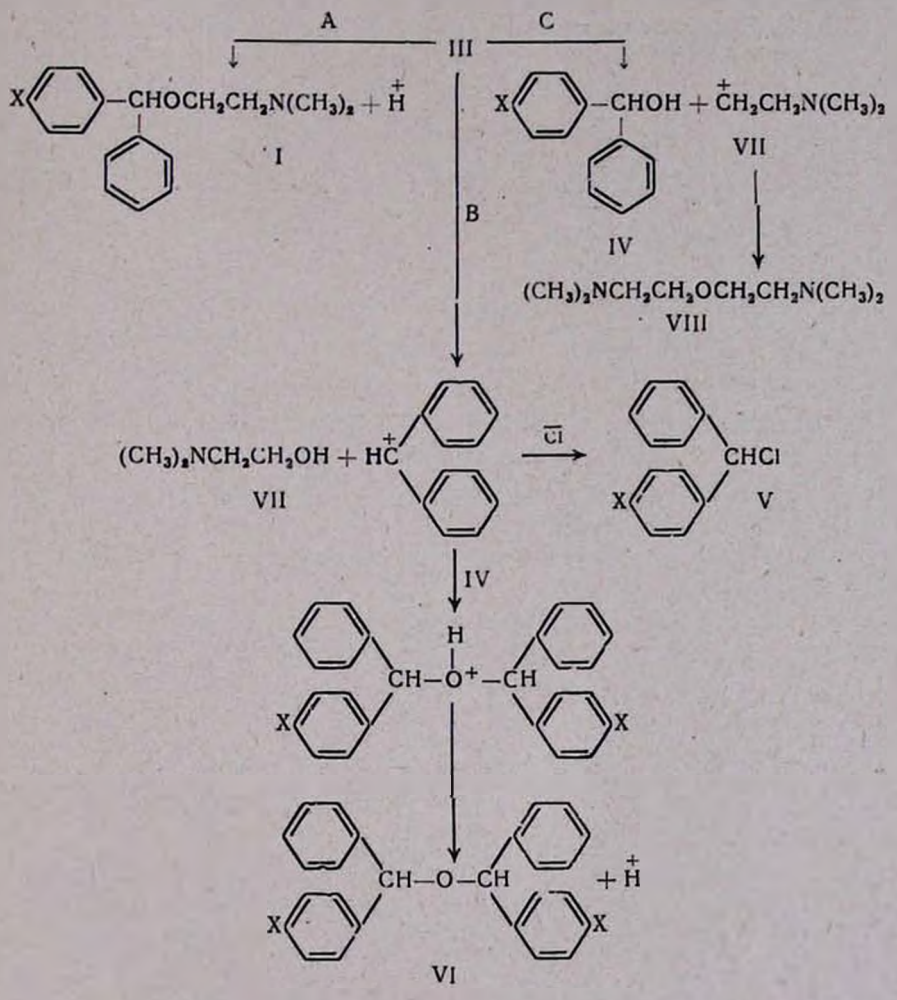
Для объяснения хода реакции мы учитывали способность некоторых типов четвертичных аммониевых солей с легкостью обменивать один из радикалов аммония на водород гидроксильной группы спиртов [3], а также данные работ по механизму образования простых эфиров при этой реакции [4].

Результаты проведенной нами работы приводят к выводу, что здесь также промежуточным соединением является оксониевый комплекс III



III

расщеплением которого в трех направлениях можно объяснить образование основного I и побочных продуктов реакции IV, V, VI, VII, VIII



Реакция перегруппировки осуществлялась при температуре 165, 175 и 185° (баня). Установлено, что лучшие выходы I получаются при 175°. Исходные четвертичные соли II получались и идентифицировались. Для X=H т. пл. 131—132°. Лит. данные 129—132° [1]. R_f = = 0,65—0,72 [(силикагель—гипс, *н*-C_4H_9OH—C_3H_5OH—CH_3COOH—H_2O 8 : 2 : 1 : 3 — п. ф. (А)] проявитель — пары йода.

