

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Կ Մ Ի Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Ց. Քաղեոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Բ. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Ղանիբեկյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутия, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.127+542.978+546.11

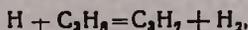
К МЕХАНИЗМУ ИНГИБИРОВАННОГО ПРОПАНОМ ГОРЕНИЯ
 ВОДОРОДА

В. В. АЗАТЯН, М. С. ХАЧАТРЯН и Н. И. ПАРСАМЯН

Институт химической физики АН СССР (Москва)

Поступило 4 V 1972

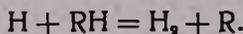
Изучено влияние малых добавок (0,033—0,19%) пропана на второй предел воспламенения водорода в интервале 420—490°. Константа скорости реакции



определенная из этих данных, находится в удовлетворительном согласии с данными, полученными методом ЭПР, а также путем изучения влияния пропана на воспламенение смесей CO с O₂ и H₂ с O₂ на первом пределе. Это указывает на фактически одинаковый механизм ингибирования воспламенения как вблизи второго (420—490°), так и вблизи первого (570—670°) пределов.

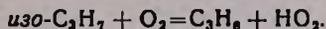
Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 14.

Как известно, первичным актом ингибирования углеводородами горения стехиометрических и более богатых водородом смесей H₂ и O₂ является реакция

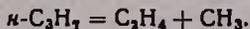


Очевидно, что эффективность ингибирования зависит, в частности, от того, какая доля образующихся в этой стадии радикалов приводит в конечном итоге к обрыву цепей.

Согласно работам [1,2], вторичный пропильный радикал, образующийся при ингибировании пропаном, вступает в реакцию



Что же касается первичного пропильного радикала, то при давлении, намного ниже атмосферного, большая их часть распадается:



В последнем случае эффект ингибирования в значительной мере зависит от реакций метильных радикалов. Отметим, что реакции последних определяют также эффект ингибирования горения водорода метаном [3—5].

Сопоставление данных, полученных методом ЭПР [6] и методом пределов воспламенения [5,7] показывает, что в интервале 570—670° на нижнем пределе воспламенения смеси H₂ и O₂ в присутствии C₃H₈ с каждой прореагировавшей молекулой пропана рас-

ходуетея приблизительно один активный центр цепей—атом водорода. В частности, величины константы скорости реакции



определенные этими принципиально различными методами, находятся в согласии между собой [6,8].

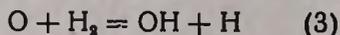
Поскольку конкуренция элементарных реакций, определяющая эффективность ингибирования, в свою очередь, зависит от концентрации компонентов и в большей мере от температуры, то представляет интерес выяснить, в какой степени механизм ингибирования воспламенения остается неизменным при температурах более низких, чем температура в опытах работ [6,7]. Об этом можно судить, сопоставляя величину K_5 , полученную в температурной области, лежащей между температурами опытов работ [5—7].

С этой целью в настоящей работе изучалось влияние пропана на второй предел воспламенения водорода в интервале 420—490°. Измерение второго предела обеспечивало значительное изменение концентраций реагентов с изменением температуры при постоянном составе смеси. Кроме того, имелась хорошая воспроизводимость результатов благодаря слабой зависимости второго предела от состояния поверхности сосуда в отличие от первого предела в кинетической области.

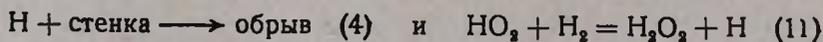
Использовался цилиндрический кварцевый сосуд, поверхность которого обрабатывалась плавиковой кислотой с целью уменьшения эффективности гетерогенной рекомбинации. Методика проведения опытов описана ранее [8,9].

Ранее [8,10] было указано на возможность искажения результатов измерения, если ингибитор в заметной мере расходуетея вне полуострова ингибированного воспламенения. В работе [11], однако, было показано, что выше второго предела и за время, близкое к периоду индукции воспламенения, пропан практически не расходуетея. Это значит, что указанные искажения не имеют места.

Пренебрегая в первом приближении реакциями атомов H с радикалами HO_2 , механизм процесса на пределе воспламенения можем представить следующими основными реакциями:



Измерения проводились при температурах, заметно отличающихся как от температуры мыса полуострова воспламенения, так и от температуры перехода второго предела в третий. Поэтому в механизме процесса можно пренебречь реакциями



Как показывают проведенные в настоящей работе опыты с добавками CO к смеси H_2 , O_2 и C_3H_8 (см. ниже), с хорошей точностью можно пренебречь также реакцией радикалов OH с пропаном.

Приведенный механизм, таким образом, предполагает, что как и в интервале 570—670°, вблизи первого предела [5] в рассматриваемых условиях второго предела воспламенения стехиометрический коэффициент реакции атомов Н с пропаном равен единице (о реакциях радикалов HO_2 см. ниже).

На основании этой приближенной схемы из критического условия самовоспламенения получается следующее выражение для предела

$$\frac{1}{P} = \frac{K_6 \cdot 10^{10}}{2K_2 \cdot T} + \frac{K_5}{2K_2} \cdot \frac{f_{\text{RH}}}{f_{\text{O}_2} P}, \quad (1)$$

где K_i — константы скорости соответствующих стадий; P — давление смеси, мм рт. ст. на втором пределе; f_{RH} и f_{O_2} — мольные доли пропана и кислорода; T — температура.

Согласно этому уравнению, величина $1/P$ должна зависеть от $f_{\text{RH}}/Pf_{\text{O}_2}$ линейно. Величина $10^{10}K_6/2K_2T$, являющаяся свободным членом в этой зависимости, равна обратной величине второго предела воспламенения смеси H_2 и O_2 без добавок ингибитора [12]. В более общем виде ингибирование рассмотрено в [13].

Результаты измерений и их обсуждение

Содержание пропана в стехиометрической смеси H_2 и O_2 варьировалось от 0,033 до 0,19%.

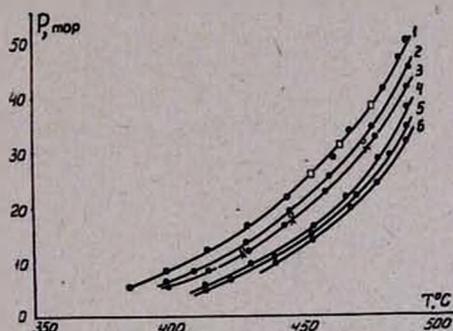


Рис. 1. Зависимость вторых пределов воспламенения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + n\text{-C}_3\text{H}_8$ от температуры. Значения n , %: 1 — 0,0; 2 — 0,033; 3 — 0,0663; 4 — 0,127; 5 — 0,16; 6 — 0,19. \times — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 20\% \text{CO} + 0,0663\% \text{C}_3\text{H}_8$; \circ — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 20\% \text{N}_2 + 0,0663\% \text{C}_3\text{H}_8$; \square — результаты опытов по изучению воспроизводимости смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

Зависимость предела воспламенения стехиометрической смеси от температуры при различных добавках пропана приведена на рис. 1. Результаты измерений воспроизводились с точностью до 2%.

Как видно из рис. 2, зависимость $1/P$ от $f_{\text{RH}}/Pf_{\text{O}_2}$ в области малых добавок в согласии с уравнением (1) носит линейный характер.

Из угловых коэффициентов этих прямых и величины $K_2 = 2,6 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{16600}{RT}\right)$ см³/молек·сек известной из литературы [14], были определены значения K_5 для различных температур, представленные в таблице. В этой же таблице для сопоставления приведены отрезки (b), отсекаемые на оси ординат (рис. 2), и величины $1/P^0$, рассчитанные из непосредственно измеренных пределов воспламенения смеси $2H_2 + O_2$.

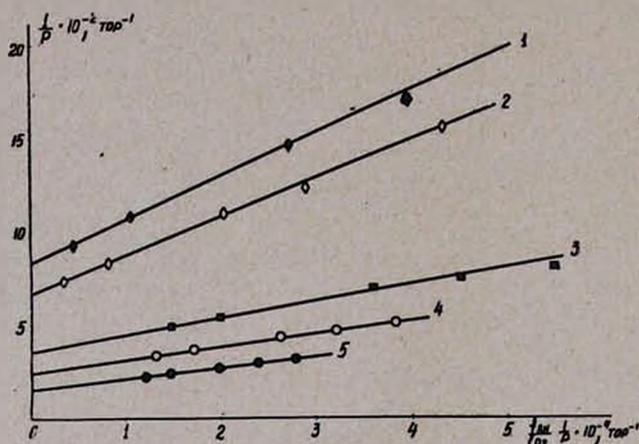


Рис. 2. Зависимость $1/P$ от $f_{RH}/f_{O_2} P$. 1, 2 — Абсциссы прямых уменьшены в 2 раза, прямые 3, 4, 5 смещены по оси абсцисс на +1. 1 — 693; 2 — 703; 3 — 723; 4 — 743; 5 — 763°К.

Как видно из таблицы, значения $1/P^0$ и b согласуются между собой с точностью до 10%.

Таблица

$T, ^\circ C$	$K_5 \cdot 10^{13},$ см ³ ·молек ⁻¹ ·сек ⁻¹	$b \cdot 10^3,$ 1/тор	$10^3 \cdot 1/P^0,$ 1/тор
490	5,3	1,7	2,0
450	4,1	3,7	4,1
420	3,2	8,2	7,6

Из рис. 3 видно, что значения K_5 , определенные в настоящей работе, находятся в удовлетворительном согласии с величиной K_5 , определенной методом ЭПР [6], а также с K_5 , полученной из данных по изучению влияния пропана на нижний предел воспламенения смесей CO с O_2 [5] и H_2 с O_2 [7]. Наличие небольшого изгиба в координатах $\lg K - 1/T$, как показано в работе [6], объясняется различием в энергиях активации реакций отрыва атомов H от метильной и метиленовой групп пропана. С точностью, с которой K_5 полученная в настоящей работе, согласуется

с K_5 , приведенной в работах [5—7], можно утверждать, что в интервале 420—670° механизм ингибирования заметных изменений не претерпевает, и что практически все пропильные радикалы приводят в итоге к обрыву цепей (13,15).

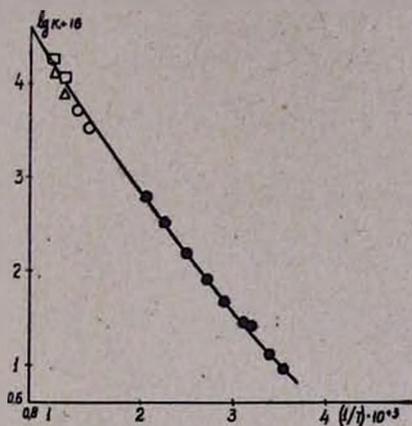
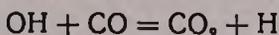
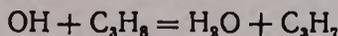


Рис. 3. Зависимость $\lg k_5$ от $1/T$. ● — [6].
□ — [4], △ — [7], ○ — настоящая работа.

В специальной серии опытов измерялись пределы воспламенения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, содержащих 0,066% пропана, к которым добавлялось по 20% CO или N_2 . В исследованном диапазоне температур (428—474°) пределы воспламенения этих двух смесей с точностью до 4% совпадают. На основании этих данных и с учетом относительно большой величины [14] константы скорости реакции



приходим к выводу, что реакция



не играет сколько-нибудь заметной роли.

Практическое постоянство предела при замене N_2 на CO указывает также на малую роль реакции $\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{OH}$.

В работе [15] было показано, что на пределе воспламенения суммарная скорость реакций



сравнима со скоростью гетерогенной рекомбинации радикалов HO_2



Было указано, что в той мере, в какой суммарная скорость реакций (7)—(9) близка по величине к скорости (10), величина предела

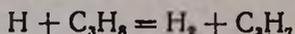
зависит от конкуренции реакций (7) и (9) с (8). В соответствии с этим в полученное в работе [14] общее выражение предела воспламенения входят константы скорости всех этих реакций. Результаты настоящей работы показывают, что как и в случае первого предела, рассмотренного в [14], суммарное влияние реакций (7) — (9) на второй предел не существенно. Это может быть обусловлено, в частности, тем, что суммарная скорость реакций (7) и (9) близка к скорости реакции (8) или лишь немного превышает ее (рис. 3).

Авторы выражают благодарность А. Б. Налбандяну за обсуждение работы.

ՋՐԱՄԻՒ ՊՐՈՊԱՆՈՎ ԱՐԳԵԼԱԿՎՈՂ ԱՅՐՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Վ. ԱԶԱՏՅԱՆ, Մ. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ն. Ի. ՊԱՐՍԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված է փոքր քանակներով (0,033—0,19%) պրոպանի հավել-
ցումների ազդեցությունը շրածնի և թթվածնի խառնուրդի բռնկման երկրորդ
սահմանի վրա 420—490°-ում: Ստացված տվյալներից հաշված

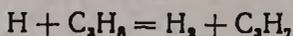


ռեակցիայի արագության հաստատունի մեծությունը բավարար ճշտությամբ
համընկնում է էՊՌ մեթոդով, ինչպես նաև արգելակված բռնկման առաջին
սահմանից որոշած նույն ռեակցիայի հաստատունի հետ: Այդ ցույց է տալիս,
որ ինչպես երկրորդ, այնպես էլ առաջին սահմանում (420—670°) արգելակ-
ման մեխանիզմը հիմնականում նույնն է:

ON THE MECHANISM OF HYDROGEN COMBUSTION INHIBITED BY PROPANE

V. V. AZATYAN, M. S. KHACHATRYAN and N. I. PARSAMYAN

The influence of small amounts of propane (0,033—0,19%) on the
second explosion limit of hydrogen is studied at 420—490°C. The rate
constant of the reaction



determined by this method agrees satisfactorily with that obtained by
E. S. R. method as well by the study of first explosion limites of
 $2\text{CO} + \text{O}_2$ and $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ reactions in the presence of C_3H_8 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. R. Baker, R. R. Baldwin, R. W. Walker, Trans. Faraday Soc., 66, 3016 (1970)
2. R. R. Baker, R. R. Baldwin, R. W. Walker, Trans. Faraday. Soc., 66, 2812 (1970).
3. R. R. Baldwin, Trans. Faraday Soc., 58, 802 (1960).

4. *Н. И. Горбань, А. Б. Налбандян*, ДАН Арм. ССР, 33, 49 (1961).
5. *В. В. Азатян, А. Б. Налбандян*, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 162 (1966).
6. *В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, М. С. Хачатрян*, Кин. и кат. 13, 5 (1971).
7. *Н. И. Парсамян, А. Б. Налбандян*, Изв. АН СССР, ОХН, 1968, 750.
8. *В. В. Азатян*, Сб. «Ингибирование цепных газовых реакций», Тр. всесоюзн. совещ., Алма-Ата, 1971, стр. 22.
9. *М. С. Хачатрян, В. В. Азатян, Н. И. Парсамян*, Арм. хим., ж., 25, 367 (1972).
10. *В. В. Азатян*, ДАН СССР, 196, 825 (1971).
11. *Дж. М. Адилханян, М. С. Хачатрян, В. В. Азатян*, Арм. хим. ж., 26, 265 (1973).
12. *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
13. *В. В. Азатян, М. А. Наморадзе*, Физика горения и взрыва, 7, 90 (1973).
14. *В. Н. Кондратьев*, Константы скорости газофазных реакций, Изд. Наука, М., 1971.
15. *В. В. Азатян, А. И. Порожкова*, ДАН СССР, 203, 1100 (1972).

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕЛЕНА
 СЕРНИСТЫМ ГАЗОМ ИЗ АЗОТНО-СЕРНОКИСЛЫХ
 РАСТВОРОВ. II

Г. Г. БАБАЯН, Г. С. ЧТЯН, Г. С. ПАНОСЯН, О. А. АДЖЕМЯН
 и Д. Р. АНДРЕАСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 VI 1972

На основании экспериментальных данных взаимодействия сернистого газа с селеносодержащим азотно-сернокислым раствором выведены кинетические уравнения процессов восстановления селена и азотной кислоты.

Установлена доминирующая роль значения скорости восстановления азотной кислоты в изучаемой реакции.

Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

Ранее, при изучении влияния кислорода и начальной концентрации сернистого газа на процесс восстановления селена из азотно-сернокислых растворов было установлено [1] наличие параллельно идущих и частично взаимообуславливающих процессов.

Экспериментальные данные, приведенные в данной статье, отражают кинетику взаимодействия сернисто-азотных газовых смесей с селеносодержащими азотно-сернокислыми растворами.

Объемный коэффициент массопередачи для процесса растворения сернистого газа в водных кислых растворах в аппаратах барботажного типа по литературным данным [2] практически остается постоянным в широком интервале размеров реактора. Он незначительно изменяется с изменением скорости расхода реагирующих компонентов. В условиях, близких к приведенным измерениям, коэффициент массопередачи составляет $7 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{сек} \cdot \text{бар}$ [2]. Скорость переноса сернистого газа в раствор, рассчитанная в единице объема за единицу времени, должна удовлетворять уравнению [4]:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{dG}{dt} = K_v (P_{\text{SO}_2} - H C_x), \quad (1)$$

где G — количество поглощенного вещества, кг ; P_{SO_2} — парциальное давление сернистого газа, бар ; H — коэффициент Генри, $\text{бар} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$; C_x — концентрация сернистого газа в растворах, кг/м^3 ; v — объем раствора, м^3 .

Среднее значение коэффициента H [3] в изучаемом интервале концентрации сернистого газа $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ бар} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$

Для более точного определения скорости переноса в приведенном уравнении (1) вместо коэффициента Генри применяют соответствующие величины, полученные из уравнения химического равновесия. В табл. 1 приведены значения величин скорости окисления сернистого газа при его различных концентрациях.

Таблица 1
Скорость окисления сернистого газа при его различных концентрациях

Скорость окисления SO_2 , $\lg v = \text{г-моль/л} \cdot \text{мин} \cdot 10^{-4}$	0,02	0,03	0,35	3,50
Концентрация SO_2 , %	4,8	9,5	18,7	36,5

Скорость массопередачи при различных концентрациях сернистого газа должна составлять минимум 99% его равновесного значения.

В табл. 2 приведены равновесные значения концентрации сернистого газа в растворе $C_x(p)$ и исходная C_x , при которых по уравнению (1) обеспечивается перенос сернистого газа, соответствующий его расходу при различных концентрациях.

Таблица 2
Данные исходной и равновесной концентрации сернистого газа

Концентрация SO_2 , %	Значение равновесной конц. $C_x(p)$, кг/м^3	Концентрация SO_2 , C_x , кг/м^3	Логарифм исх. конц., C_x , $\lg C_x$	Скорость реакции окисления SO_2 , $V = \text{кг/м}^3 \cdot \text{сек}$	Логарифм скорости, $\lg V$
4,8	6,0	5,986	0,778	$0,78 \cdot 10^{-3}$	-3,107
9,3	11,0	10,963	1,042	$1,98 \cdot 10^{-3}$	-2,703
18,7	21,0	20,888	1,323	$6,36 \cdot 10^{-3}$	-2,195
36,5	32,5	32,274	1,512	$12,0 \cdot 10^{-3}$	-1,920

Из данных табл. 2 видно, что фактическая концентрация сернистого газа мало отличается от ее равновесного значения, т. е. в исследованном интервале скорости и концентрации сернистого газа взаимодействие происходит в кинетической области и массопередача не является лимитирующим этапом процесса. Следовательно, изменение скорости реакции от концентрации сернистого газа в газовой смеси можно рассматривать как следствие симбатного изменения концентрации сернистого газа в растворе. Из данных табл. 2 видно, что основное количество сернистого газа, поступающего в раствор, расходуется на восстановление кислоты и лишь незначительная доля идет на восстановление селена. Данные о скорости восстановления селена из азотно-сернокислых растворов азотно-сернистой газовой смеси приведены в табл. 3. Линейный характер кривых зависимости $\lg v = f(\lg C_x)$, $\lg v' = f(\lg C_x)$ доказывает справедливость уравнений (2) и (3).

$$v = C_x^{1,88} \cdot 2 \cdot 10^{-6}, \tag{2}$$

$$v' = C_x^{4,54} \cdot 7 \cdot 10^{-13}, \tag{3}$$

выражающих скорость окисления сернистого газа и восстановления селена.

Таблица 3
Скорость восстановления селена из азотно-серноокислых растворов

Скорость восстановления Se, V', г-моль/сек	Концентрация SO ₂ , C _x , кг/м ³	Логарифм скорости восстановления селена, lg V'	Логарифм конц. SO ₂ , lg C _x
0,035 · 10 ⁻⁶	6	-7,44	0,778
0,05 · 10 ⁻⁶	11	-7,30	1,042
0,59 · 10 ⁻⁶	21	-6,23	1,323
5,83 · 10 ⁻⁶	32,5	-5,23	1,512

Из табл. 2 и 3 видно, что уравнения (2) и (3) справедливы для начальных периодов процесса восстановления, когда скорость не достигает максимального значения. Сопоставляя уравнения (2) и (3) видим, что скорость восстановления селена в 8 раз меньше скорости окисления сернистого газа.

ԱԶՈՏԱԹՔՎԱԿԱՆ-ԾՄՐԱԹՔՎԱԿԱՆ ԼՈՒՍՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ԾՄՐԱՅԻՆ ԳԱԶՈՎ ՍԵԼԵՆԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Ս. ՉԹՅԱՆ, Գ. Ս. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Օ. Ա. ԱՋԵՄՅԱՆ և Զ. Ռ. ԱՆԴՐԵԱՍՅԱՆ

Ազոտաթթվական-ծծմբաթթվական լուծույթներից ծծմբային զազի միջոցով սելենի վերականգնման փորձնական տվյալների օգնությամբ արտածված են սելենի և ազոտական թթվի վերականգնման կինետիկական հավասարումները: Հաստատված է Վուգահեռ ընծացող այդ երկու փոխարկություններում ազոտական թթվի վերականգնման արագության արժեքի գերակշռությունը սելենի համանուն պարամետրի նկատմամբ:

KINETICS OF THE REDUCTION OF SELENIUM WITH SULPHUR DIOXIDE IN SULPHURIC AND NITRIC ACID SOLUTIONS

H. G. BABAYAN, G. S. CHTIAN, G. S. PANOSSIAN, O. H. AJEMIAN and J. R. ANDREASSIAN

The reaction of sulphur dioxide with solutions containing selenium and sulphuric acid has been studied and empirical equations are given describing the oxydation of sulphur dioxide and the reduction of sele-

nium. It has been shown that the reduction of nitric acid plays an important role.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, Г. С. Чтян, Г. С. Паносян, О. А. Аджемян, Дж. Р. Андреасян, Арм. хим. ж., 26, 202 (1973).
2. Р. В. Григорян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 21, 440 (1968).
3. Дж. Перу, Справочник инж. химика, Изд. Химия, 1, М., 1969, стр. 336.
4. В. М. Рамм, Адсорбция газов, Изд. Химия, М., 1966.

ВЫЧИСЛЕНИЕ АДсорбЦИИ КОМПОНЕНТОВ ДВОЙНЫХ РАСТВОРОВ

П. П. ПУГАЧЕВИЧ и Р. М. КАМАЛЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 15 III 1972

Получены два выражения изотермы адсорбции компонентов двойных растворов, примененные для расчета адсорбции диэтилацетата и этилацетата в растворах толуол-диэтилацеталь и толуол-этилацетат. Установлено, что при всех изученных температурах адсорбция диэтилацетата и этилацетата проходит через максимум, величина которого уменьшается с повышением температуры растворов.

Рис. 2, библиографические ссылки 7.

При расчетах адсорбции часто возникают трудности, заключающиеся в невозможности выражать состав растворов в мольных долях. В действительности, однако, форма аналитического выражения гиббсовской адсорбции [1] не зависит от того, выражен ли состав раствора в мольных или весовых долях. Очевидно, что основное условие [2] для адсорбции компонентов в многокомпонентном растворе

$$\sum_{i=1}^n \Gamma_i = 0, \quad (1)$$

где Γ_i — адсорбция i -го компонента, будет выполняться и в том случае, когда состав раствора выражен в весовых долях. Это позволяет утверждать, что форма аналитической зависимости адсорбции одного из компонентов от концентрации будет одной и той же при обоих способах выражения состава раствора. В случае, например, адсорбции в двойных идеальных растворах с концентрацией, выраженной в весовых долях c , уравнение Гиббса [1] запишется в следующем виде:

$$\Gamma_1 = - \frac{(1-c)c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad (2)$$

где σ — поверхностное натяжение раствора; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Так как адсорбция является непрерывной, конечной и однозначной функцией концентрации, то она будет проходить через экстремум, принимая крайние значения, равные нулю. Из выражения (2) следует, что это будет иметь место и в случае, когда состав раствора выражен в весовых долях.

