

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Կ Մ Ի Ա Գ Ի Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Ալբալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Յ. Քաղնոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրութան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.141.11+542.943+547.532

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ
ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ
ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА
В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

П. С. ГУКАСЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 28 XI 1972

Изучены кинетические закономерности накопления газообразных продуктов в процессе фотохимического окисления бензола в газовой фазе при различных температурах, концентрациях реагирующих веществ и интенсивностях света. Показано, что с увеличением концентрации кислорода (при постоянном содержании бензола) максимальная скорость накопления газообразных продуктов, как и фенола, растет, достигая некоторого значения, и далее остается почти неизменной. С увеличением концентрации бензола, при постоянном содержании кислорода, максимальная скорость накопления продуктов вначале растет, а затем резко падает. Из температурной зависимости накопления этих продуктов определены эффективные энергии активации.

Рис. 4, библиографические ссылки 6.

В предыдущей работе [1] было показано, что при фотохимическом окислении бензола в газовой фазе уже при комнатной температуре бензол с заметной скоростью окисляется, образуя не только фенол, но и ряд газообразных продуктов. Накопление этих продуктов, как и фенола [1], вначале происходит с ускорением, а затем устанавливается стационарный режим. В данной работе изучена кинетика накопления газообразных продуктов при разных концентрациях реагентов, интенсивностях света и температурах.

Методика эксперимента была такой же, что и в работе [1]. Изменение интенсивности света достигалось с помощью калиброванных металлических сеток [2], позволявших уменьшать первоначальную интенсивность света ртутно-кварцевой лампы ПРК-2м, вставленной во внутреннюю трубку коаксиального реактора.

Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 приведена кинетика накопления ацетилена, винилацетилена, этилена и бутадиена при трех интенсивностях света: I_0 , $0,54I_0$ и $0,33I_0$

(где I_0 —максимальная интенсивность света) и $T=250^\circ\text{C}$. Давление кислорода и бензола было равным и составляло 8,7 тор. Как видно из приведенных данных, накопление газообразных продуктов вначале протекает с ускорением, а затем устанавливается линейная зависимость между выходом продукта и временем контакта. Время достижения максимальной скорости с увеличением интенсивности света уменьшается, а сама максимальная скорость увеличивается. При этом максимальная скорость накопления газообразных продуктов, как и фенола [2], прямо пропорциональна интенсивности света.

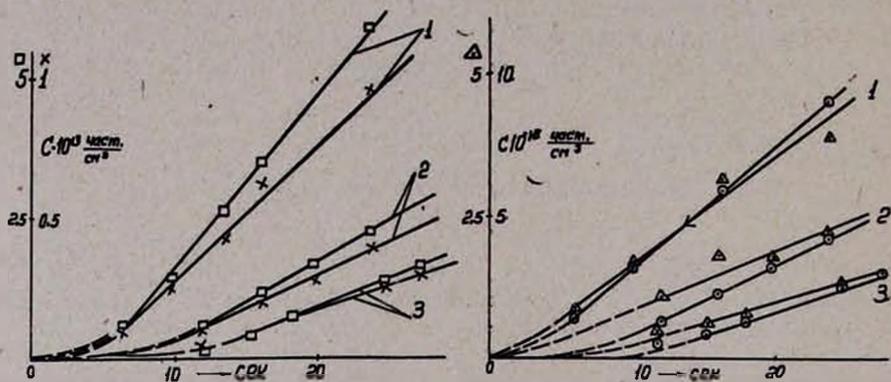


Рис. 1. Кинетические кривые накопления: \square — ацетилена; \times — винилацетилена; \odot — этилена; \triangle — бутадиена при различных интенсивностях света — I_0 (1), $0,54 I_0$ (2) и $0,33 I_0$ (3).

Кинетика накопления газообразных продуктов и фенола изучалась также при разных температурах—195 и 295°. Опыт показал, что периоды индукции почти не зависят от температуры. Эксперименты проводились при равных концентрациях бензола и кислорода: при 195° $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = P_{\text{O}_2} = 7,9$, а при 295° $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = P_{\text{O}_2} = 9,5$ тор. Интенсивность света была максимальной.

Температурная зависимость скорости накопления ацетилена, этилена, винилацетилена и бутадиена изучалась при времени контакта 15 сек. в области линейного накопления продуктов и постоянных концентрациях реагентов ($P_{\text{O}_2} = P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 10$ тор, при 25°). Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что скорость накопления ацетилена, этилена и винилацетилена с повышением температуры непрерывно растет, в то время как бутадиена вначале растет, а затем уменьшается. Определенные из этих данных энергии активации составляют для накопления ацетилена и этилена—2,1, винилацетилена—2,3, а фенола по данным [3]—3,8 ккал/моль.

Изучены также кинетические закономерности накопления этилена, ацетилена, винилацетилена и бутадиена при различных концентрациях кислорода в исходной смеси (0,17; 3,5; 8,7 и 26,2 тор) и максимальной интенсивности света— I_0 . Парциальное давление бензола составляло 8,7 тор. Опыт проводился при 250°. Установлено, что во всех случаях накопле-

ние газообразных продуктов вначале происходит с ускорением, а затем с постоянной скоростью. При этом увеличение парциального давления

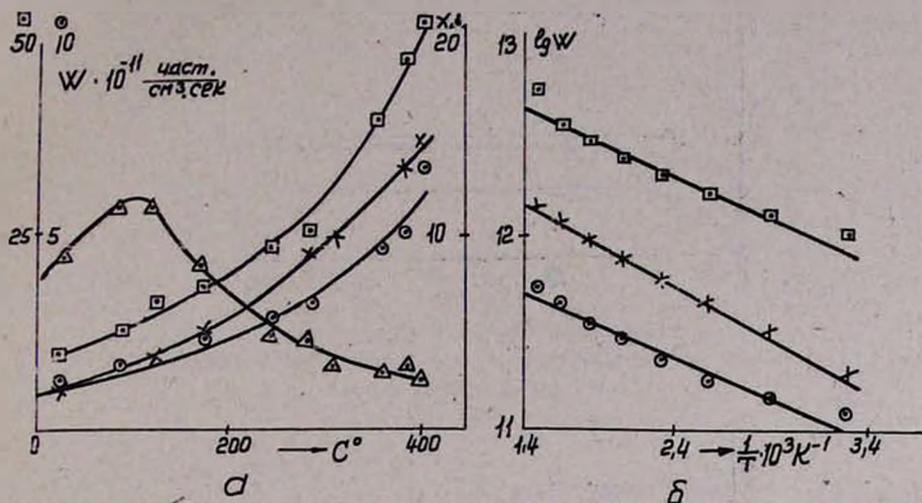


Рис. 2. а — Температурная зависимость скорости накопления: \square — ацетилен; \times — винилацетилена; \odot — этилена; \triangle — бутадиена; б — зависимость $\lg W$ от обратной величины температуры

кислорода приводит к сокращению времени достижения максимальной скорости. Как видно из рис. 3, максимальная скорость накопления газообразных продуктов с ростом парциального давления кислорода вначале растет и далее остается почти постоянной. Зависимость накопления газообразных продуктов от времени контакта и концентрации бензола (0,17; 0,87; 3,5; 8,7 и 26,2 тор) изучалась при постоянном парциальном давлении кислорода ($P_{O_2} = 8,7 \text{ тор}$), 250° и максимальной интенсивности света — I_0 . С увеличением концентрации бензола вначале (до $P_{C_6H_6} = 1,9 \text{ тор}$) наблюдается сокращение периода индукции, а затем (при $P_{C_6H_6} > 1,9 \text{ тор}$), наоборот, — возрастание его. Максимальная скорость накопления ацетилен, этилена и винилацетилена с увеличением концентрации бензола вначале увеличивается, а затем падает. Данные представлены на рис. 4. Аналогичные результаты были получены для скорости накопления фенола [3]. Иная зависимость наблюдается для бутадиена (рис. 4), выход которого с ростом парциального давления бензола растет, достигая некоторого предельного значения. Интересно, что при малых временах контакта ($t_x < 3 \text{ сек.}$) скорости накопления всех продуктов при увеличении концентрации бензола вначале растут, а затем падают.

Исходя из кинетических закономерностей накопления фенола, в работе [4] было сделано предположение о том, что процесс фотохимического окисления бензола протекает по цепному разветвленному механизму с участием возбужденных молекул в режиме, когда реакция разветвления протекает медленнее реакции обрыва цепи. В этом случае все про-

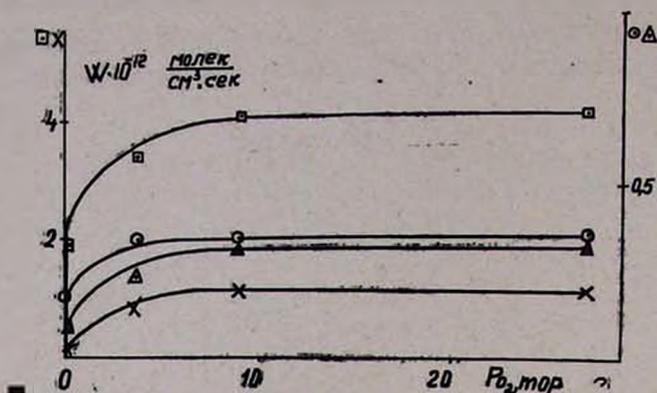


Рис. 3. Зависимость скорости накопления: \square — ацетилена; \times — винилацетилена; \odot — этилена; \triangle — бутадиена от концентрации кислорода.

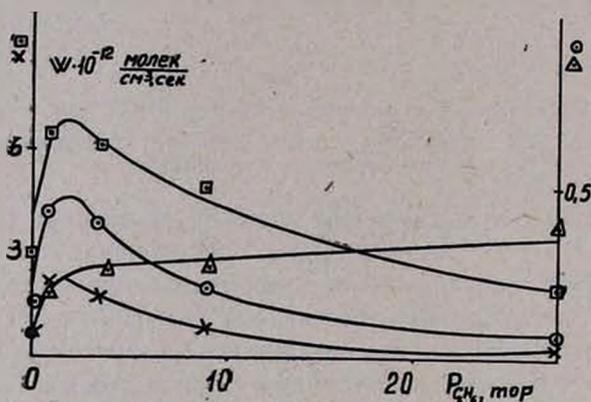


Рис. 4. Зависимость скорости накопления: \square — ацетилена; \times — винилацетилена; \odot — этилена; \triangle — бутадиена от концентрации бензола.

дукты реакции на начальных стадиях процесса должны накапливаться с ускорением, а затем с постоянной скоростью. Как видим, закономерности накопления газообразных продуктов действительно находятся в согласии с этим предположением. Кроме того, экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, показывают, что периоды индукции накопления продуктов зависят от интенсивности света, в то время как изменение температуры не оказывает существенного влияния. В свете вышеизложенных представлений [4], полученные результаты можно объяснить тем, что возбужденные молекулы участвуют не только в реакциях зарождения и разветвления, но и в реакции гибели активных центров [5]. Действительно, в этом случае реакция гибели должна протекать почти без энергии активации и поэтому не должна иметь температурной зависимости. Наблюдаемые зависимости скорости накопления промежуточных продуктов от концентрации реагентов говорят о том, что в реак-

ции фотохимического окисления бензола важную роль играют процессы тушения возбужденных молекул бензолом и кислородом. Основываясь на литературных данных [6], можно предположить следующие элементарные акты образования и тушения возбужденных молекул, которые, в основном, обсуждались также в [5]:

1. $C_6H_6 + h\nu = C_6H_6 (S_1)$
2. $C_6H_6 (S_1) = C_6H_6 (T_1)$
3. $C_6H_6 (S_1) = C_6H_6 + h\nu'$
4. $C_6H_6 (T_1) = C_6H_6$
5. $C_6H_6 (S_1) + C_6H_6 = 2C_6H_6$
6. $C_6H_6 (T_1) + C_6H_6 = 2C_6H_6$
7. $C_6H_6 (S_1) + O_2 = C_6H_6 + O_2$
8. $C_6H_6 (T_1) + O_2 = C_6H_6 + O_2 (^1\Delta g)$
9. $O_2 (^1\Delta g) + O_2 = 2O_2$
10. $O_2 (^1\Delta g) + C_6H_6 = O_2 + C_6H_6$. [6]

В стационарном режиме концентрации возбужденных молекул, согласно приведенной схеме, опишутся следующими выражениями:

$$[C_6H_6 (S_1)] = \frac{K_1 [C_6H_6]}{K_2 + K_3 + K_5 [C_6H_6] + K_7 [O_2]}$$

$$[C_6H_6 (T_1)] = \frac{K_2 [C_6H_6 (S_1)]}{K_4 + K_6 [C_6H_6] + K_8 [O_2]}$$

$$[O_2 (^1\Delta g)] = \frac{K_8 [O_2] [C_6H_6 (T_1)]}{K_9 [O_2] + K_{10} [C_6H_6]}$$

Анализируя приведенные выражения, можно легко убедиться в том, что в соответствии с экспериментальными данными увеличение концентрации бензола вначале приведет к росту концентрации возбужденных частиц, а затем к их уменьшению. При увеличении концентрации O_2 стационарная концентрация возбужденных молекул бензола падает, а стационарная концентрация возбужденных молекул кислорода вначале растёт, а затем остается почти неизменной.

ԳԱԶԱՅԻՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ԿՈՒՏԱԿՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԳԱԶԱՅԻՆ ՖԱԶՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԻ
ՅՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Պ. Ս. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ Լ Ա. Բ. ԵԱԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է գազային ֆազում բենզոլի ֆոտոքիմիական օքսիդացման պրոցեսում գազային արգասիքների կուտակման օրինաչափությունների

կախվածությունը ջերմաստիճանից, լույսի ինտենսիվությունից, ռեակցիայի մեջ մտնող նյութերի հարաբերակցությունից:

Ցույց է տրված, որ բենզոլի հաստատուն կոնցենտրացիայի դեպքում ֆթվածնի կոնցենտրացիայի մեծացումն սկզբում մեծացնում է գազային արգասիքների առաջանալու արագությունը մինչև որոշակի արժեքը: Քթվածնի հաստատուն կոնցենտրացիայի դեպքում բենզոլի կոնցենտրացիայի մեծանալով գազային արգասիքների կուտակման արագություններն սկզբում աճում են, ապա նվազում:

Ջերմաստիճանային կախվածությունից որոշվել են գազային արգասիքների առաջացման ակտիվացման էներգիաները:

THE KINETICS OF ACCUMULATION OF GASOUS PRODUCTS IN THE PROCESS OF PHOTOCHEMICAL OXIDATION OF BENZENE IN GAS PHASE

P. S. GHUKASSIAN, A. H. MANTASHIAN and A. B. NALBANDIAN

The kinetics of the accumulation of gaseous products in the process of photochemical oxidation of benzene in gas phase has been studied. From temperature dependence of the accumulation of the products the effective activation energy of the reaction has been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Ս. Գուկասյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 25, 185 (1972).
2. Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 20, 956, (1967).
3. Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 22, 379 (1969).
4. Ա. Ա. Մանտաշյան, Թեզիս զեպոզիտներ II Վսեպ. սյաիոզկոյա սո ցորենոյ և վերվոյ, Երեվան, 1969.
5. Գ. Լ. Գրիգորյան, Կանդ. զիսս., Երեվան, 1970.
6. F. D. Findlay, D. R. Snelling, *J. Chem. Phys.*, 55, 545 (1971).

УДК 541.127+542.943+547.233

О ЗАВИСИМОСТИ КЛЕТОЧНОГО ЭФФЕКТА ОТ ДОБАВОК
МЕТАНОЛА, ВИНИЛАЦЕТАТА, СТИРОЛА И ГЕКСАНА ПРИ
ОКИСЛЕНИИ ТРИЭТИЛАМИНА И АМИНОСПИРТОВ
ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА В БЕНЗОЛЕ

Р. О. ЧАЛТЫҚЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 X 1972

Изучено влияние добавок метанола, винилацетата и стирола на клеточный эффект реакций окисления перекисью бензоила триэтиламина и аминоспиртов в бензоле. Установлено, что для извлечения радикалов пережиси из клетки растворителя перечисленными добавками необходимо, чтобы константа скорости рекомбинации радикальной пары была порядка 10^{-3} л/моль·сек. Рассчитаны выходы перекисных радикалов из клетки и константа комплексообразования триэтиламина с метанолом, равная $K_{\text{ж}}=0,7$ л/моль. Предложена схема элементарных актов, включающая внеклеточные реакции с участием перекисных и спиртовых свободных радикалов. Показано, что гексан является тушителем хемилюминесценции в реакциях триэтиламина и диэтиламиноэтанола с перекисью бензоила, т. к. выполняется уравнение Штерна-Фольмера.

Рис. 4, табл. 2, библи. ссылки 8.

В предыдущих работах по окислению некоторых аминоспиртов и триэтиламина перекисью бензоила в бензоле [1—3] было показано, что эти реакции не цепные, а радикальные. Гибель радикальных пар происходит исключительно в клетке растворителя. Образование свободных радикалов в этих реакциях доказано тем, что в присутствии указанных амин-перекисных систем инициируется полимеризация в массе стирола и винилацетата. Сильный клеточный эффект установлен по отсутствию ингибирующего действия стабильного иминоксильного радикала (R^{\cdot}) и кислорода на кинетику этих реакций. Известно, что эффективность инициаторов радикальной полимеризации, помимо ряда других факторов, зависит также от вероятности выхода радикалов из клетки растворителя. Поэтому нами изучалась возможность увеличения доли вышедших из клетки радикалов при реакциях перекиси бензоила (ПБ) с триэтиламином (ТЭА), диэтиламиноэтанолом (ДЭАЭол), этилдиэтаноломином (ЭДЭолА) и этиламиноэтанолом (ЭАЭол). С этой целью нами исследовано влияние добавок метанола (С), способного образовать водородную связь с молекулами аминов и свободными радикалами, добавок винилацетата (ВА) и стирола (Ст) для установления природы вышедшего радикала, добавок гексана для выяснения роли π -комплексов (радикал+бензол) в данных реакциях. Такие реакции могут привести к уменьшению доли внутриклеточной гибели радикалов.

Опыты проводились при больших избытках аминов, т. к. при этом условии для всех указанных аминов имеется только одно свечение, лежащее в красной области спектра [1—3]. Реакции велись при комнатной температуре (30°) и в атмосфере азота. Установлено, что затухание хемиллюминесценции (ХЛ) выражается уравнением $I = \tau\omega = \tau K [A][ПБ]$. Порядок по аминам (А) и ПБ в присутствии всех добавок не изменяется, т. е. остается равным единице. Из рис. 1 следует, что добавки метанола уменьшают скорость реакции ТЭА с ПБ и увеличивают скорость реакций ПБ с ЭДЭола. Экспериментальные данные удовлетворяют эмпирическим уравнениям (рис. 1 а, б):

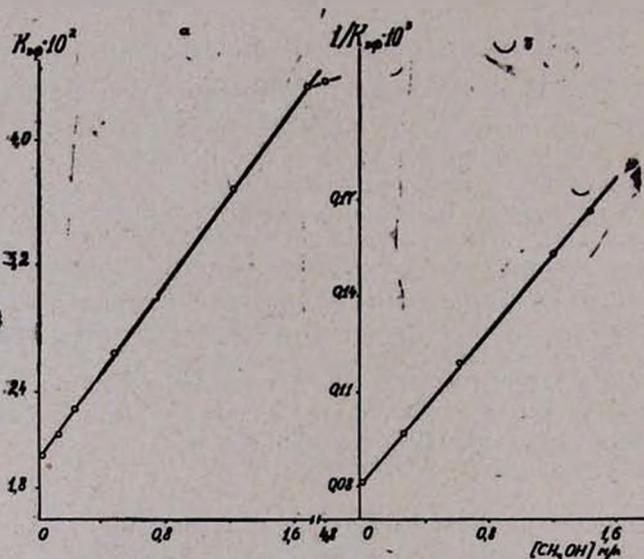


Рис. 1. а — [ЭДЭола] = 0,15, [ПБ] = 0,00385 моль/л, 26°С;
б — [ТЭА] = 0,28, [ПБ] = 0,008 моль/л, 30°.

$$1/K_{эф} = a + b(C) \quad \text{для реакции ТЭА + ПБ + СН}_3\text{ОН} \quad (1)$$

и

$$K_{эф} = a + b(C) \quad \text{для реакции ЭДЭола + ПБ + СН}_3\text{ОН} \quad (2)$$

Для этих реакций в присутствии метанола спектральный состав свечения не меняется. Добавки иминоксильного радикала (R^\cdot) (2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил), а также кислород не меняют кинетику реакций. В случае же реакций ДЭАЭола и ЭАЭола с ПБ добавки спирта меняют не только кинетику реакций, но и спектральный состав свечения (появляется свечение в сине-зеленой области). При доступе кислорода в эти системы, а также при введении большого количества R^\cdot , кинетика этих реакций изменяется и кривые располагаются параллельно кривой, снятой в отсутствии добавок метанола (рис. 2 а, б), кроме того, исчезает свечение в сине-зеленой области спектра и остается только в красной. Эти факты доказывают, что в этих двух реакциях с добавками метанола наблюдаются выходы радикалов из клетки. Для выяснения природы вы-

ходящего радикала на эти системы были испробованы добавки больших количеств мономеров ВА и Ст. На реакции ТЭА и ЭДЭола с ПБ добавки мономеров, а также мономеров с R[•] не влияют. При реакциях же ДЭАЭола и ЭАЭола с ПБ добавки мономеров вызывают выход радикалов из клетки, что обнаружено по действию R[•]. При добавке больших количеств R[•] кривые располагаются параллельно кривой, снятой в отсутствие добавок мономеров (рис. 3 а,б).

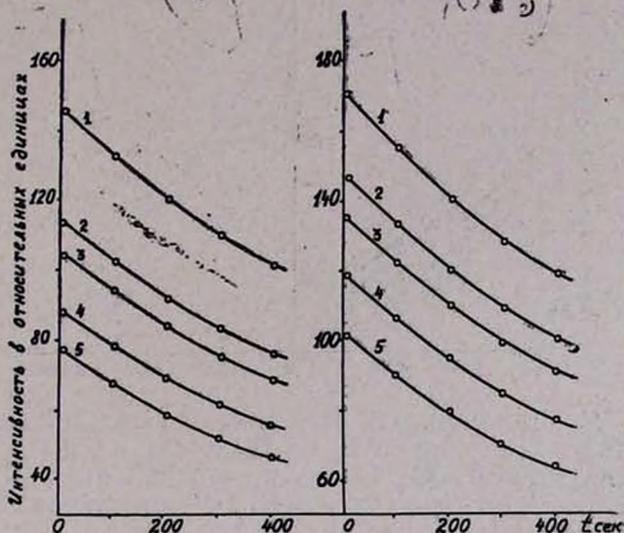
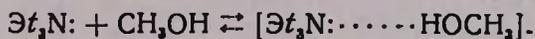


Рис. 2. а — [ДЭАЭол]=0,58, [ПБ]=0,0154, [R[•]]=2·10⁻³ моль/л; 1 — [C]=0, 2 — [C]=0,48, 3 — [C]=1,2, 4 — [C]=2,4, 5 — [C]=4,8 моль/л, 30°С; б — [ЭАЭол] = 0,78, [ПБ] = 0,0235, [R[•]] = = 1,2·10⁻³ моль/л: 1 — [C] = 0, 2 — [C] = 0,72, 3 — [C] = 1,2, 4 — [C] = 2,4, 5 — [C] = 4,8 моль/л, 30°.

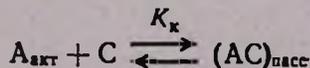
Изучено влияние добавок гексана с целью уменьшения концентрации бензола, способного образовать с радикалами π-комплексы. Показано, что в реакциях ДЭАЭола и ТЭА с ПБ гексан играет роль тушителя ХЛ. Выполняется уравнение Штерна-Фольмера $I_0/I_{оп} = 1 + K(C)$, где I_0 — интенсивность свечения при $t = 0$; $I_{оп}$ — интенсивность свечения при $t = 0$ и определенной концентрации тушителя (рис. 4).

Для ТЭА в присутствии метанола имеем:



Обозначим $\text{Эt}_3\text{N:}$ как (А)_{акт.} и $[\text{Эt}_3\text{N:} \cdots \cdots \text{НОСН}_3]$ как (А)_{пасс.}, в котором неподеленная пара электронов амина связана, поэтому он пассивен к симметричным перекисям [4].