Найдено %: $\overline{Cl}$ 11,91. $[C_{17}H_{22}\overset{+}{N}O]\overline{Cl}$. Вычислено %: $\overline{Cl}$ 12,14.

Для X=*o*-CH_3 т. пл. 120—121°. Лит. данные 116—120° [1]. R_f = = 0,70—0,75.

Найдено %: $\overline{Cl}$ 12,27. $[C_{18}H_{24}NO]\overline{Cl}$. Вычислено %: $\overline{Cl}$ 11,93.

Из продукта кислой обработки получено и идентифицировано: для X=H 30—38% бензгидрилхлорида с т. кип. 118—120°/1 *мм*; R_f = = 0,96; для X=*o*-CH_3, 10—20% *o*-метилбензгидрилхлорида с т. кип. 135—136°/1 *мм*; R_f = 0,94 [силикагель—гипс, эфир—петролейный эфир, 24 : 16, п. ф. (В)] проявитель—пары йода, пятна окрашены в розовый цвет.

Из остатка после вакуум-перегонки выделены дибензгидриловые эфиры: для X=H 15—20%; т. пл. 108—109° из абс. спирта. Лит. данные 109—110° [6]. Найдено %: C 89,35; H 6,11. $C_{28}H_{22}O$. Вычислено %: C 89,10; H 6,32, R_f = 0,91 п. ф. (В). Для X=*o*-CH_3 1—2,5%; т. пл. 90—92°; R_f = 0,92—0,93. Найдено %: C 88,41; H 6,85. $C_{28}H_{26}O$. Вычислено %; C 88,82; H 6,92.

На хроматограмме обнаружены бензгидролы: X=H. R_f = 0,85 п. ф. (В); X=*o*-CH_3, R_f = 0,87. В той же фазе проявляется 1,1,2,2-тетрафенилэтан (X=H) R_f = 0,97—0,98.

Дибензгидриловые эфиры [6], тетрафенилэтан [7] и *бис*-диметиламиноэтиловый эфир [8] синтезированы встречно. В качестве контрольных веществ использованы исходные бензгидролы, бензгидрилхлориды и диметиламиноэтанол.

Добавлением к воднокислому слою насыщенного раствора поташа выделены аминоэфиры I.

Для X=H выход 43,9%, считая на взятую четвертичную аммониевую соль; т. кип. 149—151°/1 *мм*; d_4^{20} 1,043; n_D^{20} 1,5492; R_f = 0,57 п. ф. (А). Лит. данные т. кип. 152—154°/3 *мм* [5]. Найдено %: N 5,20. $C_{17}H_{21}NO$. Вычислено %: N 5,40.

Для X=*o*-CH_3 выход 61,8; т. кип. 157—158°/1 *мм*; R_f = 0,55. Лит. данные т. кип. 195°/12 *мм* [1]. d_4^{20} 1,008; n_D^{20} 1,5460. Найдено %: N 5,15. $C_{18}H_{23}NO$. Вычислено %: N 5,20.

При перегруппировке β-гидроксиэтилбензгидрилдиметиламмоний хлоридов получено также 4,5-9% диметиламиноэтанола; т. кип. 35—40°/1 *мм*; R_f = 0,35 п. ф. (А). d_4^{20} 0,8840; n_D^{20} 1,4272. Найдено %: N 15,56. $C_4H_{11}NO$. Вычислено %: N 15,71.

Диметиламиноэтанол d_4^{20} 0,8754; n_D^{20} 1,4262. R_f = 0,34—0,35. При X=*o*-CH_3 на хроматограмме проявлен *бис*-диметиламиноэтиловый эфир. R_f = 0,15—0,20 п. ф. (А).