Величину $d\sigma/dc$, входящую в формулу (2), можно выразить аналитически, пользуясь полученным [3] уравнением изотермы поверхностного натяжения многокомпонентного раствора, записанного для двойных растворов в следующем виде:

$$\sigma^{\frac{1}{k}} = \rho \left(\frac{p_1}{\mu_1} c_1 + \frac{p_2}{\mu_2} c_2 \right), \quad (3)$$

где ρ — плотность раствора; p_1, μ_1 и p_2, μ_2 — паравор и молекулярный вес соответственно компонентов 1 и 2; c_1 и c_2 — их весовые доли, причем $c_1 + c_2 = 1$, k — величина, зависящая от температуры, состава и индивидуальных свойств компонентов данного раствора [3]. Из выражений (2) и (3) находим, что адсорбция Γ_1 компонента 1 будет равна

$$\Gamma_1 = - \frac{(1 - c_1) c_1}{RT} k \rho^{k-1} \left[\left(\frac{p_2}{\mu_2} - \frac{p_1}{\mu_1} \right) c_1 + \frac{p_1}{\mu_1} \right]^{k-1} \times \\ \times \left\{ \left[\left(\frac{p_2}{\mu_2} - \frac{p_1}{\mu_1} \right) c_1 + \frac{p_1}{\mu_1} \right] \frac{\partial \rho}{\partial c_1} + \rho \left(\frac{p_2}{\mu_2} - \frac{p_1}{\mu_1} \right) \right\}. \quad (4)$$

Ввиду того, что параворы компонентов p_1 и p_2 постоянны и могут быть рассчитаны по атомным или молекулярным инкриментам [4, 5], то для расчета адсорбции данного компонента достаточно иметь уравнение изотермы плотности.

Если воспользоваться выражением паравора [6] l -го компонента, то уравнение (4) изотермы адсорбции Γ_1 можно представить в виде

$$\Gamma_1 = - \frac{(1 - c_1) c_1}{RT} k \cdot \rho^{k-1} \left[\left(\frac{\sigma_2^{\frac{1}{k_2}}}{\rho_2} - \frac{\sigma_1^{\frac{1}{k_1}}}{\rho_1} \right) c_1 + \frac{\sigma_1^{\frac{1}{k_1}}}{\rho_1} \right]^{k-1} \times \\ \times \left\{ \left[\left(\frac{\sigma_2^{\frac{1}{k_2}}}{\rho_2} - \frac{\sigma_1^{\frac{1}{k_1}}}{\rho_1} \right) c_1 + \frac{\sigma_1^{\frac{1}{k_1}}}{\rho_1} \right] \frac{\partial \rho}{\partial c_1} + \rho \left(\frac{\sigma_2^{\frac{1}{k_2}}}{\rho_2} - \frac{\sigma_1^{\frac{1}{k_1}}}{\rho_1} \right) \right\}, \quad (5)$$

где σ_1, σ_2 и ρ_1, ρ_2 — поверхностные натяжения и плотность компонентов 1 и 2; k_1 и k_2 — постоянные величины для данной жидкости.

Как следует из выражений (4) и (5), при увеличении температуры раствора величина адсорбции данного компонента будет уменьшаться, т. к. в этом случае будет уменьшаться плотность раствора.

Полученные выражения (4) и (5) были нами использованы для расчета адсорбции диэтилацетата и этилацетата в растворах толуол-диэтилацетата и толуол-этилацетата. Поверхностное натяжение чистых компонентов указанных растворов измеряли методом максимального давления в газовом пузырьке [7], плотность — в двухкапиллярных цельнопаяных пикнометрах [7].

Расчеты показали, что адсорбция поверхностно-активных на толуоле диэтилацетала и этилацетата проходит через максимум (рис. 1 и 2), величина которого уменьшается с повышением температуры растворов. Это подтверждает вывод о температурной зависимости адсорбции, сделанный из формул (4) и (5).

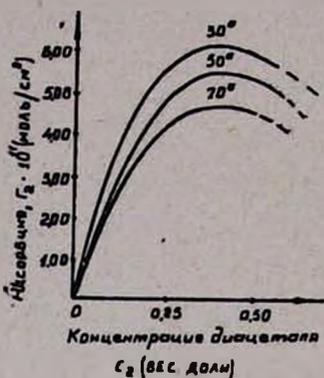


Рис. 1. Изотермы адсорбции диэтилацетала в растворах толуол-диэтилацеталь.

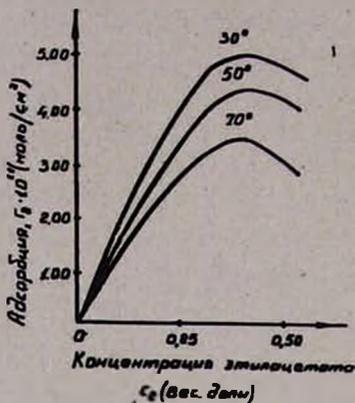


Рис. 2. Изотермы адсорбции этилацетата в растворах толуол-этилацетат.

Максимум адсорбции более поверхностно-активного ацетала больше максимума менее поверхностно-активного этилацетата, что находится в полном согласии с молекулярно-кинетической теорией поверхностных явлений [2].

ԿՐԿՆԱԿԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐԻՉՆԵՐԻ ԱԴՍՈՐԲՄԱՆ ՀԱՇՎՈՒՄ

Գ. Գ. ԳՈՒԳԱՉԵՎԻՉ և Ռ. Մ. ԲԱՄԱԼԻԱՆ

Ստացված է կրկնակի լուծույթների բաղադրիչների ադսորբման իզոթերմի երկու բանաձև, որոնք օգտագործվում են տոլուոլ-ացետալ և տոլուոլ-էթիլացետատ լուծույթներում ացետալի և էթիլացետատի ադսորբումը հաշվելու համար: Ուսումնասիրված ջերմաստիճանների սահմաններում ացետալի և էթիլացետատի ադսորբումն անցնում է մաքսիմումով, որը ջերմաստիճանի մեծացմանը զուգընթաց փոքրանում է:

ADSORPTION OF COMPONENTS FROM BINARY SOLUTIONS

P. P. PUGACHEVICH and R. M. KAMALIAN

An expression for the adsorption of the components from solutions has been obtained. The expression has been used to calculate the adsorption of acetal and ethyl-acetate from toluol-acetal and toluol-acetate solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, М., 1950.
2. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, М., 1957.
3. П. П. Пугачевич, Р. М. Камалян, ЖФХ (в печати).
4. J. Gibling, Y. Chem. Soc., 1941, 299. 1942, 661.
5. J. Mc. Gowan, Chem. Ind. Mag., 1952, 31.
6. S. Sugden, The Parachor and Valency, London, 1930.
7. П. П. Пугачевич, А. Г. Токаев, Р. М. Камалян, Арм. хим. ж., 23, 376 (1970).

УДК 541.183+546.655+546.711+546.36+546.23+663.632.76

АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ

С. Г. БАБАЯН, А. М. АРУТЮНЯН и М. А. БАЛАЯН

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов
 ВНИИ ИРЕА

Поступило 23 II 1972

Исследована кинетика адсорбции микроколичества церия, марганца, цезия и селена на стабилизированной поверхности кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Показано, что основными факторами, определяющими величину адсорбции, являются близость ионных радиусов исследуемых элементов к размеру катиона макрокомпонента и растворимость образовавшихся на поверхности соединений.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Анализ экспериментальных данных выявил, что адсорбция микропримеси осуществляется в две стадии. Первая стадия, адсорбционная, протекает со значительной скоростью и завершается в течение 3—4 мин. от начала процесса. На второй стадии осуществляются взаимодействие микропримеси с силикатным радикалом с образованием труднорастворимых соединений и миграция последних вглубь твердой фазы. Показано, что первая и вторая стадии выполняются на фоне интенсивного динамического обмена молекул воды насыщенного раствора с твердой фазой.

Адсорбция микропримеси на поверхности ионных кристаллов является частью общей проблемы изоморфизма в широком понимании этого слова. Явление изоморфизма из проблемы морфологической кристаллографии трансформировалось в сложную и многогранную науку. Однозначная интерпретация экспериментальных данных даже на современном уровне не всегда представляется возможной. Поэтому естественно, не затрагивая сложнейшие элементарные акты гетерогенных превращений, связанных с зародышеобразованием и ростом кристаллов, а также с распределением микропримеси, рассматривать наиболее простой случай проявления изоморфизма—адсорбцию микропримеси на поверхности выделенных заранее кристаллов.

В природных и искусственно синтезируемых силикатах явление микровключений и адсорбции микропримеси усложняется большим разнообразием взаимосвязанных процессов с участием катионов и аниона $-\text{Si}-$ как центрального иона кремнекислородного тетраэдра. Достаточно отметить, что в природном и искусственно полученном монокристалльном кварце зарегистрировано 27 элементов примеси, отличающихся размерами и электронной конфигурацией. Пестрота состава является указанием на неоднородность роли микропримеси в структуре кварца.

Целью настоящей работы является исследование адсорбции ряда катионов в зависимости от их заряда и размеров на поверхности заранее выделенных кристаллов девятиводного метасиликата натрия.

Экспериментальная часть

Адсорбция микропримеси исследовалась в идентичных условиях по методике, описанной ранее [1]. Готовился пересыщенный раствор (275 г/л, $V=100$ мл, $t=14^\circ$), и при интенсивном перемешивании снималось пересыщение. Концентрация насыщенного раствора 135 г/л.

Кристаллы в насыщенном растворе стабилизировались в течение 48 час. до установления постоянства поверхности, числа и размеров кристаллов. В отдельном опыте готовилось 50 мл активного насыщенного раствора, концентрация которого строго контролировалась титрованием 0,1 н раствором HCl. Насыщенный раствор термостатировался при температуре опыта в течение 35—40 мин. В качестве микропримеси использовались радиоактивные препараты Mn^{54} , Ce^{144} , Se^{76} и Cs^{134} , вводимые в систему в виде соответствующих хлоридов. Добавление индикаторных количеств ($\sim 0,1-0,2$ мл) радиоактивного препарата порядка $\sim 10^{-4}-10^{-5}$ г/л осуществлялось следующим образом. При приготовлении насыщенного раствора из общего количества воды, требуемого для растворения кристаллов, отбиралось ~ 10 мл, куда переносился радиоактивный препарат. После растворения кристаллов активный раствор возвращался вновь в нагретую гомогенную систему. Эта мера предосторожности была продиктована тем обстоятельством, что при непосредственном внесении радиоактивного препарата в насыщенный раствор, вследствие достижения местного пересыщения выпадает осадок силиката исследуемого элемента, который растворяется в дальнейшем с большим трудом даже при продолжительном нагревании при высоких температурах ($70-80^\circ$).

Подготовленный активный насыщенный раствор ($V=100$ мл) при интенсивном перемешивании переносился в гетерогенную систему, содержащую стабилизированные кристаллы $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$. Первая проба отбиралась через 30 сек., остальные—через определенные промежутки времени. Маточный раствор анализировался на содержание радиоактивного изотопа радиометрическим путем.

При проведении прецизионных опытов большое значение имеет радиохимическая чистота используемого препарата. По паспорту радиоактивный препарат хлористого цезия не содержит радиоактивных примесей. В хлористом марганце (циклотронный, без носителя) примеси с энергией γ -излучения от 0,15 до 1,5 Мэв отсутствуют. В качестве примеси в препарате имеется радиоактивный изотоп Mn^{52} в количестве $\leq 0,1\%$. Однако поведение последнего не может влиять на результаты адсорбции Mn^{54} . Хлористый церий находится в равновесии с празеодимом—144, количество которого не превышает 1%. Другие радиоактивные элементы в препарате не обнаружены. Радиоактивный препарат селена готовился путем растворения металлического селена, содержащего Se^{76} удельной активностью 10 мкюри в щелочи. Радиоактивные примеси в пре-

парате отсутствуют.

Результаты опытов представлены на рис. 1—3. В таблицу занесены значения ионных радиусов и валентностей, рассматриваемых в настоящей работе, а также изученных ранее элементов. В отдельной графе приведены составы химических соединений, которые образуются в растворе Na_2SiO_3 вследствие обменной реакции последнего с хлоридами, нитратами или гидроокисями исследуемых элементов.

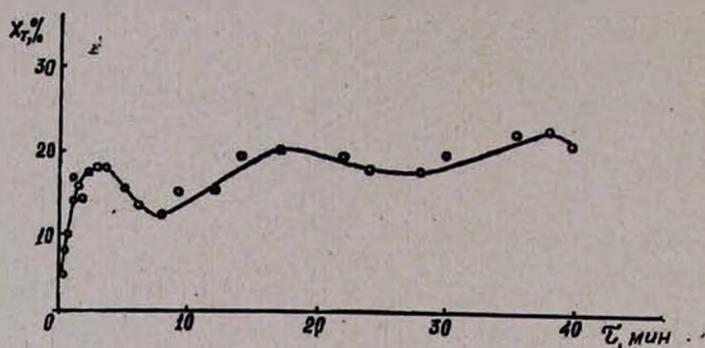


Рис. 1. Кинетика адсорбции церия на поверхности кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($t=14^\circ$).



Рис. 2. Кинетика адсорбции марганца в зависимости от температуры (1 - $t=14^\circ$, 2 - $t=25^\circ$).

Зависимость $X_{\tau_{\infty}}$ ($X_{\tau_{\infty}}$ — процент адсорбции микропримеси в равновесный момент времени) от ионных радиусов представлена на рис. 4.

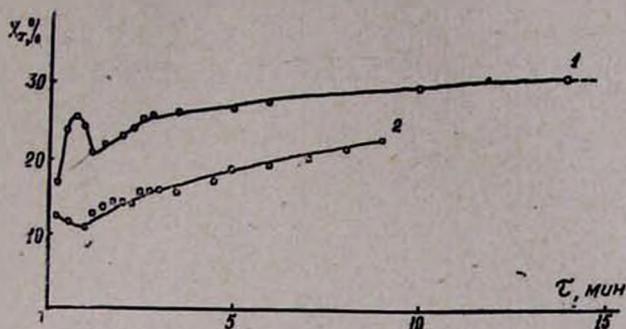


Рис. 3. Кинетика адсорбции цезия (кр. 1) и селена (кр. 2) на поверхности кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($t = 14^\circ$).

Таблица

Значения ионных радиусов и зарядов микропримеси и иона макрокомпонента, а также составы химических соединений, образующихся в растворе Na_2SiO_3 вследствие обменной реакции

Элемент	Ионный радиус	Соединения	Заряд
Na	0,96	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1
Mn	0,91	$\text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_2$	2
Ce	1,02	$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	3
Ca	1,04	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	2
Fe	0,85	$\text{FeO} \cdot n\text{SiO}_2$	2
Se	0,69	—	4
Fe	0,67	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	3
Cs	1,65	—	1

Обсуждение результатов

Исследование адсорбции микропримеси с отличными ионными радиусами и валентностью является частью проблемы гетеровалентного изоморфизма, так многообразно и сложно представленного в силикатах. Вместе с тем возможность выполнения большого числа комбинаций и вариаций, в которых могут участвовать катионы и анионы с близкими к размерам Na и Si ионными радиусами, вовсе не исключает вероятность более простого механизма распределения, к примеру, путем адсорбции микропримеси с последующим образованием труднорастворимых соединений с анионным радикалом поверхности твердой фазы. Рассматривая гетерогенную реакцию с таких позиций, следует принять, что определяющим фактором адсорбции должен явиться, очевидно, не заряд, а близость ионных радиусов адсорбируемых элементов и растворимость

образующихся на поверхности соединений. Действительно, как это видно из рис. 4, наибольшей адсорбционной способностью обладают ионы, имеющие близкие к иону натрия размеры независимо от величины заряда.

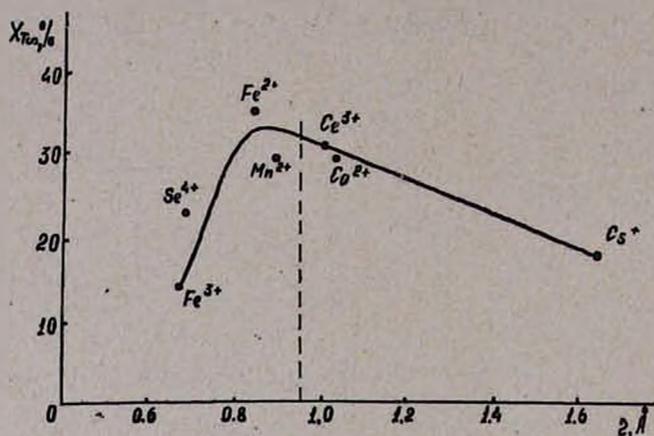


Рис. 4. Адсорбционная способность катионов в зависимости от ионных ресурсов (пунктиром отмечено значение ионного радиуса натрия).

В системе $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ известно, что изменение отношения CaO/SiO_2 в довольно широких пределах не сказывается на составе твердой фазы. Образовавшийся метасиликат кальция CaSiO_3 отвечает строго постоянному отношению $\text{CaO/SiO}_2=1:1$.

При исследовании адсорбции микроколичеств Са на поверхности кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в присутствии Al нами было показано, что гетерогенная реакция протекает по следующему механизму: $2\text{Si}^{4+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+}$ [2]. С другой стороны, близость энергии активации E реакции изотопного обмена натрия ($E=7,4$ ккал/моль) и адсорбция кальция ($E=9,1$ ккал/моль) в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — насыщенный раствор, является указанием того, что конечным результатом адсорбции Са может быть хемосорбция.

В системе $\text{CeCl}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при увеличении отношения $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ до 0,3 в твердую фазу выпадает практически нерастворимое при данных условиях соединение, отвечающее составу $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Аналогичные данные были получены при исследовании системы $\text{MnSiO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$. В интервале отношения $\text{MnO/SiO}_2=0,1\text{—}0,5$ твердая фаза характеризуется составом $\text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Указанное соединение также нерастворимо при данных условиях.

Как видно из рис. 1 и 2, кинетику адсорбции Се и Mn можно рассматривать как состоящую из двух стадий. Начальная стадия отличается значительной скоростью, характерной для адсорбционных процессов. Практически она завершается на первых 3—4 мин. реакции. Дальнейшее увеличение содержаний Се и Mn в твердой фазе может осуше-

ствляться как за счет взаимодействия микропримеси с анионным радикалом поверхности кристаллов, так и миграции адсорбированных ионов вглубь твердой фазы. Эти два взаимосвязанных процесса выполняются на фоне и при непосредственном участии интенсивного динамического обмена молекул воды насыщенного раствора с твердой фазой, о чем свидетельствуют квазиколебания значений X_T (рис. 1 и 2). На хемосорбционный характер процесса указывает также значительная температурная зависимость адсорбции марганца (рис. 2).

В щелочной среде при большом избытке Na_2SiO_3 , несмотря на значительное изменение pH от 12,9 до 10,0, выпадает осадок с постоянным отношением окислов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1:5$. В менее щелочной среде $\text{pH} < 10,0$ при небольшом избытке силиката твердая фаза характеризуется отношением $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1:4$ [3]. При увеличении отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ до 0,6 твердая фаза имеет состав $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4].

В широком интервале изменения концентрации раствора (1,0—250 г/л) состояние Fe^{2+} характеризуется комплексной формой состава $\text{Fe}(\text{SiO}_3)_2^{2-}$. Формирование силиката железа примерного состава $\text{FeO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, очевидно, осуществляется уже на поверхности кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ как следствие возможной хемосорбции микропримеси.

В растворах Na_2SiO_3 , близких к концентрации насыщения (135 г/л), комплексная форма $\text{Fe}(\text{SiO}_3)_2^{2-}$ является неустойчивой. В насыщенном растворе и выше Fe^{3+} переходит в состояние истинных коллоидов силиката трехвалентного железа [5]. Соответствие формы Fe^{3+} в насыщенном растворе ее состоянию на поверхности кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ предопределяет адсорбционную способность железа. При значительно меньшей разнице ионных радиусов r_{Na^+} и $r_{\text{Fe}^{3+}}$ ($r_{\text{Na}^+} - r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,28$) адсорбционная способность Fe^{3+} выражена слабее, чем у щелочного металла Cs^+ ($r_{\text{Cs}^+} - r_{\text{Na}^+} = 0,70$). Эта разница в адсорбции, очевидно, продиктована, в первую очередь, отличным состоянием Fe^{3+} и Cs^+ в насыщенном растворе Na_2SiO_3 . Вследствие высокой растворимости солей Cs в растворах метасиликата натрия обменная реакция с образованием силиката цезия практически не осуществима. Последний фактор свидетельствует в пользу гидратированного ионного состояния Cs^+ в насыщенном растворе Na_2SiO_3 , что находится в соответствии с работами других авторов [6]. При центрифугировании Cs^{134} в интервале pH от 0 до 10,0 процент выделения Cs^{134} колеблется в пределах 0—20%, что соответствует ошибке метода [7]. Следовательно, Cs в микроколичествах не образует ни истинных, ни адсорбционных коллоидов. Присутствие Cs в виде положительных катионов предопределяет ионообменный характер адсорбции.

Как видно из рис. 3, кинетика адсорбции цезия на поверхности кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ протекает в две стадии. Начальная стадия—адсорбционная, завершается в течение первых 3 мин. процесса. На второй стадии, вследствие участия молекул H_2O насыщенного раствора в

процессе временной акватации и кристаллизационной воды твердой фазы в динамическом обмене, создаются условия для миграции Cs вглубь кристаллов.

Несколько отличен характер адсорбции селена (рис. 3, кр. 2). Вследствие отсутствия данных по состоянию селена в концентрированных растворах Na_2SiO_3 и составу соединений, которые могут образоваться при обменной реакции селена с силикатным радикалом, однозначная интерпретация экспериментальных данных затруднительна. Кинетика адсорбции имеет вид изотермы Фрейндлиха и хорошо описывается уравнением, имеющим вид $K = X_T / X_p \cdot V/m$ (где K —постоянная, X_T и X_p — количество микропримеси в твердой фазе и насыщенном растворе, V и m —объем раствора и масса осадка), что является указанием на возможный полимолекулярный характер адсорбции.

Таким образом, анализ экспериментальных данных позволяет выявить два основных фактора, определяющих адсорбцию микропримеси на поверхности кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ —близость ионных радиусов и растворимость. Чем ближе ионный радиус микропримеси к размеру катиона макрокомпонента, тем больше ее адсорбционная способность, независимо от величины заряда (рис. 4). За исключением Cs, все исследованные элементы образуют с силикатным анионом труднорастворимые соединения, подчиняясь, тем самым, правилу Панета-Фаянса [8].

ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ԱԴՍՈՐԲՎԵԼԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍՒՆ

Ս. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ Լ Մ. Ա. ԲԱԼԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ցերիումի, մանգանի, սելենի և ցեզիումի միկրոքանակությունների ադսորբման կինետիկան $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ի կայունացված բյուրեղների մակերևույթի վրա: Ցույց է տրված, որ ադսորբցիայի տոկոսի որոշիչ հիմնական գործոնները հանդիսանում են հետազոտվող տարրերի և մակրոբաղադրիչի կատիոնի իոնական շառավիղների մոտիկությունը և մակերեսին առաջացած միացությունների լուծելիությունը:

Փորձնական տվյալների անալիզը ցույց տվեց, որ միկրոխառնուրդի ադսորբումն իրականացվում է երկու փուլով: Առաջին փուլը՝ ադսորբումը ընթանում է բավականին մեծ արագությամբ և ավարտվում է 3—4 րոպեում: Երկրորդ փուլում իրագործվում է միկրոխառնուրդի փոխազդումը սիլիկատային ռադիկալի հետ, դժվարալուծ միացությունների առաջացումով: Ցույց է տրված, որ առաջին և երկրորդ փուլերն իրականացվում են պինդ ֆազի հետ, հազեցած լուծույթում դանդաղ ջրի մոլեկուլների ինտենսիվ փոխանակումով:

CATION ADSORPTION OF SODIUM HYDROMETASILICATE
CRYSTALS

S. G. BABAYAN, A. M. HAROUTYUNIAN and M. A. BALAYAN

The kinetics of adsorption of microamounts of cerium, magnesium, calcium and selenium on stabilized $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ crystals has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Бабалян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 210 (1968).
2. С. Г. Бабалян, А. М. Арутюнян, М. А. Балаян, Арм. хим. ж., в печати.
3. В. Ф. Ковтун, И. П. Заблоцкая, Л. М. Ивина, Ю. А. Тарин, ЖНХ, 10, 2737 (1965).
4. Г. Г. Бабалян, Э. Б. Оганесян, В. Д. Галстян, ЖНХ, 14, 219 (1969).
5. С. Г. Бабалян, К. А. Торосян, Э. М. Саргсян, Арм. хим. ж., (в печати).
6. G. K. Schweitzer, B. R. Stein, W. M. Jackson, J. Amer. Chem. Soc., 34, 188 (1951)
7. J. M. Hensly, J. Amer. Chem. Soc., 75, 793 (1953).
8. И. Е. Старик, Основы радиохимии, Изд. АН СССР, М.—Л. 1959, стр. 316.