Схема 1



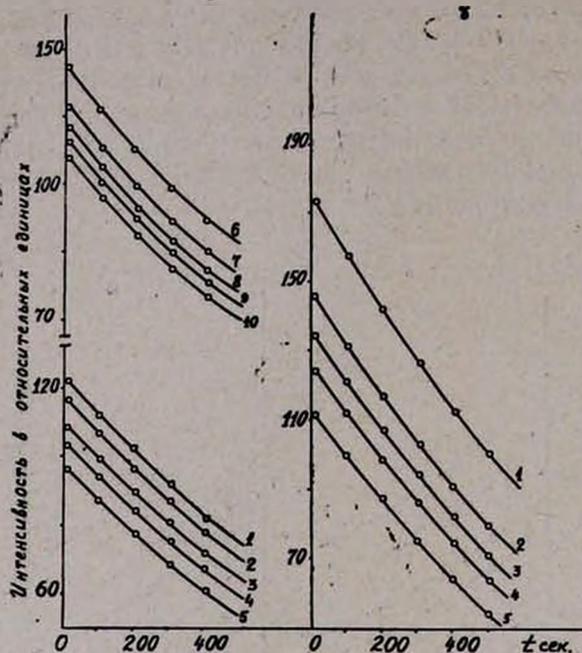


Рис. 3. а — $[ДЭАЭол]=0,58$, $[ПБ]=0,0154$, $[R'] = 0,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л:
 1 — $[BA] = 0$; 2 — $[BA] = 0,42$, 3 — $[BA] = 0,84$, 4 — $[BA] = 1,26$,
 5 — $[BA] = 1,68$, 6 — $[Cr] = 0$, 7 — $[Cr] = 0,67$, 8 — $[Cr] = 1,0$, 9 —
 $[Cr] = 1,33$, 10 — $[Cr] = 1,675$ моль/л, $30^\circ C$; б — $[ЭАЭол] = 0,79$,
 $[ПБ] = 0,027$, $[R'] = 0,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л: 1 — $[BA] = 0$, 2 — $[BA] = 0,84$,
 3 — $[BA] = 1,68$, 4 — $[BA] = 2,52$, 5 — $[BA] = 3,36$ моль/л, $30^\circ C$.

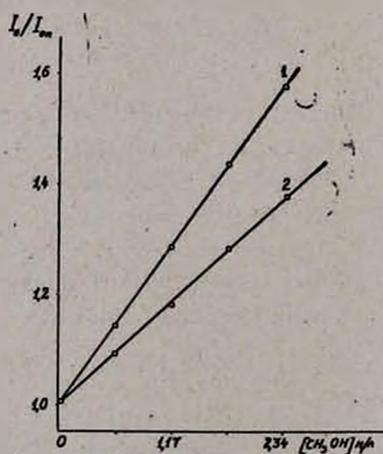
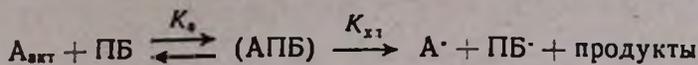


Рис. 4. 1 — $[ТЭА] = 0,28$, $[ПБ] = 0,008$ моль/л, $30^\circ C$:
 2 — $[ДЭАЭол] = 0,58$, $[ПБ] = 0,0154$ моль/л, $30^\circ C$.



$$K_x = \frac{(AC)_{\text{пасс}}}{(A)_{\text{акт}} (C)} \quad \text{и} \quad (A)_{\text{акт}} = \frac{(AC)_{\text{пасс}}}{K_x (C)} = \frac{(A)_0 - (A)_{\text{акт}}}{1 + K_x (C)} = \frac{(A)_0}{1 + K_x (C)}$$

и

$$1 = \gamma_{\text{эф}} = K_{x1} (A)_{\text{акт}} (\text{ПБ}) = \frac{K_{x1} (A)_0 (\text{ПБ})}{1 + K_x (C)},$$

где $1/K_{\text{эф}} = 1/K_{x1} + K_x/K_{x1} (C)$.

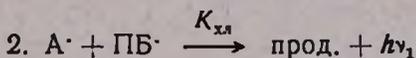
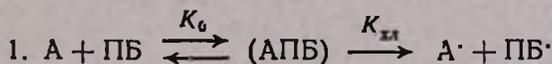
Из рис. 1б видно, что такая зависимость выполняется. По тангенсу угла наклона прямой $1/K_{\text{эф}} \sim (C)$ рассчитано значение $K_x = 0,7 \text{ л/моль}$.

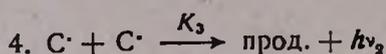
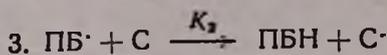
Для ЭДЭола выполняется уравнение $1 = (A)_0 (\text{ПБ}) \frac{K_{x1} + K_{\text{эф}} (C)}{1 + K_{\text{эф}} (C)} = K_{\text{эф}} (A)_0 (\text{ПБ})$.

При сравнительно малых концентрациях метанола $K_{\text{эф}} = K_{x1} + K_{\text{эф}} (C)$, а при больших (C) идет запредельвание (рис. 1а). $K_{\text{эф}} = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ л}^2/\text{м}^2 \cdot \text{сек}$. Экспериментальные данные, полученные для ДЭАЭола и ЭАЭола, говорят о том, что в реакциях в присутствии метанола есть выход радикалов из клетки (действие $R \cdot$, O_2 и спектральный состав свечения). В [1—3] даны значения констант скоростей для реакций ПБ с ТЭА, ДЭАЭолом, ЭАЭолом и ЭДЭола в бензоле. Сравнивая значения K_{x1} с полученными нами экспериментальными данными, можно утверждать, что если K_{x1} порядка $10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ (ДЭАЭол и ЭАЭол), то наблюдается выход радикалов из клетки, если же K_{x1} порядка $10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$, то выхода нет. Это объясняется тем, что вероятность выхода увеличивается при уменьшении скорости рекомбинации радикала амина и перекиси друг с другом внутри клетки. Те же закономерности выхода радикалов наблюдаются и при добавках ВА и Ст, что не только подтверждает вышесказанное, но и дает основание полагать, что выходит перекисный радикал.

В [5—7] утверждается реакция радикала перекиси со спиртом. В нашей лаборатории показано [8], что такая реакция свойственна также радикалу персульфата калия со спиртами. На основании этих данных нами предлагается следующая схема элементарных актов, включая внеклеточные реакции с участием перекисных и спиртовых свободных радикалов.

Схема 2





Вероятность выхода радикалов из клетки тем больше, чем меньше скорость акта 2 и наоборот. Из предложенной схемы следует первый порядок реакции по перекиси и по амину в присутствии добавок метанола, ВА и Ст, что соответствует экспериментальным данным. Ввиду того, что из клетки выходит перекисный радикал, можно утверждать, что $\text{R} \cdot$ убивает спиртовые радикалы, порожденные взаимодействием $\text{ПВ} \cdot$ с молекулами спирта (стенки клетки), т. е. все внеклеточные реакции спиртового радикала уничтожаются действием $\text{R} \cdot$. Это утверждение справедливо и для добавок ВА и Ст. Из рис. 3а, б и 4а, б видно, что при больших добавках $\text{R} \cdot$ остается только внутриклеточная доля рекомбинации, о чем говорит параллельность кривых. Используя уравнение первого порядка по перекиси $I_0 = \eta K' (P)_0$, можно составить простое соотношение (1), из которого легко подсчитать выход радикалов перекиси из клетки.

$$\frac{I_0}{I_{0_{1,2,\dots,n}}} = \frac{[P]_0}{[P]_{\text{ох}_{1,2,\dots,n}}}, \quad (1)$$

где $I_{0_{1,2,\dots,n}}$ — интенсивность свечения в момент времени $t = 0$ в присутствии различных добавок метанола; $[P]_{\text{ох}_{1,2,\dots,n}}$ — неизвестная концентрация перекиси, соответствующая $I_{0_{1,2,\dots,n}}$; I_0 — интенсивность свечения при $t = 0$ в отсутствии метанола и $[P]_0$ — начальная концентрация перекиси.

Подсчитанные таким образом доли внутриклеточной рекомбинации в присутствии добавок метанола, ВА и Ст при реакциях ДЭАЭола и ЭАЭола с ПВ в бензоле приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

$[\text{CH}_2\text{OH}]$, моль/л	ДЭАЭол $I_{0_{1,2,\dots,n}}$, мм	$[P]_{\text{ох}_{1,2,\dots,n}}$, моль/л	% внутри- клеточной рекомби- нации	ЭАЭол $I_{0_{1,2,\dots,n}}$, мм	$[P]_{\text{ох}_{1,2,\dots,n}}$, моль/л	% внутри- клеточной рекомби- нации
0,00	149	0,0154	100,0	178	0,0235	100,0
0,48	115	0,0119	77,3	—	—	—
0,72	—	—	—	147	0,0194	82,6
1,20	107	0,0110	71,4	136	0,0180	76,6
2,40	87	0,0090	59,1	120	0,0158	67,2
4,80	76	0,0078	51,0	103	0,0136	57,9

Таблица 2

[BA], МОЛЬ/Л	ДЭАЭол $I_{0,1,2...n}$, ММ	$[P]_{ox 1,2...n}$, МОЛЬ/Л	% внутри- клеточной рекомби- нации	ЭАЭол $I_{0,1,2...n}$, ММ	$[P]_{ox 1,2...n}$, МОЛЬ/Л	% внутри- клеточной рекомби- нации
0,00	126	0,0154	100,0	178	0,0270	100
0,42	120	0,0147	95,4	—	—	—
0,84	112	0,0137	89,0	148	0,0220	81,5
1,26	105	0,0128	83,1	—	—	—
1,68	98	0,0120	78,0	137	0,0208	77,0
2,52	—	—	—	128	0,0194	71,9
3,36	—	—	—	115	0,0175	64,6

[Ст], МОЛЬ/Л	ДЭАЭол $I_{0,1,2...n}$, ММ	$[P]_{ox 1,2...n}$, МОЛЬ/Л	% внутри- клеточной рекомби- нации
0,00	149	0,0154	100,0
0,67	134	0,0139	90,0
1,00	129	0,0133	86,6
1,33	125	0,0129	83,9
1,67	119	0,0123	79,9

Բենզոլի ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՏՐԻԷԹԻԼԱՄԻՆԸ ԵՎ ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԸ
ԲԵՆԶՈԼԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՕՔՍԻԴԱՅՆԵԼԻՄ ՍՏԻՐՈԼԻ, ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ,
ՄԵԹԱՆՈԼԻ ԵՎ ՀԵՔՍԱՆԻ ՀԱՎԵԼՈՒՑՔՆԵՐԻՑ ԲԶՋԱՅԻՆ ԷՑԵԿՏԻ
ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ռ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՑԱՆ Լ Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՑԱՆ

Ցույց է տրված, որ բոլոր նշված հավելուցքներով լուծիչի բջից գերօքսիդային ռադիկալներ կորզելու համար անհրաժեշտ է, որ ռադիկալային զույգի ռեկոմբինացման ռեակցիայի արագության հաստատունը լինի 10^{-8} լ/մոլ. վրկ կարգի մեծություն: Հաշված են գերօքսիդային ռադիկալների ելքերը: Առաջարկված է բջից դուրս ընթացող ռեակցիաներն ընդգրկող տարրական ակտերի սխեմա: Ցույց է տրված, որ մեթանոլի ներկայությամբ ամիններն ա-

ռաջացնում են $\left[\begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \backslash \\ N^+ \cdots HOCH_3 \\ R_3 / \end{array} \right]$ տիպի կոմպլեքսներ: Ցույց է տրված,

որ հեքսանը բենզոլի գերօքսիդի հետ տրիէթիլամինի և դիէթիլամինաէթանոլի ռեակցիաներում քիմիալյունմինսցենցիայի մարիչի դեր է կատարում:

STUDIES ON THE CAGE EFFECT OF THE OXIDATION OF
TRIMETHYL AMINE AND AMINOALCOHOLS BY BENZOYL
PEROXIDE IN BENZENE SOLUTION BY CHEMILUMINESCENCE
METHOD IN THE PRESENCE OF DIFFERENT ADDITIVES

R. H. CHALTIKIAN and N. M. BEYLERIAN

Styrene, vinylacetate, methanol and hexane have been used for the extraction of peroxide radicals during the oxydation of amines and aminoalcohols by benzoyl peroxide. A reaction scheme is proposed and the experimental data is analysed on the assumption that complex formation takes place between methanol and the amine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Р. О. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 54, 161 (1972).
2. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Р. О. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 55, № 1 (1972).
3. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Сарусян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 40 (1972).
4. Н. М. Бейлерян, Автореф. канд. дисс., Ереван, 1962.
5. Г. А. Разуваев, Б. Н. Морыганов, В. А. Степушкина, ЖОХ, 23, 1376 (1953).
6. Б. Н. Морыганов, ЖОХ, 25, 493 (1955).
7. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, ЖОХ, 28, 1986 (1956).
8. О. А. Чалтыкян, А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, Кин. и кат., 12, 1049 (1971).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.185+552.11+553.67

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ,
СОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТЫ И ФОСФАТЫ НАТРИЯI. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4$

М. Г. МАНВЕЛЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, С. С. АПЯН и Л. С. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 8 XII 72

Методом термического, микроструктурного и рентгеновского анализов исследована двойная система $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4$. Установлено образование ряда новых фаз. По полученным термограммам рассчитаны температуры превращений и построена диаграмма плавкости системы. Установлено, что в этой системе между Na_2SiO_3 и Na_3PO_4 происходит образование четырех химических соединений типа двойных солей, плавящихся конгруэнтно.

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

В литературе известен способ получения моющего диспергирующего вещества путем деполимеризации фосфатов [1,2] введением в сплав полифосфатов определенного количества двуокиси кремния. При этом степень полимеризации фосфатов уменьшается до предела и образуется новое комплексное соединение—фосфат силиката.

Целью исследования названной системы являлось выявление возможности выделения комплексного соединения для использования в составе моющих композиций.

Для построения диаграммы плавкости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4$ исходными веществами служили девятиводный метасиликат натрия и двенадцативодный ортофосфат натрия марки «х.ч.». Фосфат подвергался предварительному обезвоживанию при 200° , силикат натрия—до 500° .

Приготовление образцов и регистрация температур охлаждения проводились в платиновых тиглях; запись кривых охлаждения осуществлялась на регистрирующем пирометре Курнакова с применением платин-платинородиевой термодпары [2]. В качестве эталона использовалась окись алюминия, в которую помещалась дифференциальная термодпара. Промежуточные и результирующие продукты исследования подвергались химическому анализу.

Для установления природы фаз, образующихся в системе, проводилось их рентгенографическое исследование. Рентгенограммы изу-

чались по методу порошков в цилиндрических камерах с диаметром 57,3 мм на неотфильтрованном железном излучении. Большую трудность представляло приготовление образцов для рентгенографического и кристаллооптического исследований ввиду большой гигроскопичности как исходных, так и полученных продуктов. Несмотря на это, были получены удовлетворительные рентгенограммы. Для микроскопического анализа использовался иммерсионный метод.

С целью построения диаграммы плавкости системы Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 было произведено исследование 22 образцов, содержащих от 0 до 100% Na_2SiO_3 (табл. 1). Для установления возможного нарушения синтезированного состава расплава после кристаллизации некоторые из образцов подвергались химическому анализу. По полученным термограммам были рассчитаны температуры превращений и построена диаграмма плавкости системы Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 , содержащей шесть полей кристаллизации (рис. 1).

Таблица 1

Данные термического анализа

Весовые отношения, %		Мольные отношения, %		Эффекты, °С
Na_2SiO_3	Na_3PO_4	Na_2SiO_3	Na_3PO_4	
100	—	100	—	1086
97,5	2,5	99,87	1,30	1060
95,0	5,0	95,80	4,20	1030
90,0	10,0	92,08	7,92	950
85,0	15,0	87,08	12,92	1030
82,5	17,5	84,50	15,50	1060
80,0	20,0	82,08	17,92	1080
75,0	25,0	76,83	23,17	960
70,0	30,0	71,66	28,34	1070
65,0	35,0	66,58	33,42	1100
60,0	40,0	61,25	38,75	825
55,0	45,0	56,20	43,80	1050
50,0	50,0	51,20	48,79	1100
45,0	55,0	45,80	54,20	1070
40,0	60,0	40,95	59,05	1025
35,0	65,0	35,80	64,20	1090
30,0	70,0	30,71	69,29	1120
25,0	75,0	25,61	74,39	1070
20,0	80,0	20,40	79,60	880
15,0	85,0	15,33	84,67	1090
10,0	90,0	10,20	89,80	1180
—	100	—	100	1340

До 10 мол. % Na_3PO_4 в поле кристаллизации Na_2SiO_3 , ограниченном линиями моновариантного равновесия, отвечающего появлению первых кристаллов Na_2SiO_3 , имеет место понижение т. пл. с 1086 до 960°. Эвтектическая точка E_1 отвечает совместной кристаллизации Na_2SiO_3 и $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$. Повышение концентрации Na_3PO_4 до 25 мол. % приводит к образованию новой фазы состава $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$, поле кристаллизации которого ограничено линией моновариантного равновесия, отвечающее выделению кристаллов $5\text{Na}_2\text{SiO}_3$.

$\cdot\text{Na}_3\text{PO}_4$ (т. пл. 1000°). Образование данного соединения выражено на диаграмме плавкости острым максимумом.

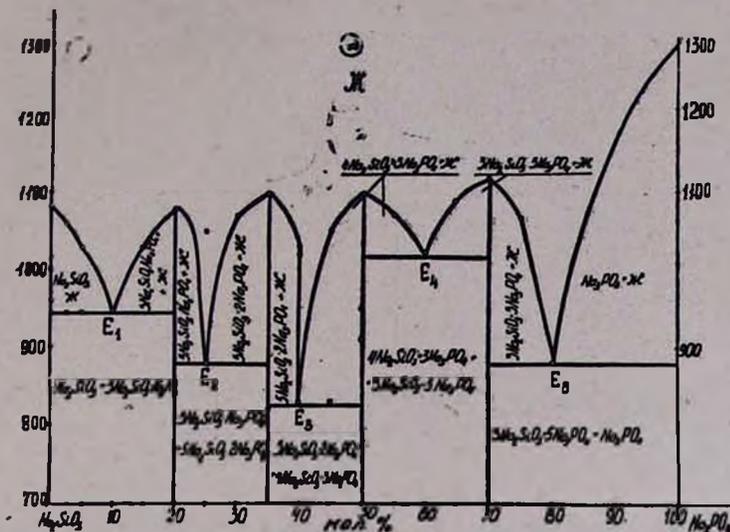


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4$.

В концентрационном интервале 25,0—40 мол. % Na_3PO_4 находится поле кристаллизации соединения $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$. Точка E_2 соответствует невариантному равновесию—она отвечает совместной кристаллизации $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$ и $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$. Т. пл. этой эвтектики равна $\sim 880^\circ$. Максимум на кривой ликвидуса соответствует содержанию 35 мол. % Na_3PO_4 .

В системе образуется также соединение $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{Na}_3\text{PO}_4$ (50 мол. % Na_3PO_4) с т. пл. 1080° , E_3 —эвтектическая точка, отвечающая совместной кристаллизации $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$ и $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{Na}_3\text{PO}_4$ с т. пл. 826° .

Максимум на кривой ликвидуса при содержании 70 мол. % Na_3PO_4 соответствует соединению $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{Na}_3\text{PO}_4$ с т. пл. 1100° . Точка E_4 является эвтектической и отвечает совместной кристаллизации $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{Na}_3\text{PO}_4$ и $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{Na}_3\text{PO}_4$ с т. пл. 1024° (60 мол. % Na_3PO_4). Последняя эвтектическая точка E_5 отвечает совместной кристаллизации $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{Na}_3\text{PO}_4$ и Na_3PO_4 с т. пл. 880° .

Таким образом, из Na_2SiO_3 и Na_3PO_4 образуются четыре соединения типа двойных солей, плавящихся конгруэнтно. Как видно из диаграммы плавкости, при небольших добавках Na_2SiO_3 (20 мол. %) происходит резкое уменьшение т. пл. смеси с 1340° (для Na_3PO_4) до 880° .

Для подтверждения данных, полученных термическим анализом, было проведено кристаллооптическое и рентгенографическое исследование составов твердых фаз.

Микроструктурное и кристаллооптическое исследования сплавов указывают на образование соединений, выделяющихся в виде бесцветных кристаллов.

Таблица 2
Данные кристаллооптического анализа

Состав осадка, %		Показатели преломления
Na_2SiO_3	Na_3PO_4	
80	20	1,510
65	35	1,500
50	50	1,490
30	70	1,480
0	100	1,484
100	—	1,483

Ниже приведены данные кристаллооптического анализа (табл. 2) и микрофотографии исходных и вновь образованных в системе соединений (рис. 2 а-е).

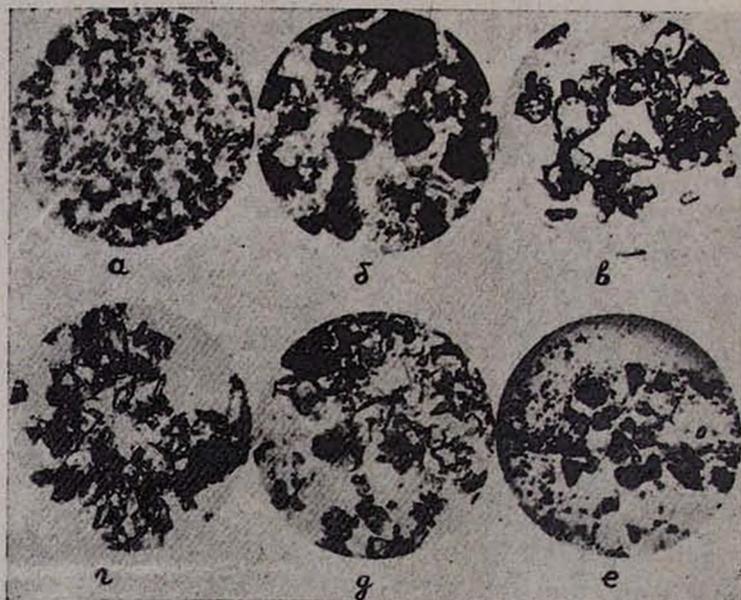


Рис. 2. Микрофотографии кристаллов: а— $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 95$; б— $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 95$; в— $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4 \times 37$; г— $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 37$; д— $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 37$; е— $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 37$.

Как видно из табл. 2, показатели преломления вновь выделенных соединений отличаются друг от друга, а также от исходных, что указывает на индивидуальность выделенных соединений.

Рентгенограммы и ИК спектры, приведенные на рис. 3 и 4, также подтверждают индивидуальность полученных соединений.

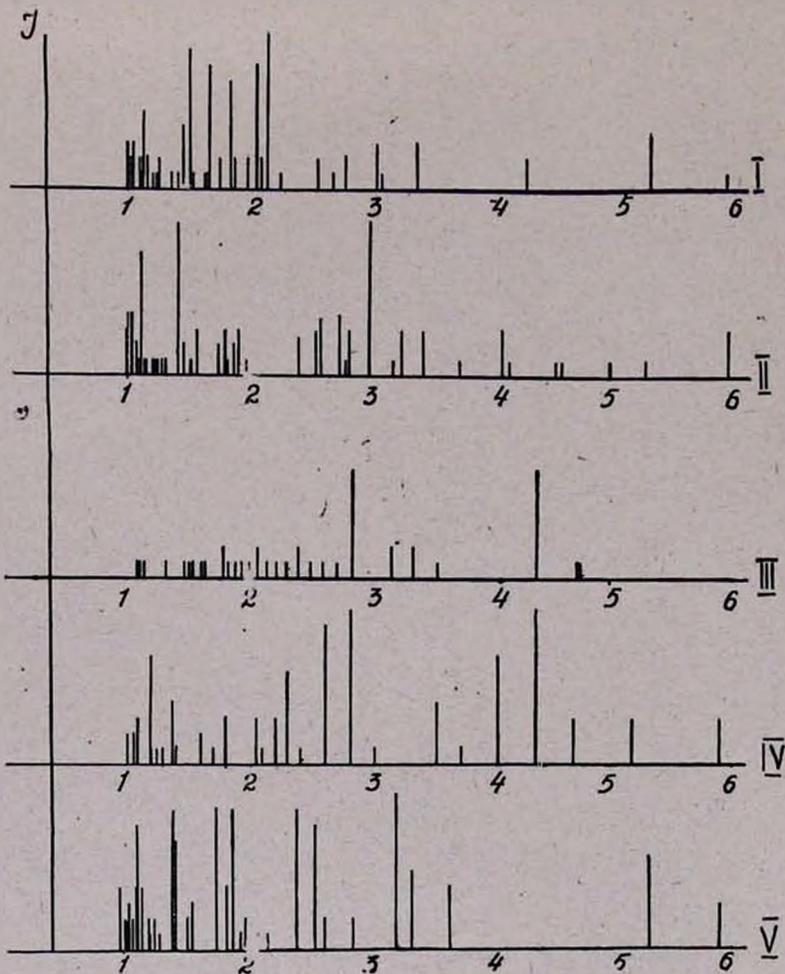


Рис. 3. Рентгенограммы: I — $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{PO}_4$; II — $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{Na}_3\text{PO}_4$;
 III — $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{Na}_3\text{PO}_4$; IV — Na_3PO_4 ; V — Na_2SiO_3 .