ЛИТЕРАТУРА

1. *N. V. Koninklijke*, Брит. пат. 683.483 (1952) [С. А., 48, 728b (1954)]; *N. W. Morren*, Брит. пат. 722.009 (1955); [С. А., 50, 2674 (1956)]; *A. F. Harms, N. Nauta*, J. Med. Pharm. Chem., 2, 1, 57 (1960).
2. *О. Л. Мнджоян, Н. М. Морозова*, Изв. АН Арм. ССР, XV, 6, 553 (1962); XVI, 3, 271 (1963); *А. А. Гамбруян, Н. А. Бабиян, О. Л. Мнджоян* и др., Арм. хим. ж., 24, 900 (1971).
3. *В. М. Родионов*, Bull. Soc. Chim., 4, 45, 109 (1929); Порай-Кошиц Труды Ленинградского химико-технологического института, вып. 1, (1934).
4. *Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, В. М. Родионов*, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 228 (1948); *В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов*, Изв. АН СССР, ОХН, 3, 311 (1949).
5. *G. Rievescul*, Пат. США, 2.567.351 (1951), С. А., 46, 4571 (1952).
6. *A. Oddo*, G., 37, II, 362 [Beilst., 6, 679].
7. *H. Bilz*, B., 26, 1953 (1893).
8. *A. Marxer, K. Miescher*, Helv. Chem. Acta, 34, 924—31 (1951) [С. А., 46, 897b).

Н. А. БАБИЯН,
А. А. ГАМБУРЯН,
Д. Х. ШААПУНИ,
О. Л. МНДЖОЯН

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

Поступило 8 XII 1971

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНИТИ

УДК 539.55+666.212.2

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ВЯЗКОСТЬ ПРОСТЫХ ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ

А. Д. АКОПЯН и К. А. КОСТАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Исследовано влияние окислов двухвалентных металлов на вязкость простых натрий-германатных стекол. Показано, что окислы двухвалентных металлов с меньшим ионным радиусом BeO, MgO и ZnO повышают вязкость расплавленного натрий-германатного стекла, а окислы с относительно большим ионным радиусом CaO, SrO, BaO и PbO уменьшают его по мере увеличения ионного радиуса.

В области температур размягчения почти все окислы понижают вязкость исходного стекла.

Предполагается, что введение окислов двухвалентных металлов в структуру германатного стекла приводит к некоторому переходу $[GeO_6]^{-2}$—$[GeO_4]$. Предполагается также, что BeO в исследованных стеклах играет роль стеклообразователя.

Отмечена качественная зависимость влияния окислов двухвалентных металлов на вязкость натрий-германатных стекол от величины ионного радиуса и ионно-кислородного притяжения катионов.

Полный текст статьи депонирован в ВИНИТИ
Регистрационный номер 4945—72 Деп. от 1 ноября 1972 г.

Поступило 27 X 1971

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 2, 1973

УДК 661.184.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ АРМЯНСКОЙ ССР ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГЛИН

А. Г. КАНКАНЯН и С. Е. ГАСПАРЯН

Ереванский государственный университет

Исследована адсорбция ароматических углеводородов [C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$] глиной Саригюхского месторождения как в необработанном состоянии, так и продуктами термической и кислотной обработки. В зависимости от температуры и продолжительности контакта адсорбента и адсорбата исследована адсорбция паров указанных углеводородов.

Установлено, что при одной и той же температуре бензол поглощается больше ксилола, так как адсорбция определяется точкой кипения углеводородов, т. е. парциальным давлением их паров; с повышением температуры увеличение адсорбции паров бензола незначительно; глина, выдержанная при 200°, показала наибольшее поглотительное свойство; при прокаливании же глины выше указанной температуры адсорбция паров бензола снизилась, что является результатом изменения структуры и степени дисперсности глины. Последнее доказано электронно-микроскопическим исследованием этих препаратов; продукт обработки глины 20%-ным раствором серной кислоты намного активнее (поглощение бензола составляет 2,3470 *ммоль/г*) необработанной воздушно-сухой глины (0,6814 *ммоль/г*).

Полный текст статьи депонирован в ВИНИТИ
Регистрационный номер 5064—72 Деп. от 14 ноября 1972 г.