УДК 661.859+546.92+542.941.73+661.187.7

ИССЛЕДОВАНИЕ Pt—Au АДСОРБЦИОННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА СИЛИКАГЕЛЕ

А. А. АЛЧУДЖАН, Г. А. АСАТРЯН, А. Ш. ГРИГОРЯН и М. А. МАНТИКЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 16 VI 1972

Исследована каталитическая активность Pt—Au/SiO₂ катализаторов в реакции гидрирования бензола. По мере увеличения содержания золота в этих катализаторах при высокой степени заполнения поверхности SiO₂ платиной активность их, как и в случаях добавления серебра и меди, постепенно уменьшается. При малой степени заполнения поверхности SiO₂ платиной воздействие золота отличается от воздействия серебра и меди: по мере добавления золота активность катализатора сначала возрастает и, достигая максимума при содержании золота 20 ат. %, снижается практически до нуля.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

В предыдущих работах [1,2] приведены данные изучения каталитических свойств систем Pt—Ag/SiO₂, Pt—Ag/Al₂O₃ и Pt—Cu/SiO₂ на модельной реакции гидрирования бензола. Золото является химическим и электронным аналогом серебра и меди, однако имеет и свои особенности. Поэтому представляло интерес изучение влияния золота на активность Pt/SiO₂ катализаторов. В настоящей статье приводятся материалы такого исследования.

Экспериментальная часть

Методы приготовления и испытания активности катализаторов аналогичны описанным в работе [3]. Носителем служил силикагель с удельной поверхностью 380,0 м² [1].

Изучены две серии катализаторов, отличающиеся по степени заполнения поверхности SiO₂ платиной и Pt+Au. Данные о составах катализаторов приведены в таблице.

Вес носителя у катализаторов первой серии составил 0,0416 г, у катализаторов второй серии—1,25 г; содержание платины в обоих случаях—2,23 мг.

Таблица

Характеристика Pt—Au/SiO₂ адсорбционных катализаторов

№ серии	Вес носителя, г	Кол-во Pt в катализаторах, мг	Атомные % Au от суммы Pt + Au	Степень заполнения поверхности SiO ₂ в расчете на монослой Pt + Au	
				минимум	максимум
1	0,04	2,23	0; 5,0; 8,0; 15,0; 20,0; 50,0; 66,7; 75,0; 89,0	$26,7 \cdot 10^{-3}$	$240,3 \cdot 10^{-3}$
2	1,25	2,23	0; 10,0; 20,0; 33,3; 50,0; 66,7	$0,89 \cdot 10^{-3}$	$2,67 \cdot 20^{-3}$

Результаты исследования и их обсуждение

Активности катализаторов после некоторого начального снижения достаточно быстро устанавливаются на постоянном уровне (рис. 1). Это показывает, что как на Pt—Ag/SiO₂, Pt—Ag/Al₂O₃ и Pt—Cu/SiO₂ [1,2], так и на исследуемых катализаторах нет сильной конкуренции участников реакции на их поверхности. При большой степени заполнения поверхности SiO₂ платиной (рис. 2, кр. 1), с увеличением содержания зо-

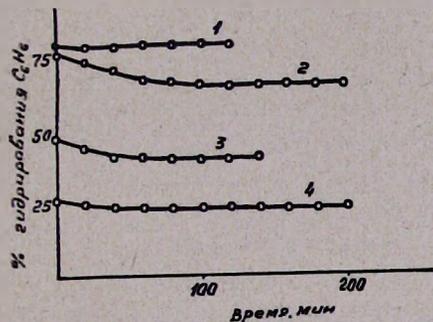


Рис. 1. Изменение активности Pt—Au/SiO₂ катализаторов во времени. 1 — Pt (5,49%) — Au (5 ат. %); 2 — Pt (5,49%) — Au (50 ат. %); 3 — Pt (0,18%) — Au (50 ат. %) 4 — Pt (0,18%) — Au (50 ат. %).

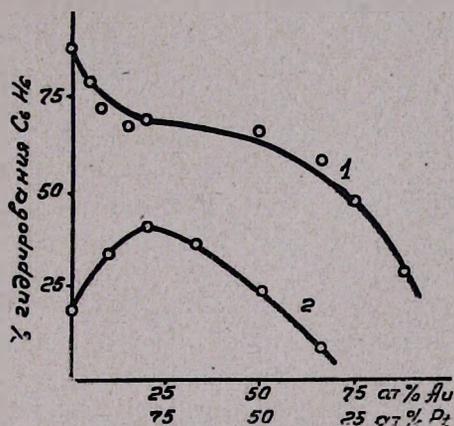


Рис. 2. Зависимость активности Pt—Au/SiO₂ катализаторов от их состава. 1 — 5,49% Pt; 2 — 0,18% Pt. Условия испытания: $t = 115^\circ$, $V_{H_2} = 2,5$ л/час, $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$.

лота активность катализаторов постепенно снижается, однако добавление золота от 10 до 50 ат. % приводит к незначительному снижению активности и лишь при содержании золота больше 70 ат. % резко снижает ее. Аналогичное воздействие оказало на Pt/SiO₂ катализаторы серебро [2], однако в последнем случае по мере добавления серебра активность катализаторов снижалась более резко. Незначительное изменение активности адсорбционных катализаторов при добавлении неактивного компо-

нента (Ag) при средних его содержаниях наблюдалось нами в работе [4].

Из кривой 2 рис. 2 видно, что при малой степени заполнения поверхности носителя платиной добавление золота приводит к активации платинового катализатора. При содержании 20 ат. % золота активность катализатора увеличивается более чем в 2 раза. Дальнейшее добавление золота приводит к постепенному снижению активности.

Промотирующий эффект недействительных для данной реакции металлов (Ag, Au) на нанесенных палладиевых катализаторах обнаружен во многих случаях [4,5]. Однако активирование нанесенных платиновых катализаторов серебром и медью не было обнаружено. Следовательно, при малой степени заполнения поверхности носителя платиной золото воздействует не так, как серебро и медь.

Явление дезактивации металлических [5] и нанесенных [1,2,3,4] катализаторов элементов семейства платины элементами IV подгруппы нами объяснено d—S-электронным взаимодействием между ними. Наличие такого взаимодействия установлено экспериментально [6]. Взаимодействие S-электронов золота с d-электронами платины приводит к постепенной дезактивации последней.

Активацию платинового катализатора недействительным для данной реакции золотом можно объяснить следующими причинами. Способ приготовления катализаторов (совместная адсорбция солей платины и золота из смеси их растворов) обуславливает конкуренцию между скоростями осаждения этих солей. Скорости осаждения последних зависят от многих факторов, в частности от соотношения абсолютных количеств этих солей в смеси растворов. С изменением этого соотношения изменяются и скорости осаждения солей платины и золота, что приводит к образованию различных по величине и строению поверхностей катализаторов. В случае увеличения активной поверхности активность катализаторов будет увеличиваться. Естественно, что электронное взаимодействие между золотом и платиной может происходить и в случае второй серии катализаторов, что должно привести к снижению активности. Активация катализатора, видимо, происходит тогда, когда повышение активности из-за увеличения поверхности превышает снижение активности из-за электронного взаимодействия. В случае золота наличие такого соотношения этих противодействующих факторов более вероятно, т. к. в отличие от меди и серебра оно имеет заполненные $4f3d$ и $5d$ ячейки, и в то же время относительно малый радиус атома (с большим эффективным зарядом ядра), большой первичный ионизационный потенциал и, следовательно, низкую химическую активность. Эта особенность должна отрицательно сказываться на степень легкости образования электронных пар. Аналогичное явление обнаружено и в работе [6]. Измеряя величину активной поверхности Pd/Al₂O₃ и Pd—Ag/Al₂O₃ катализаторов, установлено, что активация первых серебром является следствием увеличения активной поверхности палладия. Однако при этом удельная активность единицы поверхности палладия снижалась

из-за S-d электронного взаимодействия между серебром и палладием, что установлено измерением магнитной восприимчивости катализаторов.

Активация нанесенных катализаторов элементов семейства платины элементами I В подгруппы в большинстве случаев происходит при малых степенях заполнения поверхности носителя активными компонентами, где условия для образования металлических сплавов не очень удобны, и при малых содержаниях (ат.%) неактивного компонента, где отрицательный эффект S-d электронного взаимодействия не может быть резким. При больших степенях заполнения поверхности активным компонентом и при больших соотношениях неактивного компонента к активному, в основном, наблюдается дезактивация, т. к. в этих условиях возможность образования сплавов более реальна, и отрицательный эффект S-d электронного взаимодействия на активность может оказаться решающим.

ՍԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՐԱԾ Pt—Au ԱԴՍՈՐՔՅՈՒՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Հ. ԱԼՉՈՒԶՅԱՆ, Հ. Ա. ԱՍԱՏՐԻԱՆ, Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿԻԱՆ

Հետազոտված է Pt—Au/SiO₂ կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվությունը բենզոլի հիդրման օրինակային ռեակցիայի դեպքում: Կատալիզատորներում ոսկու քանակության ավելացման հետ մեկտեղ, պլատինով SiO₂-ի մակերեսի լցվածության մեծ աստիճանի դեպքում, ինչպես արծաթի և պղնձի ավելացման դեպքում, ակտիվությունն աստիճանաբար ընկնում է: Պլատինով SiO₂-ի մակերեսի լցվածության փոքր աստիճանի դեպքում ոսկու ազդեցությունը տարբերվում է արծաթի և պղնձի ազդեցությունից. ոսկու ավելացմանը զուգընթաց կատալիզատորի ակտիվությունը նախ աճում է, հասնում առավելագույնի՝ 20 ատ. % արծաթի պարունակության դեպքում և այնուհետև նվազում՝ զործնականորեն մինչև զերո:

INVESTIGATION OF PLATINUM-GOLD ADSORPTIONAL CATALYZERS ON SILICAGEL

A. H. ALCHOUIAN, H. A. ASSATRIAN, A. Sh. GRIGORIAN and
M. H. MANTIKIAN

The activity of Pt—Au/SiO₂ catalysts was investigated in the hydrogenation reaction of benzene. Increasing the gold contents in the Pt—Au/SiO₂ catalysts, the catalytic activity gradually decreases as in the cases of adding silver and copper. When the surface of SiO₂ is not filled by platinum, gold behaves differently than silver and copper. The activity of the catalysts increases, reaches its maximum value when the gold content is 20 at. %, and then decreases practically to zero.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Г. А. Асатрян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 24, 1050 (1971).
2. А. А. Алчуджан, Г. А. Асатрян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 24, 1082 (1971).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780, 1961 (1959).
4. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж. 20, 487, 786 (1967); 21, 284, 463 (1968).
5. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН Арм. ССР, 12, 153 (1959).
6. А. Ш. Григорян, Канд. дисс., ЕГУ, 1969.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.736.6

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НЕКОТОРЫХ ПОРОШКООБРАЗНЫХ СИЛИКАТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ

М. Г. МАНВЕЛЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН, М. С. ГАСПАРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 19 VII 1972

Разработана методика получения самоотттененных платиной угольных реплик с высокодисперсных порошкообразных частиц силикатных материалов различной дисперсности и пористости. На ряде образцов показано, что при использовании данной методики препарирования можно получать достаточно прочные реплики с поверхности частиц любого размера.

Реплики хорошо передают строение скелета образца: размеры и форму частиц, образующих скелет, характер их упаковки, а также пористость.

Рис. 4, библиографические ссылки 6.

Целью настоящего сообщения является рекомендация методики по исследованию порошкообразных силикатных материалов методом электронной микроскопии.

Порошкообразные силикатные материалы обычно исследуются прямым просмотром в электронном микроскопе. Это дает ограниченную информацию о морфологии и размерах частиц и имеет ряд существенных недостатков: необходимость в тщательном растирании порошка для подготовки суспензии, что нарушает геометрическую цельность образца (изменение размера и формы частиц в зависимости от степени дробления); агрегация частиц при высушивании суспензии на подложке, приводящая к искажению действительной структуры исследуемого вещества.

Более универсальным, лишенным вышеуказанных недостатков, является метод реплик [1—3]. Сущность его заключается в просматривании в электронном микроскопе не самого образца, а тонкой пленки-отпечатка (обычно толщиной 50—100 Å), снятой с поверхности образца. Он нашел самое широкое применение при исследовании гранулированных и монолитных образцов [4,5]. Однако для исследования порошкообразных материалов эта методика неприменима: приходится работать с частицами размером 100—200 мк и меньше. Нанести реплику, а затем отделить ее от частиц столь малого размера практически невозможно.

Нами разработана методика получения платино-угольных реплик с поверхности порошкообразных силикатных материалов. Объектами исследования служили порошки кремнезема (как промышленного, марки КСК, так и полученного при комплексной переработке нефелиновых сиенитов [6] путем карбонизации растворов метасиликата натрия), кварца, алюмосиликата и силиката хрома.

Экспериментальная часть

Сущность разработанной нами методики заключается в следующем. На покрывное стекло (2×2 см) наносится капля суспензии исследуемого вещества в таком количестве, чтобы после испарения жидкости на поверхности стекла остался слабый налет порошка (излишки сдуваются). Покрывное стекло вместе с порошком помещается в вакуум-напылительную установку, где на поверхность частиц напыляется платино-угольная реплика. Полученный таким способом препарат помещается на поверхность плавиковой кислоты или смеси (1:1) плавиковой и соляной кислот (в случае растворения частиц силиката металла). Тонкое покрывное стекло легко растворяется в плавиковой кислоте. Хорошо растворяются в соответствующих растворителях и частицы исследуемых порошков; поэтому на поверхности растворителя, спустя 1—2 часа, остается тонкая пленка—угольный отпечаток с поверхности частиц. Реплика вылавливается золотой петлей и тщательно промывается в дистиллированной воде, а затем в ацетоне и эфире, высушивается и просматривается в электронном микроскопе*.

Успех опыта в значительной мере зависит от правильного подбора растворителя, степени равномерного покрытия частицами поверхности покрывного стекла и, особенно, от толщины слоя порошка (он должен быть небольшим—слабый налет, чтобы обеспечить достаточно прочное сцепление частиц порошка с поверхностью стекла). При исследовании грубодисперсных частиц (≥ 300 мк) возможно «сдувание» частиц с поверхности стекла во время откачки в вакуум-напылительной установке. При препарировании таких грубодисперсных порошков суспензия или сухой порошок наносилась на покрывное стекло, поверхность которого была предварительно покрыта тонкой пленкой желатинны (желатина слегка подсушивалась до липкого состояния). Последовательность операций отделения реплики от грубодисперсных частиц следующая: растворение покрывного стекла в плавиковой кислоте, растворение желатинны в горячей воде, затем частиц порошка в соответствующем растворителе.

Эта методика была применена и при исследовании структуры свежеприготовленных гелей кремнезема и силиката хрома. Гель помещался на покрывное стекло и «размазывался» в виде тонкой, еле заметной пленки. Затем покрывное стекло с закрепленным гелем помещалось в вакуум-напылительную установку для напыления реплики. Последующие операции по отделению реплики те же, что и при препарировании тонкодисперсных порошков.

Во всех случаях препарирования предлагаемая методика дает 100%-ный выход годных для просмотра реплик. Поскольку общая поверхность покрывного стекла достаточно большая (по отношению к

* Последняя операция требуется для замены воды жидкостью с небольшим поверхностным натяжением, иначе реплика при высыхании будет разорвана силами поверхностного натяжения воды.

объектодержателю микроскопа), то возможно проведение исследования различных участков образца.

Для наглядности преимущества предлагаемой методики из большого количества полученных нами микрофотографий приводятся лишь три типичные для одного и того же образца порошка кремнезема (полученного карбонизацией раствора метасиликата натрия), достаточно полно иллюстрирующие результаты проведенных опытов. При сравнении снимков (рис. 1А-В) видна зависимость морфологии образца от степени измельчения вещества. Так например, из рис. 1А видно, что образец состоит из частиц всевозможных размеров (от 3000 до 100 Å) и форм, в то время как из рис. 1Б можно сделать вывод, что для образца прежде всего характерна большая однородность частиц по размерам (100—200 Å) и формам. Относительно крупные частицы, видимые на рис. 1А, являются результатом агрегации более мелких частиц. Таким образом, достоверность информации зависит от степени измельчения, и контроль в этом случае можно осуществлять только многократным просмотром в электронном микроскопе. Угольная реплика (толщина 50—100 Å) является отпечатком поверхности частицы и в точности передает все детали рельефа скелета образца. Из микрофотографии реплики (рис. 1В) видно, что исследуемый кремнезем имеет плотноупакованную глобулярную структуру; размер глобул 100—150 Å.

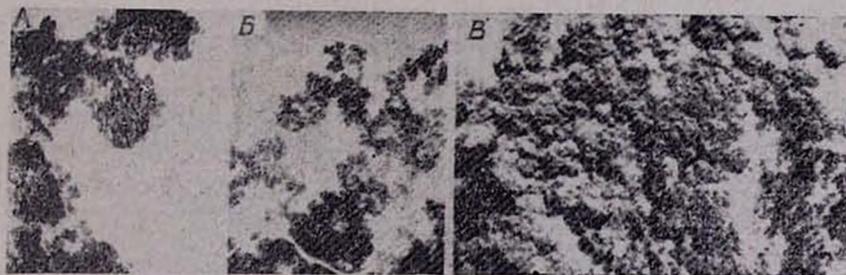


Рис. 1. Микрофотографии порошка кремнезема. Прямой просмотр в электронном микроскопе: А — без предварительного измельчения; Б — тонкое измельчение в агатовой ступке; В — снимок реплики. Ув. 75000.

На рис. 2 А,Б приведены микрофотографии другого образца порошка двуоксида кремния, который, согласно рентгеноструктурному анализу, имеет кристаллическое строение. Электронографическое исследование показало, что образец неоднороден по составу и кроме кристаллической фазы содержит аморфный кремнезем. Прямой просмотр порошка в электронном микроскопе не дал однозначного ответа—на экране наблюдалось нагромождение осколков частиц, как и на рис. 1А. Просмотр реплики показал, что образец действительно неоднороден по геометрической структуре. На рис. 2А отчетливо видны три резко отличающиеся по морфологии структуры: рыхлоупакованная глобулярная структура $d_{\text{в.к.}} = 50\text{Å}$, плотная мелкозернистая масса и грубодисперсные участки, содер-

жащие четко ограниченные образования. Глобулярная структура вообще характерна для аморфного кремнезема [2,4], а грубодисперсные участки при большем электронном увеличении оказались скоплением плотно-сросшихся кристаллов. На снимке четко видны поверхности скола и ступени роста кристаллов (рис. 2Б).

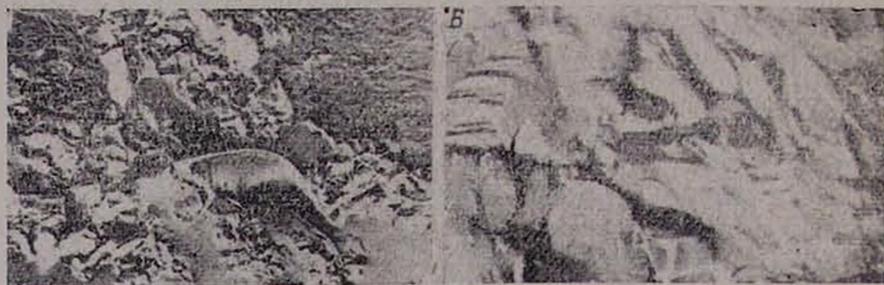


Рис. 2. Микрофотография самооттененных платиной угольных реплик порошка двуокиси кремния: А — ув. 10000; Б — ув. 100000.

Ниже приведены микрофотографии алюмосиликата (содержание $Al_2O_3=10\%$) и силиката хрома, последний препарировался в гелеобразном состоянии. При препарировании грубодисперсных, рыхлых частиц алюмосиликата был применен второй способ—нанесение частиц порошка на покровное стекло, поверхность которого обрабатывалась желатиной. Как видно из микрофотографий (рис. 3), алюмосиликат имеет гру-



Рис. 3. Микрофотография самооттененной платиной угольной реплики порошка алюмосиликата. Ув. 75000.

бодисперную губчатую структуру, подобную структуре пористых стекол или геометрически модифицированных силикагелей с малой величиной удельной поверхности (рис. 4); плотная стеклообразная масса пронизана широкими порами—полостями различной формы и направления. Так например, одна из пор (в центре снимка) имеет в начале хода диаметр

до 5000 Å, глубина хода того же порядка; в нижней плоскости снимка видно как она переходит в три более узкие поры: $d_{\text{в.м.}} = 1000-1250 \text{ Å}$. Гелеобразный образец силиката хрома (рис. 4) имеет однородное крупноглобульное строение скелета; размер глобул порядка 250—500 Å. Просмотр стереоснимков показал, что в общей массе упаковка глобул рыхлая. Между цепочками контактирующих глобул видны извилины пор ($d_{\text{в.м.}} = 200-300 \text{ Å}$).



Рис. 4. Микрофотография самооттененной платиной угольной реплики геля силиката хрома. Ув. 75000.

Разработанная нами методика получения прочных платино-угольных реплик дает возможность исследовать методом электронной микроскопии порошкообразные силикатные материалы любой дисперсности и пористости. Надежность получения прочной реплики высокая, а информация, получаемая при просмотре реплики в микроскопе, достаточно обширна, что дает возможность судить о строении скелета образца, а также его пористости, как в общей массе, так и в отдельных локальных участках.

ՄԻ ՇԱՐՔ ՍԻԼԻԿԱՏԱՑԻՆ ՓՈՇԻՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՑԻՆ ՄԱՆՐԱԿԻՏԱԿՈՎ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Մ. Ս. ԴԱՍՊԱՐՅԱՆ

Մշակված է մի մեթոդ, որը հնարավորություն է տալիս էլեկտրոնային մանրադիտակով ուսումնասիրել տարբեր սիլիկատային փոշիներ: Դրա համար պատրաստվում են լուսնոսկյա-ածխածնային ռեպլիկաներ: Ռեպլիկաները լավ են փոխանցում մասնիկների շափսերը, ձևերը և նրանց դասավորությունը տարածության մեջ:

ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF POWDERED
SILICATE MATERIALSM. G. MANVELIAN, E. B. HOVANESSIAN, K. B. HOVANESSIAN and
M. S. GASPARIAN

A new method for the formation of platinum-carbon replica is described for the electron microscopic study of powdered silicate materials. The replicas allow the determination of the size and shape of particles, the character of their packing and the porosity of the silicate material.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *D. E. Bradley*, *J. Appl. Phys.*, **27**, 1399 (1956); *Brit. J. Appl. Phys.*, **10**, 198 (1958).
2. Сб. под ред. Р. Кейя «Техника электронной микроскопии», Изд. Мир, М., 1965.
3. *Г. С. Грицаенко, Е. С. Рудницкая, А. И. Горшков*, *Электронная микроскопия минералов*, Изд. АН СССР, 1961.
4. *А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян*, *Колл. ж.*, **28**, 663 (1966); **30**, 842 (1968); **31**, 388 (1969).
5. *П. А. Сухарев, М. П. Киселев, П. И. Зубов*, *Колл. ж.*, **29**, 100 (1967).
6. *М. Г. Манвелян*, *Авт. свид. № 72427*, 25—111, 1948.

СОВМЕСТНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ Co_3O_4 И ПРОДУКТА
 ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРМАНГАНАТА
 КАЛИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ СОЖЖЕНИЯ
 И ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ПРИ МИКРООПРЕДЕЛЕНИИ
 УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ
 СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН и М. А. БАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 13 III 1972

Предложен новый вариант определения углерода и водорода в органических соединениях, содержащих кроме С, Н, О также галоген, S и N. Последние элементы и их соединения, образующиеся при сжигании органических соединений, поглощаются в трубке для сжигания продуктом термического разложения перманганата калия и Co_3O_4 , которые кроме того, как известно, являются хорошими катализаторами сжигания. Точность определения углерода и водорода $\pm 0,2\%$ абс.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 12.