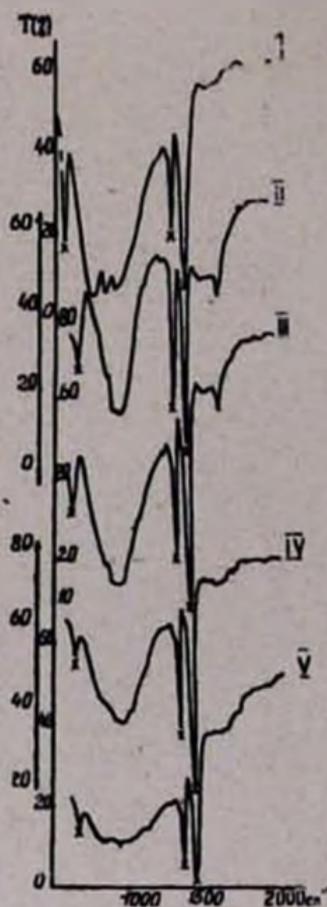


Рис. 4. ИК спектры: I— Na_2SiO_3 ; II— Na_2PO_4 ; III— $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{PO}_4$; IV— $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{PO}_4$; V— $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{PO}_4$

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐ ԵՎ ՖՈՍՖԱՏՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
 ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

I. Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱՄԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՏՅԱՆ, Ս. Ս. ԱՓՅԱՆ, Լ. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ռենտգենագրաֆիական, բյուրեղապտիկական և թերմոգրաֆիկ հետազոտությունների հիման վրա կառուցված է Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 համակարգի հալման դիագրամը:

Ցույց է տրված, որ համակարգում առաջանում են շորս քիմիական միացություններ՝ $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$, $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$, $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{Na}_3\text{PO}_4$ և $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{Na}_3\text{PO}_4$ բոլոր միացությունները հանդես են գալիս որպես կրկնակի աղեր և հալվում են առանց քայքայվելու:

A PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE SYSTEMS CONTAINING
 SODIUM SILICATES AND PHOSPHATES

M. G. MANVELIAN, V. D. GALSTIAN, S. S. APIAN and L. S. KHACHATRIAN

By the method of thermal, micro-structural and X-ray analyses the binary system Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 has been studied. The formation of a series of new phases have been demonstrated to occur. The transition temperatures were calculated and the melting diagramme of the system is constructed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ван Везер, Фосфор и его соединения, Изд. ИЛ., М., 1962.
2. Е. А. Продан, Л. И. Продан, Е. Ф. Ермоленко, «Триполифосфаты и их применение», Изд. Наука и техника, Минск, 1969.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ
 $\text{SnCl}_2-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ ПРИ 20°

С. Г. ИСААКЯН, С. М. ГУБАСАРЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет
 Кироваканский филиал Ереванского политехнического
 института им. К. Маркса

Поступило 27 XII 1972

Изотермическим методом исследована растворимость в системе $\text{SnCl}_2-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$. Определены рН, плотность, показатель преломления и удельная электропроводность равновесных растворов системы. Установлено, что в данной системе кристаллизуются следующие твердые фазы: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и фазы переменного состава $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{SnO} \cdot z\text{B}_2\text{O}_3 \cdot l\text{H}_2\text{O}$. Составы твердых фаз подтверждены термогравиметрическими и ИК спектроскопическими исследованиями.

Рис. 4, библи. ссылок 3.

Данные исследований, посвященных изучению взаимодействия тетрабората натрия с растворимыми солями олова в водной среде, в литературе отсутствуют. Нет также литературных данных по взаимодействию безводных борнокислых солей с хлоридом олова при нагревании. В связи с этим представляет интерес изучение системы $\text{SnCl}_2-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ при 20° с целью выявления возможных полей кристаллизации боратов олова или двойных солей из водных растворов.

Экспериментальная часть

Изучение растворимости системы $\text{SnCl}_2-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ проводилось изотермическим методом. В качестве исходных веществ использовались перекристаллизованный химически чистый тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и двухводный хлорид олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «ч».

Опыты проводились при $20 \pm 0,1^\circ$ в стеклянных закрытых колбах емкостью 100 см³ в водяном термостате при постоянном механическом перемешивании. Температура регулировалась с точностью $\pm 0,1^\circ$. Достижение равновесия определялось по постоянству химического состава периодически отбираемых проб жидкой фазы и колебалось в пределах 5 суток. Химический анализ растворов и «остатков» проводился объемным методом. Sn^{2+} определялся йодометрически, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ — ацидиметрически, а H_3BO_3 — титрованием раствором NaOH в присутствии маннита [1, 2].

Состав твердой фазы устанавливался методом остатков Шрейнемакенса.

Диаграмма растворимости системы SnCl_2 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — H_2O характеризуется наличием трех полей кристаллизации: десятиводного тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ограничено содержанием SnCl_2 , 0—0,058%, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 2,65—3,82% в жидкой фазе; двухводного хлорида олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — содержанием SnCl_2 , 41,20—74,92% и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0—2,31%; фаз переменного состава $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{SnO} \cdot z\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) находится при концентрациях $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 2,34—7,9% и SnCl_2 , 0,63—34,76%.

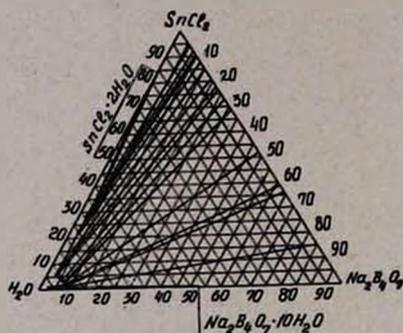


Рис. 1. Система SnCl_2 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — H_2O .
Изотерма 20°C.

Изучены некоторые физико-химические свойства (рН, плотность, показатель преломления, удельная электропроводность) равновесных растворов системы (рис. 2 и 3). Кривые физико-химических свойств изменяются закономерно и соответствуют изотерме растворимости.

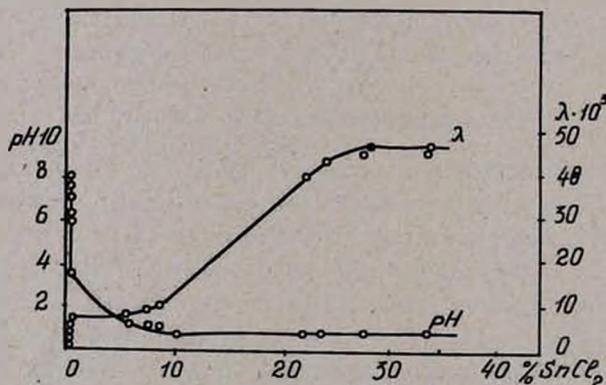


Рис. 2. Система SnCl_2 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — H_2O . Изотермы рН и удельной электропроводности фильтратов.

С целью подтверждения составов твердых фаз, установленных анализом и методом «остатков», были проведены их термогравиметрические исследования. Кривая нагревания осадка из области выделения фаз переменного состава (рис. 4) характеризуется тремя эндотермическими эффектами при 90, 100 и 115°, отвечающими ступенчатому уда-

лению кристаллизационной воды. Эндотермический эффект при 290° соответствует плавлению осадка, что подтверждает кривая изменения массы. На кривой имеется экзотермический эффект при 160° , природа которого не установлена.

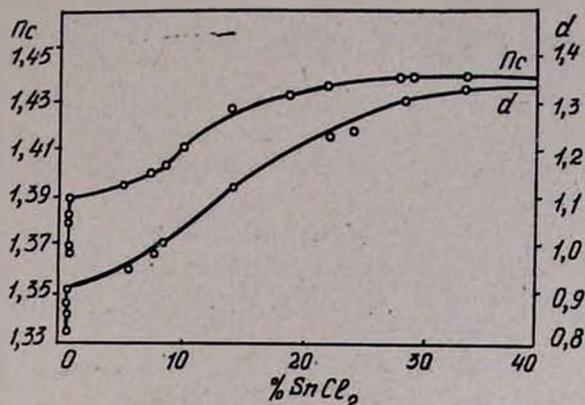


Рис. 3. Система $\text{SnCl}_2\text{--Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$. Изотермы плотности (d) и показателя преломления (n_D) фильтратов.

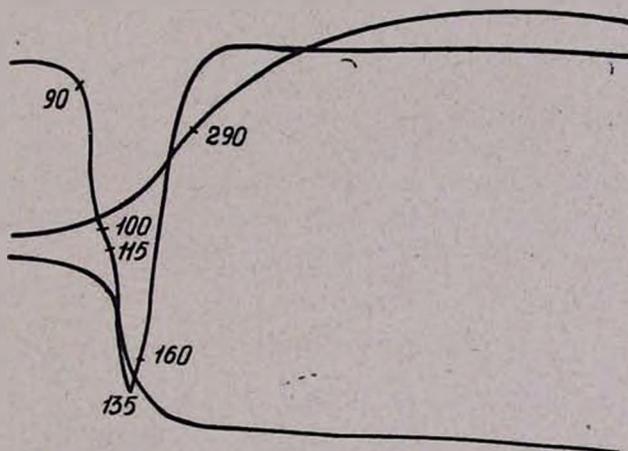


Рис. 4. Дериватограмма осадка из области фаз переменного состава.

Изучены инфракрасные спектры поглощения синтезированных боратов олова. Выявлены полосы поглощения в области следующих частот: $780\text{--}880\text{ см}^{-1}$, которые предположительно можно отнести к деформационным колебаниям связи $\text{B}_{(3)}\text{--O--B}_{(3)}$; $960\text{--}1070\text{ см}^{-1}$ — к валентным колебаниям $\text{B}_{(4)}\text{--O}$, 1180 см^{-1} — к валентным колебаниям $\text{B}_{(4)}\text{--O--B}_{(4)}$, 1640 см^{-1} — к деформационным колебаниям группы OH (H_2O), а 3280 см^{-1} — к валентным колебаниям ассоциированных молекул воды [3].

$\text{SnCl}_2\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ
ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ 20°C -ՈՒՄ

Ս. Գ. ԻՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ս. Մ. ԴՈՒՐԱՍԱՐՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Իզոթերմիկ մեթոդով ուսումնասիրված է $\text{SnCl}_2\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ համակարգի լուծելիությունը 20° -ում:

Լուծելիության իզոթերմը պարունակում է բյուրեղացման երեք դաշտ, որոնցից երկուսը համապատասխանում են ելանյութերի բյուրեղացմանը, իսկ երրորդը՝ փոփոխական բաղադրությամբ ֆազերի բյուրեղացմանը $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{SnO} \cdot z\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:

Չափված են համակարգի հավասարակշռված լուծույթների խտությունները, բեկման ցուցիչները, տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունները և pH -ը, Ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների կորերը հաստատում են լուծելիության իզոթերմի ճշտությունը:

Ստացված նստվածքների բաղադրությունը հաստատված է թերմոգրամներով և ԻԿ սպեկտրների ուսումնասիրությամբ:

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF $\text{SnCl}_2\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$
SYSTEM AT 20°C

S. G. ISSAHAKIAN, S. M. GUBASSARIAN and H. G. BABAYAN

The solubility of the $\text{SnCl}_2\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ system has been studied at 20°C . The solubility diagramme contains two small crystallization fields and a large field of unsteady composition $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{SnO} \cdot z\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. The composition of the solid phases are confirmed thermographically and IK spectroscopically.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. Н. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, Изд. Химия, М., 1966, стр. 138.
2. А. А. Немодрук, Э. К. Каралова, Аналитическая химия бора, Изд. Наука, М., 1964, стр. 48.
3. Е. В. Власова, М. Г. Валяшко, ЖНХ, 11, 1539 (1966).

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
 НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА АЛЮМИНИЯ

С. А. БАБАЯН, К. А. КОСТАНЫАН и Дж. А. ГЕДАКЯН

Поступило 24 VII 72

Изучены твердые растворы на основе титаната алюминия. Показано, что особенности структуры Al_2TiO_5 определяют характер коэффициента термического линейного расширения. Сделана попытка объяснить аномалию механизма изменения КТР титаната алюминия.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 7.

Титанат алюминия (Al_2TiO_5) представляет большой интерес как основа для получения материалов с низким коэффициентом термического линейного расширения (КТР). Однако он устойчив лишь при температурах выше $1000^\circ C$, плохо спекается, а эти обстоятельства препятствуют его применению как керамического огнеупорного материала.

Для стабилизации титаната алюминия и улучшения его эксплуатационных свойств были использованы многие тугоплавкие окислы [1—4]. Однако некоторые окислы, улучшая спекание, резко снижают его огнеупорность, другие отрицательно влияют на КТР.

Свойства титаната алюминия согласно [1, 2, 5—7] приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Формула титаната	t плавления, $^\circ C$	Полиморф. превращ., $^\circ C$	Увелич. объема при спек. ($1700^\circ C$)	Параметры решетки, А			Уд. вес, г/см ³	Оптические свойства			КТР, $\alpha \cdot 10^{-7}$ 1/град.
				a	b	c		N_g	N_p	$N_g - N_p$	
Al_2TiO_5	1860	$\beta \rightarrow \alpha$ 1820° ув. объема 6,4%	14,6%	3,6	9,63	9,60	3,63	1,99	1,95	0,04	7—8

По Ямагучи [5] кристаллическая структура Al_2TiO_5 построена по типу псевдобрукита [Fe_2TiO_5]. Ионы кислорода образуют вокруг ионов четырехвалентного титана несколько деформированные октаэдры, которые по 001 противоположными вершинами связаны в цепочки. Можно предположить, что Al^{3+} окружен тетраэдрически.

Показано [6], что Al^{3+} также окружен октаэдрически, однако Al октаэдры очень сильно деформированы. Из сказанного видно, что структуры подобного типа уложены не максимально плотно, поэтому могут образовывать широкую гамму твердых растворов. Было показано также, что аносовиты [7] Ti_3O_5 [$Ti_2^{3+} Ti^{4+} O_5$], $MgTi_2O_5$, Al_2TiO_5 , Fe_2TiO_5 и т. д. образуют одну изоморфную группу. Измерения КТР тита.

ната алюминия обнаружили широкий гистерезис при охлаждении образцов, который, очевидно, связан с особенностями структуры Al_2TiO_5 [1, 6].

Исходя из вышеизложенного, нами в качестве стабилизаторов и спекателей титаната алюминия применены $MgTi_2O_5$, Fe_2TiO_5 , Mg_2SiO_4 , образующие с Al_2TiO_5 твердые растворы.

В качестве исходных материалов при синтезе использовались: TiO_2 , Al_2O_3 , MgO — марки ч.ч., SiO_2 — обогащенный кварцевый песок (содержание окислов железа до 0,023%).

Состав образцов в молях приводится в табл. 2.

Таблица 2

№ образца	Серия I		№ образца	Серия II		№ образца	Серия III	
	Al_2TiO_5 , моли	$MgTi_2O_5$, моли*		Al_2TiO_5 , моли	Fe_2TiO_5 , моли*		Al_2TiO_5 , моли	Mg_2SiO_4 , моли*
11	1	0,2	21	1	0,02	31	1	0,05
12	1	0,3	22	1	0,04	32	1	0,075
13	1	0,4	23	1	0,06	33	1	0,10
14	1	0,5	24	1	0,08	34	1	0,125
15	1	0,6	25	1	0,10	35	1	0,15

* Количество молей стабилизаторов подобрано таким образом, чтобы общее количество окисла-примеси (MgO , Fe_2O_3 , SiO_2) не превышало 5–7 вес. %.

Образцы готовились мокрым способом. Перед прессовкой к шихте добавлялось 4% (по весу) органической связки (поливиниловый спирт). Образцы размером $50 \times 10 \times 10$ мм прессовались под давлением 500 кг/см^2 , высушивались и обжигались при $1500\text{--}1550^\circ$. Контроль полноты синтеза образцов проводился рентгенографическим (УРС-50ИМ) и кристаллографическим (иммерсия, МИН-8) методами анализа. После обжига определялся их объемный вес. КТР измерялся на dilatометре ДКВ-1.

Твердые растворы Al_2TiO_5 — $MgTi_2O_5$. Макроскопически образцы представляют собой образования белого цвета. Плотность (объемная) $2,6\text{--}2,8 \text{ г/см}^3$. Под микроскопом наблюдаются высокопреломляющие призматические кристаллы. Двупреломление высокое, погасание прямое, удлинение кристаллов положительное. Наблюдается слабый плеохроизм.

Рентгенографически обнаружено образование гетеровалентных твердых растворов ($3Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$). Параметры ячейки твердого раствора по сравнению с чистым титанатом алюминия увеличены: $a = 3,71$; $b = 9,69$; $c = 9,65 \text{ \AA}$ (образец 15).

На рис. 1 представлены кривые dilatометрического измерения образцов. На всех образцах наблюдается гистерезис. С увеличением количества $MgTi_2O_5$ в решетке титаната алюминия увеличивается коэффициент линейного расширения.

Твердые растворы Al_2TiO_5 — Fe_2TiO_5 . Макроскопически образцы представляют собой образования серо-зеленого цвета, причем с увеличе-

нием количества Fe_2TiO_5 «зелень» увеличивается. Под микроскопом наблюдаются кристаллы титаната алюминия. Плеохроизм образцов усиливается, их плотность (объемная) равна 2,3—2,5 г/см³.

На рентгенограммах изменения параметров элементарной ячейки не наблюдается.

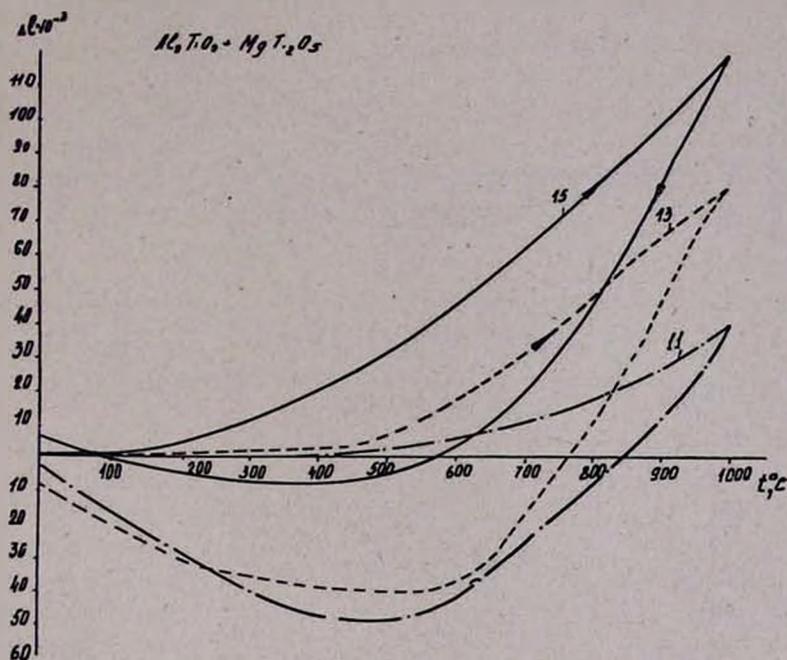


Рис. 1. Кривые дилатометрических измерений образцов твердых растворов Al_2TiO_5 — MgTi_2O_5 .

Дилатометрические измерения (рис. 2) показали, что с увеличением количества Fe_2TiO_5 КТР материала уменьшается. Отмечается также некоторое снижение плотности и прочности образцов. В [2] отмечается, что Fe_2TiO_5 стабилизирует титанат алюминия, однако очевидно, что увеличение количества титаната железа в титанате алюминия может привести к уменьшению термостойкости (т. пл. $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 = 1420^\circ$).

Твердые растворы Al_2TiO_5 — Mg_2SiO_4 . Макроскопически образцы представляют собой образования белого цвета, объемная плотность которых—3,2—3,48 г/см³. Рентгенографически обнаружены только отражения титаната алюминия. Изменение параметров решетки не наблюдается. Под микроскопом видны призматические кристаллы титаната алюминия. Плеохроизм отсутствует. Дилатограммы образцов представлены на рис. 3.

КТР образцов резко понижается с увеличением количества ортосиликата магния. Образец 35 во всем интервале температур (20—900°) имеет отрицательное значение КТР. Наблюдается гистерезис.

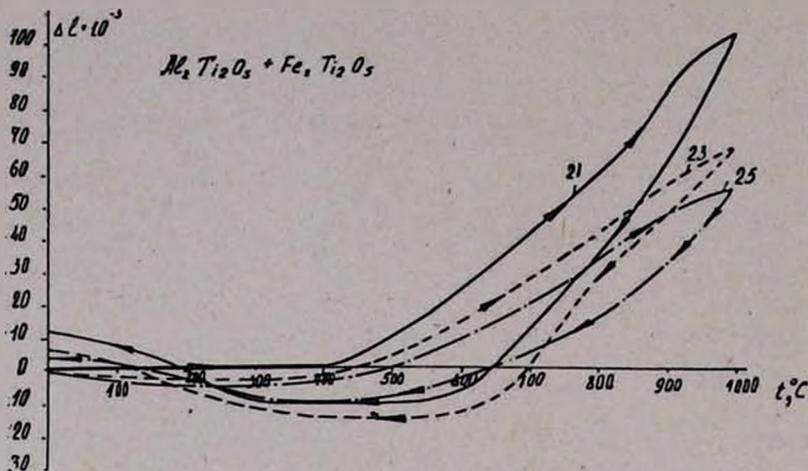


Рис. 2. Кривые dilatометрических измерений образцов твердых растворов $Al_2TiO_5-Fe_2TiO_5$.

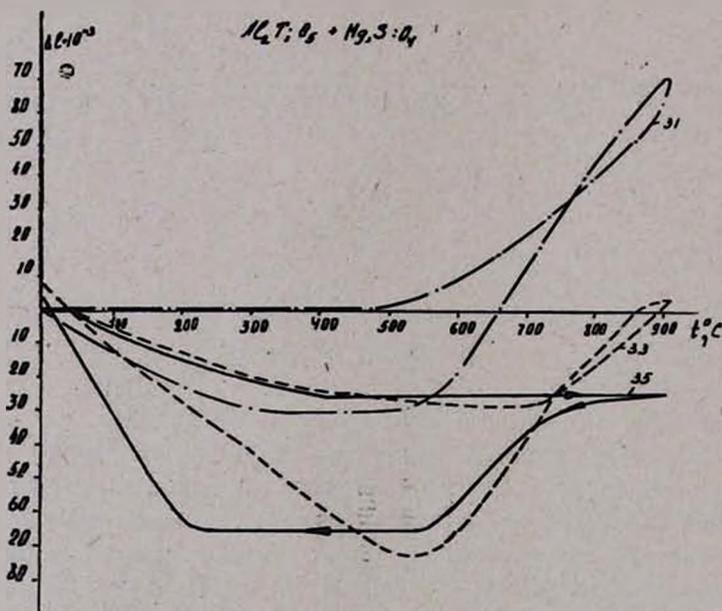


Рис. 3. Кривые dilatометрических измерений образцов твердых растворов $Al_2TiO_5-Mg_2SiO_4$.

Интересен механизм изменения КТР у аносовитов и титаната алюминия в частности. У чистого аносовита Ti_3O_5 ($Ti_2^{3+} + Ti^{4+}O_5$) часть титана имеет валентность 3. Пока нет непосредственных экспериментальных данных для удовлетворительного объяснения механизма изменения КТР у аносовитов, однако рассмотрение их структуры позволяет считать, что вероятная причина сжатия подобных веществ при нагревании в определенном интервале температур—скручивание октаэдров $[TiO_6]$

в спираль. Частичное замещение ионов титана ионами алюминия нарушает однородность структуры, увеличивает связь между ионами и облегчает скручиваемость октаэдров, что сопровождается понижением КТР. Замещение иона алюминия более крупными ионами (Fe, Mg, Cr, Co, Ni и т. д.) затрудняет скручиваемость октаэдров, т. к. увеличивается расстояние между ними. Ион кремния, во-первых, имеет меньший ионный радиус, чем ионы Al и Ti, во-вторых, требует только тетраэдрического окружения, что резко уменьшает расстояния между ионами Ti через мостик —O—Si—O—. Ввиду этого скручиваемость октаэдров [TiO₆] резко увеличивается, что приводит к отрицательному КТР образцов, содержащих в своем составе ион кремния.

Поэтому дальнейшее изучение титаната алюминия для получения образцов с нулевым КТР нужно проводить в системе TiO₂—Al₂O₃—MgO—Fe₂O₃—SiO₂ с учетом структурных особенностей Al₂TiO₅.

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՏԻՏԱՆԱՏԻ (Al₂TiO₅) ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԳՈՑԱՑՈՂ ՊԻԼՏԻ ԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԻԼԱՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Զ. Ա. ԳՅՈՂԱԿՅԱՆ

Զերմային ընդարձակման գործակցի որոշման միջոցով ուսումնասիրված են Al₂TiO₅ և MgTi₂O₅, Fe₂TiO₅, Mg₂SiO₄ միացությունների միջև գոյացող պինդ լուծույթները: Վերջիններիս գոյացման իսկությունն ստուգված է ռենտգենագրաֆիկ և բյուրեղաօպտիկական եղանակներով: Պարզված է, որ կոնցենտրացիայի մեծացումը MgTi₂O₅-ի դեպքում հանգեցնում է պինդ լուծույթների շերմային ընդարձակման գործակցի մեծանալուն, իսկ Fe₂TiO₅ և Mg₂SiO₄-ի դեպքում՝ նվազելուն: Ելնելով Al₂TiO₅-ի և Mg⁺², Fe⁺³, Si⁺⁴ իոնների կառուցվածքային առանձնահատկությունից, փորձ է արված տալու ստացված օրինաչափության տեսական բացատրությունը:

DILATOMETRIC RESEARCH OF SOLID SOLUTIONS ON THE BASIS OF THE ALUMINIUM TITANATE

S. A. BABAYAN, K. A. KOSTANIAN and J. A. GEODAKIAN

By the method of dilatometry solid solutions of MgTi₂O₅, Fe₂TiO₅ and Mg₂SiO₄ with aluminium titanate have been studied. It has been shown that the characteristic changes of the linear coefficient of thermal expansion is determined by the structural features of Al₂TiO₅ and the size of Mg²⁺, Fe³⁺ and Si⁴⁺ ions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. M. Lang, C. L. Filmer, L. H. Maxwell, J. Res. Nat. Bur. St., 48, 298 (1952).
2. M. Homeln, Bull. Soc. Trang. Cream., 11, 14 (1951).
3. W. O. Milligan, B. G. Holms, J. Phys. Chem., 57, 11 (1953).
4. В. А. Брон, ДАН СССР, XXX, 4, 661 (1951).
5. J. Lamaguchi, J. Jap. Cer. Ass., 52, 613, 6 (1944).
6. Г. С. Жданов, А. А. Русаков, ДАН АН СССР, 82, 901 (1952).
7. Д. С. Белякин, В. В. Лапин, Б. В. Иванов, Петрография технического камня, Изд. АН СССР, М., 1952.