Поступило 22 VI 1971

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Էջ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Առաքելյան Ռ. Ա., Թեդորաձե Գ. Ա. — *Ատրակցիոն փոխազդումը սնդիկի էլեկտրոդի վրա երկու օրգանական նյութեր համատեղ ադսորբվելիս* 91

Ավոյան Հ. Լ., Ավոյան Ռ. Ս. — *Սուկցինիլխոլինի կոնֆորմացիան լուծույթում* 98

Մամյան Ա. Ն., Բաբերցյան Ա. Մ. — *Կարագալգենիդ—ստիրոլ համատեղ պոլիմերի էֆեկտիվ դիպոլ մոմենտի կախումը բաղադրությունից և ջերմաստիճանից* 102

Գուցաշևիչ Գ. Գ., Քամալյան Ռ. Մ. — *Բարձր մածուցիկություն ունեցող և ոչ բյուրեղային պինդ նյութերի մակերևույթային լարվածության և օրգանական կրկնակի լուծույթների մակերևույթային լարվածության ջերմաստիճանային գործակցի հաշվում* 109

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Բաբայան Հ. Գ., Մկրտչյան Ռ. Տ., Տեր-Առաքելյան Կ. Ա., Ղամբարյան Ս. Գ. — *Ռուբիդիումի, ցեզիումի և լանթանի բարդ ֆտորիդներ պարունակող սիստեմների ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրություն։* I. Cs_3AlF_6—Cs_3LaF_6 *սիստեմի հալման դիագրամը* 114

Թառայան Վ. Մ., Մուշեղյան Լ. Գ. — *Ռոդանիդի հետ պերմանգանատի փոխազդման ռեակցիայի վրա պղնձի*(II) *և երկաթի*(II) *իոնների կատալիտիկ ազդեցության մասին* 118

Թառայան Վ. Մ., Առստամյան Ժ. Մ. — *Հիմնային ներկանյութերով անտիմոնի էքստրակցիայի մեխանիզմի մասին* 124

Օրգանական քիմիա

Դանիելյան Վ. Հ., Բարխուդարյան Վ. Գ., Մացոյան Ս. Գ. — *Հիդրօքսիլ և կարբօքսիլ պարունակող պոլիմերների կառուցվածքը լուծույթներում։* IV. *Պոլիդիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի ացետատ—մետակրիլաթթու պատվաստված համատեղ պոլիմերի ստացումը և հատկությունների ուսումնասիրությունը* 129

Աղաջանյան Ց. Ե., Համբոյան Կ. Լ. — *Կենսաբանորեն ակտիվ պոլիմերներ։* II. *Պոլիպեպտիդների* բիս-*(2-քլորէթիլ)ամիդներ և* N,N-բիս-*(2-քլորէթիլ)-հիդրազիդներ* 135

Բաբայան Ա. Ա., Եսայան Հ. Տ. — *3-Նիտրո-4-օքսի- և 3-նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլքլորիդների փոխարկումները։* VI. *Սուլֆոքլորիդների ռեակցիան 3-նիտրո-4-օքսի բենզիլային սպիրտի և նրա ածանցյալների հետ* 141

Շիրոյան Ֆ. Ռ., Ավետյան Վ. Թ., Տոլմայան Ա. Գ. — *Ինդոլի ածանցյալներ։* XLII. *3-Ալկիլ-9-մեթօքսի-12*b*-մեթիլ-1,2,3,4,6,7,12,12*b*-օկտահիդրոինդոլո(2,3-*a*)-խինոլիզիններ* 147

Գողոսյան Ս. Հ., Թերզյան Ա. Գ., Բակունց Օ. Ի., Թադևոսյան Գ. Տ. — *Ինդոլի ածանցյալներ։* XLIII. *2(3)-Քլոր-1,4,4*a*,5,7,8,13*b*,13*c*-օկտահիդրո-13*H*-բենզ(*g*)ինդոլո(2,3-*a*)ինդոլիզին և 2(3)-քլոր-1,4,4*a*,5,7,8,9,14,14*b*,14*c*-դեկահիդրոիզոինդոլո(1,2-*a*)ինդոլո(2,3-*c*)ազեպին* 153

Նամակներ խմբագրությանը

Ոսկանյան Մ. Գ., Ջոբանյան Ժ. Ա., Բադանյան Շ. Հ. — *Նոր ուղի դեպի բարձր չհագեցած միացությունները* 159