Предложенная Вечержой и Синекком [1,2] Co_3O_4 в качестве катализатора сжигания в технике элементного анализа органических соединений при микроопределении углерода и водорода, получила широкое применение под названием катализатора Вечержы. Однако ни Вечержа, ни другие авторы, пользовавшиеся Co_3O_4 в качестве катализатора сжигания, не обнаружили его поглотительных свойств.

Исследования, ведущиеся в нашей лаборатории, показали, что Co_3O_4 при $400-700^\circ$ количественно поглощает окислы серы и превращается в CoSO_4 [3, 4, 5]. Co_3O_4 нами применялась одновременно в качестве катализатора сжигания и поглотителя окислов серы. Таким образом в нашей лаборатории разработан новый весовой метод совместного микроопределения углерода, водорода и серы [5].

Ранее было показано [6], что получающийся при нагревании KMnO_4 до $900-1000^\circ$ продукт его термического разложения, осажденный на асбесте, является хорошим катализатором сжигания и при $400-450^\circ$ количественно поглощает галогены, их соединения и кислотные окислы, мешающие определению углерода и водорода. Были разработаны новые методы совместного микроопределения С, Н, F [7]; С, Н, S [8]; С, Н и галогенов [9,10]; С, Н, S и галогенов [11]; С, Н, Hg и галогенов [12].

Предлагаемое нами одновременное использование каталитических и поглотительных свойств Co_3O_4 и продукта термического разложения перманганата калия дает возможность определить с большой точностью углерод и водород в органических соединениях самой различной структуры и состава.

Экспериментальная часть

Расположение катализатора в трубке для сожжения и нагревательных печей дано на рисунке. Мы исследовали влияние температуры слоя Co_2O_4 , скорости подачи кислорода и продолжительности сожжения на полноту окисления органических соединений.

Методика проведения анализа. В носовой части кварцевой трубки помещается асбестовая пробка толщиной в 2—3 мм, затем гранулы из асбеста, покрытые продуктом термического разложения перманганата калия длиной 50 мм, вновь асбестовая пробка толщиной 2—3 мм, затем слой Co_2O_4 длиной в 100 мм и опять асбестовая пробка. К носику трубки непосредственно присоединяются аппараты для поглощения воды и двуокиси углерода. Перед началом работы проводят холостой опыт.

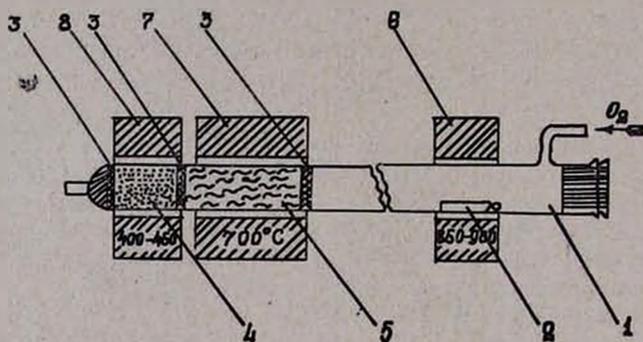


Рис. 1 — кварцевая трубка для сожжения; 2 — кварцевая пробирка с навеской вещества; 3 — асбестовая пробка; 4 — продукт термического разложения перманганата калия на асбесте (длина 50 мм); 5 — Co_2O_4 (длина 100 мм); 6 и 8 — электродуховки типа МАГ-6р; 7 — электродуховка типа МА-СН.

Поглотительные аппараты взвешивают, затем вновь присоединяют к трубке для сожжения и приступают к сожжению вещества.

Навески (3—7 мг) твердых веществ берут в кварцевых пробирках, навески жидких веществ с высокой температурой кипения — в кварцевых пробирках с притертыми пробками, а навески жидких веществ с низкой температурой кипения — в кварцевых ампулах, вставляемых в кварцевые пробирки. Пробирки с навеской помещают в трубку для сожжения. Сожжение веществ и вытеснение продуктов сожжения из трубки производят как обычно и при 850—900°. Часть трубки для сожжения, где помещается продукт термического разложения перманганата калия, нагревали электродуховкой МАР-6р до 400—450°. При этой температуре продукт термического разложения перманганата калия количественно поглощает мешающие определению углерода и водорода элементы и их соединения, и получаются данные анализа углерода и водорода, близкие к теоретическим. Часть трубки с Co_2O_4 нагревали до 500—800°. Сожжение органических веществ проводили пропусканием тока кислорода с различной скоростью и временем. В качестве при-

мера приводятся данные анализов сульфаниловой кислоты. Тем же закономерностям подчиняется целый ряд других органических соединений. Результаты анализов некоторых веществ приводятся в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Сульфаниловая кислота $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, % C=41,57, % H=4,04
Время сжигания 15–20 мин

Темпер. нагрев. Co_2O_4 , °C	Скорость тока кислорода, мл/мин	Навеска, мг	C, %		H, %		
			найдено	разница	найдено	разница	
500	8–10	4,588	41,88	+0,31	4,10	+0,06	
		5,235	41,37	-0,20	4,45	+0,41	
	10–15	3,717	41,20	-0,37	4,38	+0,34	
		3,987	41,35	-0,22	3,80	-0,21	
	15–20	5,181	41,98	+0,41	4,55	+0,56	
		3,111	42,00	+0,43	4,05	+0,01	
600	8–10	3,999	41,90	+0,33	4,05	+0,01	
		4,391	41,95	+0,38	4,14	+0,10	
	10–15	4,340	41,88	+0,31	3,86	-0,18	
		5,693	41,80	+0,23	4,00	-0,04	
	700	8–10	5,352	41,48	-0,09	3,84	-0,20
			3,951	41,50	-0,07	4,00	-0,04
10–15		5,508	41,50	+0,03	4,34	+0,30	
		6,000	41,85	+0,28	4,15	+0,11	
15–20		5,840	41,23	-0,29	4,20	+0,16	
		5,563	41,69	+0,12	4,22	+0,18	
20–25	5,338	41,31	-0,26	4,31	+0,27		
	4,480	41,25	-0,38	4,31	+0,27		
800	8–10	5,164	41,40	-0,18	3,85	-0,19	
		4,743	41,70	+0,13	3,93	-0,11	
	10–15	4,251	41,88	+0,31	4,30	+0,26	
		5,006	41,65	+0,08	4,20	+0,16	
	15–20	4,750	42,37	+0,80	4,54	+0,50	
		5,120	42,40	+0,83	4,39	+0,35	

Таблица 2

Вещество	Время сожж., мин	Темпер. нагрев. Co_2O_4 , °C	Скорость тока кислорода, мл/мин	Навеска, мг	C, %		H, %	
					най-дено	раз-ница	най-дено	раз-дено
Антрацен $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH})_2$ % C=94,26, % H=5,74	15–20	700	8–10	3,530	94,32	+0,06	5,83	+0,09
				3,638	94,19	-0,07	5,64	-0,10
ClCH_2COOH % C=25,39, % H=3,17	15–20	700	8–10	5,329	25,12	-0,27	3,31	+0,14
				3,198	25,18	-0,21	3,05	-0,12
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ % C=41,79, % H=2,48	15–20	700	8–10	3,651	41,50	-0,29	2,72	+0,24
				5,751	41,80	+0,01	2,56	+0,08
$(\text{CF}_2-\text{CF})_n$ % C=21,00, % H=0,00	15–20	700	8–10	4,181	23,80	-0,20	0,00	0,00
				3,185	24,10	+0,10	0,15	+0,15
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NJ}$ % C=37,35, % H=7,77	20–25	700	8–10	4,194	37,31	-0,04	7,73	-0,04
				5,938	37,65	+0,30	7,85	+0,08
$(\text{CH}_3)_2\text{NJ}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$ $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ % C=35,14, % H=5,85	20–25	700	8–10	3,425	35,24	+0,10	6,03	+0,18
				4,300	35,29	+0,15	5,80	-0,05

Обсуждение результатов

Для полного сжигания органических соединений, содержащих азот, серу, фтор, хлор и бром, необходимо 15—20 мин. При быстром сжигании йодсодержащих органических соединений продукт термического разложения перманганата калия не успевает количественно связать йод, который задерживается в поглотительных аппаратах, для воды и углекислого газа; вследствие этого получаются повышенные результаты анализа углерода и водорода. Поэтому сжигание йодсодержащих органических соединений надо проводить медленно, в течение 20—25 мин. Наблюдения показали, что при нагревании Co_3O_4 до 500—600° данные для углерода и водорода получаются ниже теоретических, т. к. в трудноокисляющихся органических веществах, например в тефлоне, углерод количественно не окисляется. При нагревании Co_3O_4 до 800° при большой скорости тока кислорода (15—25 мл/мин) данные углерода и водорода во многих случаях получаются выше теоретических. Это объясняется тем, что элементы и их соединения, мешающие определению углерода и водорода, не успевают долго соприкоснуться с катализатором сжигания и, не поглощаясь в трубке для сжигания, выходят и задерживаются в поглотительных аппаратах для воды и углекислого газа. Поэтому Co_3O_4 должна нагреваться до 700°. В этом случае продукты пиролиза количественно окисляются, и данные углерода и водорода получаются с ошибками в пределах допустимого. Оптимальная скорость тока кислорода 8—15 мл/мин, что обеспечивает полное удержание в трубке элементов и их соединений, мешающих определению углерода и водорода.

Предлагаемое совместное использование при микроопределении углерода и водорода в качестве катализатора сжигания Co_3O_4 и продукта термического разложения перманганата калия устраняет недостатки, имеющиеся при их раздельном использовании, обеспечивает как полное окисление органических соединений, так и количественное поглощение элементов и их соединений, мешающих определению углерода и водорода. Использование Co_3O_4 в качестве катализатора устраняет зону окисления впереди слоя продукта термического разложения перманганата калия, сокращает длину слоя от 10 до 5, устраняет использование специального поглотителя для галогенов и окислов азота.

Точность определения углерода и водорода $\pm 0,20\%$ абс. Продолжительность анализа 35—40 мин. Одна загрузка трубки для сжигания достаточна для 140—150 микроопределений.

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ԱՄԵԱՆԻ ԵՎ ԶՐԱՄԻ
ՄԻԿՐՈՐՈՇՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ Co_3O_4 -Ի ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՄԱՆԳԱՆԱՏԻ
ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԱՐԳԱՄԻՔԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄ, ՈՐՊԵՍ
ԱՅՐՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐ ԵՎ ԿԼԱՆԻԶՆԵՐ

Ա. Ա. ԱՐԲԱՆՄՅԱՆ և Մ. Ա. ԲԱԼՅԱՆ

Առաջարկված է C, H, O, F, Cl, Br, I, S և N պարունակող օրգանական միացությունների մեջ ածխածնի և ջրածնի միկրոորոշման նոր տարբերակ:

Ածխածնի և ջրածնի որոշմանը խանգարող տարրերը և նրանց միացությունները այրման խողովակում կլանվում են կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման արգասիքներով և Co_3O_4 -ով: Վերջինս միայն կլանում է ծծումբի օքսիդները: Կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման արգասիքը և Co_3O_4 -ը միաժամանակ հանդիսանում են այրման կատալիզատորներ: Այրման խողովակում տեղադրվում է կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման արգասիքը և Co_3O_4 համապատասխանաբար 50 և 100 մմ երկարությամբ շերտով, իրարից բաժանված ասրեստյա խցանով:

Անալիզի տևողությունը՝ 35—40 րոպե, հողովակի մեկ լցվածքը բավարարում է 140—150 միկրորոշման Ածխածնի և ջրածնի որոշման բացարձակ ճշտությունը $\pm 0,20\%$ է:

THE SIMULTANEOUS USE OF Co_3O_4 AND THERMAL DESTRUCTION PRODUCTS OF POTASSIUM PERMANGANATE AS COMBUSTION CATALYSTS AND ABSORBENTS IN THE DETERMINATION OF CARBON AND HYDROGEN IN ORGANIC COMPOUNDS

A. A. ABRAHAMIAN and M. A. BALYAN

A modified method for micro determination of carbon and hydrogen in organic compounds has been proposed. The elements and the compounds interfering in the determination of carbon and hydrogen are adsorbed by the thermal destruction products of potassium permanganate and Co_3O_4 which act as combustion catalysts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. L. Synek, M. Večeřa, Chem. listy, 51, 551 (1957).
2. M. Večeřa, L. Synek, Chem. listy 51, 2266 (1957).
3. A. A. Абрамян, Автореф. докт. дисс., Изд. ЕГУ, Ереван, 1970.
4. С. М. Аташян, Автореф. канд. дисс., Изд. ЕГУ, Ереван, 1970.
5. С. М. Аташян, А. А. Абрамян, Арм. хим. ж., 24, 673 (1971).
6. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, А. А. Кочарян, Арм. хим. ж., 19, 849 (1966).
7. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Р. С. Саркисян, Г. Л. Галстян, Арм. хим. ж., 19, 859 (1966).
8. А. А. Абрамян, А. А. Кочарян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 20, 25 (1967).
9. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, А. А. Кочарян, Арм. хим. ж., 20, 29 (1967).
10. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 20, 191 (1967).
11. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 21, 111 (1968).
12. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 21, 115 (1968).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.964.4

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

III. СИНТЕЗ ПОЛИ- И СОПОЛИПЕПТИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ
 ОСТАТКИ МЕСТНОАНЕСТЕЗИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Ц. Е. АГАДЖАНЫАН, А. Х. АБЛАБУТЯН, Э. В. ВЛАСЕНКО и А. А. ГАСПАРЯН

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

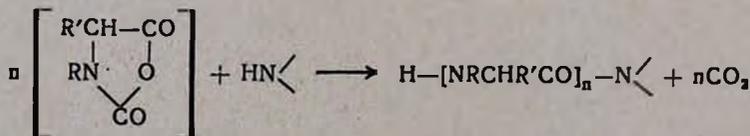
Поступило 19 VII 1972

Полимеризацией N-карбоксиангидридов и сополимеризацией смеси двух N-карбоксиангидридов α -аминокислот в присутствии анестезина, оснований новокаина или дикаина синтезировали ряд поли- и сополипептидов, содержащих на конце углеродной цепи остатки указанных лекарственных веществ.

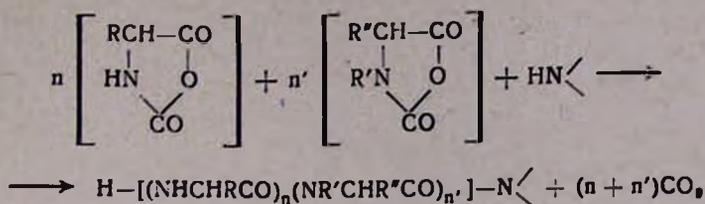
Табл. 3, библиографические ссылки 3.

Одним из методов направленного изменения фармакологических свойств лекарственных веществ является присоединение их к полимерам [1]. Продолжая ранее начатые работы [2], мы задались целью модификации свойств некоторых из широко применяемых лекарственных веществ присоединением их к полипептидам.

В настоящем сообщении приводится синтез ряда полипептидов и сополипептидов, связанных карбоксильным концом молекулы амидной связью с остатком некоторых местноанестезирующих веществ. Для получения указанного типа производных полипептидов N-карбоксиангидриды DL-аланина или саркозина полимеризовали в присутствии анестезина, оснований новокаина или дикаина:



Действием тех же лекарственных веществ на смесь N-карбоксиангидридов DL-аланина и глицина, DL-валина, DL-лейцина, DL-норлейцина или саркозина, взятых в различных соотношениях, получены аналогичные производные сополипептидов:



Полипептидный характер полученных веществ, а также наличие в них остатков примененных инициаторов подтверждается данными ИК и УФ спектров. На ИК спектрах имеются широкие полосы поглощения, характерные для колебания амидных CO ($1630-1690 \text{ см}^{-1}$) и NH групп ($1520-1550 \text{ см}^{-1}$) полипептидов, а также полосы поглощения колебаний NH ($3270-3320 \text{ см}^{-1}$), CO сл. эфир ($1700-1720 \text{ см}^{-1}$) и C=C аром. ($1460-1480, 1610-1620 \text{ см}^{-1}$). На УФ спектрах водорастворимых полипептидов и сополипептидов имеется максимум поглощения в области $270-310 \text{ нм}$, характерный для максимума поглощений исходных инициаторов.

Мольное соотношение аминокислот в сополипептидах в основном совпадает с мольным соотношением взятых в реакцию N-карбосиангидридов аминокислот. Молекулярные веса водорастворимых поли- и сополипептидов близки к вычисленным на основании [A]/[J] значений.

Исследуемые полипептиды проявили некоторую анальгетическую активность (анальгезиметрия осуществлялась методом «горячей пластинки» на белых мышах). Повышение доз не вызывало у животных заметных токсических явлений. Некоторый интерес вызвал препарат поли-DL-аланилдикаин, однако в дозах $20-200 \text{ мг/кг}$ не было обнаружено значительного повышения обезболивающего эффекта. Предварительные опыты на кроликах (изучение терминальной анестезии препаратов) не выявили существенного действия соединений.

Экспериментальная часть

Соотношение аминокислот в сополипептидах определяли гидролизом образца конц. HCl в запаянной ампуле при 105° в течение 24 час. хроматографированием гидролизата на бумаге в системе *n*-бутанол—уксусная кислота—вода (4:1:5) и дальнейшим фотометрированием медных комплексов, проявленных нингидрином пятен на ФЭК-56 [3].

Молекулярные веса водорастворимых поли- и сополипептидов вычисляли из процентного содержания аминокислота, определенного кулонометрическим титрованием.

Полимеризация N-карбосиангидридов аминокислот в присутствии анестезина, оснований новокаина или дикаина. К 3%-ному раствору N-карбосиангидрида DL-аланина или саркозина в сухом диоксане прибавляют в определенном соотношении раствор анестезина, оснований новокаина или дикаина в сухом диоксане (указанные основания получают соответственно из новокаина и дикаина, перемешивая 3 часа с эк-

Таблица 1

Поли- и сополипептиды, содержащие на С-конце остаток анестезина

Название полипептида	Условия полимеризации		Выход, %	Т. разл., °С	Растворимость в воде	Реакция бнурета	Соотношение аминокислот в сополипептиде*	Амино-N, %	Средний молекулярный вес
	соотношение N-карбоксангидридов и инициатора*	продолжит., сутки							
Полисаркозил	11:1	7	88,2	>169	+	—	—	1,40	1000
Поли-DL-аланил	10:1	7	94,6	>170	+	+	—	1,20	1160
Поли(глицил, DL-аланил)	5:5:1	9	84,4	>116	+	+	1:0,7	1,02	1310
Поли(DL-норлейцил, DL-аланил)	2,5:2,5:1	12	95,0	>196	—	+	1:0,8	—	—
Поли(DL-валил, DL-аланил)	3:3:1	5	96,9	>191	—	+	0,9:1	—	—
• •	2:4:1	5	94,3	190—192**	+	+	1:2	1,05	1330
• •	1:4:1	5	78,2	168—170**	+	+	1:4	1,20	1160

* Во всех таблицах порядок приведенных цифр соответствует порядку остатков в названии препарата.

** Плавятся с разложением; для остальных указано начало температуры разложения.

Таблица 2

Поли- и сополипептиды, содержащие на С-конце остаток н-воканна

Название полипептида	Условия полимеризации		Выход, %	Т. разл., С	Растворимость в воде	Реакция биурета	Сотноше- ние амни- кислот в сополипеп- тиде	Амнино-N, %	Средний молеку- лярный вес
	соотношение N-карбоксиан- гидридов и ини- циатора	продол- жит., сутки							
Пблвсаркозил	11:1	7	95,8	161—163**	+	—		1,24	1120
Поли-DL-аланил	10:1	11	93,8	>168	+	+		1,20	1160
Поли(глицил, DL-аланил)	5:5:1	6	95,0	>169	+	+	1:0,9	1,10	1270
Поли(DL-норлейцил, DL-аланил)	5:5:1	12	99,2	>210	—	+	0,7:1	—	—
Поли(DL-валил, DL-аланил)	5:5:1	5	78,6	>188	—	+	0,8:1	—	—
" "	3:7:1	5	95,0	>189	+	+	1:2	0,87	1610
" "	2,5:8:1	5	93,0	>188	+	+	0,9:3	0,83	1680
Поли(DL-лейцил, DL-аланил)	5:5:1	7	73,0	167—169**	—	+	1:1	—	—
" "	3,5:7:1	6	73,0	159—161**	+	+	1:2	1,80	770
" "	3:9:1	6	80,0	152—154**	+	+	0,9:3	1,80	770
Поли(саркозил, DL-аланил)	5:5:1	6	77,0	148—150**	+	+	0,7:1	1,40	1000

Таблица 3

Поли- и сополипептиды, содержащие на С-конце остаток диканна

Название полипептида	Условия полимеризации		Выход, %	Т, разл., °С	Растворимость в воде	Реакция биурета	Соотношение аминокислот в сополипептиде	Амино-N, %	Средний молекулярный вес
	соотношение N-карбоксигидридов и инициатора	продолжит., суток							
Полисаркозил	10:1	8	80,9	>142	+	—		1,46	950
Поли-DL-аланил	10:1	10	62,6	>174	+	+		1,10	1270
Поли(DL-норлейцил, DL-аланил)	5:5:1	18	61,2	>202	—	+	1:0,7	—	—
Поли(DL-валил, DL-аланил)	2:10:1	6	80,7	196—198**	+	+	0,9:5	1,40	1000
Поли(глицил, DL-аланил)	5:5:1	15	83,1	>170	+	+	1:1	1,43	980

вмольным количеством триэтиламина и абс. хлороформа, высаживаюг гидрохлорид абс. эфиром; после упаривания фильтрата к остатку последовательно прибавляют дважды абс. эфир и сухой диоксан, каждый раз упаривая в вакууме). Колбу снабжают хлоркальциевой трубкой и оставляют при комнатной температуре на несколько дней. Выпавший осадок фильтруют, промывают диоксаном и петролевым эфиром. Мольное соотношение N-карбоксиангидрида аминокислоты и инициатора, продолжительность полимеризации, выходы и физико-химические константы приведены в таблицах 1, 2, 3.

Сополимеризация двух N-карбоксиангидридов аминокислот в присутствии анестезина, оснований новокаина или дикаина. Смешивают взятые в определенном соотношении растворы N-карбоксиангидридов DL-аланина и глицина, саркозина, DL-валина, DL-лейцина или DL-норлейцина с раствором анестезина, оснований новокаина или дикаина в сухом диоксане. Раствор оставляют при комнатной температуре в течение нескольких суток. Осадок фильтруют, промывают диоксаном и петролевым эфиром. Мольное соотношение N-карбоксиангидридов аминокислот и инициатора, продолжительность полимеризации, выходы и физико-химические константы приведены в таблицах 1, 2, 3.

ԿԵՆՍԱՐԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

III. ՏԵՂԱԿԱՆ ԱՆՋԳԱՅԱՑՈՒՑԻՉ ԵՅՈՒԹԵՐԻ ՄՆԱՑՈՐԴՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻ- ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՊԵՑԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

8. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Հ. Խ. ԱՐԱՐՈՒԹՅԱՆ, Է. Վ. ՎԼԱՍՆԿՈ Ե Ա. Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Մինթեզված են ամիդային կապով անեսթեզինին, նովոկայինին կամ դիկայինին միացած DL-ալանինի և սարկոզինի պոլիպեպտիդներ, ինչպես նաև DL-ալանինի և գլիցինի, DL-վալինի, DL-լեյցինի, DL-նորլեյցինի կամ սարկոզինի համատեղ պոլիպեպտիդներ: Պոլիպեպտիդների և համատեղ պոլիպեպտիդների ածանցյալներն ստացված են անջուր դիօքսանում անեսթեզինի, հիմնային նովոկայինի կամ դիկայինի ներկայությամբ համապատասխան ամինաթթուների N-կարբօքսիանհիդրիդների պոլիմերացմամբ:

Պոլիմերների կառուցվածքը հաստատված է ԻԿ և ՈՒՄ սպեկտրների օգնությամբ, բիրտբտի ռեակցիայով: Որոշված են ամինաթթուների հարաբերությունը համատեղ պոլիպեպտիդներում, ջրում լուծելի պոլի- ու համատեղ պոլիպեպտիդների միջին մոլեկուլային կշիռները:

Մինթեզված նյութերի կենսաբանական հատկությունների ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ նրանցից ոմանք ունեն թույլ ցավազրկող ազդեցություն:

BIOLOGICALLY ACTIVE POLYMERS

III. SYNTHESIS OF POLY- AND COPOLYPEPTIDES CONTAINING
FRAGMENTS OF LOCAL ANAESTHETICSTs. E. AGHAJANIAN, H. Kh. ABLABUTIAN, E. V. VLASSENKO and
A. A. GASPARIAN

Polypeptides of DL-alanine and sarcosine, as well as copolypeptides of DL-alanine and glycine, DL-valine, DL-leucine, DL-norleucine or sarcosine have been synthesized, which are connected to anaesthesine, novocaine or dicaine by an amide linkage. Derivatives of polypeptides and copolypeptides have been obtained in anhydrous dioxane by polymerization of N-carboxyanhydrides of the corresponding amino-acids in presence of anaesthesine, basic novocaine or dicaine. The structure of the polymers has been confirmed by means of infra-red and ultraviolet spectra, and by the biuret reaction. The ratio of the amino-acids in the copolypeptides as well as the average molecular weights of the water-soluble poly- and copolypeptides have been determined. The study of the biological properties has shown that some of them possess weak analgesic activity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тезисы докладов 3-го симпозиума по физиологически активным синтетическим полимерам и макромолекулярным моделям биополимеров, Изд. «Зинатне», Рига, 1971.
2. Ц. Е. Агаджанян, К. Л. Амбоян, Б. Т. Гарибджанян, А. А. Чачоян, Арм. хим. ж., 25, 955 (1972); Ц. Е. Агаджанян, К. Л. Амбоян, Арм. хим. ж., 26, 135 (1973).
3. Современные методы в биохимии, т. 1, Изд. «Медицина», М., 1964, стр. 162.

АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ

VI. β-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ГЛИЦИНА И L-ВАЛИЛГЛИЦИНА

О. Л. МНДЖОЯН и С. А. КАЗАРЯН

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

Поступило 19 VII 1972

Синтезирован β-диметиламиноэтиловый эфир глицина и валилглицина. Изучена реакция удаления N-защитных групп. Установлено, что эфирная группа как у производных глицина, так и дипептида в этих условиях не затрагивается.

Табл. 2, библиографические ссылки 11.

Ранее [1,2] были проверены различные методы синтеза β-диалкиламиноэтиловых эфиров некоторых аминокислот с использованием N-защитных (карбобензоксид- или *трет*-бутилоксикарбонильная защита) аминокислот.

В настоящей работе с целью синтеза диалкиламиноэтиловых эфиров аминокислот и пептидов мы воспользовались методом карбодимидным и смешанных ангидридов с применением *изо*-бутилового эфира хлоругольной кислоты. Для защиты аминогруппы использовались как карбобензоксид (Cbo), так и *трет*-бутилоксикарбонильная (Boc) группы. В первом случае как ацилирующий агент применялся карбобензоксидхлорид, полученный по Фаррингу [3], во втором случае—*трет*-бутилоксикарбонилазид [4], который перед употреблением получался из *трет*-бутилоксикарбонилгидразида [5]. Ацилирование проводилось по Швицеру [6,7] и Шнабелю [8]. Удаление *трет*-бутилоксикарбонильной группы проводилось с помощью трифторуксусной кислоты, а карбобензоксильной группы—бромистым водородом в уксусной кислоте. Идентичность полученных соединений устанавливалась тонкослойной хроматографией и ИК спектроскопией.

В спектре β-диметиламиноэтилового эфира N-карбобензоксиглицина имеются пики поглощения при 1680, 1720 и 3430 см^{-1} , соответствующие амидному, эфирному карбонилам и NH-амидной группе. В случае β-диметиламиноэтилового эфира N-*трет*-бутилоксикарбонилглицина эти пики наблюдаются при 1650, 1680 и 3420 см^{-1} . После удаления N-защитных групп у β-диметиламиноэтилового эфира глицина в обоих случаях отсутствуют пики поглощения при 1680 и 1650 см^{-1} , что указывает на отсутствие в молекуле CONH-группы. В обоих случаях сохраняется пик поглощения при 1750 см^{-1} , что доказывает наличие эфиробразующего карбонила с некоторым

смещением, связанного по-видимому, с measurable эффектом между свободной аминогруппой и сложноефирным карбоинилом.

В ИК спектрах β -диметиламиноэтилового эфира N-карбобензоксипвалилглицина наблюдается поглощение при 1675, 1725 и 3340 см^{-1} , а бромгидрат β -диметиламиноэтилового эфира валилглицина показывает соответствующие поглощения при 1690, 1750 и дуплет пиков NH_2 группы при 3250—3420 см^{-1} .

Во всех случаях в ИК спектрах N-незащищенных β -диметиламиноэтиловых эфиров аминокислот и дипептида сохраняется поглощение при 1265 см^{-1} , что подтверждает наличие сложноефирной —COOC— связи; т. е. в принятых условиях удаления N-защитных групп эфирная связь не затрагивается.

При взаимодействии полученных N-карбобензоксисаминоэфиров глицина и валилглицина с хлористым водородом получают соответствующие гидрохлориды, а взаимодействием β -диметиламиноэтилового эфира глицина с йодистым метилом в ацетоне—монойодметилат. Алкилированию подвергается атом азота при аминспиртовой части молекулы. Выбранные нами условия исключают образование продукта N-алкилирования при азоте аминокислоты.

Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 1 и 2.

Экспериментальная часть

трет-Бутилоксикарбонилглицин был получен по Швицеру [6,7] с 70,1%-ным выходом; т. пл. 91° после перекристаллизации из этилацетата и петролейного эфира.

β -Диметиламиноэтиловый эфир N-трет-бутилоксикарбонилглицина.
а) *метод смешанных ангидридов.* К раствору 17,5 г (0,1 моля) N-трет-бутилоксикарбонилглицина и 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина в 150 мл тетрагидрофурана прибавляют при -10° 13,65 г (0,1 моля) *изо*-бутилового эфира хлоругольной кислоты. Смесь перемешивают при этой температуре 15—20 мин, прибавляют 8,9 г (0,1 моля) β -диметиламиноэтанола в 20 мл тетрагидрофурана и перемешивают еще 3—4 часа при 20°. Тетрагидрофуран отгоняют, остаток растворяют в 50 мл воды и подщелачивают 50,0%-ным раствором карбоната калия. Выделившееся маслообразное вещество экстрагируют этилацетатом (3·50 мл), высушивают над сульфатом натрия. После отгонки растворителя получается 15 г (60,9%) соединения III (табл. 1).

Этим же методом с 61,0%-ным выходом получают β -диметиламиноэтиловый эфир N-карбобензоксис-L-валилглицина (табл. 1).

б) *карбодимидный метод.* К раствору 20,9 г (0,1 моля) N-карбобензоксиглицина и 8,9 г (0,1 моля) β -диметиламиноэтанола в 200 мл ацетонитрила прибавляют при -5° 29,6 г (0,1 моля) N,N'-дициклогексилкарбодимида. Реакционную смесь перемешивают в течение 20 час., затем отфильтровывают выпавшую N,N'-дициклогексилмочевину, фильтрат упаривают до минимального объема, добавляют 150 мл воды и подщелачивают 50,0%-ным раствором карбоната калия. Выделившееся масло экстрагируют этилацетатом (3·50 мл) и высушивают над сульфатом нат-

Таблица 1

№ соединения	Соединение	Молекулярная формула	Выход, %		Т. пл., °С	R _f	Анализ, %					
			метод				С		Н		N	
			смешанных ангидридов	карбондимиidный			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	Cbo—Gly—O(CH ₂) ₂ —N(CH ₂) ₂	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₄	61,0	50,0	масло	0,30	60,18	60,00	7,48	7,14	10,21	10,00
II	Woc—Gly—O(CH ₂) ₂ —N(CH ₂) ₂	C ₁₁ H ₁₇ N ₂ O ₄	60,2	45,0	масло	0,40	53,91	53,65	8,76	8,94	11,20	11,30
III	Cbo—L—Val—Gly—OMe ¹⁰	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₅	89,6		159—161	0,90**	59,45	59,61	6,85	6,88	8,70	8,69
IV	Cbo—L—Val—Gly—OH ¹¹	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₅	76,9		140—141	0,80**	57,95	58,44	7,00	6,49	9,25	9,09
V	Cbo—L—Val—Gly—O(CH ₂) ₂ —N(CH ₂) ₂	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₅	61,0	40,2	масло	0,58	60,45	61,15	7,55	7,64	11,24	11,08
VI	NH ₂ —CH ₂ —COO(CH ₂) ₂ —N(CH ₂) ₂	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂			масло	0,27**	49,51	49,31	9,82	9,58	19,41	19,28

* Окись алюминия, растворитель: бензол — эфир 1:8, проявитель — пары йода.

** Закрепленный слой силикагель — гипс, растворитель: пропанол — вода, 7:3; проявитель — пары йода.

рия. После отгонки растворителя получается 13,72 г (49,0%) соединения I (табл. 1). Эта же реакция, проведенная в среде тетрагидрофурана, не привела к изменению выхода.

Метиловый эфир N-карбобензоксид-L-валилглицина (метод смешанных ангидридов). К раствору 10,04 г (0,04 моля) карбобензоксидвалина [9] и 4,04 г (0,04 моля) триэтиламина в 50 мл тетрагидрофурана прибавляют при -10° 5,46 г (0,04 моля) изо-бутилового эфира хлоругольной кислоты. При этой температуре смесь перемешивают 15 мин., прибавляют смесь 5 г (0,04 моля) гидрохлорида метилового эфира глицина и 4,04 г (0,04 моля) триэтиламина в 70 мл тетрагидрофурана и перемешивание продолжают еще 3—4 часа при 20° . Тетрагидрофуран отгоняют, к остатку добавляют 30 мл воды и выделившееся масло экстрагируют этилацетатом, промывают 1*n* раствором соляной кислоты, 5,0%-ным раствором двууглекислого натрия, водой и сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя получают 11,99 г (93,2%) сырого продукта, при перекристаллизации которого из смеси этилацетата и петролейного эфира получают 11,55 г (89,9%) соединения V с т. пл. $159-160^{\circ}$ (табл. 1). По лит. данным т. пл. $159-161^{\circ}$ [10] (карбодимидный метод).

N-Карбобензоксид-L-валилглицин получен из метилового эфира N-карбобензоксид-L-валилглицина с т. пл. $140-141^{\circ}$, с 76,9%-ным выходом путем омыления в среде метанола в присутствии 1*n* раствора гидрата окиси натрия. По лит. данным т. пл. 146° [11] (из этилового эфира N-карбобензоксид-L-валилглицина).

Гидрохлорид β-диметиламиноэтилового эфира N-карбобензоксиглицина. 1,0 г (0,003 моля) β-диметиламиноэтилового эфира N-карбобензоксиглицина растворяют в 7 мл абс. этилового спирта и по каплям добавляют раствор абс. эфира, насыщенного газообразным хлористым водородом до pH 3—4. Закрывают колбу и через 24 часа на роторном испарителе упаривают растворители. Остаток в колбе многократно обрабатывают абс. эфиром путем его добавления и упарки. Получают соединение VII с 90,6%-ным выходом (табл. 2).

Этим же методом с 86,5%-ным выходом был получен гидрохлорид β-диметиламиноэтилового эфира N-карбобензоксид-L-валилглицина с т. пл. $101-102^{\circ}$, после перекристаллизации из смеси метанол-абс. эфир (табл. 2).

Удаление карбобензоксильной защиты. 2,8 г (0,01 моля) β-диметиламиноэтилового эфира N-карбобензоксиглицина растворяют в 10 мл ледяной уксусной кислоты и добавляют 10 мл 34%-ного раствора бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте. Через 2 часа растворитель отгоняют в вакууме водоструйного насоса при 30° , остаток тщательно промывают абс. эфиром и сушат в вакууме. Полученный сырой продукт после перекристаллизации из спирта и петролейного эфира плавится при $170-171^{\circ}$; выход соединения IX 20 г (64,9%)

Таблица 2

№ соединения	Соединение	Выход, %	Молекулярная формула	Т. пл., °С	R _f *	Анализ галондов, %					
						Cl ⁻		Br ⁻		J ⁻	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
VII	Cbo—Gly—O(CH ₂) ₂ —N(CH ₃) ₂ ·HCl	90,6	C ₁₄ H ₂₇ N ₂ O ₄ Cl	масло	0,40	11,21	11,44				
VIII	Cbo—L—Val—Gly—O(CH ₂) ₂ —N(CH ₃) ₂ ·HCl	86,5	C ₁₃ H ₂₆ N ₂ O ₅ Cl	101—102	0,45	9,10	8,40				
IX	NH ₂ —CH ₂ —COO(CH ₂) ₂ —N(CH ₃) ₂ ·2HBr	81,0	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ Br ₂	170—171	0,45			51,80	51,81		
X	NH ₂ —CH ₂ —COO(CH ₂) ₂ —N ⁺ (CH ₃) ₃ J ⁻	50,3	C ₇ H ₁₇ N ₃ O ₂ J	129—130	0,32					43,60	44,09
XI	H—L—Val—Gly—O(CH ₂) ₂ —N ⁻ (CH ₃) ₂ ·2HBr	96,3	C ₁₁ H ₂₃ N ₃ O ₂ Br ₂	масло	0,43			39,38	39,00		

* Закрепленный слой силикагель — гипс, растворитель: пропанол — вода, 7:3, проявитель — пары йода.

(табл. 2). Этим же методом было получено и соединение XI с 96,3%-ным выходом (табл. 2).

Удаление N-трет-бутилоксикарбонильной группы. 2,64 г (0,01 моля), β -диметиламиноэтилового эфира N-трет-бутилоксикарбонилглицина растворяют в 10 мл трифторуксусной кислоты. Через час отгоняют избыток трифторуксусной кислоты в вакууме водоструйного насоса при 30°, остаток тщательно промывают абс. эфиром и сушат в вакууме. Получают маслообразный продукт с 94,4%-ным выходом, который в дальнейшем использовался для получения соединения VI (табл. 1).

β -Диметиламиноэтиловый эфир глицина. 2,28 г (0,01 моля) дитрифторацетата β -диметиламиноэтилового эфира глицина или 3,08 г (0,01 моля) дибромгидрата β -диметиламиноэтилового эфира глицина растворяют в абс. ацетоне и по каплям добавляют абс. эфир, насыщенный аммиаком до pH 9. После отфильтрования выпавших солей и отгонки растворителей получались свободные аминокислоты, очистку которых проводили пропусканием через колонку (3·15 см) с носителем Al_2O_3 (II степени активности). Как растворитель для элюирования применяли смесь абс. метанола и абс. этилацетата (1:1). Элюирование проводилось в течение часа. Первую фракцию (15 мин.) отбрасывают. Собирают следующую фракцию, отгоняют растворитель; в обоих случаях получают маслообразные продукты с одинаковым $R_f=0,27$ в системе пропанол—вода (7:3) на закрепленном слое силикагель—гипс. В первом случае получили 0,7 г (47,9%), а во втором—1,0 г (59,1%).

Моноидметилат β -диметиламиноэтилового эфира глицина. 1,46 г (0,01 моля) β -диметиламиноэтилового эфира глицина растворяют в 30 мл абс. ацетона и добавляют 5 мл абс. ацетона, содержащего 1,42 г (0,01 моля) йодистого метила. Колбу закрывают пробкой и оставляют 3 суток при комнатной температуре. После отфильтрования выпавшего осадка и его перекристаллизации из абс. ацетона получили 1,75 г или 60,9% соединения X с т. пл. 129—130° (табл. 2).

ԱՄԻՆԱԹՔՈՒՆԵՐ ԵՎ ՊԵՊՏԻՆԵՐ

VI. ՎԻՑԻՆԻ ԵՎ L-ՎԱԼԻՆՎԻՑԻՆԻ β -ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱԵԹԻԼԵՍԹԵՐՆԵՐ

Հ. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ Ե Ս. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Օգտվելով պեպտիդային կապ առաջացնելու խառն անհիդրիդային և կարբոնիլմիդային եղանակներից, սինթեզված են N-կարբոքսիկաբոնիլ-, N-կարբոքսիկաբոնիլ-L-վալիլգլիցինի և N-երրորդային բուտիլօքսիկաբոնիլգլիցինի β -դիմեթիլամինաէթիլսթերները. ստացված են նրանց հիդրոլորիդները: Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ N-կարբոքսիկաբոնիլմիդային բուտիլօքսիկաբոնիլ խմբերը կարելի է հեռացնել համապատասխան ամինաէթերների վրա քաղախաթթվի միջավայրում բրոմաչորածնով ազդելով տրիֆտորաքաղախաթթվով, որոնց գործադրության դեպքում էսթերային

կապի ճեղքում տեղի չի ունենում: Դրա շնորհիվ ստացվել է զլիցինի β -դիմեթիլամինատի և L-վալիլզլիցինի β -դիմեթիլամինատի քիմիկատներ:

AMINOACIDS AND PEPTIDES.

VI. β -DIMETHYLAMINOETHYL ESTERS OF GLYCINE AND L-VALYL-GLYCINE

H. L. MNJOYAN and S. A. KAZARIAN

β -Dimethylaminoethyl esters of N-carbobenzoxy-, N-carbobenzoxy-L-valyl- and N-*tert*-butyloxycarbonylglycines and the corresponding hydrochlorides have been synthesised. The N-carbobenzoxy- and N-*tert*-butyloxycarbonyl groups may be removed by treating the appropriate aminoesters with HBr in acetic acid and with trifluoroacetic acid, correspondingly.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. Л. Мнджоян, Ц. Е. Агаджанян, Арм. хим. ж., 22, 1003 (1969).
2. О. Л. Мнджоян, Ц. Е. Агаджанян, Н. Н. Фрадкина, Арм. хим. ж., 23, 522 (1970).
3. A. C. Farthing, J. Chem. Soc., 1950, 3213.
4. L. A. Carpino, J. Am. Chem. Soc., 79, 4427 (1957).
5. L. A. Carpino, C. A. Gtza, B. A. Carpino, J. Am. Chem. Soc., 81, 955 (1959).
6. R. Schwyzer, P. Steber, H. Kappeler, Helv. Chim. Acta, 42, 2622 (1959).
7. C. Gros, M. Privat de Garilhe, A. Costapanagiotis, R. Schwyzer, Helv. Chim. Acta, 44, 2042 (1961).
8. E. Schabel, Lieb. Ann., 702, 188 (1967).
9. W. Grassman, E. Wunsch, H. Riedel, Ber., 91, 462 (1958).
10. H. Otsuka, K. Inouye, Y. Sono, Bull. Chem. Soc. Japan, 87, 1471 (1964).
11. W. Grassmann, E. Wunsch, Ber., 91, 449 (1958).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XXX. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ МОНО- И ДИХЛОР- -5-(*n*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)ПИРИМИДИНОВ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

А. А. АРОЯН и М. С. КРАМЕР

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

Поступило 19 VII 1972

Исследована реакция 2-амино-, 2-метил-4-хлор- и 2,4-дихлор-5-(*n*-алкоксибензил)-пиримидинов с тиомочевинной в присутствии следов конц. HCl. Полученные изотиурониевые соли действием щелочи переведены в меркаптопроизводные.

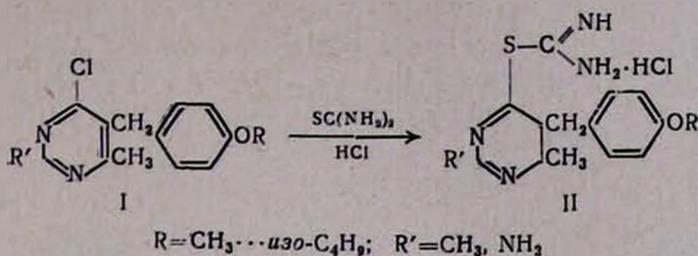
Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Настоящая работа посвящена исследованию реакции некоторых моно- и дихлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидинов с тиомочевинной для дальнейшего получения 4-меркаптопроизводных. В предыдущих сообщениях описан синтез 2-меркапто-5- и 6-(*n*-алкоксибензил)пиримидинов [1]. Представлялось интересным провести сравнение биологических свойств последних с их 4-меркаптоаналогами.

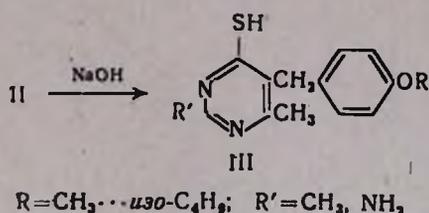
Известно два метода получения 4-меркаптопиримидинов, из которых метод взаимодействия хлоропроизводных с гидросульфидом натрия или калия протекает в жестких условиях и с низкими выходами [2]. Другой метод, заключающийся в расщеплении изотиурониевых солей, полученных реакцией хлоридов с тиомочевинной, впервые успешно применен к пиримидинам Полоновским и Шмидтом [3]. Позднее удалось получить 4-меркаптопиримидины непосредственным кипячением хлорпиримидинов с тиомочевинной в этаноле без выделения промежуточных солей изотиурония [4].

Для синтеза 4-меркапто-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидинов был выбран второй способ, тем более, что нас интересовало также получение соответствующих изотиурониевых солей, представляющих самостоятельный интерес для испытания их гипотензивных и гипертензивных свойств. Однако при исследовании взаимодействия 2-амино- и 2-метил-4-хлорпиримидинов с тиомочевинной выяснилось, что проведение реакции в этиловом спирте при комнатной температуре или при нагревании не приводит к ожидаемым продуктам.

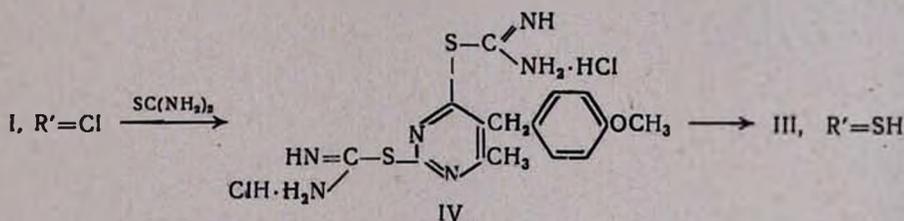
Применяя условия, описанные Довлатяном и сотр. [5], для получения изотиурониевых солей триазина, а именно, нагревание исходных компонентов в ацетоне в присутствии каталитических количеств конц. HCl, нам удалось синтезировать гидрохлориды 2-амино- и 2-метил-4-изотиуроний-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидинов (II).



Кипячение последних в водно-спиртовом растворе едкого натра приводит к образованию 2-замещенных 4-меркаптопиримидинов (III) с 60—70% -ными выходами.



Аналогичным образом синтезирован 2,4-димеркапто-5-(*n*-метоксибензил)-6-метилпиридин (III, R' = SH).



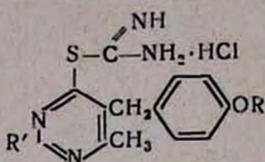
Экспериментальная часть

Гидрохлориды 2-метил- и 2-амино-4-изотиуроний-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидинов (II). К 4,1 г (0,055 моля) тиомочевины, растворенной в 50 мл ацетона, прибавляют 0,03 мл конц. HCl и через несколько минут добавляют 0,05 моля 4-хлорпиридина. Смесь нагревают на водяной бане и перемешивают 2—3 часа. Осадок фильтруют, тщательно промывают ацетоном и высушивают (табл. 1).

2-Метил- и 2-амино-4-меркапто-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины (III). 0,001 моля II растворяют в 10 мл 50% -ного этанольного раствора 0,4 г (0,01 моля) едкого натра и нагревают 3—4 часа на водяной бане с обратным холодильником. После охлаждения реакционную смесь осторожно подкисляют уксусной кислотой до pH 5—6. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из этилового спирта (табл. 2).