ВЯЗКОСТЬ КАЛЬЦИЕВОБОРОАЛЮМИНАТНЫХ СТЕКОЛ В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ

К. А. КОСТАНЯН и С. Ш. КИРАКОСЯН

Поступило 3 X 1972

Приведены результаты исследования вязкости стекол системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от состава и температуры. Исходные данные сопоставлены с данными их электропроводности. Отмечается влияние координационного изменения бора и алюминия на свойства стекол, отсутствие непосредственной физической связи между вязкостью и электропроводностью.

Рис. 6, табл. 2, библиографических ссылок 20.

Исследование вязкости кальциевобороалюминатных стекол (т. н. стекла «кабал») представляет практический и теоретический интерес.

Ранее исследованы: электропроводность [1—3], коэффициент термического расширения [4,5], диэлектрические свойства [6], спектры ЯМР [7], ИКС и микротвердость [5], плотность и показатель преломления [5,8].

В данной работе приводятся результаты исследования вязкости 11 стекол системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ в широком температурном интервале. Условия варки стекол приведены в [9]. Вязкость стекол в интервале 10^5-10^{13} пз измеряли по методу вдавливания [10], в расплавленном состоянии (10^9-10^4 пз) — контрбалансным методом [11]. В табл. 1 приведены составы исследованных стекол и температуры, соответствующие определенным значениям вязкости. Температуры, отвечающие $10^{1.0}-10^{1.5}$ пз, определили экстраполяцией. В таблице приведены также значения свободной энергии активации вязкости для расплавленного состояния и при вязкости 10^{13} пз, значения энтропии активации в интервале температур размягчения, значения „ n “ и „ c “ для аномальной области температур и температур расплавленного состояния по

$$x^n \cdot \eta = c \quad (1)$$

Свободную энергию активации рассчитывали по уравнению

$$E_\eta = 2,3RT (\lg \eta - \lg Nh/v), \quad (2)$$

где R — газовая постоянная, N — число Авогадро, h — постоянная Планка, V — атомный объем [12]. Для исследованных стекол значение $\lg Nh/V$ составляет 3,5. Энтропия активации определена соотно-

Таблица 1

Вязкость стекол системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

№ стекла	Состав, мол. %			Значения температур при $\lg \eta$													E_{η}^p , ккал/моль	E_{η}^{13} , ккал/моль	Пр	Ср	Па	Са	S_{η} , ккал/моль
	CaO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1							
1к	15,0	70	15,0	530	547	567	582	606	636	670	712	758	816	883	957	1106	28,4	60,5	0,77	-1,10	1,35	-0,46	121
2к	20,0	65	15,0	547	567	589	611	634	662	689	714	745	791	853	939	1116	28,5	61,8	0,82	-0,63	1,44	-1,20	110
3к	25,0	60	15,0	548	571	593	616	640	666	694	724	753	791	844	938	1115	28,5	61,9	0,91	-0,50	1,44	-0,98	106
4к	30,0	55	15,0	573	591	608	624	644	670	703	730	763	796	841	919	1084	27,8	63,8	0,90	-0,35	1,54	-1,34	147
5к	20,0	70	10,0	543	562	582	608	628	653	679	707	739	784	838	925	1135	28,8	61,5	0,86	-0,74	1,40	-1,26	117
6к	20,0	60	20,0	557	578	598	620	645	672	698	727	763	808	867	955	1126	28,8	62,6	0,89	-0,65	1,45	-0,89	112
7к	22,5	60	17,5	550	573	596	616	641	668	694	725	756	796	854	940	1124	28,6	62,0	0,88	-0,51	1,44	-0,97	107
8к	27,5	60	12,5	581	604	620	641	664	689	708	735	765	808	854	930	1088	27,9	64,4	0,98	-0,46	1,48	-0,75	128
9к	30,0	60	10,0	617	636	653	673	698	720	737	763	791	826	874	939	1060	26,8	67,1	0,91	-0,42	1,52	-0,26	145
10к	32,5	60	7,5	642	664	680	698	718	736	750	781	808	840	879	930	1092	26,8	69,0	0,94	-0,34	1,59	-0,56	170
11к	35,0	60	5,0	616	636	653	672	693	720	734	758	785	820	857	909	1014	25,5	67,0	0,93	-0,41	1,53	-0,61	143

шением $S_T = -dE_T/dT$ [13]. Анализ значений S_T в области температур размягчения по Немилу дает сведения о структуре стекла [14]. Для исследуемых стекол со значением $S_T = 40-140$ э. е. структура определяется тетраэдрически и тригонально сочлененными полиэдрами. Для стекол со значением $S_T > 200$ э. е. характерны молекулярные и молекулярноцепные образования с ненаправленным характером межмолекулярного взаимодействия.

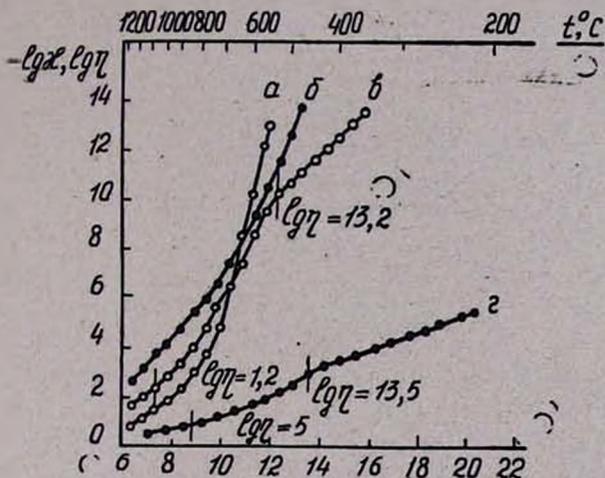


Рис. 1. а—Зависимость $\lg \eta - 1/T$ для „кабал“ стекла 2к; б—зависимость $\lg \eta - 1/T$ для силикатного стекла ($20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$); в—зависимость $\lg \kappa - 1/T$ для „кабал“ стекла 2к; г—зависимость $\lg \kappa - 1/T$ для силикатного стекла ($20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$).

На рис. 1 сопоставлены кривые $\lg \kappa - 1/T$ и $\lg \eta - 1/T$ для кальциевоборосиликатного и натрийсиликатного стекол в широком температурном интервале. Приведенные кривые показывают разность хода изменения вязкости и электропроводности в этих двух стеклах: в случае силикатных стекол линейность зависимости $\lg \kappa - 1/T$ и $\lg \eta - 1/T$ в высокотемпературной области устанавливается при гораздо более низких температурах и сравнительно высоких значениях вязкости по сравнению с кальциевоборосиликатными (для натрийсиликатного стекла с содержанием $\text{Na}_2\text{O} - 20\%$ значение вязкости соответствует $\sim 10^5$, а для кальциевоборосиликатного — $\sim 10^{1,2}$ пз). Кроме того, разность между электропроводностями твердого и расплавленного стекла у кальциевоборосиликатов значительно больше, чем у натрийсиликатных (соответственно 8 и 2 порядка). Для стекол „кабал“ прослеживается симбатность хода кривых $\lg \eta - 1/T$, $\lg \kappa - 1/T$ в области высоких температур.

На рис. 2—4 представлены изокомы и концентрационная зависимость S_T (рис. 4) для исследуемых стекол. Приведенные данные показывают, что наиболее значительные изменения имеют место при

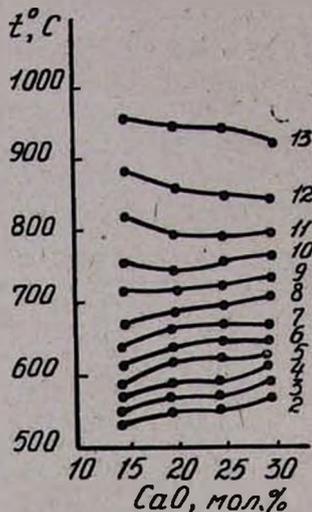


Рис. 2. Изокомы ($\lg \eta = 13-2$) „кабал“ стекла ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ мол. %).

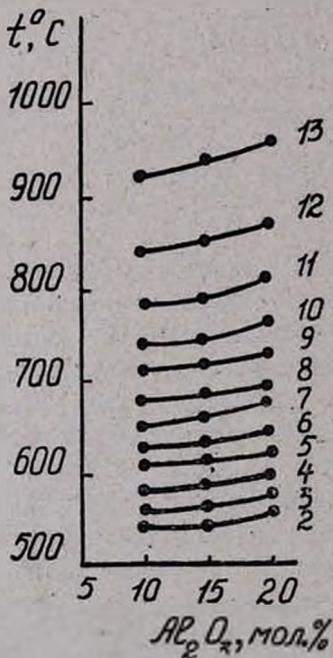


Рис. 3. Изокомы ($\lg \eta = 13-2$) „кабал“ стекла ($\text{CaO} = 20$ мол. %).

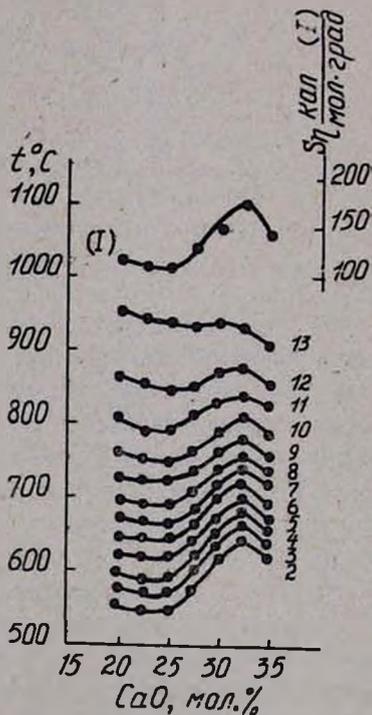


Рис. 4. Изокомы ($\lg \eta = 13-2$) „кабал“ стекла ($\text{B}_2\text{O}_3 = 60$ мол. %) и концентрационная зависимость S_T (кр. 1).

низких температурах. С переходом стекла в расплавленное состояние влияние состава становится небольшим. Из приведенных данных также видно, что влияние состава на вязкость стекол «кабал» сложно, и ни один из компонентов не является инертным для вязкости. Во всех случаях введение окислов кальция и алюминия взамен борного ангидрида приводит к росту вязкости стекол в низкотемпературной области, причем влияние окиси кальция сильнее, чем окиси алюминия. Это подтверждается также данными рис. 4. Повышение вязкости стекол при замене окиси алюминия окисью кальция связано, по-видимому, с координационными изменениями в структуре. Появление в стекле дополнительных кислородных ионов, вводимых окисью кальция, приводит к переходу алюминия из шестерной координации в четверную и бора из тройной в четверную. Это приводит, по-видимому, к уменьшению степени диспропорционирования связей [15], т. е. к ликвидации, по крайней мере, частичной, «островной» структуры и изменению ряда свойств и, в частности, к повышению вязкости. В области 33 мол. % CaO на концентрационных кривых наблюдается максимум, соответствующий максимумам E_T (табл. 1) и S_T (рис. 4). Это находится в согласии с определением максимального числа BO_4 и AlO_4 при данной концентрации CaO по данным ЯМР [6].

На рис. 5 сопоставлены изотермы $\lg \rho$ и $\lg \eta$ исследованных стекол разреза $x \text{CaO} \cdot 15 \text{Al}_2\text{O}_3 (85-x) \text{B}_2\text{O}_3$ в низкотемпературной области (550°) и в расплавленном состоянии (11100°), откуда следует, что вязкость и электропроводность с изменением содержания CaO изменяются независимо друг от друга. Обычно в щелочносиликатных стеклах вязкость и электропроводность качественно одинаково зависят от содержания щелочного окисла (снижение вязкости и повышение электропроводности), что создает впечатление непосредственной зависимости электропроводности от вязкости. Данные, приведенные на рис. 5, показывают, что в расплавленных стеклах «кабал» увеличение содержания CaO вызывает сильное возрастание проводимости, в то время как вязкость практически не меняется.

На рис. 6 приведена зависимость $\lg \eta - \lg x$ для нескольких из исследуемых стекол в широком температурном интервале. Из рисунка видно, что в целом функция $\lg \eta - \lg x$ непрямолинейна, т. е. соотношение (1) Литлтона и Евстропьева несправедливо в широком температурном интервале, оно соблюдается в высокотемпературной области (расплавленное состояние) и в аномальном интервале температур, но при разных значениях « n » и « c ». Соблюдение соотношения (1) в указанных областях температур является формальным следствием однородного влияния нарастающего с температурой процесса «переключения» ковалентных связей как на текучесть стекла, так и на диссоциацию ионов [16]. Сопоставление значений « n » и « c » (табл. 1) показывает, что нет закономерности в зависимости « n » от состава исследуемых стекол, причем для расплавленных стекол значение $n < 1$. Из данных табл. 2, где для сравнения приведены значения « n » и « c » расплавленных бесщелочных и ще-

лочносиликатных стекол [17], видно, что у первых $n < 1$ в отличие от щелочных, у которых $n > 1$. Таким образом, E_η у бесщелочных стекол оказывается меньше, чем E_x . Этот факт перестает казаться удивительным, если принять взгляд Мюллера [18] на механизм вязкого течения сте-

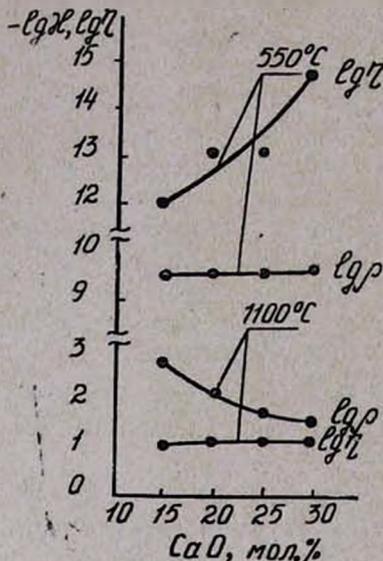


Рис. 5. Изотермы $\lg \eta$ и $\lg \gamma$ (550, 1100°C) для стекол „кабал“ (мол. %): $x\text{CaO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x)\text{B}_2\text{O}_3$.

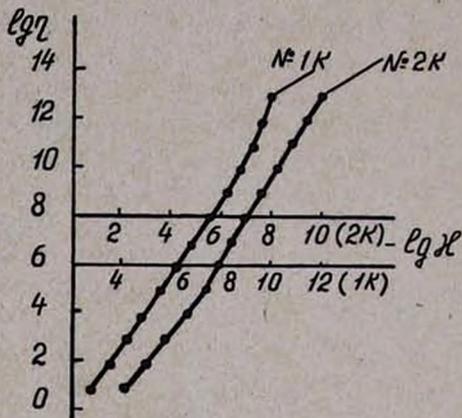


Рис. 6. Зависимость $\lg \eta - \lg x$ для стекол „кабал“.

Таблица 2 [19]

№ стекла	С о с т а в, мол. %			Величины n
	SiO_2	PbO	Na_2O	
А	65,0	35	—	1,00
Б	60,0	40	—	0,91
Г	50,0	50	—	0,85
Е	40,0	60	—	0,78
2	66,6	—	33,3	4,35
11	73,5	—	26,5	3,50
34	63,5	10	26,5	2,51
25	60,0	20	20,0	1,86
26	58,5	25	16,5	1,61
30	55,0	35	10,0	1,19

кол. Действительно, для осуществления процесса электропроводности подвижный ион должен полностью разорвать удерживающие его в положении равновесия связи. Для осуществления вязкого течения, соглас-

по Мюллеру, достаточно сопряженного переключения пары связей, для чего, естественно, требуется меньшая затрата энергии, чем для их полного разрыва. Поэтому, если энергии ионных (энергия диссоциации $\text{Ca}^{2+} \sim 70-80$ ккал/моль) и валентных связей ($\text{B}-\text{O} \sim 100$ ккал/моль) не очень сильно различаются по величине, может оказаться, что энергия разрыва ионных связей будет больше, чем энергия трансформации пары валентных связей. В щелочных же стеклах энергия, необходимая для движения щелочных ионов ($\sim 30-40$ ккал/моль), падает значительно быстрее, чем энергия активации вязкого течения. В аномальной области температур для исследуемых стекол $n > 1$ также, как и для ряда стекол различного состава (щелочных, бесщелочных) [16], т. е. во всех случаях в аномальной области температур $E_1 > E_2$. Из приведенных данных видно, что изменение энергии активации вязкости и электропроводности стекол с переходом в аномальную область температур в общем случае происходит неоднородно. Это говорит о том, что процессы вязкого течения и подвижности электропроводящих катионов происходят по-разному и взаимно не обуславливают механизм.

**ԿԱԼՑԻՈՒՄԲՈՐԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՄԱՄՈՒՑԻԿՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԼԱՅՆ ՏԻՐՈՒՑԹՈՒՄ**

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Ս. Շ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ համակարգի ապակիների մածուցիկությունը՝ կախված ապակու բաղադրությունից և ջերմաստիճանից:

Ստացված տվյալները համեմատված են նույն ապակիների էլեկտրահաղորդականության տվյալների հետ, ծուլց է տրված, որ ցածր ջերմաստիճանային տիրույթում, երբ բորի անհիդրիդի փոխարեն մտցված են կալցիումի և ալյումինիումի օքսիդներ, մածուցիկությունը մեծանում է, որը բացատրվում է ապակիում բորի և ալյումինիումի կոորդինացիոն փոփոխություններով:

Նշվում է հետազոտվող ապակիների մածուցիկ հոսքի և էլեկտրահաղորդականության մեխանիզմների տարբերությունը և միմյանցով պայմանավորված շինելը:

VISCOSITY OF CALCIUMALUMOBORAT GLASSES AT A LARGE TEMPERATURE INTERVAL

K. A. KOSTANIAN and S. Sh. KIRAKOSSIAN

The results of studies on the viscosity of the $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ glasses is presented as a function of temperature and composition. The experimental results have been compared with data of electroconductivity of the same glasses and the differences between the two mechanism are studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. E. Owen, Phys. Chem. Glasses, 2 (3), 87 (1961).
2. Hyrojama Chikara, J. Amer. Ceram. Soc., 45 (6), 288 (1962).
3. E. Goygh, I. O. Isard, I. A. Topping, Phys. Chem. Glasses, 10 (3), 89 (1969).
4. A. E. Owen, Phys. Chem. Glasses, 3 (4), 134 (1962).
5. Naruse Akira, Abe Joshihiro, Takami Akio, J. Ceram. Soc. Jap., 79 (911), 225 (1971).
6. A. E. Owen, Phys. Chem. Glasses, 2 (5), 152 (1961).
7. S. G. Bishop, P. J. Bray, Phys. Chem. Glasses, 7 (3), 73 (1966).
8. H. A. Batal, G. M. Ashour, Cent. Glass. and Ceram. Res. Inst. Bull., 17 (4), 117 (1970).
9. К. А. Костанян, С. Ш. Киракосян, Сб. научных трудов аспирантов и соискателей НИИ камня и силикатов, Ереван, 1971, стр. 241.
10. С. В. Немилов, Г. Т. Петровский, ЖПХ, 36, 222 (1963).
11. Р. С. Сарингюлян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 22, 11 (1969).
12. С. Глестон, К. Л. Лейдер, Г. Эйрине, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд. ИЛ, М., 1948.
13. Р. Л. Мюллер, ЖПХ, 28, 1077 (1955).
14. С. В. Немилов, ЖПХ, 37, 293 (1964).
15. О. В. Мазурин, Сб. «Тепловое расширение стекла», Изд. Наука, Л., 1969 стр. 135.
16. Р. С. Сарингюлян, К. А. Костанян, Е. А. Ерзнкян, Сб. «Стеклообразное состояние», Изд. АН Арм. ССР, 1970, стр. 209.
17. О. В. Мазурин, Хим. и хим. технология, Изв. вузов, Л., 3, 137 (1958).
18. Р. Л. Мюллер, ЖПХ, 28, (4) 363 (1955).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.127.2+547.31.5.2

КИНЕТИКА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
 ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

I. КИНЕТИКА ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ИЗОПРЕНА И ОПТИМАЛЬНЫЕ
 УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ 1-ХЛОР-3-МЕТИЛБУТЕНА-2

Ф. Х. СИГРЯН, Н. А. ПАПАЗЯН и Г. М. МКРЯН

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

Поступило 5 IX 1972

Показано, что гидрохлорирование изопрена соляной кислотой протекает с довольно большой скоростью без применения катализаторов при создании эмульсионного состояния в реакторе. Установлены кинетические закономерности реакции при изменении концентрации соляной кислоты, соотношения исходных веществ и температуры реакции, а также оптимальные условия получения 1-хлор-3-метилбутена-2 с максимальным выходом (92%). Аналогичные результаты достигнуты и при осуществлении процесса непрерывным способом.

Рис. 5, библиографические ссылки 5.

Изучением вопроса гидрохлорирования изопрена в 1-хлор-3-метилбутен-2 занимались многие авторы [1—4]. Лучшие результаты (80—82%) получены при перемешивании изопрена с конц. соляной кислотой (1:2,5 моля) в течение 2 час. при 10—15° [3].

Цель настоящей работы—выбор оптимальных условий гидрохлорирования изопрена с помощью соляной кислоты для получения 1-хлор-3-метилбутена-2 с максимальным выходом.

При выполнении данной задачи использован метод хроматографического измерения скоростей изменения компонентов химической реакции во времени [5].

Экспериментальная часть

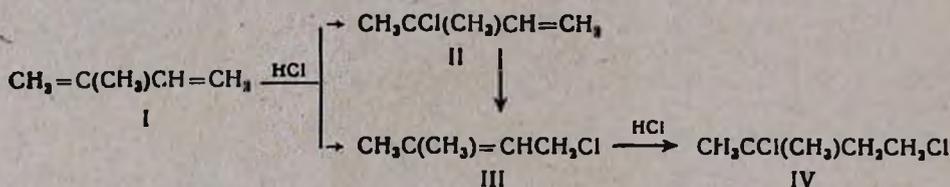
Гидрохлорирование изопрена. В 2 л колбу помещали изопрен и соляную кислоту и энергично перемешивали при комнатной температуре. Температура в реакционной зоне повышалась за счет теплового эффекта реакции. Для сравнения параметров опытов через 1—3 мин. записывали температуру в реакционной зоне. Через каждые 10—15 мин. из органического слоя брали пробу для хроматографического анализа. Анализ

осуществляли на хроматографе ХТ-63 с детектором—катарометром. Использовали стандартные колонки длиной 3 м и внутренним диаметром 4 мм с Твином-80 и Апиэзоном-α (по 5%) и силиконовым эластомером SE-301 и ПЭГ-2000 (по 5%) на целлите-545 и хроматоне-Р соответственно; газ-носитель—гелий (40—70 мл/мин). Эффективность разделения продуктов гидрохлорирования на этих колонках примерно одинакова.

Расчет скоростей изменения компонентов для различных примеров производили согласно [5]. С помощью количественного хроматографического анализа определяли изменения концентраций компонентов в органической части реакционной смеси во времени, затем, согласно стехиометрической схеме реакции, рассчитывали зависимость изменения веса реакционной смеси от концентрации компонентов и определяли количественные (в граммах) изменения компонентов реакции во времени. Из-за непостоянства объема реакционной смеси отнести определения к единичному объему не удалось.

Результаты и их обсуждение

Известно, что реакция гидрохлорирования изопрена протекает по следующей схеме:



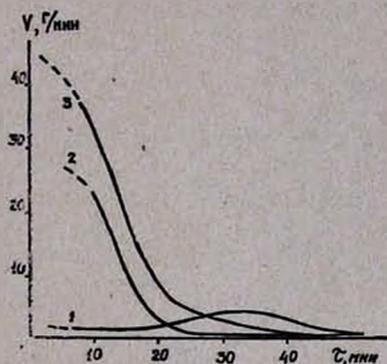
Образующийся 3-хлор-3-метилбутен-1 с атомом хлора при третичном углероде легко изомеризуется уже в процессе реакции в 1-хлор-3-метилбутен-2, и его количество в смеси гидрохлоридов не превышает 10%. нами наблюдалось, что хлористый водород сильно влияет на скорость изомеризации 3-хлор-3-метилбутена-1.

Проведением многочисленных опытов гидрохлорирования изопрена соляной кислотой нам удалось определить условия, при которых гидрохлориды изопрена (II и III) получают с выходом не ниже 92%. Мольное соотношение хлористого водорода и изопрена в этих опытах изменялось от 0,5 до 2.

При соотношении хлористого водорода (в 36%-ной соляной кислоте) и изопрена, равного 0,5, не удается увеличить конверсию изопрена более чем на 20%. При этом практически полностью подавлена реакция образования 1,3-дихлор-3-метилбутана (его концентрация в реакционной зоне после 2 час. составляет 0,12%) из-за резкого снижения концентрации хлористого водорода в соляной кислоте в результате образования гидрохлоридов II и III. Увеличение соотношения хлористого водорода к изопрену до 1,5 приводит к образованию большого количества

1,3-дихлор-3-метилбутана (около 20%) нежелательного продукта в производстве 1-хлор-3-метилбутена-2. Это объясняется увеличением скорости реакции гидрохлорирования изопрена избытком хлористого водорода, приводящим к накоплению II и III в момент, когда концентрация хлористого водорода еще достаточно высока, что приводит к увеличению скорости образования 1,3-дихлор-3-метилбутана (рис. 1). Остановка реакции при сравнительно малой конверсии изопрена для обеспечения максимального выхода II и III в этом случае тоже не давала желательных результатов, т. к. скорость дальнейшего гидрохлорирования гидрохлоридов изопрена в реакционной зоне довольно высока.