Կուրգինյան Կ. Ա. — *2-Ֆլորբուտեն-1-ին-3-ի հատկությունների և մի քանի փոխարկումների մասին* 161

Բաբիյան Ն. Ա., Գամբուրյան Հ. Հ., Շահապունի Դ. Խ., Մնջոյան Հ. Լ. — *β-Հիդրօքսիէթիլբենզհիդրիլ և β-հիդրօքսիէթիլ-օ-մեթիլբենզհիդրիլդիմեթիլամմոնիումային աղերի վերախմբավորման մասին* 164

ԳՏՏԻՀԻ-ում դեպոնացված հոդվածների անոտացիաներ և ռեֆերատներ

Հակոբյան Ա. Դ., Կոստանյան Կ. Ա. — *Երկարժեք մետաղների օքսիդների ազդեցությունը գերմանատային ապակիների մածուցիկության վրա* . . 168

Թանգանյան Ա. Դ., Գասպարյան Ս. Ե. — *Հայկական ՍՍՀ-ի բնական սորբենտների ուսումնասիրությունը. կավերի հատկությունների ուսումնասիրություն* 169

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Аракелян Р. А., Теораазе Г. А. — Аттракционное взаимодействие при совместной адсорбции двух органических веществ на ртутном электроде 91

Авоян Р. Л., Авоян Р. С. — Конформация сукцинилхолина в растворе . . . 98

Мамян А. Н., Баберцян А. М. — Зависимость эффективного дипольного момента сополимера масляного альдегида со стиролом от состава сополимера и температуры 102

Пугачевич П. П., Камалян Р. М. — Вычисление поверхностного натяжения высоковязких и твердых некристаллических веществ и температурного коэффициента поверхностного натяжения двойных органических растворов 109

Неорганическая и аналитическая химия

Бабаян Г. Г., Мкртчян Р. Т., Тер-Аракелян К. А., Гамбарян С. Г. — Физико-химические исследования систем, содержащих сложные фториды рубидия, цезия и лантана. I. Диаграмма плавкости системы Cs_3AlF_6 — Cs_3LaF_6 114

Тараян В. М., Мушегян Л. Г. — О каталитическом влиянии ионов меди (II) и железа (II) на реакцию перрената с роданидом 118

Тараян В. М., Арстамян Ж. М. — О химизме экстракции сурьмы основными красителями 124

Органическая химия

Даниелян В. А., Бархударян В. Г., Мацоян С. Г. — Исследование структуры гидроксил- и карбоксилсодержащих полимеров в растворах. IV. Синтез и изучение свойств растворов привитого сополимера — ацетат полидиметилвинилэтинилкарбинола — метакриловая кислота 129

Агаджанян Ц. Е., Амбоян К. Л. — Биологически активные полимеры. II. *бис*-(2-Хлорэтил)амиды и N,N-*бис*-(2-хлорэтил) гидразиды полипептидов 135

Бабаян А. А., Есаян Г. Т. — Превращения 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов. VI. Реакция сульфохлоридов с 3-нитро-4-оксибензиловым спиртом и его производными 141

Широян Ф. Р., Аветян В. Т., Толмаян А. Г. — Производные индола. XLII. 3-Алкил-9-метокси-12b-метил-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло(2,3-а)хинолизины 147

Погосян С. А., Терзян А. Г., Бакунц О. И., Татевосян Г. Т. — Производные индола. XLIII. 2(3)-Хлор-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-октагидро-13H-бенз(g)-индоло(2,3-а)индолизин и 2(3)-хлор-1,4,4a,5,7,8,9,14b,14c-декагидроизоиндоло(1,2-а)индоло(2,3-с)азепин 153

Письма в редакцию

Восканян М. Г., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Новый путь к высоконепредельным соединениям 159
Кургинян К. А. — О свойствах и некоторых превращениях 2-хлорбутен-1-ина-3 161
Бабиян Н. А., Гамбурян А. А., Шаапуни Д. Х., Мнджоян О. Л. — О реакции β-гидроксиэтилбензгидрил- и β-гидроксиэтил-*о*-метилбензгидрилдиметиламмоний хлоридов 164

Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНИТИ

Акопян А. Д., Костанян К. А. — Влияние окислов двухвалентных металлов на вязкость простых германатных стекол 168
Канканян А. Г., Гаспарян С. Е. — Исследование природных сорбентов Армянской ССР. Изучение свойств глины 169

CONTENTS

General and Physical Chemistry

Arakelian R. A., Tedoradze G. A. — Attractive Interaction Between Two Organic Substances Simultaneously Adsorbed on the Mercury Electrode 91
Avoyan H. L., Avoyan R. S.—The Conformation of Succinylcholine in solution 98
Mamian A. N., Babertsian A. M. — The Influences of the Structure of Aldehyde—Styren Copolymer and of Temperature on the Effective Dipole Moment 102
Pugatchevich P. P., Kamalian R. M. — A New Method of Calculation of Surface Tension of non-Crystaline, Highly Viscous Materials and of Binary Organic Solutions 109

Inorganic and Analytical Chemistry

Babayan H. G., Mkrtchian R. T., Ter-Arakelian K. A., Ghambarian S. G. — Physico-chemical Investigation of Systems Including Complex Ftorides of Rubidium, Cesium and Lantanum. I. Melting diagram of Cs_3AlF_6—Cs_3LaF_6 System 114
Tarayan V. M., Musheghian L. G. — Catalitic Action of Cu^{2+} and Fe^{2+} Ions on the Reactions Between Perrhenate and Thiocyanid 118
Tarayan V. M., Arstamian G. M. — Extraction of Antimony by Basic Dyes 124

Organic Chemistry

Danielian V. H., Barkhudarian V. G., Matsojan S. G. — Studies of Hydroxyl and Carboxyl Containing Polymers in Solutions. IV. Synthesis and Studies of the Properties of the Graft Copolymer Polydimethylvinylethinylcarbinol Acetate—Metacrylic Acid 129
Aghajanian Ts Ye., Hamboyan K. L. — Biologically Active Polymers. II. *bis*-(2-Chloroethyl)amides and N,N-*bis*-(2-Chloroethyl)hydrazides of Polypeptides 135
Babayan A. A., Yessayan H. T. — Transformations of 3-Nitro-4-oxy and 3-Nitro-4-methoxy Benzyl Chlorides. VI. The Reaction of Sulfochlorides with 3-Nitro-4-oxy Benzyl Alcohol and its derivatives 141
Shiroyan F. R., Avetian V. T., Tolmayan A. G. — Indole Derivatives. XLII. 3-Alkil-9-methoxy-12b-methyl-1,2,3,4,6,7,12,12b-octahydroindolo (2,3-a)-quinolizines 147

Poghossian S. A., Terzian A. G., Bakuntz O, I., Tatevossian G. T. — Indole Derivatives. XLIII. 2(3)-Chloro-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-octahydro-13H-benz(g)-indolo(2,3-a)indolizine and 2(3)-Chloro-1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-decahydroisoindolo(1,2-a)-indolo(2,3-c)asepine 153

Letters to the Editor

Voskanian M. G., Chobanian Sz. A., Badanian Sh. H. — New Route to Highly Unsaturated Compounds 159

Kurghinian K. A. — The Properties and some Transformations of 2-Chlorobuten-1-in-3 161

Babiyan V. A., Gambooryan H. A., Shaapuni D. H., Mnjoyan H. L. — On the Rearrangement of β-hydroxythyl- benzhydryl- and β-hydroxyethyl-*o*-methyl-benz-hydryldimethylammonium chlorides 164

Abstracts of Articles Filed at the All-Union Institute of Scientific and Technical Information

Akopian D. A., Kostanian K. A. — Effect of Bivalent Metal Oxides on the Vissosity of Germanate Simple Glasses 168

Kankanian A. G., Gaspanian C. Ye. — Investigation of Natural Sorbents of Armbnian SSQ. Study on Clay Properties 169