Дигидрохлорид 2,4-диизотиуроний-5-(*n*-метоксибензил)-6-метилпириидина (IV). Смесь 1,5 г (0,005 моля) 2,4-дихлор-5-(*n*-мет-

Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C (с раз- лож.)	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					N		S		Cl	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	CH ₃	57,6	198—199	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ SOCl	16,23	16,53	9,22	9,46	10,42	10,46
C ₂ H ₅	.	60,4	202—203	C ₁₆ H ₂₁ N ₄ SOCl	15,98	15,87	8,50	9,08	10,06	10,04
C ₃ H ₇	.	65,3	215—216	C ₁₇ H ₂₃ N ₄ SOCl	15,57	15,27	9,04	8,74	10,00	9,66
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	.	58,9	150—151	C ₁₇ H ₂₃ N ₄ SOCl	15,23	15,27	8,96	8,74	9,35	9,66
C ₄ H ₉	.	67,2	146—147	C ₁₈ H ₂₅ N ₄ SOCl	14,92	14,70	8,56	8,41	9,42	9,30
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	.	56,5	141—142	C ₁₈ H ₂₅ N ₄ SOCl	14,60	14,70	8,09	8,41	9,67	9,30
CH ₃	NH ₂	63,5	111—112	C ₁₄ H ₁₈ N ₅ SOCl	21,47	20,80	9,57	9,43	10,51	10,46
C ₂ H ₅	.	59,6	160—161	C ₁₅ H ₂₀ N ₅ SOCl	19,74	19,79	9,26	9,06	9,92	10,02
C ₃ H ₇	.	62,7	157—158	C ₁₆ H ₂₂ N ₅ SOCl	19,30	19,68	9,27	9,01	9,68	9,96
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	.	53,8	159—160	C ₁₆ H ₂₂ N ₅ SOCl	20,05	19,68	9,25	9,01	9,64	9,96
C ₄ H ₉	.	50,0	150—151	C ₁₇ H ₂₄ N ₅ SOCl	18,09	18,33	8,60	8,39	9,02	9,28
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	.	52,4	155—157	C ₁₇ H ₂₄ N ₅ SOCl	18,50	18,33	8,13	8,39	9,54	9,28

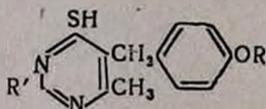


Таблица 2

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
					N		S	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	CH ₃	68,5	197—198	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ OS	10,41	10,76	13,00	12,31
C ₂ H ₅	.	74,6	201—202	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ OS	10,56	10,21	11,78	11,68
C ₃ H ₇	.	65,7	165—166	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ OS	9,30	9,71	10,98	11,12
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	.	60,4	167—168	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ OS	9,84	9,71	11,10	11,12
C ₄ H ₉	.	62,3	182—183	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ OS	9,14	9,26	10,65	10,60
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	.	60,0	188—189	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ US	9,50	9,26	10,90	10,60
CH ₃	NH ₂	75,4	198—199	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ OS	16,10	16,07	12,49	12,27
C ₂ H ₅	.	78,5	226—227	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ OS	15,13	15,26	11,78	11,64
C ₃ H ₇	.	72,4	225—226	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ OS	14,22	14,52	11,58	11,08
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	.	59,6	224—225	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ OS	15,04	14,52	11,02	11,08
C ₄ H ₉	.	67,5	230—231	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ OS	14,27	13,85	10,43	10,56
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	.	64,3	234—235	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ OS	13,54	13,85	10,62	10,56

оксибензил)-6-метилпиримидина, 0,76 г (0,01 моля) тиомочевины в 10 мл ацетона с добавлением 0,03 мл конц. HCl нагревают при перемешивании в течение 4—5 час. Кристаллы отсасывают, промывают ацетоном. Выход 1,6 г (69,5%); т. пл. (с разлож.) 194—195°. Найдено %: N 19,50; S 14,93; Cl 16,20. $C_{15}H_{20}N_2S_2Cl_2O$. Вычислено %: N 19,30; S 14,70; Cl 16,28.

2,4-Димеркапто-5-(*p*-метоксибензил)-6-метилпиримидин (III, R' = SH). 0,25 г (0,00067 моля) IV растворяют в 10 мл 50%-ного этанольного раствора 0,44 г (0,011 моля) едкого натра и опыт проводят аналогично получению III. Выход 0,13 г (81,2%); т. пл., 269—270°. Найдено %: N 10,14; S 22,34. $C_{13}H_{14}N_2OS_2$. Вычислено %: N 10,06; S 22,99.

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XXX. ՔԻՄՍԻՋԱՆՑՈՒՔԻ շԵՏ ՄԻ ՔԱՆԻ ՄՈՆՈ- ԵՎ ԴԻՔԼՈՐ-5-(պ-ԱԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)-
ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԵՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՅՑՈՒՄ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ Լ Մ. Ս. ԿՐԱՄԵՐ

2-Ամինա-, 2-մեթիլ-4-քլոր- և 2,4-դիքլոր-5-(պ-ալկօքսիբենզիլ)պիրիմիդինների և թիոմիզանյութի փոխազդմամբ խիտ ազաթթվի ներկայությամբ սինթեզված են համապատասխան իզոթիոուրոնիումական աղեր: Վերջիններս հիմքի ազդմամբ փոխարկված են մերկապտոածանցյալներ:

THE INVESTIGATION OF THE REACTION OF SOME MONO- AND DICHLORO-5-(*p*-ALKOXYBENZYL)PYRIMIDINES WITH THE THIOUREA

H. A. HAROYAN and M. S. KRAMER

Isothiouronium salts (I) are obtained in acetone by the action of thiourea on 2-amino-, 2-methyl-4-chloro- and 2,4-dichloro-5-(*p*-alkoxybenzyl)-6-methyl pyrimidines in the presence of traces of hydrochloric acid. Treatment of I by bases leads to the corresponding mercaptoderivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, М. С. Крамер, Арм. хим. ж., 20, 218 (1967); 24, 161 (1971).
2. S. Gabriel, J. Colman, Chem. Ber., 32, 2921 (1899).
3. M. M. Polonovski, H. Schmidt, Bull. Soc. Chim. France, 1950, 616.
4. M. P. Boarland, J. F. McOmie, J. Chem. Soc., 1951, 1218.
5. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Дж. А. Мецбурян, Арм. хим. ж., 24, 264 (1971).

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

2-ХЛОР-4-АЛКИЛ (ДИАЛКИЛ)АМИНО-6- α -(МЕТИЛ. и КАРБОКСИМЕТИЛ)-
ГИДРАЗИНО-*симм*-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН и Н. Х. ХАЧАТРЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

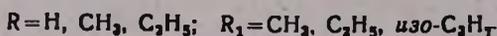
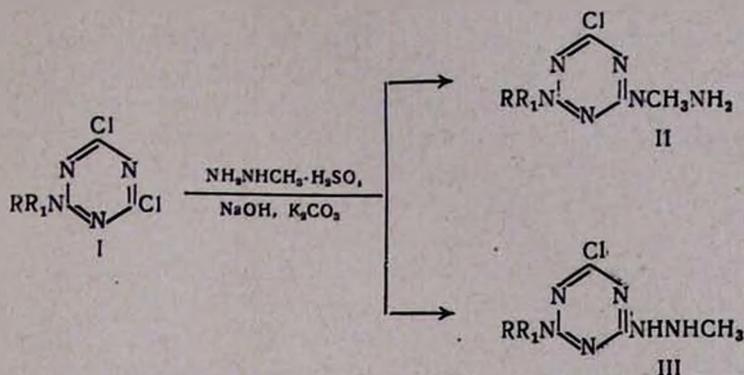
Поступило 14 VIII 1972

Взаимодействием 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинов с сульфатом метилгидразина синтезированы 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- α -метилгидразино-*симм*-триазины, которые при нагревании были переведены во внутренние соли. Строение α -метилгидразинопроизводных подтверждено получением β -ацетилпроизводных и соответствующих бензальгидразонов. Установлено, что при конденсации 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинов с алкиловыми эфирами гидрохлоридов гидразиноуксусной кислоты образуются 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- β -карбоксиметилгидразино-*симм*-триазины.

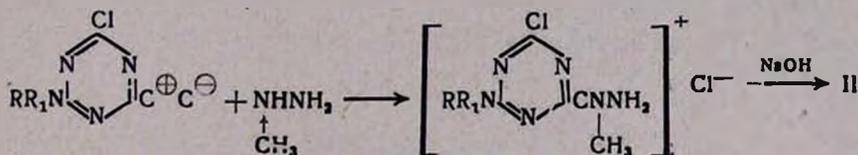
Табл. 3, библиограф. ссылки 3.

Испытанием на гербицидную активность ранее синтезированных 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- α -алкил- β -ацетилгидразино-*симм*-триазинов [1,2] было установлено, что указанные соединения по характеру физиологической активности по отношению к растениям заметно отличаются от препаратов на основе *симм*-триазина. Гербицидная активность наиболее интересных представителей этого ряда соединений при их введении в почву в широком интервале времени обычно постепенно понижается, между тем как активность 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- α -алкил- β -ацетилгидразино-*симм*-триазинов наоборот, повышается. Это навело на мысль, что указанные соединения в почве подвергаются деацетилированию с образованием 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- α -алкилгидразино-*симм*-триазинов, которые, по-видимому, обладают более высокой гербицидной активностью, чем соответствующие ацетильные производные. Данное предположение легло в основу синтеза α -алкилгидразинопроизводных *симм*-триазина, испытание которых на сравнительную гербицидную активность позволило бы подтвердить вышесказанное.

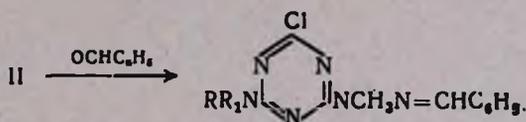
С этой целью в настоящей статье приведены результаты взаимодействия 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинов с сульфатом метилгидразина, являющегося одним из наиболее доступных представителей алкилгидразинов [3]. При этом следовало ожидать образование двух изомеров метилгидразинопроизводных:



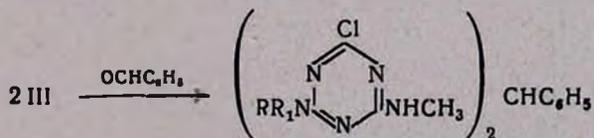
С учетом сравнительно повышенной нуклеофильности атома азота, непосредственно связанного с электродонорным метильным радикалом, следовало дать предпочтение протеканию реакции по образованию II.



С целью подтверждения этих соображений изучалась возможность превращения полученных соединений в бензальгидразоны. Так как исходное гидразинопроизводное содержит свободную NH_2 группу, то можно было ожидать образования бензальгидразона нормального строения:



Если же изучаемое соединение представляет собою α, β -дизамещенное производное гидразина, то естественно было допустить возможность конденсации двух молекул замещенного гидразина с одной молекулой бензальдегида с образованием бензилиденгидразинопроизводного:



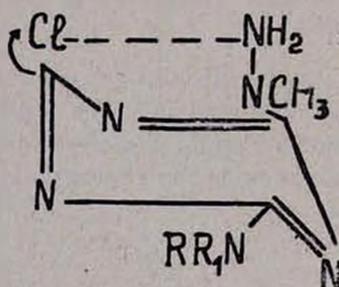
Данные элементного анализа подтверждают протекание реакции по первой схеме.

Что при взаимодействии 2,4-дихлор-6-алкил (диалкил)амино-симметричных триазинов с сульфатом метилгидразина образуются α -метилгидразино-

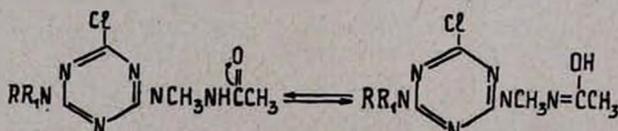
симм-триазины, было подтверждено также осуществлением их ацетилирования. Полученные при этом продукты оказались идентичными с ранее синтезированными 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- α -метил- β -ацетилгидразино-*симм*-триазинами [1].

Дальнейшее изучение химических свойств полученных α -метилгидразинопроизводных показало, что при их умеренном нагревании в среде бензола при температуре кипящей водяной бани образуются продукты, резко отличающиеся по т. пл. от исходных соединений: т. пл. 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- α -метилгидразино-*симм*-триазинов 66—94°, а после их нагревания в бензоле они разлагаются не плавясь при 225—285°, хотя по процентному содержанию азота и хлора эти соединения не отличаются друг от друга. Оба продукта образуют те же ацетильные производные и по данным масс-спектрологии характеризуются одинаковым молекулярным весом. Следует также указать, что продукты с высокой т. разл., в отличие от низкоплавящихся, содержат титруемый хлор.

Все эти данные дают основание предполагать, что исходные соединения при нагревании переходят во внутренние соли, содержащие, по видимому, Cl...N устойчивую связь:



При переходе в ацетильные производные образование такой связи маловероятно вследствие конкурирующего электроакцепторного влияния амидного карбонила:

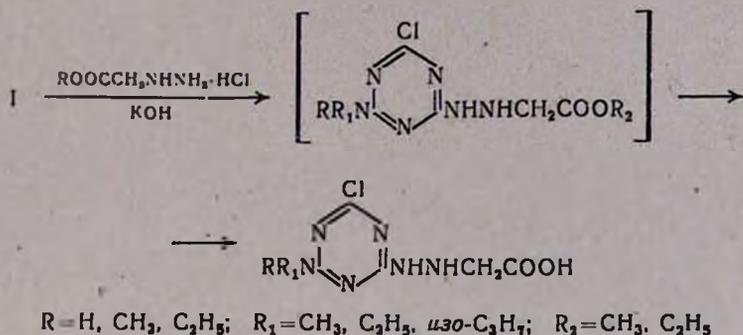


С этой точки зрения легко объяснить идентичность как низко, так и высокоплавящихся продуктов ацетилирования.

В качестве гербицидов с повышенной липофильностью было интересно получить 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- β -карбалкоксиметилгидразино-*симм*-триазины. С этой целью изучалось взаимодействие 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинов с алкиловыми эфирами гидрохлоридов гидразинокусусной кислоты. Было установлено, что по-

лученные при этом соединения, в отличие от α -метилгидразино-симм-триазинов, с бензальдегидом не дают соответствующих гидразонов; следовательно, они представляют собою β -замещенные производные.

Выяснилось также, что наряду с основной реакцией происходит омыление образующихся эфирогидразинов по месту сложноэфирной группы:



Строение полученных соединений подтверждено данными ИК спектроскопии (ν_{OH} в кислотах 1723 см^{-1}) и получением солей щелочных металлов.

Экспериментальная часть

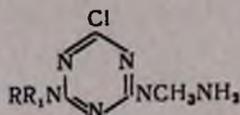
2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- α -метилгидразино-симм-триазины. К смеси 0,02 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина, 3,0 г (0,02 моля) сульфата метилгидразина и 4 мл диоксана при -10° прибавляют сначала 2,0 г (0,05 моля) едкого натра, затем 1,4 г (0,01 моля) поташа в виде 30%-ного водного раствора в течение 20 мин. Смесь, перемешивая, нагревают 2 часа при $48-50^\circ$, приливают 50 мл ледяной воды, выпавший осадок отсасывают и для очистки продукта его промывают гексаном.

2-Хлор-4-диметиламино-6- α -метилгидразино-симм-триазин получают по вышеуказанному методу, но без нагревания—после прибавления поташа смесь перемешивают при комнатной температуре 30 мин. (табл. 1).

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- α -метил- β -бензальгидразино-симм-триазины. 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- α -метилгидразино-симм-триазина растворяют в 25—30 мл 10%-ной соляной кислоты, добавляют 1,0 г (0,01 моля) бензальдегида. Образовавшийся осадок отфильтровывают через 2 часа, промывают водой, высушивают на воздухе, затем тщательно протирают эфиром и отфильтровывают (табл. 2).

Внутренние соли 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- α -метилгидразино-симм-триазинов. Смесь 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- α -метилгидразино-симм-триазина и 10 мл бензола нагревают на кипящей водяной бане 3 часа. Выпавший осадок отсасывают. Константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

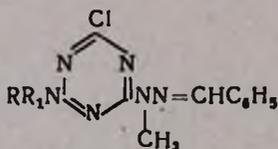


R	R ₁	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %				R ₁ *	Т. разл. внутренних солей, °С
					N		Cl			
					найдено	вычислено	найдено	вычислено		
H	CH ₃	86,5	276—278**	C ₇ H ₉ ClN ₆	44,03	44,32	18,42	18,83	0,58	284—285
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	81,4	86—88	C ₇ H ₁₃ ClN ₆	38,34	38,79	16,10	16,32	0,37	279—280
-CH ₃	CH ₃	80,0	68—70	C ₆ H ₁₁ ClN ₆	41,54	41,48	17,12	17,45	0,55	225—227
-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	75,5	92—94	C ₈ H ₁₅ ClN ₆	36,11	36,44	15,02	15,40	0,45	280—281

* Носитель Al₂O₃ (акт. II), элюент: система ацетон—гексан, 1:8.

** Т. разложения.

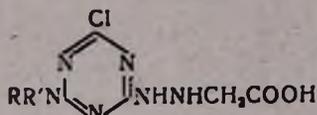
Таблица 2



R	R'	Выход, %	Т. разл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		Cl	
					вычислено	найдено	вычислено	найдено
H	CH ₃	87,7	224—225	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₆	30,30	29,95	12,81	13,04
H	C ₂ H ₅	85,5	252—254	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₆	28,90	28,57	12,22	12,57
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	82,6	226—228	C ₁₄ H ₁₇ ClN ₆	27,50	27,16	11,65	12,04
CH ₃	CH ₃	85,0	140—142	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₆	28,90	28,62	12,22	12,47

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-β-карбоксиметилгидразино-симм-триазины. К смеси 0,01 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина, 0,01 моля гидрохлорида метилового (этилового) эфира гидразинуксусной кислоты и 5 мл 50%-ного диоксана при 0° прибавляют 1,8 г (0,03 моля) едкого кали. Смесь, перемешивая, нагревают 2 часа при 65—68°, подкисляют соляной кислотой; выпавший осадок отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из бензола (табл. 3).

Таблица 3



R	R'	Выход, %	Т. разл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
					N		Cl	
					вычислено	найдено	вычислено	найдено
H	CH ₃	87,0	270—271	C ₆ H ₉ ClN ₃ O ₂	35,98	36,12	14,90	15,26
H	C ₂ H ₅	84,5	240—242	C ₇ H ₁₁ ClN ₃ O ₂	34,25	34,03	14,11	14,40
H	изо-C ₃ H ₇	80,0	235—237	C ₈ H ₁₃ ClN ₃ O ₂	32,52	32,24	13,21	13,62
CH ₃	CH ₃	87,5	265—267	C ₇ H ₁₁ ClN ₃ O ₂	34,35	34,03	14,71	14,40
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	85,0	232—234	C ₈ H ₁₃ ClN ₃ O ₂	30,28	30,60	12,52	12,93

ՀԵՐԲԻՑԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ

2-քլոր-4-ալկիլ(դիալկիլ)ամինո-6-α-(մեթիլ- և կարբոքսիմեթիլ)հիդրազինո-ս-տրիազիններ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ և Ն. Խ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2,4-դիքլոր-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինները մեթիլհիդրազինսուլֆատի հետ փոխազդելով առաջացնում են 2-քլոր-4-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-6-α-մեթիլհիդրազինա-սիմ-տրիազիններ, որոնք տաքացնելիս փոխարկվում են ներքին աղերի: α-Մեթիլհիդրազինատրիազինների կառուցվածքը հաստատված է β-ացետիլալին ածանցյալների և համապատասխան հիդրազոնների գոյացմամբ: Հաստատված է, որ 2,4-դիքլոր-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինները հիդրազինաքացախաթթվի ալկիլէսթերների հիդրոքլորիդների հետ կոնդենսելիս առաջացնում են 2-քլոր-4-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-6-β-կարբոքսիմեթիլհիդրազինա-սիմ-տրիազիններ:

SYNTHESIS OF PESTICIDES.

2-CHLORO-4-ALKYL(DIALKYL)AMINO-6-α-(METHYL- AND CARBOXYMETHYL)-HYDRAZINO-S-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN and N. Kh. KHACHATRIAN

The reaction of 2,4-dichloro-6-alkyl(dialkyl)amino-S-triazines with methylhydrazine leads to 2-chloro-4-alkyl(dialkyl)amino-6-α-methyl-hydrazino-S-triazines, the structure of which were established by the synthesis of β-acetyl derivatives and the corresponding benzalhydrazones. Condensation of 2,4-dichloro-6-alkyl(dialkyl)amino-S-triazines with hydrochlorides of alkyl ethers of hydrazinoacetic acid produces 2-chloro-4-alkyl(dialkyl)amino-6-β-carboxymethylhydrazino-S-triazines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж., 25, 613 (1972).
2. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж., 25, 697 (1972).
3. Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Изд. ИЛ, М., 1949, стр. 319.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

II. КИНЕТИКА ХЛОРИРОВАНИЯ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

К. А. ТОРОСЯН, Э. С. ВОСКАНЯН, Г. М. МКРЯН и Н. Г. КАРАПЕТЯН

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

Поступило 26 V 1972

Изучена кинетика хлорирования растворов стереорегулярного синтетического изопренового каучука (СКИ) в четыреххлористом углероде. Повышение температуры, особенно в последних стадиях хлорирования, способствует заметному увеличению скорости хлорирования. Введение в реакционную массу азо-*bis*-изобутиронитрила (инициатор) ускоряет хлорирование почти в 2 раза. Изменение пластичности исходного СКИ и применение кислорода в процессе хлорирования позволяет получить хлорированный синтетический изопреновый каучук (ХСКИ) с различными молекулярными весами (МВ). Для получения высококачественного ХСКИ из синтетических изопреновых каучуков пригоден каучук марки СКИ-3П; хлоркаучук, полученный на его основе, по своим основным показателям может заменить хлорированный натуральный каучук (ХНК).

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

Известно [1—3], что в результате хлорирования натурального каучука (НК) получается хлорированный каучук, обладающий пленкообразующими свойствами, причем удовлетворительные физико-химические свойства и стабильность появляются у хлоркаучука при содержании 65—67% связанного хлора, чем обуславливается его широкое применение в лакокрасочной промышленности.

Нами был изучен процесс хлорирования НК, определены оптимальные условия хлорирования и разработан промышленный способ получения ХНК [4—5].

Одним из основных факторов, приводящих к получению высококачественного ХНК, является стереорегулярность исходного НК. Так как за последние годы в СССР получены стереорегулярные изопреновые каучуки, как например СКИ-3 с высоким содержанием *cis*-звеньев (не менее 96%), мало отличающиеся по своей структуре от НК, то представляло интерес исследовать процесс хлорирования каучука СКИ-3 и свойства получаемого продукта с целью замены НК на отечественный продукт.

Имеющиеся в литературе данные по хлорированию СКИ в основном патентные и относятся к эмульсионному полиизопрену [6—8]. Показано, что нестереорегулярный

эмульсионный полиизопрен, содержащий 10% боковых винильных групп, при хлорировании менее склонен к циклизации, чем НК [8].

Так как СКИ-3 содержит не менее 96% *цис*-звеньев, то можно было ожидать протекания хлорирования СКИ-3 аналогично НК и получения продукта, близкого ему по свойствам.

В настоящей работе изучена кинетика хлорирования СКИ.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Исходными образцами служили синтетические изопреновые каучуки марки СКИ-3 (заправленный «неозоном D»), СКИ-3П (заправленный ионолом), а также СКИ, освобожденный от примесей экстрагированием бензолом в приборе Соклетта и дважды пересаженный метанолом из раствора в бензоле. СКИ пластифицировался на валках до желаемой пластичности (0,75—0,90). Молекулярный вес (МВ) определялся вискозиметрическим методом.

Хлорирование СКИ проводилось в 4—5%-ном растворе в четыреххлористом углероде избытком газообразного хлора при перемешивании до содержания хлора 64—67%. Более концентрированные растворы высоковязки и трудно перемешиваются. После хлорирования раствор продувался азотом при 50—55°, и ХСКИ высаживался сливанием раствора в кипящую воду при перемешивании.

Для определения влияния температуры, инициатора, пятихлористого фосфора, пластичности исходного каучука и кислорода на кинетику хлорирования и свойства полученного ХСКИ по мере хлорирования через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора хлоркаучука, осаждали этанолом и определяли соответствующие показатели. Содержание связанного хлора определяли микроаналитическим методом по Шенигеру [9]. Температуру разложения хлоркаучука определяли нагреванием образца в закрытой пробирке (в глицериновой бане) с бумагой «конго-красное» до появления синей окраски.

Стабильность 20%-ного раствора хлоркаучука в ксилоле определяли по времени отщепления хлористого водорода погружением пробирки с бумагой «конго» в водяную баню и ее кипячением до появления синей окраски на бумаге.

Средневязкостный МВ хлоркаучука определяли по формуле

$$[\eta] = 1,14 M^{0,715}$$

ИК спектры поглощения образца ХСКИ и ХНК сняты на приборе ИКС-22 в виде пленок (толщина 40—50 μ), отлитых из раствора в бензоле.

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые хлорирования СКИ-3П при 40, 60 и 70° представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, реакция между каучуком и хлором в начальной стадии (первые 1—2 часа) во всех случаях протекает очень быстро до содержания в каучуке 55—58% хлора. Как при

хлорировании НК [4], так и СКИ-3П при таком содержании хлора наблюдается коагулирование и выпадение в осадок плохо растворимого хлоркаучука, которое при дальнейшем хлорировании исчезает (60% и выше). Скорость хлорирования в стадии коагуляции резко замедляется, особенно при 40°. Так как хлорирование вначале даже при комнатной температуре протекает очень быстро, то для получения более однородного продукта оптимальным температурным режимом является постепенное повышение температуры от комнатной до 74° (1—2 часа 20—45°, 8—9 час. 60—65°, 3—4 часа 70—74°). Продолжительность хлорирования (до 64—67% хлора) составляет 12—15 час. Рост содержания хлора по времени хлорирования при постепенном повышении температуры приведен на рис. 2.