Рис. 1. Скорость изменения компонентов реакции гидрохлорирования изопрена при 24° и соотношении хлористого водорода и изопрена 1,5. 1 — 1,3-дихлор-3-метилбутан; 2 — изопрен; 3 — гидрохлориды изопрена.



Лучшие результаты получаются при соотношении хлористого водорода и изопрена в начале реакции, равном 1. В этом случае образование в значительных количествах II и III снижает концентрацию хлористого водорода в неорганическом слое, что приводит к уменьшению числа вероятных встреч гидрохлоридов изопрена с молекулами хлористого водорода.

На скорость реакции гидрохлорирования изопрена сильно влияет интенсивность перемешивания фаз. Например, при стоянии изопрена с соляной кислотой без перемешивания за счет диффузии (с поверхности раздела фаз, равной 426 см²) удалось обеспечить примерно 50% конверсии изопрена только за 92 часа. С увеличением скорости перемешивания фаз скорость реакции увеличивается, но после создания эмульсионного состояния дальнейшее увеличение скорости вращения мешалки не влияет на скорость гидрохлорирования. Поэтому для получения сравнимых результатов мы выбрали одинаковые реакторы, и реакцию вели при одинаковых оборотах мешалки, создавая эмульсионное состояние в реакторе.

Изучение реакции гидрохлорирования при 18—20° и соотношении хлористого водорода и изопрена, равного 1:1, показывает, что скорость присоединения первой молекулы хлористого водорода после 15—20 мин. (когда концентрация HCl в неорганическом слое меньше 27%) начинает резко уменьшаться (рис. 2), а через 70—80 мин. (при концентрации HCl 17%) образование 1-хлор-3-метилбутена-2 становится незначительным.

Проведение реакции гидрохлорирования таким способом не позволяет увеличивать конверсию изопрена выше 55% без уменьшения выхода гидрохлоридов II и III. Учитывая, что скорость присоединения первой молекулы хлористого водорода к изопрену в начале реакции значительно больше скорости его присоединения к гидрохлоридам изопрена (рис. 2), мы решили для увеличения конверсии изопрена поддерживать постоянную концентрацию соляной кислоты в ходе опыта, равную первоначальной, подачей газообразного хлористого водорода. Однако при этом общее количество дихлорметилбутана увеличивается (рис. 3). Поэтому целесообразнее проводить реакцию без подачи газообразного хлористого водорода.

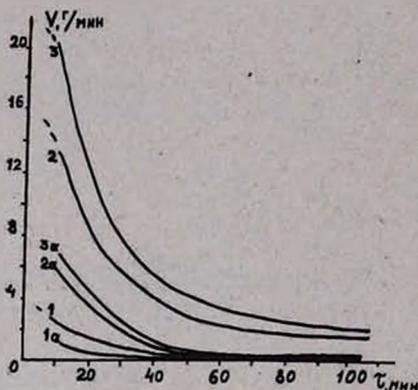


Рис. 2. Скорость изменения компонентов реакции гидрохлорирования при: а — 0°, б — 20° и соотношении реагентов 1:1. 1 — 1,3-дихлор-3-метилбутан; 2 — изопрен; 3 — гидрохлориды изопрена.

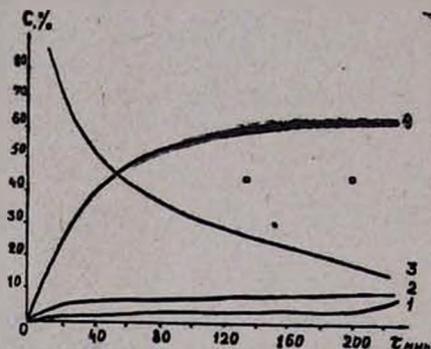


Рис. 3. Изменение концентраций компонентов гидрохлорирования при 18—28° и соотношении реагентов в начале реакции 1:1 (при постоянной концентрации соляной кислоты). 1 — 1,3-дихлор-3-метилбутан; 2 — 3-хлор-3-метилбутен-1; 3 — изопрен; 4 — 1-хлор-3-метилбутен-2.

Начальные скорости реакции гидрохлорирования изопрена при 0 и 20° отличаются почти в 2 раза. Концентрация гидрохлоридов изопрена при 0° достигает 50% только через 150 мин. При повышении температуры до 24° удается добиться такой же (50%) концентрации гидрохлоридов через 15 мин. (рис. 4), то есть в 10 раз быстрее.

Дальнейшее повышение температуры до 30° сильно увеличивает скорость гидрохлорирования гидрохлоридов изопрена. В этом случае за счет теплового эффекта реакции температура в реакционной зоне за первые 10 мин. повышается на 10°, и 50%-ное превращение изопрена достигается через 7,5 мин. За это время весовая концентрация 1,3-дихлор-3-метилбутана в органической части составляет 4,5%.

Таким образом, при обеспечении интенсивного перемешивания и эмульсионного состояния смеси лучший температурный интервал—

20—25°, время пребывания реакционной смеси в реакторе 40—50 мин. при соотношении изопрена и хлористого водорода 1:1 (рис. 4).

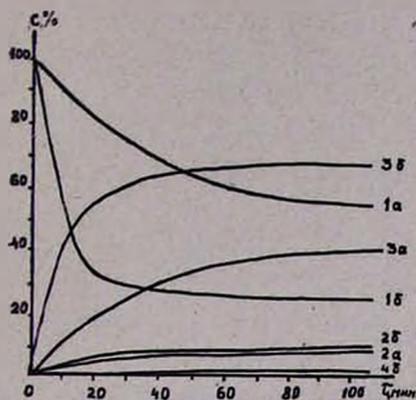


Рис. 4. Изменение концентраций компонентов реакции гидрохлорирования изопрена при: а—0°, б—24° и соотношении реагентов 1:1. 1—изопрен; 2—3-хлор-3-метилбутен-1; 3—1-хлор-3-метилбутен-2; 4—1,3-дихлор-3-метилбутан.

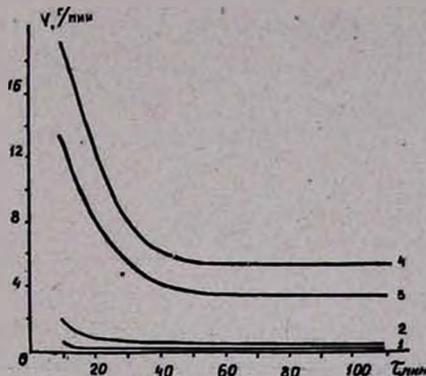


Рис. 5. Скорость изменения компонентов реакции гидрохлорирования при 20° и непрерывной подаче реагентов со скоростью 633 мл/час. 1—1,3-дихлор-3-метилбутан; 2—3-хлор-3-метилбутен-1; 3—изопрен; 4—1-хлор-3-метилбутен-2.

На основании полученных данных процесс гидрохлорирования изопрена осуществляли и непрерывным способом. Для этого, зная емкость реакционной части колбы, рассчитывали объемные скорости подачи исходных компонентов согласно найденному времени пребывания для периодических процессов. После подачи исходных компонентов через 50—60 мин. концентрация компонентов гидрохлорирования в отборе не меняется. Скорость образования гидрохлоридов при проведении реакции в литровой колбе составляет 5—6 г/мин (рис. 5), конверсия изопрена 50—55%. Скорость образования 1,3-дихлор-3-метилбутана 0,25 г/мин. Выход гидрохлоридов изопрена не ниже 92%.

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՕՊՏԻՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

1. ԻԶՈՊՐԵՆԻ ՀԻԿՐՈՔԼՈՐԻՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ 1-ՔԼՈՐ -3-ՄԵԹԻԼԽՈՒՑԵՆ-2-Ի ՍՏԱՑՄԱՆ ՕՊՏԻՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԸ

Յ. Խ. ՍՆԳՐՅԱՆ, Ն. Հ. ՓԱՓԱԶՅԱՆ և Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է իզոպրենի աղաթթվով հիդրոքլորելու ռեակցիան 0—30°-ում և ելանյութերի հարաբերության 0,5—2 փոփոխման պայմաններում:

Քանակական քրոմատոգրաֆիական եղանակով որոշված են նշված պայմաններում հիդրոքլորման բաղադրիչների փոփոխվելու արագությունները:

ըրբ Գտնված են ռեակցիան ընդհատված և անընդհատ եղանակով կատարելու դեպքում 1-քլոր-3-մեթիլբուտեն-2-ի ստացման օպտիմալ պայմանները

KINETIC STUDIES AND DETERMINATION OF OPTIMAL CONDITIONS OF ORGANIC REACTIONS

I. KINETIC STUDIES OF ISOPRENE HYDROCHLORINATION TO DETERMINE OPTIMAL CONDITIONS FOR THE PRODUCTION OF 1-CHLOR-3-METHYLBUTENE-2

F. Kh. SNGRIAN, N. H. PAPA ZIAN and G. M. MKRIAN

The effect of the concentration of hydrochloric acid, temperature, and ratio of the reagents and other parameters on the rate of formation of isoprene for 1-chlor-3-methylbutene-2 production with maximal yields has been studied. Optimal conditions for this reaction have been determined by chromatographic analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. Welch, L. Novak, I. Strlirny, L. Blaha, Пат. ЧССР, 112, 243 (1964); [С. А., 62, 1965, 13049].
2. I. Kulesza, Z. Dogielska, J. Gora, Przemysl. Chem., 45, 3, 249 (1966) (Польша); [С. А., 65, 1965, 751].
3. S. A. Rhone-Poulens, Пат. ФРГ, 1.117.107 (1961); [С. А., 58, 1963, 2369].
4. A. Uhler, F. Vonasck, Пат. ЧССР, 124000 (1967); Р. Ж., 24, Н425П, 1969.
5. Փ. Խ. Տնգրյան, Материалы научно-техн. конф. ВНИИПолимер, Труды ин.-то «Наирит», вып. 3, Ереван, 1970.

УДК 542.952.53+547.253.3+547.281+547.288.2

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β, γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XVI. АЛКИЛИРОВАНИЕ АЛЬДИМИНОВ ИЗОПРЕНОМ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, А. Ц. КАЗАРЯН и С. О. МИСАРЯН

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

Поступило 17 XI 1972

Изучено алкилирование альдиминов изопреном в присутствии натрия. Показано, что в отличие от алкилирования аминов в этих случаях получается смесь ожидаемых продуктов, в которой превагирует продукт 1,4-присоединения. Показано также, что направление реакции находится в зависимости от строения имина. Обсуждается возможный химизм образования продуктов.

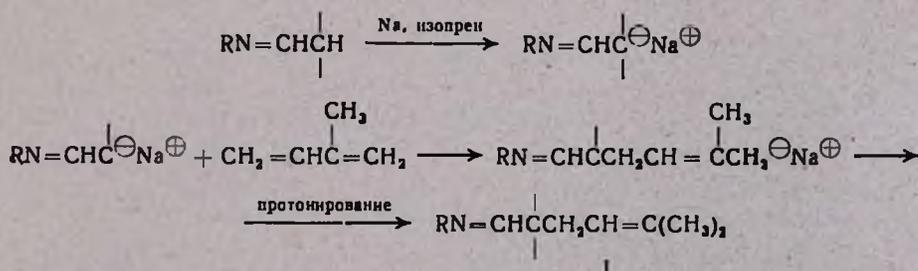
Табл. 5, библиограф. ссылок 7.

Нами было показано, что при взаимодействии альдиминов со стиролом и *n*-винилтолуолом в присутствии натрия имеет место исключительно реакция углерода алкилирования [1].

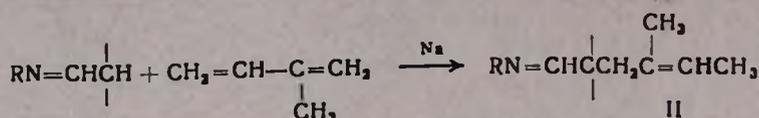
Настоящее сообщение посвящено алкилированию *N*-алкилальдиминов изопреном.

Показано, что *N*-алкилимины пропионового, масляного, изомаляного и изовалерианового альдегидов при взаимодействии с изопреном в среде бензола в присутствии натрия легко алкилируются и, в зависимости от строения имина и соотношения имина к изопрену, получают моно- и диалкилированные продукты (табл. 1).

Исходя из данных по алкилированию изопрена первичными и вторичными аминами [2,3], можно было ожидать, что в процессе будет иметь место исключительное образование иминов, содержащих 3-метилбутен-2-ильную группу (I):



С другой стороны, на основании данных по алкилированию алкилароматических соединений изопреном [4,5] следовало ожидать образования продуктов и обратного порядка присоединения (II):



В соответствии с этим, продукты диалкилирования должны были иметь строения III, IV, V:

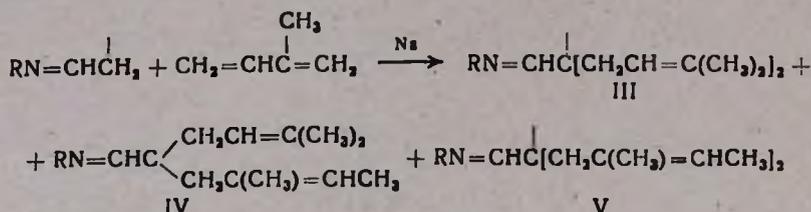


Таблица 1

Алкилирование альдиминов

Исходные альдимины	Соотношение имины к изо- прену, моли	Алкилированные имины, %	
		моноалкили- рованный	диалкили- рованный
$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1:2	—	75,3
$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1:1	39,5	35,3
"	1,5:1	54,1	35,2
"	1:2	—	73,5
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1:2	—	72,4
"	2:1	76,2	—
$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1:1	62,5	—
"	1:2	32,5	62,6
"	1:3	17,9	64,7
$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	1:1	77,2	—
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	1:1	82,8	—
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2]_2$	1:2	56,0*	—

* Продукт алкилирования за счет обоих α -атомов водорода.

В схемах не приводятся продукты 1,2 и 4,3 присоединения, образование которых маловероятно из-за относительной стабильности первичных карбанионов по сравнению со вторичными и третичными. Отсутствие их в продуктах реакции нами доказано при помощи ИК спектроскопии (в спектрах не имеются полосы поглощения концевой винильной группы). Данные ГЖХ алкилированных иминов и соответствующих им альдегидов показывают, что в действительности имеет место образование продуктов 1,4 и 4,1 присоединения. Причем продукты нормального присоединения I и III получают в значительно больших количествах (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Данные хроматографического анализа моноалкилированных иминов и альдегидов

Алкилированные имины и альдегиды	С о д е р ж а н и е, %		
	I	II	неидентифициро- ванные продукты
$C_3H_7N=CHCH(C_2H_5)C_2H_5$	83,2	9,03	4,35; 3,71
$O=CHCH(C_2H_5)C_2H_5$	86,6	7,28	6,10
$O=CH(CH_3)C_2H_5$ *	94,0	4,35	1,76
$O=CH(CH_3)C_2H_5$	92,0	4,20	3,10

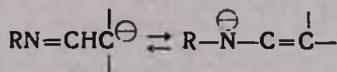
* Альдегид получен из α -(3-метилбутен-2-ил)бутилиденциклогексиланамина.

Таблица 3

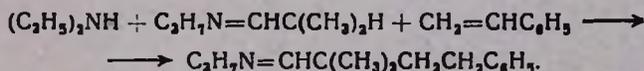
Данные хроматографического анализа диалкилированных иминов и альдегидов

Алкилированные имины и альдегиды	С о д е р ж а н и е, %		
	III	IV	V
$C_3H_7N=CHC(C_2H_5)(C_2H_5)_2$	69,7	28,00	1,58
$O=CHC(C_2H_5)(C_2H_5)_2$	64,4	31,90	3,79
$C_3H_7N=CHC(CH_3)(C_2H_5)_2$	63,9	33,80	2,30
$O=CHC(CH_3)(C_2H_5)_2$	61,0	34,20	4,88
$C_3H_7N=CHC(C_2H_7-изо)(C_2H_5)_2$	71,4	22,30	6,28
$O=CHC(C_2H_7-изо)(C_2H_5)_2$	71,2	19,90	9,60
$O=CHC(CH_3)(C_2H_5)(CH_2CH_2C_6H_5)$	95,5	4,98	—

Избирательное присоединение в случае аминов и неизбирательность в случае алкилароматических соединений, по всей вероятности, можно объяснить сравнительной стабильностью алкил- и диалкиламидных анионов по сравнению с карбанионами. В случае иминов промежуточно образуются азааллильные анионы, которые находятся в равновесии с енамидным анионом:



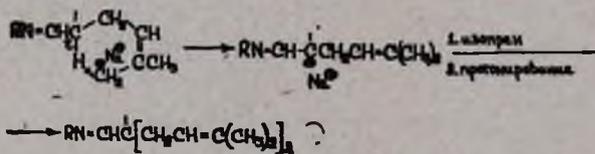
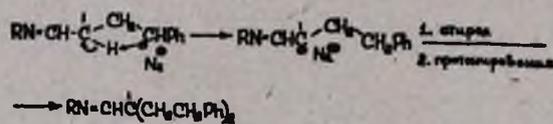
Исключительное образование продуктов С-алкилирования свидетельствует о том, что азааллильный анион намного реакционноспособнее, чем таутомерный ему амидный анион. В соответствии с этим, при взаимодействии эквимолекулярной смеси диэтиламина, изобутилиденпропиламина и стирола в присутствии натрия получается только алкилированный имин:



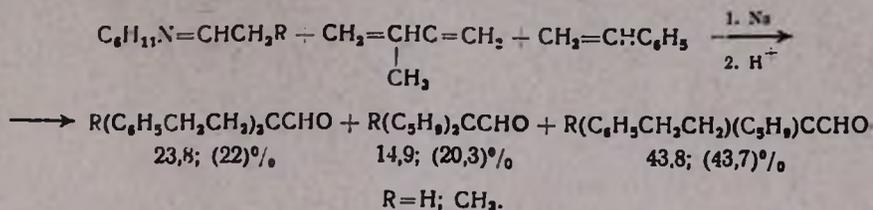
Сопоставление данных ГЖХ алкилированных изопреном иминов и соответствующих им альдегидов (табл. 2 и 3) с аналогичными данными для алкилароматических соединений [4] показывает, что в случае иминов реакция протекает более избирательно, что свидетельствует о большей стабильности азааллильных карбанионов.

Как это видно из данных табл. 2 и 3, доля 1,4-присоединения в продуктах моноалкилирования составляет около 90%, а в продуктах диалкилирования—60—65%. Этот факт побудил нас проверить методом ГЖХ и чистоту продуктов аминирования изопрена диметил- и диэтиламиноом, пиперидином и пропиламином. Оказалось, что во всех случаях, как это предполагалось ранее, получают исключительно продукты 1,4-присоединения [2].

Интересные данные получены при попытке осуществить дальнейшее алкилирование продуктов моноалкилирования с целью получения несимметричных и симметричных диалкилированных иминов. Полученные из N-бутилендициклогексиламина, N-изоамилиденпропиламина и стирила, а также изопрена продукты моноалкилирования в изученных нами условиях далее не алкилируются изопреном и стиролом. Тот факт, что взаимодействие иминов со стиролом или изопреном при соотношении реагентов 1:2 приводит почти во всех случаях к продуктам диалкилирования, а готовые моноалкилированные продукты в этих же условиях далее не реагируют с изопреном или стиролом, свидетельствует о том, что образование продуктов диалкилирования происходит по схеме, включающей внутримолекулярное протонирование по четырехчленному циклу в случае стирила и по шестичленному в случае изопрена.



Можно было полагать, что несимметрично диалкилированные имины и соответствующие им альдегиды удастся получить с выходом до 50% при взаимодействии эквимольной смеси алкилимина и двух различных ненасыщенных соединений, имеющих, приблизительно, одинаковую реакционную способность. Для подтверждения этого предположения пропилидендициклогексиламин и бутилидендициклогексиламин ввели во взаимодействие с эквимольной смесью изопрена и стирила. В результате была получена смесь ожидаемых диалкилированных альдегидов с явным преобладанием продуктов смешанного строения:



Отдельным опытом было показано, что изопрен и стирол в этой реакции в отличие от азоталкилирования [6] имеют, приблизительно, одинаковую реакционную способность.

Экспериментальная часть

Исходные имины перед опытом перегонялись и подвергались хроматографированию на хроматографе ЛХМ-8мД (газ-носитель—гелий, скорость—2,1 л/час, твердая фаза—хромотон Н, неподвижная фаза 10% ПДЭГС, длина колонки 2 м, температура 70—175°).

Алкилирование альдиминов изопреном в присутствии натрия. Смесь 0,1 моля ими́на, 0,1—0,3 моля изопрена, 50—100 мл абс. бензола и 0,05 г мелко нарезанного натрия при непрерывном перемешивании кипятилась в течение 3—4 час. После отгонки бензола продукты реакции подверглись вакуум-перегонке. Данные приведены в табл. 1 и 4. Кислотным гидролизом иминов 10%-ной серной кислотой получены алкилированные альдегиды. Данные приведены в табл. 5.

Имины и альдегиды хроматографировались на хроматографе ЛХМ-8мд (температура колонки 140—200°, остальные параметры те же, что и описанные выше). Данные приведены в табл. 2 и 3. 2,2,5-Триметилгексен-4-аль был получен и по [7]. Идентичность альдегидов, полученных обоими путями доказана хроматографически.

Алкилирование стирола эквимольной смесью N-изобутилиденпропиламина и диэтиламина. Смесь 7,9 г (0,07 моля) N-изобутилиденпропиламина, 5,1 г (0,07 моля) диэтиламина, 7,3 г (0,07 моля) стирола, 50 мл бензола и 0,1 г натрия кипятилась в течение 3—4 час. После отгонки бензола получено 12,8 г (84,2%) N-2-(β-фенилэтил)изобутилиденпропиламина с т. кип. 108—109°/2 мм; n_D^{20} 1,4940 [1].

Взаимодействие эквимольной смеси N-изобутилиденпропиламина, стирола и изопрена. Смесь 11,3 г (0,1 моля) N-изобутилиденпропиламина, 10,4 г (0,1 моля) стирола, 6,8 г (0,1 моля) изопрена, 50 мл бензола и 0,1 г натрия кипятилась в течение 3 час. После отгонки бензола получено 7,2 г (39,8%) N-(3-метилбутен-2-ил)изобутилиденпропиламина с т. кип. 55—56°/2 мм; n_D^{20} 1,4490 и 9,3 г (42,8%) N-(β-фенилэтил)изобутилиденпропиламина с т. кип. 108—109°/2 мм; n_D^{20} 1,4940 [1].