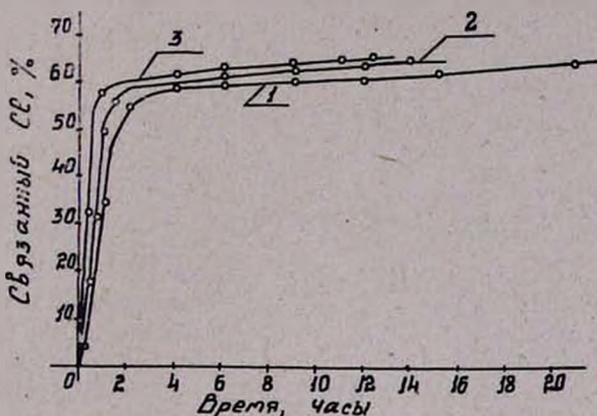


Рис. 1. Кинетические кривые хлорирования СКИ-3П:
1 — 40; 2 — 60; 3 — 70.

Для ускорения процесса хлорирования в качестве катализатора использовали азо-бис-изобутиронитрил и изучили его влияние на скорость реакции. Оказалось, что влияние азо-бис-изобутиронитрила особенно заметно в стадии коагуляции и после неё (рис. 2). Поэтому в дальнейшем подачу инициатора в количестве 0,04% от веса каучука в виде 0,1%-ного раствора в четыреххлористом углероде производили, в основном, начиная со стадии коагуляции, и продолжали до конца хлорирования (раствор инициатора подавали непрерывно или интервалами в 15 мин.).

Как видно из рис. 1, реакция особенно медленно протекает в стадии коагуляции (55—58% хлор). Поэтому избежание этой стадии дало бы возможность ускорить реакцию. Известно [10], что применение пятихлористого фосфора при хлорировании полибутадиена в четыреххлористом углероде предотвращает структурирование и коагулирование хлорированного полимера. Можно было ожидать, что присутствие пятихлористого фосфора и в случае хлорирования СКИ предотвратит коагулирование или будет способствовать его быстрому исчезновению. Действительно, оказалось, что пятихлористый фосфор способствует быстрому

исчезновению коагуляции и хлорирование, в общем, по сравнению с неиницированным процессом протекает интенсивнее, но более медленно, чем с инициатором (рис. 2). Пятихлористый фосфор подавался в количестве 10% от веса каучука или вначале хлорирования, или во время коагулирования. Кроме того, растворы полученных образцов ХСКИ несмотря на их высокую стабильность слишком высоковязки и мутноваты, что весьма нежелательно.

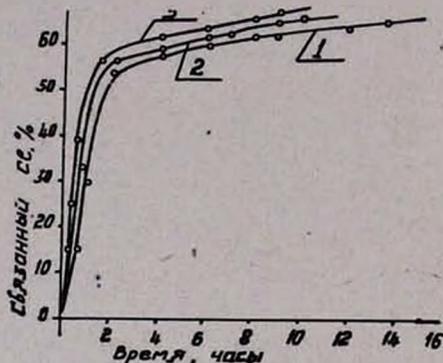


Рис. 2. Изменение скорости реакции хлорирования при постепенном повышении температуры от 20 до 74°: 1 — без инициатора; 2 — с пятихлористым фосфором; 3 — с инициатором.

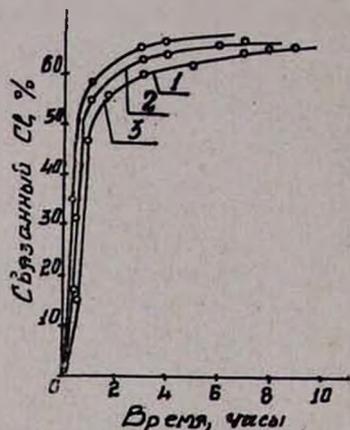


Рис. 3. Кинетические кривые хлорирования СКИ без стабилизатора и НК при 60°. 1 — СКИ; 2 — СКИ с инициатором; 3 — НК с инициатором.

Скорости хлорирования НК и СКИ-ЗП заметно отличаются; хлорирование НК протекает гораздо интенсивнее хлорирования СКИ-ЗП, особенно после коагулирования, и завершается за 6, а с инициатором за 4 часа. Это, по-видимому, связано с наличием стабилизатора в исходном каучуке. Действительно, хлорирование СКИ, не содержащего стабилизатор, по сравнению с СКИ-ЗП протекает более интенсивно и завершается за 8, а в присутствии азо-бис-изобутиронитрила за 6 час. вместо 15 и 9 час., соответственно (рис. 3). А СКИ-3, заправленный «неозоном Д», вообще не пригоден для хлорирования, так как хлорирование протекает очень медленно (более 24 час.), и полученный продукт имеет нежелательную интенсивную окраску.

Так как СКИ нельзя хранить без стабилизатора, а очистка больших количеств каучука — трудоемкий процесс, то целесообразнее получать ХСКИ на основе СКИ-ЗП (содержание ионола не более 1%).

Во время хлорирования СКИ подвергается значительной деструкции и в хлоркаучуке наблюдается падение МВ каучука от 300000 до 30000. Так как МВ для хлоркаучука является очень важным фактором, мы определяли оптимальную пластичность исходного СКИ, приводящую к получению ХСКИ с желаемым МВ. Оптимальная пластичность СКИ-ЗП выбрана 0,75—0,90 (МВ 200000—1000000), что приводит к хлоркаучуку

с МВ 60000 и выше. Для получения хлоркаучука с низким МВ надо иметь СКИ с пластичностью выше 0,90. Однако это требует длительного вальцевания (исходная пластичность СКИ-ЗП 0,40), кроме того, работа с таким каучуком из-за мягкости и липкости последнего связана с неудобствами; поэтому нами изучена возможность деструкции каучука в процессе хлорирования кислородом.

Оказалось, что пропускание кислорода одновременно с хлором через раствор после стадии коагуляции в течение 1—3 час., дает возможность получить ХСКИ с низким МВ в пределе 60000—30000.

Таким образом, исследования показали, что оптимальными условиями являются хлорирование 4—5%-ного раствора СКИ-ЗП в четыреххлористом углероде с пластичностью 0,75—0,90 при 20—74° в присутствии азо-бис-изобутиронитрила и кислорода для регулирования МВ хлоркаучука до содержания 64—67% хлора. Изучение ИК спектров образцов ХСКИ и ХНК, а также физико-механических свойств покрытий на их основе показывает их идентичность. В таблице приведена сравнительная характеристика ХНК, ХСКИ и эмалей на их основе.

Таблица

Сравнительная характеристика ХСКИ и ХНК

Показатели	ХСКИ	ХНК
Внешний вид	порошок белого цвета	порошок белого цвета
Содержание хлора, %	65—67	64—67
МВ хлоркаучука	30000—80000	20000—80000
Кинематическая вязкость 20%-ного раствора при 20°, <i>слз</i>	10,0—60	10,0—60
Внешний вид раствора	светлый, прозрачный	светлый, прозрачный
Стабильность раствора; <i>часы</i>	1—3	0,5—3
Растворимость в ксилоле	х/р	х/р
- растворителем: нефть	х/р	х/р
- ацетоне	н/р	н/р
Совместимость		
хлорпарафин 1:0,5	совм.	совм.
смола 101 1:0,5	совм.	совм.
смола 188 1:08	совм.	совм.
Химическая стойкость эмалей		
25% NaOH через 2 сут.	поверх. гляnc.	поверх. гляnc.
15 сут.	без изменений	без изменений
30 сут.	то же	то же
25% H ₂ SO ₄ через 15 сут.	то же	то же
30 сут.	то же	то же
25% HNO ₃ через 15 сут.	пузыри под пленкой, коррозии	пузыри под пленкой, коррозии

Таким образом, полученный разработанным нами методом ХСКИ вполне может заменить ХНК как основа для получения высококачествен-

ных лаков, красок, антикоррозийных покрытий, эмалей и другие продукты.

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

II. ՏԱՐԱԽԱԿԱՆՈՐԵՆ ԿԱՐԳԱՎՈՐՎԱԾ ՍՒՆԹԵՏԻՆ ԻՋՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿԻ ՔԼՈՐԵԼՈՒ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Կ. Ա. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ և Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է սինթետիկ իզոպրենային կաուչուկի տարածականորեն կարգավորված տարրեր տեսակների քլորելու կինետիկան տեստաքլորածխածնի միջավայրում:

Ցույց է տված, որ շերմաստիճանի բարձրացումը, հատկապես քլորման վերջին փուլում, նպաստում է քլորելու արագության մեծանալուն:

Բերված են ՍԿԻ-3Պ կաուչուկի, սինթետիկ իզոպրենային կաուչուկի քլորելու կինետիկական կորերը 40, 60, 70°, ինչպես նաև առանց կայունարարի 60°-ում ՍԿԻ և բնական կաուչուկի քլորացման կինետիկական կորերը:

Ռեակցիայի ընթացքում կատալիզատորի՝ ազո-բիս-իզոբուտիրոնիտրիլի, գործադրումը մոտավորապես 2 անգամ արագացնում է քլորումը:

Ցույց է տրված, որ բարձրորակ քլորկաուչուկ կարելի է ստանալ ՍԿԻ-3Պ տեսակի կաուչուկից և որ ստացված քլորկաուչուկն իր հիմնական ցուցանիշներով նման է քլորված բնական կաուչուկին և լիովին կարող է փոխարինել այն:

CHEMICAL TRANSFORMATION OF POLYMERS

II. THE KINETICS OF CHLORINATION OF STEREOREGULAR SYNTHETIC ISOPRENE RUBBER

K. A. THOROSSIAN, E. S. VOSKANIAN, G. M. MKRIAN and
N. G. KARAPETIAN

The kinetics of the chlorination of synthetic isoprene rubber SKI-3, SKI-3P, SKI have been investigated in the absence of stabilizers.

It has been shown that the use of *aso-bis-isobutironitrile* as a catalyst twice increased the rate of chlorination.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США, 1, 544, 529; 1544531 (1925) [С. А. 19, 2759 (1925)].
2. G. F. Bloomfield, J. Chem. Soc., 1943, 289., 1944, 144.
3. G. J. van Amerongen, C. Koningsberger, G. Salomon, J. Polymer Sci., 5, 639 (1950).
4. К. А. Торосян, Э. С. Восканян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., в печати.
5. Н. Г. Карапетян, Г. М. Мкрян, К. А. Торосян, Авт. свид. СССР № 292991, Бюлл. изобр. и товарных знаков, № 5, 1971.
6. D. D. Ianni, F. J. Naples, Ind. Eng. Chem., 38, 1175 (1946).
7. Пат. США, 2, 571, 346 (1951) [С. А., 46, 3317 (1952)].
8. G. Kraus, W. B. Reynolds, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5621 (1950).
9. Н. В. Соколова, В. А. Арестова, Н. А. Николеева, ЖАХ, 4, 472 (1959).
10. P. J. Canterino, Ind. Eng. Chem., 49, 712 (1957).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124+542.944.02+66.062.522.9

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФТОРИРОВАНИЯ
 ЭТИЛЕНХЛОРИДИНА

Н. М. АРАКЕЛЯН и Э. А. АЙКАЗЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 29 V 1972

Ранее было установлено, что при электрохимическом фторировании этиленхлоридина на никелевых электродах в безводном фтористом водороде в качестве основных продуктов при определенных условиях электролиза получают фторангидриды дифторхлоруксусной и трифторуксусной кислот [7].

В настоящей работе изучался механизм этого процесса методом снятия поляризационных кривых электрофторирования этиленхлоридина на вращающемся никелевом дисковом электроде. Электрохимическая ячейка, изготовленная из фторопласта-4, вращающийся дисковый электрод и методика снятия поляризационных кривых полуавтоматическим, потенциостатическим способом подробно описаны нами ранее [2]. В настоящей работе, однако, применялся усовершенствованный вариант этой установки, заключающийся в компактности измерительной ячейки, т. е. ранее описанные все три сосуда (А, Б, В) сконструированы в одной болванке (А) из фторопласта-4, схема которой показана на рис. 1.

Вспомогательным электродом поляризации служила никелевая пластинка, помещенная на дне ячейки, электродом сравнения—ртутный электрод с относительно большой поверхностью в 0,1 М растворе KHF_2 в безводном фтористом водороде.

На рис. 2 (кр. 1) приведена кривая поляризации вращающегося никелевого дискового электрода в жидком фтористом водороде, содержащем 0,1 М KHF_2 . Как было показано [2], участок *ab* кривой; вследствие электрохимического разложения воды, содержащейся в жидком фтористом водороде, соответствует выделению кислорода. Участок *bc*, характеризующийся резким повышением силы тока с ростом потенциала, соответствует образованию фторидов никеля и выделению фтора. Поляризационные кривые 2,3 характеризуют процесс электрофторирования этиленхлоридина на вращающемся и неподвижном электродах.

Сравнивая кр. 1, 2, 3 на рис. 2, легко можно убедиться, что электрохимическое превращение этиленхлоридина на никелевом аноде в без-

водном фтористом водороде начинается при значительно более отрицательных потенциалах (участок *ad*), чем процесс образования фторидов никеля и выделения фтора. Это свидетельствует о том, что процессу фторирования этиленхлоргидрина на никелевом аноде предшествует анод-

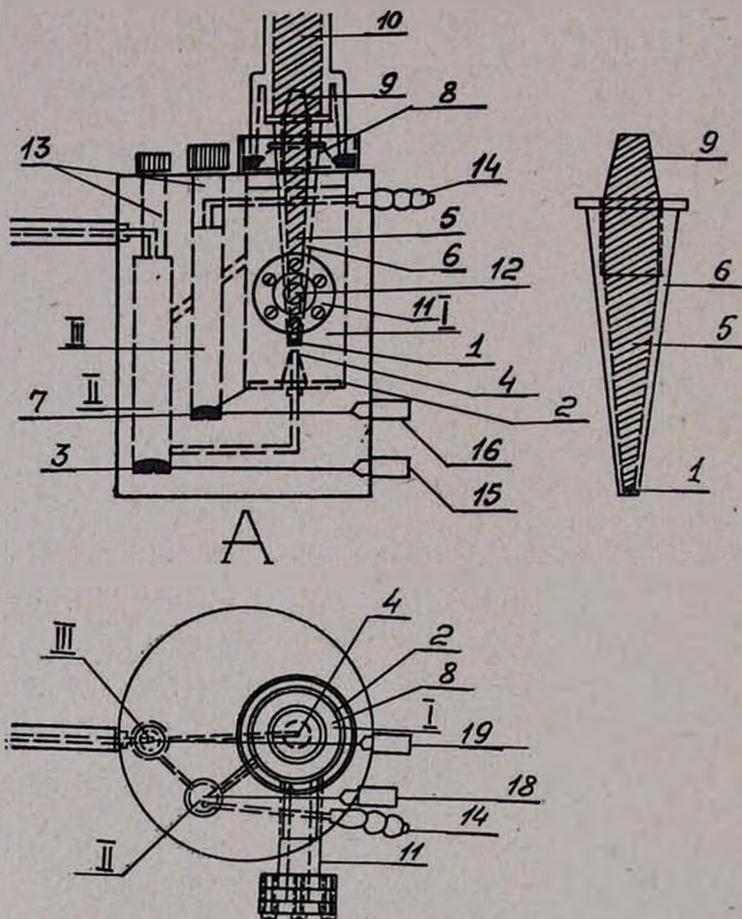


Рис. 1. А — электролитическая ячейка; 1 — вращающийся дисковый электрод; 2 — вспомогательный электрод в виде круглой никелевой пластинки; 3 — ртутный электрод сравнения; 4 — капилляр Лугина; 5 — латунный стержень; 6 — кожух из фторопласта; 7 — ртутный контакт вспомогательного электрода; 8 — ртутный затвор; 9 — коническая часть для укрепления с вращающимся устройством; 10 — вращающееся устройство; 11 — просмотровое окно для определения уровня электролита в ячейке; 12 — прозрачный фторопласт; 13 — кран; 14 — трубка для выхода газов; 15 — электрический контакт для электрода сравнения; 16 — электрический контакт для катода.

ное окисление молекулы и, следовательно, при более положительных потенциалах фторированию подвергается не молекула этиленхлоргидрина, а продукт его окисления (участок *dc*). Очевидно, в условиях безвод-

ного фтористого водорода наиболее вероятным продуктом анодного окисления этиленхлоргидрина является монохлоруксусный альдегид.

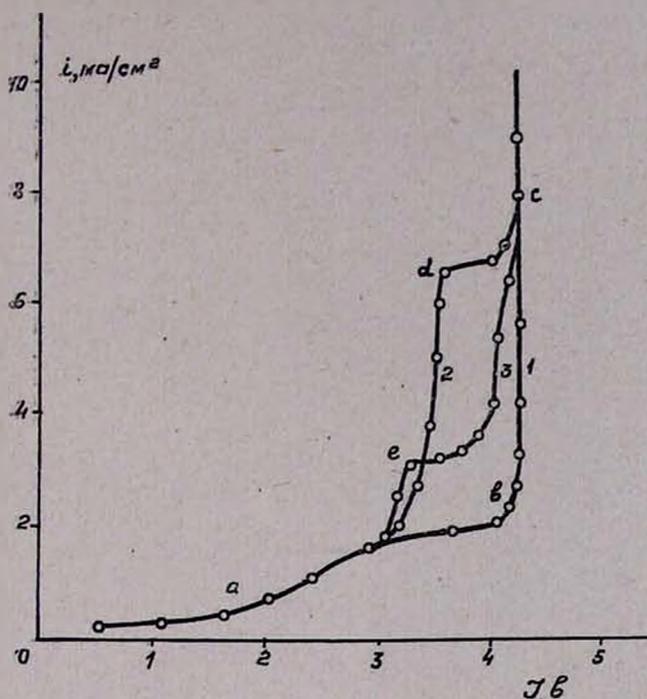
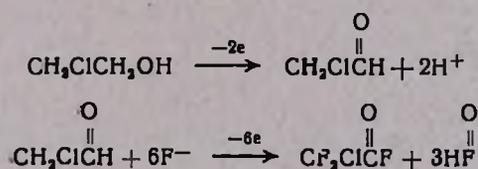


Рис. 2. Кривые поляризации вращающегося никелевого дискового электрода в 0,1 М растворе KHF_2 , в 0,8 М растворе этиленхлоргидрина, при скорости вращения электрода 1000 об/мин (2) и при неподвижном электроде (3) в жидком фтористом водороде.

Кр. 3 на рис. 2 свидетельствует о том, что в условиях эксперимента процесс окисления этиленхлоргидрина на неподвижном электроде или при слабом размешивании электролита протекает в диффузионной области кинетики (участок *ae*). Появление же предельного тока при высоких оборотах электрода, т. е. в условиях отсутствия диффузионных ограничений, очевидно, вызвано постепенной пассивацией электрода по отношению к реакции анодного окисления по мере покрытия его поверхности фторидами никеля.

Таким образом, можно предположить, что процесс электрохимического фторирования этиленхлоргидрина на никелевых анодах в жидком фтористом водороде протекает в две стадии:



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Аракелян, С. Е. Исабекян, авт. свид. СССР 329165.
2. Э. А. Айказян, Н. М. Аракелян, С. Е. Исабекян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 131 (1964).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР ГИДРОКСИЛ- И КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ

VI. АГРЕГАЦИЯ И ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В РАСТВОРАХ ПОЛИДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

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

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

Поступило 26 IV 1972

Методами вискозиметрии и светорассеяния исследованы агрегация и водородная связь (ВС) в метанольных растворах узкой фракции полидиметилвинилэтинилкарбинола (ПДМВЭК).

Установлено, что в макромолекулах ПДМВЭК в растворах возникают как внутри-, так и межмолекулярные ВС. В зависимости от степени устранения ВС применением акцептора ВС (NaOH) наблюдался конформационный переход в макромолекулах ПДМВЭК, что подтверждается прохождением через экстремальные значения кривой зависимости характеристических вязкостей и значения размеров макромолекул от степени устранения ВС.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 9.

Обнаружение межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей (ВС) методами вискозиметрии и светорассеяния описано во многих работах [1—3].

Как и следовало ожидать, возникающие вследствие ВС ассоциации макромолекул можно устранить добавлением низкомолекулярного акцептора ВС [2]. Примеры подавления межмолекулярных ВС с убыванием $[\eta]$ и внутримолекулярных ВС с возрастанием $[\eta]$ вследствие появления добавочной гибкости цепей описаны в работе [3] на примере поливинилспирта. Замечено также влияние ВС на постоянную Хаггинса.

Наличие ВС в мономерах карбинолов (в том числе и диметилвинилэтинилкарбиноле) установлено методом ИК спектроскопии [4,5], различие реакционных способностей мономеров карбинолов объяснено влиянием ВС [6]. Замеченные авторами отрицательные значения констант Хаггинса низкомолекулярных фракций ПДМВЭК и аномальные значения асимметрии светорассеяния растворов ПДМВЭК тоже объяснены влиянием ВС [7].

В настоящей работе проведено более подробное изучение ВС макромолекул ПДМВЭК методами вискозиметрии и светорассеяния.

На рис. 1 приведены кривые измерения характеристических вязкостей фракции ПДМВЭК в чистом метаноле и с добавлением в метанольные растворы различных количеств акцептора ВС—едкого натра.

Значения характеристических вязкостей $[\eta]$ и, соответственно, вычисленные значения констант Хаггинса K' приведены в таблице.

Таблица

Результаты измерений $[\eta]$, \bar{M}_w и вычисленных значений k' и r ПДМВЭК в метаноле и с добавлением в метанольные растворы различных количеств NaOH

NaOH/ПДМВЭК, моль/моль	$[\eta]$, дл/г	k'	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	r , Å
0	0,650	0,307	1,33	36,8
0,17	0,600	0,416	—	—
0,25	0,520	0,945	—	—
0,50	0,500	0,640	1,28	0
1,00	0,560	0,314	—	—
1,25	0,570	—	1,22	39,2
1,50	0,560	0,314	—	—
2,50	0,515	0,204	1,25	29,7
3,50	0,515	0,205	—	—

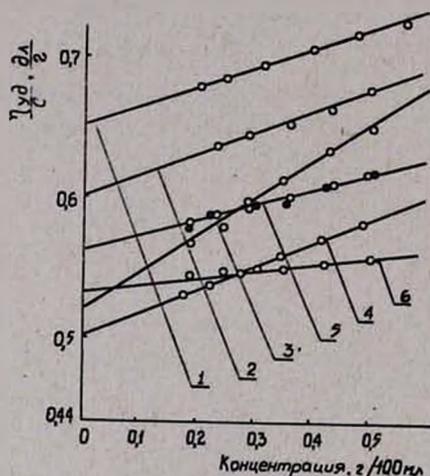


Рис. 1. Зависимость $\eta_{уд}/c = f(c)$ для ПДМВЭК в метаноле при мольных отношениях NaOH/ПДМВЭК: 1—0,02; 2—0,17; 3—0,25; 4—0,5; 5—1,0 и 1,5; 6—2,5.

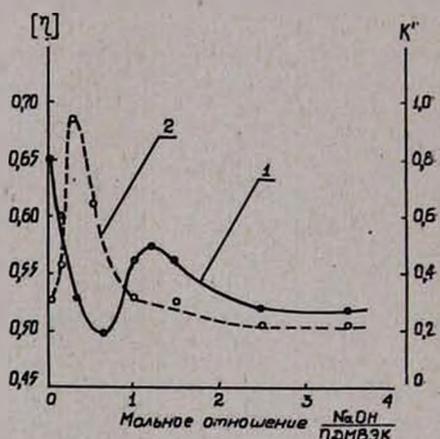


Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ (1) и k' (2) от мольных отношений NaOH/ПДМВЭК.

На рис. 2 приведены построенные на основании данных таблицы кривые зависимостей $[\eta]$ и k' от степени устранения ВС. Как видно из рис. 2 и таблицы значения $[\eta]$ с добавлением NaOH проходят через экстремальные значения, очевидно вследствие того, что сначала разрываются межмолекулярные ВС, что приводит к уменьшению $[\eta]$, а затем внутримолекулярные ВС, вследствие чего $[\eta]$ возрастает. Как видно из рис. 2, значения k' достигают максимума при добавлении

определенного количества NaOH. Любопытно то, что максимальное значение k' достигается в интервале устранения межмолекулярных ВС..

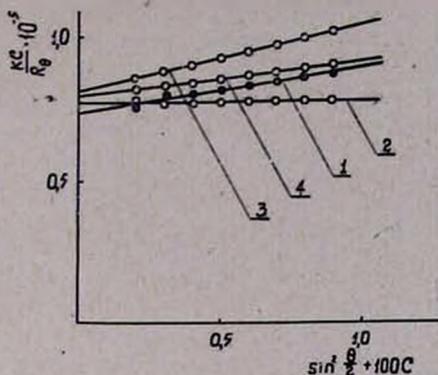


Рис. 3. Зависимость $(kc/R_0)_{c \rightarrow 0}$ от $\sin^2 \frac{\theta}{2} + 100^\circ \text{C}$ в метаноле при мольных отношениях NaOH/ПДМВЭК: 1 — 0,2; 2 — 0,5; 3 — 1,25; 4 — 2,5.

Светорассеянием растворов, по методу двойной экстраполяции Зимма, определены средневесовые молекулярные веса \bar{M}_w и радиусы инерции r цепей макромолекул ПДМВЭК при соответствующих экстремальных значениях $[\eta]$, т. е. в метаноле и с добавлением определенных количеств NaOH. Результаты этих измерений приведены на рис. 3. Значения r были рассчитаны из наклонов S_0 кривых $(kc/R_0)_{c \rightarrow 0}$ и отрезков A_0 , отсекаемых этими кривыми на оси ординат, по зависимости

$$\frac{S_0}{A_0} = \frac{1}{3} r^2 \frac{16\pi^2}{\lambda^3},$$

где λ — длина волны рассеянного света (546 $m\mu$).

Значения \bar{M}_w и r приведены в таблице.

Как видно из результатов этих измерений, \bar{M}_w ПДМВЭК не изменяется, а значения r с изменением $[\eta]$ меняются симбатно. Действительно, минимальным значениям $[\eta]$ соответствуют наименьшие, а максимальным значениям $[\eta]$ — наибольшие значения радиусов инерции, т. е. размеров макромолекул.

Экспериментальная часть

Для измерений использовался образец ПДМВЭК [7]. Измерения $[\eta]$ и \bar{M}_w проводились в условиях изоионного разбавления Палса-Германса [8].

Приборы, методика и условия измерений те же, что и в предыдущих работах авторов (см. например [9]).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Chiang, J. J. Burke, J. O. Threlkeld, T. A. Orofino, J. Phys. Chem., 70, 3591, (1966).
2. H. Morawetz, H. Gobran, J. Polymer Sci. 18, 4556 (1955).
3. Maeda, Kamal, Sekic, Chem. High. Polymer, 15, N 163, 719 (1958); J. Polymer Sci. 35, N 128, 288 (1959).
4. А. В. Мушегян, Ф. С. Киноян, Т. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 21, 753 (1968).
5. Ф. С. Киноян, А. В. Мушегян, Арм. хим. ж., 23, 399 (1970).
6. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Ф. С. Киноян, Высокомолекул. соед., 7, 1159 (1965).
7. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 22, 774 (1969).
8. D. T. Pals, J. J. Hermans, J. Polymer Sci., 5, 733 (1950).
9. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 23, 905 (1970).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.293

О НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ
 α -БРОМ- β -ДИАРИЛПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

В одной из наших работ [1] было высказано предположение о возможности использования α -бром- β -диарилпропионовых кислот в области тонкого органического синтеза. С этой целью синтезирован ряд производных упомянутых кислот.

Введение двух нитро-групп в α -бром- β -дифенилпропионовую кислоту путем нитрования в избытке конц. HNO_3 [2] привело к образованию α -бром- β -ди-*n*-нитрофенил пропионовой кислоты. Обработка последней 20% -ным раствором Na_2CO_3 не привела к образованию 4,4'-динитростильбена, что характерно для α -бром- β -диарилпропионовых кислот [1]. Наличие двух электрооакцепторных групп способствует лишь дегидробромированию с образованием ди-*n*-нитрофенилакриловой кислоты.

Сложные эфиры α -бром- β -диарилпропионовых кислот с гидразином не образуют известными способами [3,4] соответствующие гидразиды. Этиловый эфир α -бром- β -ди-*n*-нитрофенилпропионовой кислоты при тех же условиях подвергается дегидробромированию с образованием этилового эфира β -ди-*n*-нитрофенилакриловой кислоты. Ацильное производное карбамида получается из хлорангидрида соответствующей кислоты.

Выходы, физические константы и данные элементного анализа синтезированных нами соединений приведены в таблице.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варданян, С. П. Барсамян, М. М. Тарвердян, Арм. хим. ж., 24, 414 (1971).
2. E. L. Foreman, S. M. Mc. Elvain, J. Am. Chem. Soc., 62, 1436 (1940).
3. R. L. Shriner, J. M. Cross, J. Am. Chem. Soc., 60, 2338 (1938).
4. P. A. S. Smith, Org. Synth., 36, 69 (1956).

С. А. ВАРДАНЯН,
 С. П. БАРСАМЯН,
 М. М. ТАРВЕРДЯН,
 А. З. КАЛЕНДЕРЯН

Ереванский физический институт

Поступило 18 VII 1972

Таблица

Вещество	Выход, %	Т. пл., °С	А н а л и з, %							
			С		Н		N		Cl	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$n\text{-(NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CHCHBrCOOH}$	66	250 ¹	41,85	41,52	3,07	2,78	7,17	7,08	—	—
$n\text{-(NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH=CHCOOH}$	26	240 ¹	56,40	56,68	3,50	3,50	8,90	8,94	—	—
$n\text{-(NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CHCHBrCOCl}$	96	186 ²	43,08	43,53	2,76	2,41	6,35	6,77	8,60	8,58
$n\text{-(NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CHCHBrCOOCH}_3$	99	149 ³	46,95	46,94	3,46	3,15	5,70	6,84	—	—
$n\text{-(NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CHCHBrCOOC}_2\text{H}_5$	98	126 ³	48,02	48,22	4,18	4,01	6,68	6,62	—	—
$n\text{-(NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C=CHCOOC}_2\text{H}_5$	40	134 ³	60,39	60,23	5,11	4,93	8,90	8,19	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCHBrCOCl}$	81	63 ⁴	55,70	55,64	4,00	3,70	—	—	11,33	10,66
$(\text{C}_6\text{H}_5)(n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{CHCHBrCOCl}$	88	91 ⁴	55,90	56,88	4,32	4,14	—	—	11,10	10,51
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCHBrCOOCH}_3$	96	105 ^{5*}	59,35	60,18	5,20	4,70	—	—	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCHBrCOOC}_2\text{H}_5$	76	82 ⁴	61,42	61,43	5,40	5,10	—	—	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2[2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{CHCHBrCOOCH}_3$	80	114 ⁵	61,77	62,24	5,51	5,04	—	—	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCHBrCONHCONH}_2$	30	197 ⁶	55,34	55,33	4,41	4,32	7,60	8,07	—	—

¹ Из 50%-ной CH_3COOH ; ² из хлороформа; ³ из $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; ⁴ из петролейного эфира; ⁵ из петрол. эф. — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1);
⁶ из 80%-ного CH_3OH ; * по лит. данным т. пл. 101°.

УДК 543.878+547.571+677.861.25+547.538.141

О ВЛИЯНИИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В КАЧЕСТВЕ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ ЕДИНИЦ

При исследовании зависимости реакционной способности молекул от их строения используются различные уравнения типа Гаммета. При этом влияние заместителей, в основном, разделяется на полярный, пространственный и резонансный (эффект сопряжения) факторы [1, 2, 3]. Известно, что в некоторых случаях растворители или другие посторонние вещества, не расходующиеся в реакции, очень сильно влияют на скорость реакции даже при их малых количествах. Отсюда становится ясным, что заместители могут влиять на реакцию не только взаимодействием с реагирующей группой, но и как посторонние вещества (растворители, примеси, сокатализаторы и т. д.), содержащие данную функциональную группу. Поэтому в уравнениях типа Гаммета необходимо отделить последнее влияние от других (когда оно имеет место). Это относится и к качественным интерпретациям влияния заместителей на реакционную способность.

Полученные нами данные о влиянии заместителей на реакционную способность бензальдегида (M_2) при сополимеризации со стиролом (M_1) под действием эфирата фтористого бора (ЭФБ) указывают на обоснованность вышеуказанного заключения.

Так как имеется прямолинейная зависимость между отношением концентраций стирола и бензальдегида в сополимере $\left(\frac{m_1}{m_2}\right)$ и таким же отношением в смеси мономеров $\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)$, то влияние заместителей можно характеризовать отрезком A , отсекаемым от оси координат $\left(\frac{m_1}{m_2}\right)$, и тангенсом угла наклона (B) этой прямой. Химический смысл этих констант в [4]. Данные приведены на рис. 1, а определенные константы A и B — в таблице.

Заместители, согласно своим влияниям на константы (A и B), располагаются в следующий ряд: $m\text{-NO}_2$, $m\text{-CH}_3\text{O}$, H , $m\text{-Cl}$, а согласно константам (σ , σ^{OD} , σ^+ , σ^{R} , σ^{X}) уравнений типа Гаммета располагаются в ряд: $m\text{-NO}_2$, $m\text{-Cl}$, $m\text{-CH}_3\text{O}$, H .

Таким образом, между константами A и B и константами типа Гаммета нет корреляции. Так как было известно, что ароматические (в особенности нитробензол) и хлорсодержащие соединения влияют на состав

Таблица

Константы сополимеризации стирола с альдегидами (M_2) в массе (А и В) и в растворителях (D), под действием ЭФБ при 50°

Мономеры, M_2	Растворители	А	В	Д
Бензальдегид	—	1,5	0,4	—
<i>m</i> -нитробензальдегид	—	3,0	1,3	—
"	нитробензол	—	—	2,0
"	хлорбензол	—	—	0,0
<i>m</i> -хлорбензальдегид	—	1,3	0,4	—
"	хлорбензол	—	—	0,16
<i>m</i> -метоксibenзальдегид	—	2,0	0,6	—

сополимера при сополимеризации бензальдегида со стиролом, то вышеуказанное несоответствие можно объяснить тем, что заместители оказывают влияние не только на реакционную способность альдегидной группы, но и как растворители с аналогичными группами.

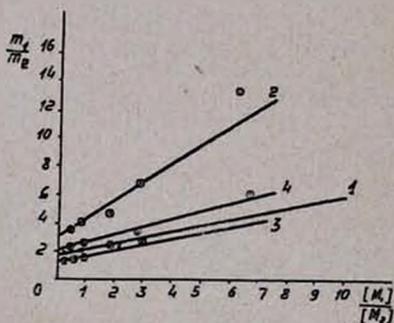


Рис. 1. Зависимость отношения молей стирола к молям замещенного бензальдегида ($\frac{m_1}{m_2}$) в сополимере от их отношения в смеси мономеров $\frac{[M_1]}{[M_2]}$ при сополимеризации: 1 — бензальдегида; 2 — *m*-нитро-; 3 — *m*-хлор-; 4 — *m*-метоксibenзальдегидов в массе, при 50°.

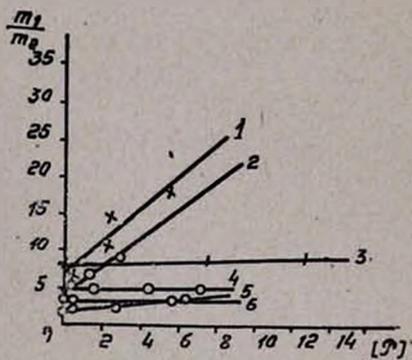


Рис. 1. Зависимость отношения молей стирола к молям замещенного бензальдегида ($\frac{m_1}{m_2}$) в сополимере от отношения молей растворителя к молям замещенного бензальдегида в реакционной смеси, при постоянном соотношении мономеров в их смеси ($\frac{[M_1]}{[M_2]} = \text{const}$) при сополимеризации *m*-нитробензальдегида в нитробензоле: 1 — $\frac{[M_1]}{[M_2]} = 0,2$; 2 — $\frac{[M_1]}{[M_2]} = 0,4$, в хлорбензоле; 3 — $\frac{[M_1]}{[M_2]} = 0,2$; 4 — $\frac{[M_1]}{[M_2]} = 0,4$; 5 — $\frac{[M_1]}{[M_2]} = 0,4$; 6 — *m*-хлорбензальдегида в хлорбензоле: $\frac{[M_1]}{[M_2]} = 0,2$.

Для проверки этой возможности нами исследована сополимеризация *m*-нитробензальдегида со стиролом в растворе нитробензола и хлорбензола и *m*-хлорбензальдегида со стиролом в хлорбензоле. Эти данные приведены на рис. 2. Как видим, влияние растворителей можно характеризовать тангенсом угла наклона (D) прямой [4]. Эти данные приведены в таблице. Они показывают, что нитробензол, аналогично *m*-нитрозаместителю нитробензальдегида, уменьшает количество последнего в сополимере. Хлорбензол тоже уменьшает количество хлорбензальдегида в сополимере, хотя и незначительно.

Таким образом, в случае сополимеризации замещенных бензальдегидов со стиролом, заместители влияют не только на относительную активность альдегидных групп, но и на состав сополимера, аналогично растворителям, в качестве отдельных кинетических единиц.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. У. Тафт, Пространственные эффекты в органической химии, Изд. ИЛ, М., 1960, стр. 562.
2. В. А. Палм, Основы количественной теории органических реакций, Изд. Химия, Л., 1967.
3. К. Д. Риче, У. Ф. Сэджер, «Современные проблемы физической органической химии», Изд. Мир, М., 1967, стр. 498.
4. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян, Высокомолекул. соед., 8А, 1755 (1971).

А. А. ДУРГАРЯН,
А. С. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный
университет

Поступило 5 VII 1972

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Азатян В. В., Хачатрян М. С., Парсамян Н. И.</i> — К механизму нигиброванного пропаном горения водорода	349
<i>Бабаян Г. Г., Чтян Г. С., Паносян Г. С., Аджемян О. А., Андреасян Д. Р.</i> — Изучение кинетики восстановления селена сернистым газом из азотно-сернистых растворов. II	356
<i>Пугачевич П. П., Камалян Р. М.</i> — Вычисление адсорбции компонентов двойных растворов	360
<i>Бабаян С. Г., Арутюнян А. М., Балаян М. А.</i> — Адсорбция катионов на поверхности кристаллов гидрометасиликата натрия	364
<i>Алчуджан А. А., Асатрян Г. А., Григорян А. Ш., Мантикян М. А.</i> — Исследование Pt—Au адсорбционных катализаторов на силикагеле	372

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Манвелян М. Г., Оганесян Э. Б., Оганесян К. Б., Гаспарян М. С.</i> — Электронно-микроскопическое исследование некоторых силикатных материалов	377
<i>Абрамян А. А., Балян М. А.</i> — Совместное применение Co_2O_4 и продукта термического разложения перманганата калия в качестве катализаторов сжигания и поглотителей при микроопределении углерода и водорода в органических соединениях	383

Органическая химия

<i>Агаджанян Ц. Е., Аблабутян А. Х., Власенко Э. В., Гаспарян А. А.</i> — Биологически активные полимеры. III. Синтез поли- и сополипептидов, содержащих остатки местноанестезирующих веществ	388
<i>Мнджоян О. Л., Казарян С. А.</i> — Аминокислоты и пептиды. VI. β -Диметил-аминозтиловые эфиры глицина и L-валилглицина	395
<i>Ароян А. А., Крамер М. С.</i> — Производные пиримидина. XXX. Исследование реакции некоторых моно- и дихлор-5-(<i>n</i> -алкоксibenзил)пиримидинов с тиомочевной	402
<i>Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х.</i> — Синтез пестицидов. 2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-а-(метил- и карбоксиметил)гидразино-симм-триазины	406
<i>Торосян К. А., Восканян Э. С., Мкрян Г. М., Карапетян Н. Г.</i> — Химические превращения полимеров. II. Кинетика хлорирования стереорегулярного синтетического изопренового каучука	413

Краткие сообщения

<i>Аракелян Н. М., Айказян Э. А.</i> — О механизме электрохимического фторирования этиленхлоргидрина	419
<i>Бархударян В. Г., Сардарян А. Е., Даншелян В. А., Мацоян С. Г.</i> — Исследование структур гидроксил- и карбоксилсодержащих полимеров в растворах	423

Письма в редакцию

<i>Варданян С. А., Барсамян С. П., Тарвердян М. М., Календерян А. Э.</i> — О некоторых превращениях α -бром- β , β -диарилпропионовых кислот	427
<i>Дургарян А. А., Григорян А. С.</i> — О влиянии заместителей на реакционную способность функциональных групп в качестве самостоятельных единиц	429

ԸՅԳԻՏՈՒՄ և ՖԻԳՐԿԱԿՈՑ ԲԻՄԻՒՄ

Ազատյան Վ. Վ., Խաչատրյան Մ. Ս., Պարսամյան Ն. Ի. — Զբոսայգիի պարզապատկերի մասին 349

Բաբայան Հ. Գ., Զրյան Գ. Ս., Փանոսյան Գ. Ս., Անեմյան Օ. Հ., Անդրեասյան Զ. Ռ. — Աղտոտախեղձի միջավայրի կառուցման լուծույթներից ժամբային գաղտնի սխեմի վերականգնման կինեմատիկայի ուսումնասիրություն 356

Պուգաչևիչ Պ. Պ., Բամալյան Ռ. Մ. — Կրկնակի լուծույթների բազալքիչների ազատության հարցում 360

Բաբայան Ս. Գ., Հարությունյան Ա. Մ., Ռայայան Մ. Ա. — Կատիոնների ազատության հարցումի հիդրոմեխանիկայի բյուրեղների մակերեսին 364

Ալիշուրյան Ա. Հ., Ասատրյան Հ. Ա., Գրիգորյան Ա. Շ., Մանգիկյան Մ. Հ. — Սիլիկատների վրա նստեցրած Pt—Au ազոտազրկող կատալիզատորների ուսումնասիրություն 373

Մ.ՅՈՐԳԱՆԱԿԱՑ և ԿՈՆՎԵՐՏԻԿ ԲԻՄԻՒՄ

Մանգիկյան Մ. Գ., Հովհաննիսյան Է. Բ., Հովհաննիսյան Կ. Բ., Գասպարյան Մ. Ս. — Մի շարք սիլիկատային փոշիների ուսումնասիրությունը էլեկտրոնային մանրադիտակով 377

Աբրահամյան Ա. Ա., Բայան Մ. Ա. — Օրգանական միացությունների մոլեկուլային կառուցման միջոցով ժամանակ CO_2O_4 -ի և կալիումի պերմանգանատի շերտային քայքայման արգասիքի համատեղ օգտագործում, որպես այրման կատալիզատորներ և կլանիչներ 383

ՕՐԳԱՆԱԿԱՑ ԲԻՄԻՒՄ

Աղաջանյան Յ. Ե., Աբլբուրյան Հ. Ե., Վլասենկո Է. Վ., Գասպարյան Ա. Ա. — Կենսաբանական ակտիվ պոլիմերներ: III. Տեղական անզոլայացուցիչ նյութերի մնացորդներ պարունակող պոլի- և համատեղ պոլիպեպտիդների սինթեզ 388

Մնջոյան Հ. Լ., Ղազարյան Ս. Ա. — Ամինաթթուներ և պեպտիդներ: VI. Գլիցինի և L-վալիլգլիցինի β-դիմեթիլամինաէթիլէսթերներ 395

Հարոյան Հ. Ա., Կրամեր Մ. Ս. — Պիրիմիդինի ածանցյալներ: XXX. Թիոմիզա-նյութի հետ մի քանի մոնո- և դիբյուր-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)պիրիմիդինների սինթեզի ուսումնասիրություն 402

Դովլարյան Վ. Վ., Խաչատրյան Ն. Ե. — Հերբիցիդների սինթեզի 2-ֆլոր-4-ալիլ- (դիակիլ)ամինա-8-α-(մեթիլ- և կարբոքսիմեթիլ)հիդրազինա-սիմ-տրիա-զիններ 406

Թորոսյան Կ. Ա., Ոսկանյան Է. Ս., Մկրյան Գ. Մ., Կարապետյան Ն. Գ. — Պոլիմերների քիմիական փոխարկումները: II. Տարածականորեն կարգավորված սինթետիկ իզոպրենային կաուչուկի քլորելու կինետիկան 413

ԿԱՐՑ ԽԱՊՈՐԳՈՒՄՆԵՐ

Առաքելյան Ն. Մ., Հայկազյան Է. Ա. — Եթիլենքլորհիդրի էլեկտրաքիմիական ֆտորման մեխանիզմի մասին 419

Բարիսուլարյան Վ. Գ., Սարգսյան Ա. Ե., Դանիելյան Վ. Հ., Մազոյան Ս. Գ. — Հիդրոքսիլ- և կարբոքսիլ պարունակող լուծույթներում դանդաղ պոլիմերների հետազոտություն: VI. Ազոբյուրեղի և ջրածնային կապը պոլիգիմեթիլվինիլէթիլենիկարբոնիլ լուծույթներում 423

ՆԱՄԱԿՆԵՐ ԽԱՐԱԳՐՈՒՄՈՒՄ

Վարդանյան Ս. Ա., Բարսամյան Ս. Պ., Թարվերդյան Մ. Մ., Կալենդրյան Ա. Զ. — α-Բրոմ-β-դիաքսիլպրոպիոնական թթուների մի քանի փոխարկումների մասին 427

Դուրգարյան Ա. Հ., Գրիգորյան Ա. Ս. — Տունկիցիոնալ խմբերի սինթեզի ուսումնասիրության վրա լուծիչների նման որպես ինքնուրույն միավորների տեղակալիչների ազդեցության մասին 430

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Azatyán V. V., Khachatryan M. S., Parsamyan N. I.</i> — On the Mechanism of Hydrogen Combustion Inhibited by Propane	349
<i>Babayan H. G., Chtian G. S., Panossian G. S., Ajemian O. H., Andreassian J. R.</i> — Kinetics of the Reduction of Selenium with Sulphur Dioxide in Sulphuric and Nitric Acid Solutions	356
<i>Pugachevich P. P., Kamallan R. M.</i> — Adsorption of Components from Binary Solutions	360
<i>Babayan S. G., Haroutyunian A. M., Balayan M. A.</i> — Cation Adsorption of Sodium Hydrometasilicate Crystals	364
<i>Alchoufian A. H., Assatryan H. A., Grigorian A. Sh., Mantikian M. H.</i> — Investigation of Platinum-Gold Adsorptional Catalysts on Silicagel . .	372

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Manvellan M. G., Hovanesstan E. B., Hovanesstan K. B., Gasparian M. S.</i> — Electron Microscopic Study of Powdered Silicate Materials	377
<i>Abrahamian A. A., Balyan M. A.</i> — The Simultaneous Use of Co_3O_4 and Thermal Destruction Products of Potassium Permanganate as Combustion Catalysts and Absorbents in the Determination of Carbon and Hydrogen in Organic Compounds	383

Organic Chemistry

<i>Aghajanian Ts. E., Ablabutlan H. Kh., Vlassenko E. V., Gasparian A. A.</i> — Biologically Active Polymers. III. Synthesis of Poly- and Copolypeptides Containing Fragments of Local Anaesthetics	388
<i>Mnjoyan H. L., Kazarian S. A.</i> — Aminoacids and Peptides. VI. β -Dimethylaminoethyl Esters of Glycine and L-Valyl-Glycine	395
<i>Haroyan H. A., Kramer M. S.</i> — The Investigation of the Reaction of Some Mono- and Dichloro-5-(<i>p</i> -alkoxybenzyl)pyrimidines with the Thiourea	402
<i>Dovlatian V. V., Khachatryan N. Kh.</i> — Synthesis of Pesticides. 2-Chloro-4-alkyl(dialkyl)amino-6- α -(methyl- and carboxymethyl)hydrasino-S-triazines	406
<i>Thorossian K. A., Voskanyan E. S., Mkrian G. M., Karapetian N. G.</i> — Chemical Transformations of Polymers. II. The Kinetics of Chlorination of Stereoregular Synthetic Isoprene Rubber	413

Short Communications

<i>Arakellán N. M., Haykazian E. A.</i> — Electrochemical Fluorulation of Ethylenchlorhydrine	419
<i>Barkhoudarian B. N., Sardarian A. E., Daniellán B. A., Matzoyan S. G.</i> — Studies on the Structures of Hydroxyl and Carboxyl Containing Polymers in Solution. VI. Aggregation and Hydrogen Bonding in Polydimethylvinylethyl carbinol in Solutions	423

Letters to the Editor

<i>Vardanian S. A., Barsamian S. P., Tarverdian M. M., Kalenderian A. Z.</i> — On Some Transformations of α -brom- β , β -diorylpropionic acid	427
<i>Dourgarian A. A., Grigorian A. S.</i> — On the Influence of Substituents as Individual Units on the Reaction Affinity of Functional Groups . . .	429