Взаимодействие эквимольной смеси N-пропилиденциклогексиламина, стирола и изопрена. Смесь 32,6 г (0,235 моля) N-пропилиденциклогексиламина, 24,4 г (0,235 моля) стирола, 16 г (0,235 моля) изопрена, 60 мл бензола и 0,1 г мелко нарезанного натрия при перемешивании ки-

Продукты реакции	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}
$C_3H_7N=CHC(CH_3)(C_2H_5)_2$	97—100/2	0,8506
$C_3H_7N=CHCH(C_2H_5)C_2H_5$	87—89/8	0,8258
$C_3H_7N=CHC(C_2H_5)(C_2H_5)_2$	93—94/1	0,8571
$C_6H_{11}N=CHCH(C_2H_5)C_2H_5$	102—105/1,2	0,8606
$C_6H_{11}N=CHC(C_2H_5)(C_2H_5)_2$	131—133/1	0,8932
$C_3H_7N=CHCH(C_3H_7-iso)(C_2H_5)_2$	72—74/3	0,8286
$C_3H_7N=CHC(C_3H_7-iso)(C_2H_5)_2$	98—99/1	0,8956
$C_3H_7N=CHC(CH_3)_2C_2H_5$	55—56/2	0,8078
$C_6H_{11}N=CHC(CH_3)_2C_2H_5$	89—90,2	0,8586
$[(CH_3)_2N=CHC(CH_3)_2C_2H_5]_2$	152—154/4	0,8775

Таблица 4

Алкилированные иманы

п ²⁰ _D	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. 2,4-ДНФГ, °С
		С	Н	N	С	Н	N	
1,4738	C ₁₆ H ₂₉ N	82,03	12,56	5,94	81,70	12,34	5,95	108
1,4519	C ₁₂ H ₂₃ N	79,24	12,51	7,65	79,55	12,71	7,73	94
1,4760	C ₁₇ H ₃₀ N	82,07	12,25	5,48	82,25	12,09	5,64	118
1,4790	C ₁₅ H ₂₇ N	81,17	12,42	6,07	81,15	12,22	6,33	94
1,4910	C ₂₀ H ₃₅ N	82,83	12,25	4,71	83,04	12,11	4,84	118
1,4577	C ₁₃ H ₂₅ N	80,09	12,67	7,10	80,00	12,82	7,17	82
1,4790	C ₁₈ H ₃₃ N	82,19	12,41	5,23	82,12	12,54	5,32	89
1,4490	C ₁₂ H ₂₃ N	79,05	12,79	7,80	79,55	12,79	7,73	122
1,4720	C ₁₃ H ₂₇ N	81,40	12,11	6,31	81,44	12,21	6,33	122
1,4790	C ₂₀ H ₃₅ N	78,35	12,11	9,67	78,94	11,84	9,21	122

Таблица 5

Алкилированные альдегиды

Исходные имины	Альдегиды	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Молекулярная формула	Найдено, %		Вычислено, %		Т. пл., 2,4-ДНФг, °С	N, %	
							С	Н	С	Н		найдено	вычислено
$C_3H_7N=CHC(CH_3)(C_5H_9)_2$	$O=CHC(CH_3)(C_5H_9)_2$	71,0	74—76/2	0,8855	1,4704	$C_{13}H_{22}O$	79,90	11,40	80,41	11,34	108	15,35	14,97
$C_8H_{11}N=CHC(C_2H_5)H-C_5H_9$	$O=CHCH(C_2H_5)(C_5H_9)$	55,7	54—59/5	0,8600	1,4440	$C_9H_{16}O$	77,32	11,23	77,14	11,42	94	17,27	17,50
$C_8H_{11}N=CHC(C_2H_5)(C_5H_9)_2$	$O=CHC(C_2H_5)(C_5H_9)_2$	65,7	93—94/2	0,8866	1,4720	$C_{14}H_{24}O$	80,61	11,44	80,77	11,54	118	14,26	14,43
$C_3H_7N=CHCH(C_2H_7-изо)(C_5H_9)$	$O=CHCH(C_2H_7-изо)(C_5H_9)$	56,0	63—65/6	0,8759	1,4480	$C_{10}H_{18}O$	78,09	11,62	77,92	11,68	82	16,56	16,76
$C_3H_7N=CHC(C_2H_7-изо)(C_5H_9)_2$	$O=CHC(C_2H_7-изо)(C_5H_9)_2$	79,1	94—96/2	0,8856	1,4768	$C_{13}H_{22}O$	81,32	11,43	81,03	11,71	89	13,72	13,94
$C_8H_{11}N=CHC(CH_3)_2(C_5H_9)$	$O=CHC(CH_3)_2(C_5H_9)$	80,0	169—170	0,8568	1,4398	$C_9H_{16}O$	76,89	12,00	77,14	11,43	122	17,80	17,50
$C_8H_{11}N=CHC(CH_3)(C_5H_9)CH_2CH_2C_6H_5^*$	$O=CHC(CH_3)(C_5H_9)CH_2CH_2C_6H_5$	43,8	125—128/2	0,9565	1,5124	$C_{18}H_{32}O$	83,65	9,27	83,48	9,56	83	13,77	13,59
$C_8H_{11}N=CHC(C_2H_5)(C_5H_9)CH_2CH_2C_6H_5^*$	$O=CHC(C_2H_5)(C_5H_9)CH_2CH_2C_6H_5$	43,7	138—140/2	0,9693	1,5130	$C_{18}H_{34}O$	83,47	10,17	83,60	9,93	111	13,07	13,21

* Подвергался гидролизу без выделения.

пятилась 3 часа. После отгонки бензола реакционная смесь подверглась гидролизу 10%-ной серной кислотой. Перегонкой получено: 6,8 г (14,9%) α, α -ди(3-метилбутен-2-ил)пропиональдегида с т. кип. 74—76°/2 мм; n_D^{20} 1,4704; 23,3 г (43,8%) α -(3-метилбутен-2-ил)- α -(β -фенилэтил)пропиональдегида с т. кип. 125—128°/2 мм; d_4^{20} 0,9565; n_D^{20} 1,5124. Найдено %: С 83,65; Н 9,27. $C_{16}H_{23}O$. Вычислено %: С 83,48; Н 9,56. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 83°. Найдено %: N 13,77. $C_{22}H_{23}N_4O_4$. Вычислено %: N 13,59; 15,1 г (23,8%) α, α -ди(β -фенилэтил)пропиональдегида с т. кип. 171—172°/1 мм [1].

Взаимодействие эквимольной смеси N-бутилиденциклогексилamina, стирола и изопрена. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 15,3 г (0,1 моля) N-бутилиденциклогексилamina, 10,4 г (0,1 моля) стирола, 6,8 г (0,1 моля) изопрена, 50 мл бензола и 0,1 г мелко нарезанного натрия получено: 4,2 г (20,3%) α, α -ди(3-метилбутен-2-ил)масляного альдегида с т. кип. 93—94°/2 мм; n_D^{20} 1,4720; 10,7 г (43,7%) α -(3-метилбутен-2-ил)- α -(β -фенилэтил) масляного альдегида с т. кип. 138—140°/2 мм; d_4^{20} 0,9693; n_D^{20} 1,5130. Найдено %: С 83,47; Н 10,17. $C_{17}H_{24}O$. Вычислено %: С 83,60; Н 9,93. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 111°. Найдено %: N 13,07. $C_{23}H_{24}N_4O_4$. Вычислено %: N 13,21; 6,2 г (22%) α, α -ди(β -фенилэтил)-масляного альдегида с т. кип. 181—182°/1 мм; n_D^{20} 1,5458 [1].

Յ,Դ-ՉԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XVI. ԱԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ԱԿԻԼՈՒՄ ԻՉՈՊՐԵՆՈՎ

Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Չ. Ց. ՂԱԿԱՐՅԱՆ և Ս. Օ. ՄԻՍԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N- ալկիլալդիմինների C ալկիլումը իզոպրենով, նատրիումի կատալիտիկ քանակության ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ ի տարբերություն ամինների ալկիլման, այս դեպքում ստացվում է 1,4 և 4,1 միացման արգասիքների խառնուրդ, 1,4 միացման արգասիքի գերակշռությամբ: Ցույց է տրված, որ իմին—դիեն հարաբերության կարգավորումով կարելի է ռեակցիան ուղղել մոնո- կամ դիալկիլված արգասիքի առաջացման կողմը: Ալկիլված ալդիմինների թթվային հիդրոլիզով ստացվել են համապատասխան տեղակալված ալդեհիդները:

Քննարկվում է ալկիլման քիմիզմը:

THE SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF β,γ-UNSATURATED AMINES

XVI. THE ALKYLATION OF ALDIMINES BY ISOPRENE

G. T. MARTIROSIAN, H. Ts. KAZARIAN and S. O. MISSARIAN

The alkylation of aldimines by isoprene in the presence of sodium has been studied. Unlike of alkylation of amines a mixture of the ex-

pected products is obtained, in which the 1,4 addition product dominates. The course of the reaction is shown to be dependant upon the structure of the amine used.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 25, 861 (1972).
2. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 18, 31 (1963).
3. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 4, 446 (1970).
4. M. Wayne Stalck, H. Pines, J. Org. Chem., 35, 415 (1970).
5. Wayne M. Stalck, H. Pines, J. Org. Chem., 35, 422 (1970).
6. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 999 (1972).
7. T. Cuvigny, H. Normant, Bull. soc. chim. France, 1970, 11, 3976.

УДК 542.91+542.953+543.852.6+547.455+547.461.1

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XVI. СИНТЕЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ δ -ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ ВТОРИЧНЫХ α -КЕТОСПИРТОВ С ДИЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

А. А. АВЕТИСЯН, К. Г. АКОПЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 21 X 1971

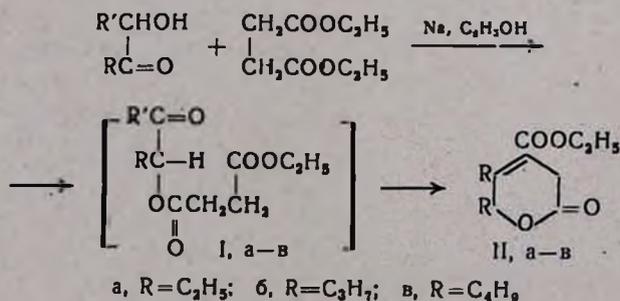
Конденсацией вторичных α -кетоспиртов с диэтиловым эфиром янтарной кислоты в присутствии основных катализаторов получены 4-карбэтокси-5,6-диалкил-3,6-дигидропираны-2.

Строение полученных соединений доказано встречным синтезом, химическими превращениями и данными ИК спектроскопии.

Библ. ссылок 1.

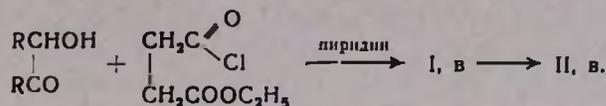
Ранее нами был описан способ получения ненасыщенных пиранов-2 путем конденсации третичных α -кетоспиртов с диэтиловым эфиром янтарной кислоты в присутствии основных катализаторов [1].

С целью дальнейшего расширения этой реакции и синтеза новых производных ненасыщенных пиранов-2 в настоящей работе исследована реакция вторичных α -кетоспиртов с диэтиловым эфиром янтарной кислоты. Оказалось, что вторичные α -кетоспирты в присутствии этилата натрия также легко вступают в конденсацию с диэтиловым эфиром янтарной кислоты, образуя соответствующие 4-карбэтокси-5,6-диалкил-3,6-дигидропираны-2 с 40—45%-ным выходом.



Реакция протекает с образованием смеси промежуточных кетоэфиров I и 4-карбэтокси-5,6-диалкил-3,6-дигидропиранов-2 (II). По-видимому, в этом случае переэтерификация также предшествует циклизации [1].

Промежуточные кетозэфиры I были получены нами в реакции вторичных α -кетоспиртов с монохлорангидридом моноэфира янтарной кислоты. Далее полученные кетозэфиры I в присутствии этилата натрия полностью превращаются в ненасыщенные δ -лактоны II.



Строение полученных ненасыщенных δ -лактонов доказано спектральным исследованием и химическими превращениями (бромирование и гидрирование двойной связи, раскрытие пиранового кольца титрованием раствором щелочи).

В ИК спектрах 4-карбэтокси-5,6-диалкил-3,6-дигидропиранов-2 найдены характерные частоты поглощения шестичленного лактонного кольца в области 1735—1741, двойной связи 1675—1681 и эфирной группы 1705—1722 см^{-1} .

Чистота полученных продуктов контролировалась методом тонкослойной хроматографии на окиси алюминия.

Экспериментальная часть

4-Карбэтокси-5,6-диалкил-3,6-дигидропиран-2. К раствору этилата натрия из 2 г натрия в 50 мл абс. этанола добавляют 0,1 г моля соответствующего ацилоина и 0,1 г моля диэтилового эфира янтарной кислоты и смесь нагревают на кипящей водяной бане 20—25 час. Спирт отгоняют, твердый остаток подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1), экстрагируют эфиром и сушат безводным сульфатом магния. После удаления эфира продукт перегоняют в вакууме. Получают: а) 4-карбэтокси-5,6-диэтил-3,6-дигидропиран-2 (IIa), 20 г (44,25%); т. кип. 187—191°/3 мм; d_4^{20} 1,1103; n_D^{20} 1,4852; M_{R_D} найдено 58,28, вычислено 58,27. Найдено %: С 63,2; Н 8,3. $C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 63,7; Н 8,8. R_f 0,75 (в диэтиловом эфире); б) промежуточный кетозфир Ia с т. кип. 168—171°/3 мм; n_D^{20} 1,4592. R_f 0,91 (в диэтиловом эфире). Найдено %: С 58,4; Н 7,9. $C_{12}H_{20}O_5$. Вычислено %: С 59,01; Н 8,2. в) 4-карбэтокси-5,6-дипропил-3,6-дигидропиран-2 (IIб); выход 15,7 г (41,93%); т. кип. 203—209°/3 мм; d_4^{20} 1,04; n_D^{20} 1,482; M_{R_D} найдено 68,14, вычислено 67,52. С 66,06; Н 8,24. $C_{14}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 61,61; Н 8,6. R_f 0,79 (в диэтиловом эфире). г) получен также промежуточный кетозфир Ib с т. кип. 160—163°/3 мм; n_D^{20} 1,448; R_f 0,9 (в диэтиловом эфире). Найдено %: С 61,35; Н 8,5. $C_{14}H_{24}O_5$. Вычислено %: С 61,72; Н 8,82. д) 4-карбэтокси-5,6-дибутил-3,6-дигидропиран-2 (IIв); выход 11,4 г (39,5%); т. кип. 215—220°/2 мм; d_4^{20} 1,042; n_D^{20} 1,4815. Найдено %: С 68,3; Н 9,6. $C_{16}H_{26}O_4$. Вычислено %: С 68,4; Н 9,2. R_f 0,7 (в диэтиловом эфире). е) получен также промежуточный кетозфир с т. кип. 154—

157°/3 мм; выход 6,3 г (21,10%); d_4^{20} 1,0015; n_D^{20} 1,447; MR_D найдено 80,0, вычислено 79,44. R_f 0,89 (в диэтиловом эфире). Найдено %: С 64,4; Н 9,1. $C_{10}H_{18}O_5$. Вычислено %: С 64,0; Н 9,3.

Конденсация валериоина с монохлорангидридом моноэтилового эфира янтарной кислоты. К смеси 17,2 г (0,1 г-моля) валериоина, 16,4 г (0,1 г-моля) этилового эфира монохлорангидрида янтарной кислоты в 20 мл безводного бензола добавляют порциями 8 мл пиридина в 10 мл безводного бензола. Смесь нагревают при 40° в течение часа. Реакционную массу нейтрализуют разбавленной (1:1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. После удаления эфира получают 15,9 г (55%) кетозфира Iв.

Циклизация сложного кетозфира Iв. К раствору этилата натрия из 0,6 г натрия в 20 мл абс. этанола добавляют 13,5 г сложного эфира Iв и нагревают на кипящей водяной бане 10—15 час. Спирт отгоняют, остаток подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1), экстрагируют эфиром и сушат безводным сульфатом магния. После отгонки эфира продукт перегоняют в вакууме и собирают фракцию 175—177/0,5 мм; d_4^{20} 1,0023; n_D^{20} 1,4736; MR_D найдено 77,4, вычислено 76,73. Найдено %: С 68,3; Н 9,14. Вычислено %: С 68,4; Н 9,2. R_f 0,7 (в диэтиловом эфире).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XVI. ԶԱԳԵՑԱԾ Ն-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՐԿՐՈՐԴԱՑԻՆ α -ԿԵՏՈՍԳԻՐՏՆԵՐԻ ԵՎ ՍԱԲԱԹԹՎԻ ԴԻԵԹԻԼԵՑՑԻՆԻ ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄՈՎ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Գ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Սաթաթթվի դիէթիլէսթերի հետ հիմնային կատալիզատորների ներկայությամբ երկրորդային α -կետոսպիրտների կոնդենսումով ստացվել են 4-կարբէթօքսի-5,6-դիալկիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2-ներ: Ստացված միացութիւնների կառուցվածքն ապացուցվել է հանդիպակաց սինթեզով, քիմիական փոխարկումներով և իհ սպեկտրի սվյալներով:

STUDIES IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES COMMUNICATION

XVI. THE SYNTHESIS OF UNSATURATED δ -LACTONES BY MEANS OF CONDENSATION OF SECONDARY α -KETOALKOHOLS WITH DIETHYL SUCCUNATE ACID

A. A. AVETISSIAN, K. G. HAKOPIAN and M. T. DANGHIAN

Condensation of Secondary α -ketoalcohols with diethylsuccinate acid in the presence of basic catalysts leads to the formation of 5,6-dialkyl-3,6-dihydropirones-2. The structure of the products obtained is confirmed by independent synthesis, chemical transformations and infrared spectroscopy.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, К. Г. Акопян, М. Т. Дангян, ХГС, (в печати).

УДК 542.91+542.953+543.852.6+547.455+661.731.9

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ
 ЛАКТОНОВ

VIII. СИНТЕЗ 3-БЕНЗОИЛ- Δ^3 -БУТЕНОЛИДОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ
 α -КЕТОСПИРТОВ С БЕНЗОИЛУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

А. А. АВЕТИСЯН, Ц. А. МАНГАСАРЯН, М. Т. ДАНГЯН, Г. Е. ТАТЕВОСЯН
 и С. Г. МАЦОЯН

Ереванский государственный университет
 Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 3 11 1971

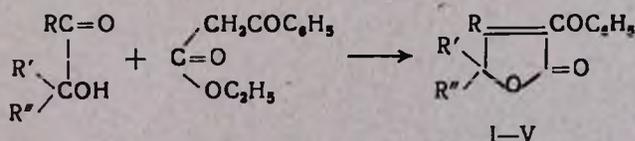
Показано, что при нагревании вторичных и третичных α -кетоспиртов пропионоина, бутироина, диметил- и метилэтилацетилкарбинола, 1-ацетилциклогексанола с бензоилуксусным эфиром в растворе этилового спирта в присутствии этилата натрия происходит циклическая конденсация с образованием 3-бензоил- Δ^3 -бутенолидов с выходом до 55%.

Библ. ссылок 5.

Ранее был описан синтез ненасыщенных 3-функциональнозамещенных γ -лактонов путем конденсации α -кетоспиртов с малоновым, ацето-, циан- и фенилуксусным эфирами в присутствии щелочных катализаторов [1—5].

В продолжение этих работ представляло интерес в качестве вещества, содержащего активную метиленовую группу, использовать бензоилуксусный эфир.

В настоящей работе изучена конденсация вторичных и третичных α -кетоспиртов пропионоина, бутироина, диметилацетилкарбинола, метилэтилацетилкарбинола и 1-ацетилциклогексанола с бензоилуксусным эфиром. Найдено, что эта реакция в присутствии этилата натрия в среде безводного этилового спирта, как и следовало ожидать, протекает перэтерификацией с последующей внутримолекулярной циклизацией и образованием соответствующих 3-бензоил- Δ^3 -бутенолидов с выходом до 55%.



- I. R=R'=C₂H₅, R''=H; II. R=R'=C₂H₇, R''=H; III. R=R'=R''=CH₃;
 IV. R=R'=CH₃; R''=C₂H₅; V. R'=R''=CH₃, R''=(CH₃)₃.

При конденсации α -кетоспиртов с бензоилуксусным эфиром в растворе пиридина, содержащем каталитическое количество уксусной кислоты, также получают ненасыщенные γ -лактоны, однако с сравнительно низкими выходами (10—36%).

Строение синтезированных ненасыщенных γ -лактонов подтверждается спектральными и химическими данными. В ИК спектрах найдены характерные частоты поглощения карбонильной группы пятичленного лактонного кольца в области 1735—1750 см^{-1} . Полосы поглощения дважды сопряженной двойной связи и фенильной группы накладываются в области 1599, 1584; поглощение сопряженной кетогруппы в области 1660—1665 см^{-1} .

Наличие двойной связи и кетогруппы в полученных лактонах подтверждается обычными реакциями с образованием кристаллических дибромидов и 2,4-динитрофенилгидразонов, соответственно.

Экспериментальная часть

Конденсация α -кетоспиртов с бензоилуксусным эфиром в присутствии этилата натрия. К раствору этилата натрия из 1 г натрия в 25 мл абс. этанола добавляют 0,15 моля бензоилуксусного эфира и 0,1 моля α -кетоспирта. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 час. Спирт отгоняют, остаток подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1), экстрагируют бензолом и сушат безводным сульфатом магния. После удаления бензола остаток перекристаллизовывают из растворителей или перегоняют.

3-Бензоил-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолид, выход 5,7 г (50%), т. пл. С 73,04; Н 6,08. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 219—220°. Найдено %: С 73,04; Н 6,08. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 219—220°. Найдено %: Н 13,3. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6$. Вычислено %: Н 13,65. Дибромид (получен действием на лактон брома в растворе CCl_4), т. пл. 153—155° (из смеси эфира и бензола). Найдено %: Вг 40,27. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_3$. Вычислено %: Вг 41,02.

3-Бензоил-4,5-диэтил- Δ^3 -бутенолид, выход 10,04 г (41%); т. кип. 164—165°/1 мм; n_D^{20} 1,5420; d_4^{20} 1,1349; M_{rD} 67,65, вычислено 66,88. Найдено %: С 73,40; Н 6,89. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено %: С 73,77; Н 6,57.

3-Бензоил-4,5-дипропил- Δ^3 -бутенолид, выход 13,6 г (55,0%); т. кип. 172—174°/1 мм; n_D^{20} 1,5460; d_4^{20} 1,1411; M_{rD} 76,89, вычислено 76,12. Найдено %: С 75,21; Н 7,42. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Вычислено %: С 75,00; Н 7,35.

3-Бензоил-4-метил-5,5-пентаметилен- Δ^3 -бутенолид, выход 7,8 г (30,0%); т. пл. 130—131° (из спирта). Найдено %: С 75,25; Н 6,56. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено %: С 75,55; Н 6,07. 2,5-Динитрофенилгидразон, т. пл. 261—262°. Найдено %: Н 12,56. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4$. Вычислено %: Н 12,44. Дибромид, т. пл. 176—177° (из смеси эфира и бензола). Найдено %: Вг 37,15. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Br}_2$. Вычислено %: Вг 37,21.

3-Бензоил-4,5-диметил-5-этил- Δ^3 -бутенолид. Смесь 9,3 г метилэтил-ацетилкарбинола, 15,6 г бензоилуксусного эфира, 70 мл пиридина, 1 мл

ледяной уксусной кислоты кипятят на масляной бане (180°) в течение 30 час. Пиридин отгоняют в небольшом вакууме, остаток промывают водой, экстрагируют бензолом, сушат безводным сульфатом магния. После удаления бензола остаток перегоняют в вакууме. Получено 6,0 г (30,7%) лактона с т. кип. 179—180°/2 мм; т. пл. 61—62° (из смеси петролейного эфира и бензола). Найдено %: С 73,98; Н 7,01. $C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 73,77; Н 6,54. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 215—216°. Найдено %: N 12,31. $C_{21}H_{20}O_6N_4$. Вычислено %: N 12, 68.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VIII. 3-ԲԵՆԶՈՒԼ-Δ³-ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴԵՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ α-ԿԵՏՈԱԿՈԼԵՆԵՐԻ ԵՎ ԲԵՆԶՈՒԼՔԱՑԱԽԱՔՔՎԻ ԷՍԹԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄՈՎ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ծ. Ա. ՄԱՆԳԱՍԱՐՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ,
Գ. Ե. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ բենզոլիլքացախաթթվի էսթերի հետ, էթիլալկոհոլի միջավայրում նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ երկրորդային և երրորդային կետոսպիրտների՝ պրոպիոնոնի, բուտիրոնի, դեմեթիլ- և մեթիլէթիլացետիլկարբինոլների, 1-ացետիլցիկլոհեքսանի փոխազդմամբ մինչև 55% Լըրով ստացվում են 3-բենզոլիլ-Δ³-բուտենոլիդներ:

STUDIES IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

VIII. SYNTHESIS OF 3-BENZOYL-Δ³-BUTENOLYDES BY MEANS OF CONDENSATION OF α-KETOALCOHOLS WITH BENZOYLACETATE ETHERS

A. A. AVETISSIAN, Tz. A. MANGASSARIAN, M. T. DANGHIAN,
G. E. TATEVOSSIAN and S. G. MATZOYAN

It has been shown that when a number of secondary and tertiary α-ketoalcohols are heated with Benzoylacetate ethers in a solution of ethylalcohol in the presence of sodium ethylate as a result of cyclic condensation 3-benzoyl-Δ³-butenolydes are produced with 55% yield.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 5, 962 (1970).
2. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 5, 962 (1970).
3. J. Colonge, H. Dreux, С. г., 243, 498 (1956).
4. А. А. Павлова, В. В. Белгородский, Э. Д. Венус-Данилова, ЖОХ, 8, 1986 (1966).
5. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян, Г. Е. Татевосян, ЖОрХ, 8, 876 (1972).

ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОКЕТОНОВ

X. α -(*п*-АЛКОКСИФЕНИЛ)- β -АМИНОПРОПИОФЕНОНЫ

Г. А. ГЕВОРКЯН, Л. М. ПЕТРОСЯН, М. З. ПАХЛЕВАНЯН,
 Э. В. ВЛАСЕНКО, А. С. ЭДИЛЯН и О. Л. МНДЖОЯН

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

Поступило 19 V 1972

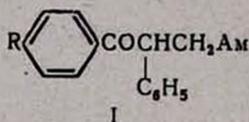
Реакцией Манниха 4-алкоксибензилфенилкетоны с параформальдегидом и пирролидином в абс. этаноле при pH 8—9 переведены в α -алкоксифенил- β -пирролидилпропиофеноны. Тем же способом получены α -(*п*-метоксифенил)- β -морфолил- и пиперидилпропиофеноны.

Установлено, что при введении алкоксильной группы в *п*-положение бензильного радикала фенилбензилкетона, а также аминкетонных батохромного смещения максимума поглощения не наблюдается. Сняты УФ спектры поглощения 4-алкоксибензилфенилкетонных и соответствующих аминкетонных.

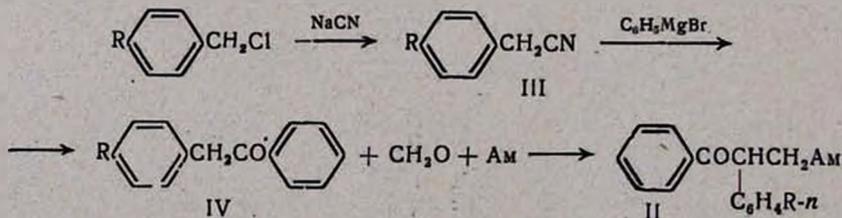
Проведена реакция расщепления гидрохлоридов синтезированных аминкетонных. Предварительные фармакологические исследования гидрохлоридов аминкетонных свидетельствуют о наличии слабой анальгезирующей активности.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Ранее [1] нами были синтезированы β -аминкетонные I.



В настоящем сообщении описан синтез β -аминкетонных II, отличающихся от изомерных аминкетонных I положением алкоксильного радикала в отношении карбонильной группы.



R=H, CH₃O, ..., C₃H₁₁O, включая и *изо*-радикалы, Am=N  ;

R=CH₃O; Am=N  ; .

Наши попытки получить 4-алкоксибензилфенилкетоны взаимодействием 4-алкоксифенилуксусной кислоты с бензолом в присутствии хлористого алюминия, а также применение в качестве растворителя сероуглерода, эфира, лигроина и нитробензола не дали положительных результатов. Воспроизвести данные [2] нам также не удалось: вместо 14%-ного выхода мы получили всего лишь 5—8%-ный выход. То обстоятельство, что реакция Фриделя-Крафтса, дающая высокие выходы продуктов конденсации хлорагидрида незамещенной фенилуксусной кислоты с алкоксибензолами, в данном случае не дала положительных результатов, по-видимому, объясняется как наличием 4-алкоксильной группы в молекуле фенилуксусной кислоты, так и меньшей нуклеофильностью бензола в сравнении с алкоксибензолами. Действительно, выход продукта конденсации хлоранагидрида *n*-пропоксифенилуксусной кислоты с анизолом составил 30—40%. Конденсация 4-алкоксифенилуксусной кислоты с бензолом в присутствии полифосфорной кислоты осуществлена с выходом не выше 20—25%.

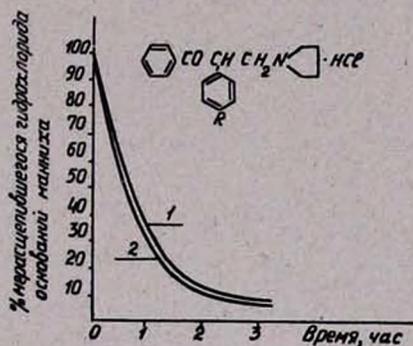


Рис. 1. Относительная скорость расщепления гидрохлоридов: α -фенил- β -пирролидилпропиофенона (I), β -пирролидилпропиофенона (II).

Полученные 4-алкоксибензилфенилкетоны IV и их оксимы представляют собой белые кристаллические вещества (из этанола) с четкой температурой плавления (табл. 1). Аминокетоны II кристаллизуются с трудом, очищаются перекристаллизацией из смеси лигроин-этилацетат (табл. 2).

Чистота исходных кетонов и конечных аминокетонов, а также их оксимов проверена данными ИК спектроскопии и хроматографии на окиси алюминия и закрепленном слое силикагеля в различных подвижных фазах. Проявление проводилось как йодом, так и солянокислым раствором фенилгидразина. Приведены УФ спектры поглощения 4-алкоксибензилфенилкетонов IV и продуктов их аминотетилирования II (рис. 2,3). Установлено, что введение алкоксильной группы в *n*-положение бензильного радикала фенилбензилкетона, а также соответствующих аминокетонов не приводит к батохромному сдвигу максимума по-

глощения. Методом УФ спектроскопии изучена скорость расщепления гидрохлоридов синтезированных аминокетонов. На рис. 1 приведены кривые расщепления гидрохлоридов α -фенил- β -пирролидил- (I) и α -(*n*-пропоксифенил)- β -пирролидилпропиофенонов (II). Предварительные фармакологические исследования гидрохлоридов аминокетонов II свидетельствуют о наличии слабо выраженной их анальгетической активности. Наиболее активным является гидрохлорид α -амилоксифенил- β -пирролидилпропиофенона.

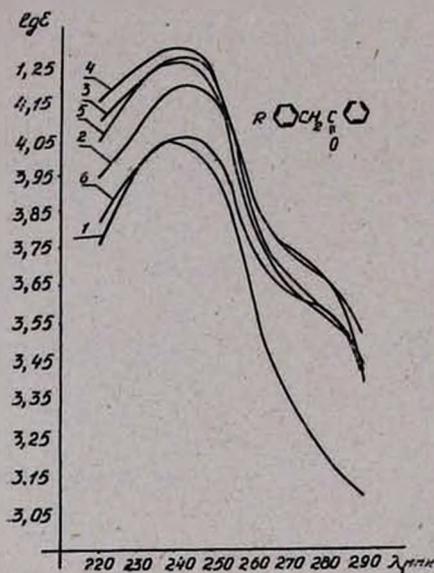


Рис. 2. УФ спектры поглощения алкоксибензилфенилкетонов при R = 1 — H; 2 — CH₃O; 3 — C₂H₅O; 4 — C₃H₇O; 5 — C₄H₉O; 6 — C₅H₁₁O.

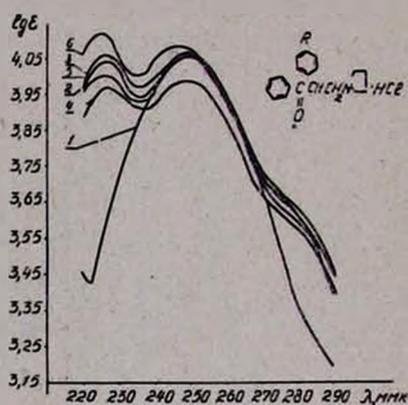


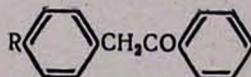
Рис. 3. УФ спектры поглощения гидрохлоридов α -(*n*-алкоксифенил)- β -пирролидинпропиофенонов при R = 1 — H; 2 — CH₃O; 3 — C₂H₅O; 4 — C₃H₇O; 5 — C₄H₉O; 6 — C₅H₁₁O.

Экспериментальная часть

4-Алкоксибензилцианиды. Получены взаимодействием 4-алкоксибензилхлоридов [3] с цианистым натрием в среде абс. ацетона в присутствии йодистого натрия [4].

4-Алкоксибензилфенилкетоны. К раствору Гриньяра, приготовленного из 117 г (0,75 моля) бромбензола, 118 г (0,75 г-ат) стружек магния в 200 мл абс. эфира, по каплям добавлялось 0,5 моля 4-алкоксибензилцианида в 200 мл абс. бензола. После отгонки эфира содержимое колбы нагревалось на кипящей водяной бане в течение 6 час. При охлаждении до -10° добавлялась разбавленная соляная кислота до pH 1. Бензольный слой отделялся, водный экстрагировался бензолом. Бензольные экстракты промывались водой и высушивались сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток закристаллизовывался. Перекристаллизация из этанола (табл. 1).

Таблица 1



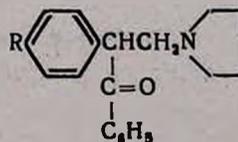
R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %				R_f^*	О к с и м			R_f^{**}
				най д е н о		в ы ч и с л е н о			т. пл., °С	% N		
				С	Н	С	Н			най д е н о	в ы ч и с л е н о	
CH ₃ O	29,0	90—91 ¹	C ₁₅ H ₁₄ O ₂	79,22	6,00	79,64	6,01	0,61	121—132 ¹	5,67	5,80	0,64
C ₂ H ₅ O	18,3	108—109 ²	C ₁₆ H ₁₆ O ₂	80,56	7,00	80,00	6,66	0,63	113—114	5,79	5,49	0,66
C ₃ H ₇ O	21,1	90—92 ³	C ₁₇ H ₁₈ O ₂	80,54	7,89	80,31	7,10	0,68	99—101	5,15	5,20	0,65
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ O	17,6	82—84	C ₁₇ H ₁₈ O ₂	80,57	7,56	80,31	7,10	0,65	90—91	5,29	5,20	0,64
C ₄ H ₉ O	15,7	85—87	C ₁₈ H ₂₀ O ₂	80,66	8,05	80,59	7,46	0,76	86—87	5,61	4,92	0,63
<i>изо</i> -C ₄ H ₉ O	30,9	91—92	C ₁₈ H ₂₀ O ₂	80,93	7,27	80,59	7,46	0,76	91—93	5,63	4,92	0,64
C ₅ H ₁₁ O	21,7	76—78	C ₁₉ H ₂₂ O ₂	81,22	7,90	80,81	7,85	0,74	78—79	4,23	4,71	0,62
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁ O	22,0	95—97	C ₁₉ H ₂₂ O ₂	81,10	8,13	80,81	7,85	0,71	75—77	4,97	4,71	0,65

¹ Т. пл. 91—92' [5], 94—95° [4]; т. пл. оксима 132° [5]. ² Т. пл. 110° [2]. ³ Т. пл. 92° [2].

R_f^* — на закрепленном слое силикагель — гипс с подвижной фазой бензол : пропанол (30 : 1).

R_f^{**} — на окиси алюминия с подвижной фазой эфир : бензол (4 : 1).

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %						Гидрохлорид			R _f
				найдено			вычислено			т. пл., °С	% Cl		
				С	Н	Н	С	Н	Н		найдено	вычислено	
CH ₃ O	61,6	78—80	C ₂₀ H ₂₃ NO ₂	77,42	7,80	4,65	77,67	7,49	4,52	155—157	9,85	10,27	0,63
C ₂ H ₅ O	52,6	64—65	C ₂₁ H ₂₅ NO ₂	78,21	8,16	4,28	78,01	7,74	4,33	152—155	9,65	9,61	0,62
C ₃ H ₇ O	60,0	59—60	C ₂₂ H ₂₇ NO ₂	78,50	8,31	4,05	78,33	8,01	4,15	142—144	9,70	9,54	0,62
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ O	43,2	—	C ₂₁ H ₂₇ NO ₂	77,95	8,22	4,44	78,33	8,01	4,15	131—133	9,82	9,54	0,63
C ₄ H ₉ O	37,5	86—88	C ₂₃ H ₂₉ NO ₂	78,33	8,23	4,34	78,63	8,23	3,98	137—138	8,99	9,16	0,62
<i>изо</i> -C ₄ H ₉ O	31,5	91—92	C ₂₃ H ₂₉ NO ₂	78,20	8,51	4,01	78,63	8,23	3,98	129—131	9,44	9,16	0,58
C ₈ H ₁₁ O	36,4	68—70	C ₂₄ H ₃₁ NO ₂	79,08	9,02	4,07	78,90	8,49	3,83	148—150	8,83	8,81	0,53
<i>изо</i> -C ₈ H ₁₁ O	44,2	72—74	C ₂₄ H ₃₁ NO ₂	78,83	8,89	3,53	78,90	8,49	3,83	154—155	8,45	8,81	0,53

R_f — на закрепленном слое силикагель — гипс с подвижной фазой бензол : метанол : уксусная кислота (45 : 8 : 4).

α-(*n*-Аллоксифенил)-β-пирролидилпропиофеноны. Смесь 0,015 моля 4-аллоксибензилфенилкетона, 0,6 г (0,02 моля) параформальдегида и 1,6 г (0,02 моля) пирролидина в 25 мл абс. этилового спирта нагревалась на кипящей водяной бане в течение 4—6 час. После отгонки растворителя и охлаждения содержимое колбы подкислялось разбавленной соляной кислотой (рН 1) и экстрагировалось эфиром. Водный слой подщелачивался раствором 25%-ного аммиака. Выделившийся аминокетон отфильтровывался и перекристаллизовывался из смеси этилацетат-бензин (1:1) (табл. 2).

α-(*n*-Метоксифенил)-β-морфолилпропиофеноны (рН 8—9). Смесь 5,4 г (0,024 моля) 4-метоксибензилфенилкетона, 1,08 г (0,036 моля) параформальдегида и 2,6 г (0,036 моля) морфолина в 20 мл абс. этилового спирта кипятилась на водяной бане в течение 6 час. После отгонки растворителя к остатку добавлялась соляная кислота (рН 1). Смесь экстрагировалась эфиром, водный слой подщелачивался 40%-ным раствором едкого натра. *α*-(*n*-Метоксифенил)-β-морфолилпропиофенон отфильтровывался и перекристаллизовывался из смеси этилацетат-лигроин (80—100°) (1:1). Выход 2,2 г (27,5%); т. пл. 87—89°. Найдено %: С 73,51; Н 7,21; N 4,50. $C_{20}H_{23}NO_3$. Вычислено %: С 73,84; Н 7,07; N 4,30. Т. пл. гидрохлорида 168—170°. Найдено %: Cl 9,40. $C_{20}H_{24}NO_3Cl$. Вычислено %: Cl 9,82.

α-(*n*-Метоксифенил)-β-пиперидилпропиофенон (рН 8—9). Смесь 5,4 г (0,024 моля) метоксибензилфенилкетона, 1,08 г (0,036 моля) параформальдегида, 3,1 г (0,036 моля) пиперидина в 20 мл абс. этилового спирта, кипятилась на водяной бане в течение 6 час. Реакционная смесь обрабатывалась как указано выше. Получено 4,3 г (51,2%) вещества, т. пл. 62—63°. Найдено %: С 78,40; Н 7,36; N 4,50, $C_{21}H_{25}NO_2$. Вычислено %: С 78,32; Н 7,77; N 4,32. Т. пл. гидрохлорида 202—204°. Найдено %: Cl 9,68. $C_{21}H_{26}NO_2Cl$. Вычислено %: Cl 9,87.

n-Пропоксибензил-*n*-метоксифенилкетон. Получен взаимодействием хлорагидрида *n*-пропоксифенилуксусной кислоты с анизолом [2]. Выход 3,5 г (32,5%), т. пл. 110—111°. Найдено %: С 76,20; Н 7,24. $C_{18}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 75,05; Н 7,04.

ԱՄԻՆԱԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

X. *α*-(պ-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)-β-ԱՄԻՆԱԳՐՈՊԻՆՆԻՆՆԵՐ

Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Լ. Մ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Մ. Ց. ՓԱՀԻՎԱՆՅԱՆ, Է. Վ. ՎԼԱՍՅԱՆ,
Ա. Ս. ԷԴԻՍԱՆ և Հ. Լ. ՄԼՋՈՅԱՆ

Շարունակելով ամինակետոնների բնագավառում մեր ուսումնասիրությունները, Մաննիխի ռեակցիայով պ-ալկոքսիբենզիլֆենիլկետոնների, պարաֆորմալդեհիդի և մի քանի ամինների փոխազդմամբ սինթեզված են մի շարք ամինակետոններ: Ուսումնասիրված է Մաննիխի հիմքերի հիդրոգլիոզների քայքայման արագությունը: Նախնական ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության տվյալների համաձայն ստացված միացությունների հիդրոգլիոզները ցուցաբերում են թույլ անալգետիկ հատկություն:

DERIVATIVES OF AMINOKETONES

X. α -(*p*-ALKOXYPHENYL)- β -AMINOPROPIOPHENONES

G. A. GEVORKIAN, L. M. PETROSSIAN, M. Тs. PAKHLEVANIAN,
E. V. VLASSENKO, A. S. EDILIAN and H. L. MNJOYAN

Several aminoketons have been synthesized from *p*-alkoxybenzylketones, formaldehyde and amines by means of the Mannich reaction, and the decomposition rate of their hydrochlorides has been studied. According to preliminary pharmacological studies the hydrochlorides of the compounds reveal weakly expressed analgetic properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Геворкян, М. З. Пахлеванян, С. Н. Асратян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 24, 32, 333 (1971).
2. P. R. Garter, D. H. Hey, J. Chem. Soc., 1948, 150.
3. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Научн. тр. ЕГУ, Хим. серия, 36, 21 (1952).
4. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 14, 157 (1961).
5. J. S. Buck, W. S. Ide, J. Am. Chem. Soc., 54, 3012 (1932).

УДК 542.91+547.814.1

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОХРОМАНА

II. СИНТЕЗ N-АЛКИЛПИПЕРИДИН-3-СПИРО-1'-ИЗОХРОМАНОВ

А. Л. МНДЖОЯН, В. Е. БАДАЛЯН, А. Г. САМОДУРОВА, А. Н. КАРАПЕТЯН
 и Э. А. МАРКАРЯН

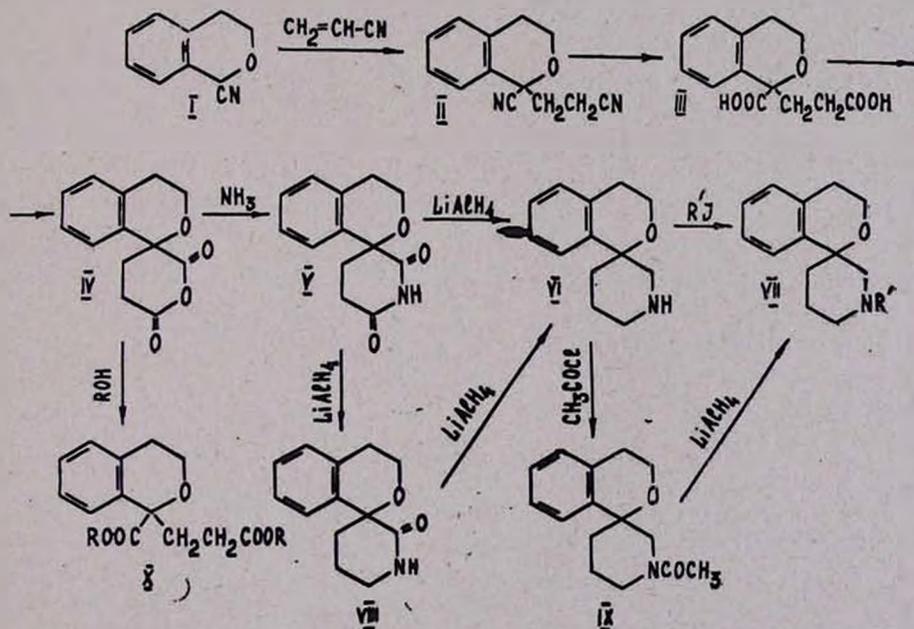
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 19 VII 1972

Цианэтилированием 1-цианизохромана получен 1-циан-1-(2'-цианэтил)изохроман, который омылен до соответствующей дикарбоновой кислоты III. Взаимодействием алдгида IV с аммиаком получен имид V, который восстановлен до пиперидин-3-спиро-1'-изохромана.

Табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Настоящая работа является продолжением работ по синтезу производных изохромана I и посвящена синтезу пиперидин-3-спиро-1-изохромана и аминоксифоров изохроман-1-карбоновой-1-(2-пропионовой кислоты).



1-Циан-1-(2'-цианэтил)изохроман (II) был получен [2] с 50%-ным выходом цианэтилированием I. Несколько видоизменив методику получения, нам удалось довести выход II до 70—75%.

Изохроман-1-карбоновая-1-(2'-пропионовая кислота) получена гидролизом II смесью соляной и уксусной кислот, взятых в соотношении 2:1 или щелочным омылением; при этом удалось довести выход III до 80—85% вместо 53% указанных в [2].

В литературе описано получение 2,6-диоксопиперидин-(3-спиро-1')-изохромана нагреванием аммониевой соли III на масляной бане [2]. Однако нам не удалось повторить эту методику. Поэтому вначале был получен ангидрид IV, который при обработке аммиаком образует имид V.

ИК спектр IV показал наличие C—O—C-группы (1235 см^{-1}) и карбонильных групп (1755 и 1790 см^{-1}).

Имид V получен с выходом 90—95% пропусканием аммиака через кипящий толуольный раствор IV. Ввиду того, что температура плавления V не совпала с указанной в [2], был снят ИК спектр, который показал наличие —CO—NH—CO-группы (1720 и 1650 см^{-1}).

Восстановлением V алюмогидридом лития получен VI. Продукт выделен из осадка, образующегося после разложения комплекса водой, непрерывной экстракцией эфиром. Следует отметить, что при недостатке алюмогидрида лития восстановление протекает не полностью, и из экстракта выпадают кристаллы, которым, согласно результатам элементного анализа, можно приписать формулу 6- или 2-оксопиперидин-3-спиро-1'-изохромана. ИК спектр показал наличие полосы поглощения при 1660 см^{-1} , что соответствует поглощению карбонильной группы в положении 2 [3]. Восстановление VIII алюмогидридом лития дает VI с 60—70%-ным выходом.

Алкилирование VI йодистыми алкилами приводит к VII. VII ($R = C_2H_5$) получен восстановлением IX алюмогидридом лития, полученного ацетилизацией VI хлористым ацетилем.

Взаимодействием ангидрида IV с аминспиртами получены аминокэфиры X. Следует отметить, что при этом образуется значительное количество моноэфира, который может быть снова омылен в III. Аминокэфиры X не удалось получить этерификацией III аминспиртами. Не удалось также получить дихлорангидрид III, используя в качестве реагента пятихлористый или треххлористый фосфор, хлористый тионил как без добавления катализаторов, так и в присутствии пиридина или хлористого цинка.

Экспериментальная часть

1-Циан-1-(2'-цианэтил)изохроман (II). К раствору 47,7 г (0,3 моля) I в 700 мл бензола добавляют 30 мл 40%-ного метанольного раствора гидроокиси тетраэтиламмония и прикапывают раствор 31,8 г (0,6 моля) акрилонитрила в 100 мл бензола. Кипятят 6 час., нейтрализуют разбавленной соляной кислотой, промывают водой и после отгонки растворителя вещество перегоняют в вакууме. Т. кип. $175-178^{\circ}/2\text{ мм}$; выход 45,0 г (71,7%); n_D^{20} 1,5390. Вещество при длительном стоянии кристаллизуется, т. пл. $63-64^{\circ}$ (из метилового спирта). В [2] т. пл. $63-64^{\circ}$.

Изохроман-4-карбоновая-1-(2'-пропионовая кислота) (III).

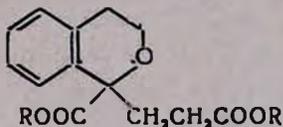
А. Смесь 42,4 г (0,2 моля) II, 250 мл уксусной кислоты и 500 мл соляной кислоты нагревают на водяной бане 8 час., сгущают до объема 150 мл. Остаток растворяют в растворе карбоната калия и III осаждают соляной кислотой. Выход 38,5 г (77,0%), т. пл. 158—159° (из воды).

Б. Смесь 42,4 г (0,2 моля) II и 28,0 г (0,5 моля) гидроокиси калия в 300 мл 50%-ного этилового спирта кипятят 8 час. Отгоняют этиловый спирт, остаток растворяют в воде и осаждают соляной кислотой. Выход 40,3 г (80,6%), т. пл. 158—159°. В [2] т. пл. 158—159°.

2,6-Диокситетрагидропиран-(3-спиро-1')изохроман (IV). Смесь 50,0 г (0,2 моля) III и 200 мл уксусного ангидрида кипятят 8 час., отгоняют уксусный ангидрид и остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 185—190°/2 мм; выход 34,5 г (80,8%); т. пл. 98—99° (из толуола). Найдено %: С 67,47; Н 5,43. C₁₃H₁₂O₄. Вычислено %: С 67,23; Н 5,22.

Аминоэфиры X. Раствор 11,6 г (0,05 моля) IV и 0,12 моля аминок спирта в 150 мл сухого толуола кипятят с перемешиванием 12—18 час. Отгоняют растворитель, остаток растворяют в 5%-ной соляной кислоте, водный слой экстрагируют бензолом и подщелачивают гидроокисью натрия. Выделившийся X экстрагируют эфиром, сушат и перегоняют (табл. 1).

Таблица 1



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Анализ, %					
				С		Н		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₅	30,6	185—188/1	64,01	64,26	8,08	8,22	7,03	7,14
CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	C ₂₅ H ₄₀ N ₂ O ₅	32,0	198—200/1	67,10	66,92	9,11	8,90	6,31	6,24
CH ₂ CH ₂ N	C ₂₃ H ₃₆ N ₂ O ₅	31,4	205—210/1	67,44	67,54	8,33	8,16	6,35	6,30
CH ₂ CH ₂ N	C ₂₇ H ₄₀ N ₂ O ₅	38,9	215—220/1	69,11	68,93	8,75	8,53	6,06	5,93
CH ₂ CH ₂ N	C ₂₅ N ₃ N ₂ O ₇	35,1	225—230/1	63,25	63,00	7,78	7,61	5,70	5,88
CH—CHCH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₂₇ H ₄₄ N ₂ O ₅	27,6	230—232/1	68,17	68,03	9,14	9,30	5,91	5,88
CH—CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	C ₃₁ H ₅₂ N ₂ O ₅	29,1	245—250/1	69,47	69,89	9,70	9,84	5,13	5,26

2,6-Диоксопиперидин-(3-спиро-1')изохроман (V). Через кипящий раствор 23,2 г (0,1 моля) IV в 150 мл сухого толуола в течение 3 час. пропускают слабый ток аммиака, затем кипятят 3 часа. Выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из этилового спирта. Выход 21,7 г (94%), т. пл. 175—176°. Найдено %: С 67,31; Н 5,74; N 6,30. $C_{13}H_{13}NO$. Вычислено %: С 67,52; Н 5,67; N 6,06. В [2] т. пл. 164—165°.

Пиперидин-3-спиро-1'-изохроман (VI). К раствору 15,2 г (0,4 моля) алюмогидрида лития в 200 мл абс. эфира прикапывают раствор 23,1 г (0,1 моля) V в 250 мл тетрагидрофурана. Кипятят 12 час. и разливают конц. раствором гидроокиси натрия. Осадок отфильтровывают и подвергают непрерывной экстракции эфиром в течение 18 час. Отфильтровывают выпавшие кристаллы VIII (1—3 г), и экстракт, присоединив к фильтрату, сушат сульфатом натрия, отгоняют растворитель и перегоняют в вакууме. Т. кип. 190—195°/1 мм, выход 15,1 г (74,4%). Найдено %: С 77,0; Н 8,49; N 7,10. $C_{13}H_{17}NO$. Вычислено %: С 76,81; Н 8,43; N 6,89. Т. пл. гидрохлорида 112—113°. Т. пл. VIII 162—163°. Найдено %: С 72,03; Н 7,14; N 6,39. $C_{13}H_{15}NO_2$. Вычислено %: С 71,86; Н 6,97; N 6,45.

N-Алкилпиперидин-3-спиро-1'-изохроман (VII). Смесь 5,0 г (0,025 моля) VI, 50 мл сухого бензола и 0,03 моля йодистого алкила кипятят 3—4 часа, отгоняют бензол, остаток растворяют в минимальном количестве воды и подкисляют соляной кислотой. Водный слой экстрагируют эфиром, добавляют 50 мл эфира и подщелачивают твердой гидроокисью калия. Экстрагируют эфиром, сушат сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

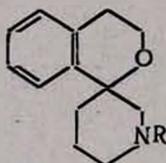


Таблица 2

R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	А н а л и з, %						Т. пл. гидрохлорида, °С
				С		Н		N		
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	C ₁₄ H ₁₉ NO	34,2	193—196/1	77,35	77,38	8,80	8,81	6,42	6,44	163—164
C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₂₁ NO	46,1	198—200/1	77,63	77,87	9,20	9,15	6,02	6,05	153—154
C ₃ H ₇	C ₁₆ H ₂₃ NO	48,1	204—206/1	78,31	78,32	9,42	9,45	5,69	5,71	—
изо-C ₃ H ₇	C ₁₆ H ₂₃ NO	50,0	200—202/1	78,30	78,32	9,40	9,45	5,60	5,71	—
C ₄ H ₉	C ₁₇ H ₂₅ NO	57,2	209—211/1	78,70	78,71	9,69	9,71	5,37	5,40	—
CH ₂ CH ₂ OH	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂	55,0	200—205/1	72,81	72,84	8,54	8,56	5,60	5,66	—

N-Ацетилпиперидин-3-спиро-1'-изохроман (IX). К раствору 5,0 г (0,025 моля) VI в 50 мл толуола прибавляют 2,4 г (0,03 моля) хлористого ацетила и кипятят 8 час. Отгоняют растворитель и остаток пере-

гоняют в вакууме. Т. кип. 205—210°/1 мм, выход 4,9 г (80,0%). Найде-но %: С 73,20; Н 8,06; N 5,35. $C_{15}H_{19}NO_2$. Вычислено %: С 73,44; Н 7,81; N 5,70.

N-Этилпиперидин-3-спиро-1'-изохроман (VII, R=C₂H₅). К раствору 1,5 г (0,04 моля) алюмогидрида лития в 100 мл абс. эфира прикапывают 4,9 г (0,02 моля) IX в 50 мл абс. эфира. Кипятят 6 час. и разлагают конц. раствором гидроокиси натрия. Осадок отфильтровывают и подвергают непрерывной экстракции фильтратом. После отгонки растворителя ве-щество перегоняют в вакууме. Т. кип. 198—200°/1 мм, выход 4,2 г (91,0%). Найдено %: С 77,63; Н 9,20; N 6,02. $C_{15}H_{21}NO$. Вычислено %: С 77,87; Н 9,14; N 6,06. Т. пл. гидрохлорида 153—154°.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԻԶՈՔՐՈՄԱՆԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

II. *N*-ԱԿԻԼՊԻՊԵՐԻԴԻՆ-3-ՍՊԻՐՈ-1'-ԻԶՈՔՐՈՄԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Վ. Ե. ԲԱԴԱԼԻԱՆ, Ա. Գ. ՍԱՄՈՂՈՒՐՈՎԱ, Ա. Ն. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ
և է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

1-Ցիանիդոքրոմանի ցիանէթիլմամբ ստացված 1-ցիան-1-(2'-ցիանէթիլ)իզոքրոման, որը օճառացված է մինչև համապատասխան դիկարբոնաթը-թուս Վերջինիս անհիդրիդի և ամոնիակի փոխազդմամբ ստացված է իմիդ, որը վերականգնված է մինչև պիպերիդին-3-սպիրո-1' իզոքրոման:

STUDIES ON ISOCHROMANE SERIES

II. SOME *N*-ALKYLPYPERIDINE-3-SPIRO-1'-ISOCHROMANS

Ա. Լ. MNJOYAN, V. E. BADALIAN, A. G. SAMODUROVA,
A. N. KARAPETIAN and E. A. MARKARIAN

Cyanoethylation of 1-cyanoisochroman leads to 1-cyano-1-(2'-cyanoethyl)-isochroman, which was hydrolyzed to dicarboxylic acid. Anhydride of the latter by the interaction with ammonia produced an imide, which was reduced to piperidine-3-spiro-1'-isochroman.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, В. Е. Бадалян, А. Н. Садагцеров, А. Г. Самодурова, Арм. хим. ж., 26, 486 (1973).
2. Н. Вохте, К. Lindenberg, Arch. Pharm. (Weinhen), 301, 544 (1968).
3. Л. Беллами, «Инфракрасные спектры сложных молекул». ИЛ, М., 1963, стр. 316.

МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СРЕДНИЕ
 МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕСА ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
 ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, ПРИ НАЛИЧИИ
 РЕАКЦИИ МЕДЛЕННОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ
 И ИНГИБИРОВАНИЯ

А. А. ШАГИНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 4 I 1972

Предложен статистический метод расчета МВР полимеров. Получены МВР полимеров для следующих механизмов ионной полимеризации: с медленным и быстрым иницированием и с ингибированием на примесях.

На основании полученных МВР вычислены средние степени полимеризации.

Рис. 5, библи. ссылок 3.

Как для выявления механизма полимеризации, так и для связывания свойств полимера с процессом его образования большое значение имеет выяснение влияния отдельных элементарных реакций на молекулярновесовое распределение (МВР) и средние молекулярные веса (МВ) полимера.

Данные, имеющиеся в литературе, относятся к простейшим механизмам ионной полимеризации с постоянством концентрации реагентов в ходе полимеризации. Для более сложных механизмов ионной полимеризации примененные методы и подходы к решению кинетических задач не приводят к удовлетворительным данным.

В настоящей работе предлагается общий статистический метод расчета МВР и МВ полимера в связи с кинетикой его образования при переменных концентрациях реагентов.

При простейшем механизме ионной полимеризации с мгновенным иницированием и при отсутствии гибели макроионов вероятность получения макроиона длины j есть

$$\frac{(\bar{j})^j}{j!} e^{-\bar{j}}, \quad (1)$$

где \bar{j} — средняя длина макроиона.

Обозначая вероятность того, что макроион, иницированный при выходе ξ , не погибнет в интервале выходов от ξ до q через $p(\xi, q)$, для вероятности образования макроиона длины j получим:

$$W_j(\xi, q) = p(\xi, q) \frac{[\bar{j}(\xi, q)]^j}{j!} e^{-\bar{j}(\xi, q)}. \quad (2)$$

Функцию $\rho(\xi, q)$ можно представить в виде отношения концентрации макроионов, не погибших в интервале выходов от ξ до q , к общей концентрации макроионов при выходе ξ :

$$\rho(\xi, q) = \frac{r^*(\xi, q)}{r^*(\xi)} \quad (3)$$

Так как функция $\frac{[\bar{j}(\xi, q)]^j}{j!} e^{-\bar{j}(\xi, q)}$ описывается кривой с узким максимумом, симметричным относительно точки $j = \bar{j}(\xi, q)$, то в первом приближении ее можно заменить δ -функцией:

$$\delta[j(\xi, q) - j] = \begin{cases} 1 & \text{при } j = \bar{j}(\xi, q) \\ 0 & \text{при } j \neq \bar{j}(\xi, q) \end{cases} \quad (4)$$

Следовательно:

$$W_j(\xi, q) = \delta(\xi, q) \delta[\bar{j}(\xi, q) - j]. \quad (5)$$

На основании (4) для ниже приведенного интеграла получим:

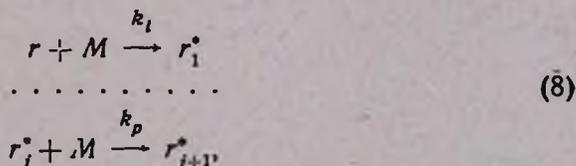
$$\int_0^q \delta(\xi, q) \delta[\bar{j}(\xi, q) - j] d\xi = \frac{\rho(\xi, q)}{\bar{j}'(\xi, q)}, \quad (6)$$

где $\bar{j}'(\xi, q)$ — первая производная $\bar{j}(\xi, q)$ по ξ , определяется из условия:

$$\bar{j}(\xi, q) = j. \quad (7)$$

С помощью изложенного метода проанализируем механизмы ионной полимеризации: с медленным иницированием и с ингибированием на примесях.

Медленное иницирование и рост макромолекул. По данному механизму протекает анионная полимеризация ряда мономеров [1]. Его можно представить следующей схемой:



где r и M — текущая концентрация инициатора и мономера, k_i и k_p — соответственно константы иницирования и роста. Так как гибель макроионов отсутствует ($\rho = 1$), то предполагая, что в узком интервале выходов от ξ до $\xi + d\xi$ в единице объема образовалось $-dr(\xi)$ макроионов, из формул (5) и (6) для концентрации макроионов длины j при выходе q получим:

$$r_j^* = - \int_{r_0}^{r(q)} W_j(\xi, q) dr(\xi) = - \int_{r_0}^{r(q)} \frac{[\bar{j}(\xi, q)]^j}{j!} e^{-\bar{j}(\xi, q)} dr(\xi) =$$

$$= - \int_0^q r'(\xi) \delta[\bar{j}(\xi, q) - j] d\xi = - \frac{r'(\xi)}{\bar{j}'(\xi, q)}, \quad (9)$$

где r_0 и $r(q)$ — соответственно концентрация инициатора в начале полимеризации и при выходе q - ξ , определяется из (7).

Так как на основании схемы (8) скорости изменения \bar{j} , концентрации инициатора и мономера описываются уравнениями

$$\frac{d\bar{j}}{dt} = k_p M, \quad \frac{dr}{dt} = -k_i r M, \quad \frac{dM}{dt} = -k_p(r_0 - r)M \quad (10)$$

(где $r_0 - r = r^*$ — концентрация макроионов в данный момент), то решением системы (10) получим:

$$\bar{j} = \frac{1}{\Phi} \ln \frac{r(\xi)}{r(q)}. \quad (11)$$

$$1 - \frac{r}{r_0} - \ln \frac{r_0}{r} = - \frac{M_0}{r_0} \Phi q, \quad (12)$$

где $q = \frac{M_0 - M}{M_0}$ — выход полимера, $\Phi = \frac{k_i}{k_p}$. Подставляя значение $\bar{j}(\xi, q)$ из (11) в (9) и учитывая (7), для r_j^* находим:

$$r_j^* = \Phi r(q) e^{\Phi j}, \quad (13)$$

где j меняется в пределах $0 < j \leq \frac{1}{\Phi} \ln \frac{r_0}{r(q)}$. В (13) r определяется из трансцендентного уравнения (12).

На основании (13) для среднечисловой \bar{j}_n и средневесовой \bar{j}_w степеней полимеризации получим*:

$$\bar{j}_n = \frac{M_0}{r_0} \frac{q}{1 - r(q)/r_0}$$

$$\bar{j}_w = \frac{1}{\Phi} \left[\frac{(\ln r_0/r)^2}{\frac{M_0}{r_0} \Phi q} - 2 \right]. \quad (14)$$

$$* \quad \bar{j}_n = \frac{\int_0^{\infty} j r_j^* dj}{\int_0^{\infty} r_j^* dj},$$

$$\bar{j}_w = \frac{\int_0^{\infty} j^2 r_j^* dj}{\int_0^{\infty} j r_j^* dj}.$$

Кривые функции весового распределения полимера ($j r_j^*$) при разных выходах, а также кривые зависимости \bar{J}_n и \bar{J}_w от выхода полимера для разных значений $\Phi = \frac{k_i}{k_p}$ приведены на рис. 1, 2 и 3.

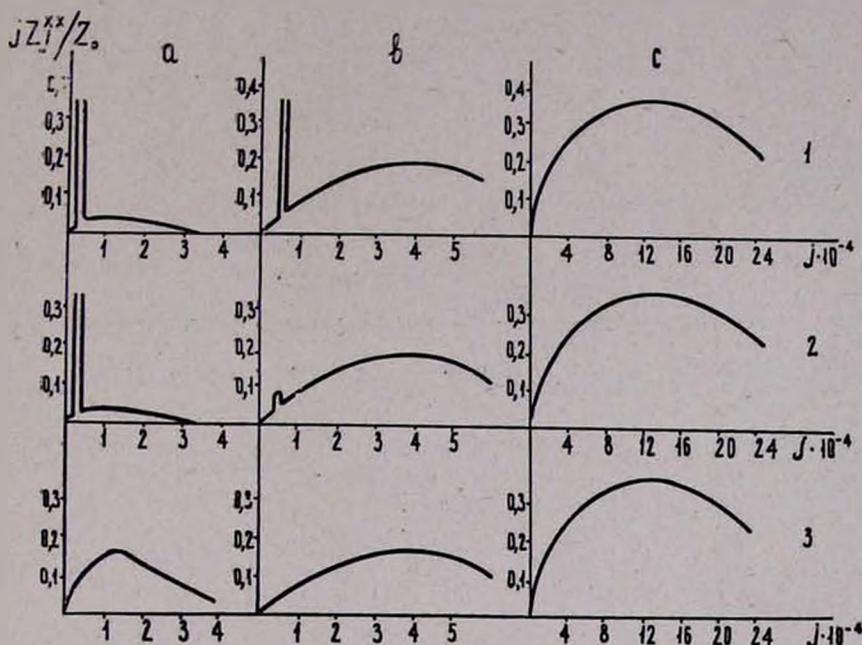


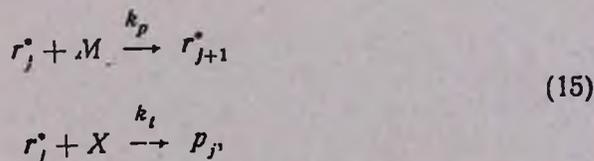
Рис. 1. Кривые зависимости весового распределения полимера от выхода: 1 — $\Phi = k_i/k_p = 10^{-5}$; 2 — $\Phi = 10^{-4}$; 3 — $\Phi = 10^{-3}$. а — $q = 0,1$; б — $q = 0,5$;

$$с — q = 1,0. \frac{M_0}{r_0} = 10^5.$$

Как видно из рис. 1, 2 и 3, с уменьшением k_i/k_p и с увеличением глубины полимеризации МВР полимера становится шире, что сопровождается ростом \bar{J}_n и \bar{J}_w . Приведенные данные показывают, что при $\frac{k_i}{k_p} = 10^{-3}$ полимер практически является монодисперсным.

Мгновенное иницирование и ингибирование на примесях. По механизму с ингибированием протекает ионная полимеризация в присутствии кислот, углекислого газа и т. д. [2, 3].

Рассматриваемый процесс можно представить следующей кинетической схемой:



где p_j и X — соответственно концентрация „неживых“ макромолекул длины j и ингибитора, k_i — константа скорости ингибирования.

Так как в рассматриваемом механизме иницирование мгновенное, то, обозначая концентрацию инициатора или макроионов через r_0 из формул (5) и (6) для концентрации макроионов длины j при выходе q , получим:

$$\begin{aligned} r_j^* &= r_0 W_j(0, q) = r_0 \rho(0, q) \frac{[\bar{j}(0, q)]^j}{j!} \cdot e^{-\bar{j}(0, q)} = \\ &= r_0 \rho(0, q) \frac{[\bar{j}(0, q) - j]!}{j!}, \end{aligned} \quad (16)$$

где j меняется в пределах $0 < j \leq \bar{j}(0, q)$.

На основании формулы (3), вероятность того, что макроион не погибнет до выхода q есть

$$\rho(0, q) = \frac{r_0 - (X_0 - X)}{r_0}, \quad (17)$$

где X_0 — концентрация ингибитора в начале полимеризации.

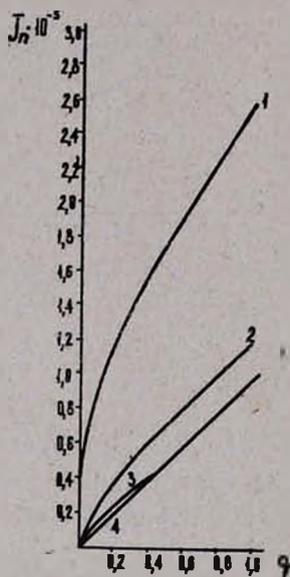


Рис. 2. Кривые зависимости среднечисловой степени полимеризации от выхода: 1 — $\Phi = k_i/k_p = 10^{-6}$; 2 — $\Phi = 10^{-5}$; 3 — $\Phi = 10^{-4}$; 4 — $\Phi = 10^{-3}$. $\frac{M_0}{r_0} = 10^3$.

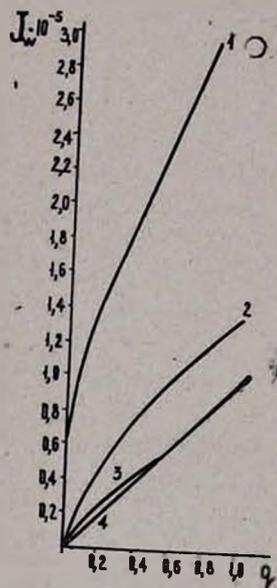


Рис. 3. Кривые зависимости средневесовой степени полимеризации от выхода: 1 — $\Phi = k_i/k_p = 10^{-6}$; 2 — $\Phi = 10^{-5}$; 3 — $\Phi = 10^{-4}$; 4 — $\Phi = 10^{-4}$; $\frac{M_0}{r_0} = 10^3$.

Если в узком интервале выходов $z - z + dz$ в единице объема израсходовалось $-dX(z)$ молекул ингибитора, то для концентрации „неживых“ j -меров при выходе q получим:

$$P_j = - \int_{X_0}^{X(z)} \frac{[\bar{j}(0, z)]^j}{j!} e^{-\bar{j}(0, z)} dX(z). \quad (18)$$

Введя в (18) δ -функцию и используя (5), будем иметь:

$$P_j = \frac{X'(z)}{j'(0, z)}, \quad (19)$$

где z определяется из условия $\bar{j}(0, z) = j$.

Для вычисления $\rho(0, q)$, $X(q)$ и $\bar{j}(0, q)$ воспользуемся уравнениями скоростей изменения \bar{j} , X и M .

$$\frac{d\bar{j}}{dt} = k_p M, \quad \frac{dX}{dt} = -k_t r^* M, \quad \frac{dM}{dt} = -k_p r^* M \quad (20)$$

Для интересных частных случаев из (16), (17), (18) и (20) получим:

1. Начальные концентрации инициатора и ингибитора равны ($r_0 = X_0$)

$$r_j^* = r_0 \left[1 - j \frac{r_0}{M_0} (1 - \varepsilon) \right]^{1/\varepsilon},$$

где j принимает значения $j = \frac{M_0}{r_0(1 - \varepsilon)} [1 - (1 - q)^{1 - \varepsilon}]$

$$P_j = \frac{r_0^2}{M_0} \varepsilon \left[1 - j \frac{r_0}{M_0} (1 - q) \right]^{2\varepsilon/(1 - \varepsilon)} \quad (21)$$

и меняется в пределах $0 < j \leq \frac{M_0}{r_0(1 - \varepsilon)} [1 - (1 - q)^{1 - \varepsilon}]$.

$$\text{В (21) } \varepsilon = \frac{k_t}{k_p}.$$

На основании (21) для \bar{j}_n и \bar{j}_w получим:

$$\bar{j}_n = \frac{M_0}{r_0} q$$

$$\bar{j}_w = 2 \frac{M_0}{r_0(1 - \varepsilon)} \left[1 + \frac{1}{2 - \varepsilon} \frac{(1 - q)^{2 - \varepsilon} - 1}{q} \right] \quad (22)$$

$$2. \varepsilon = \frac{k_t}{k_p} = 1$$

$$r_j^* = r_0 \left[1 - \frac{r_0}{X_0} (1 - e^{-\frac{X_0}{M_0} j}) \right],$$

где j принимает значения

$$j = -\frac{M_0}{X_0} \ln \left(1 - \frac{X_0}{r_0} q \right) \quad P_j = \frac{X_0 r_0}{M_0} \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{M_0} j} \quad (23)$$

и меняется в пределах $0 < j \leq -\frac{M_0}{X_0} \ln \left(1 - \frac{X_0}{r_0} q \right)$.

На основании (23) для \bar{j}_n и \bar{j}_w получим:

$$\bar{j}_n = \frac{M_0}{r_0} q \quad (24)$$

$$\bar{j}_w = \frac{M_0 r_0}{X_0^2} \left[\frac{X_0}{r_0} + \frac{\left(1 - \frac{X_0}{r_0} q \right) \ln \left(1 - \frac{X_0}{r_0} q \right)}{q} \right].$$

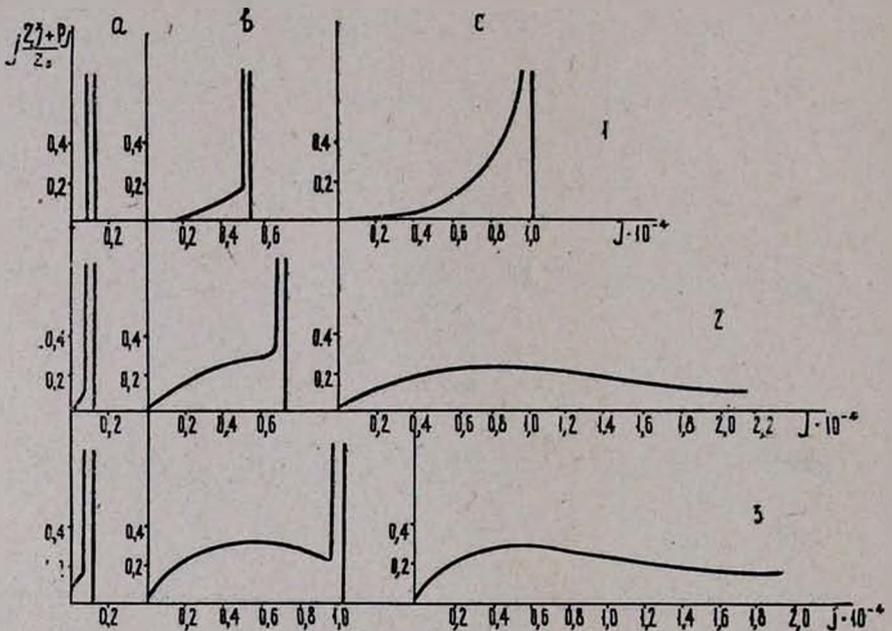


Рис. 4. Кривые зависимости весового распределения полимера от выхода: 1 — $\epsilon = k_t/k_p = 0,1$; 2 — $\epsilon = 1,0$; 3 — $\epsilon = 2,0$. а — $q = 0,1$; б — $q = 0,5$; с — $q = 1,0$.

$$\frac{M_0}{r_0} = 10^4, \quad \frac{X_0}{r_0} = 1.$$

Кривые функции весового распределения полимера ($j r_j^* + j P_j$) при разных выходах, а также кривые зависимости \bar{j}_w от выхода полимера при разных значениях $\epsilon = \frac{k_t}{k_p}$ приведены на рис. 4 и 5.

Как видим, полимер, полученный при малых значениях отношения k_i/k_p в течение всего процесса полимеризации имеет мономодальное распределение, которое становится все шире с глубиной полимеризации. При $\frac{k_i}{k_p} \geq 1$ полимер имеет бимодальное распределе-

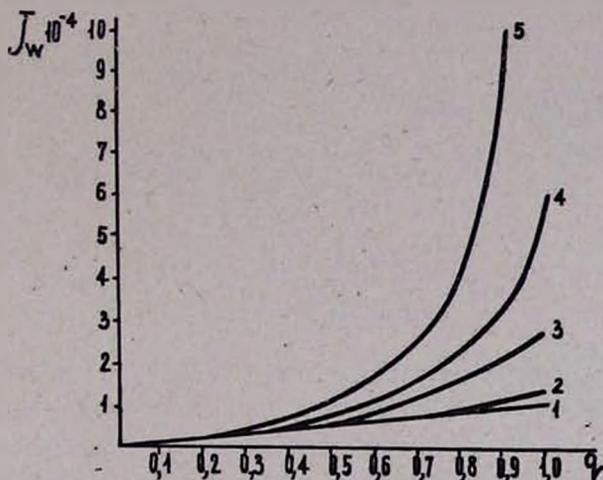


Рис. 5. Кривые зависимости средневесовой степени полимеризации от выхода: 1 — $\epsilon = k_i/k_p = 0$; 2 — $\epsilon = 0,5$; 3 — $\epsilon = 1,0$; 4 — $\epsilon = 2,0$; 5 — $\epsilon = 3,0$. $\frac{M_0}{r_0} = 10^4$, $\frac{X^0}{r_0} = 1$.

ние, в конце полимеризации переходящее в мономодальное. Соответственно этому, с ростом k_i/k_p резко растет \bar{J}_w (при постоянном выходе), что связано с удлинением макроионов. Одновременно из-за постоянства концентрации макромолекул в системе \bar{J}_m в ходе всего процесса линейно растет с выходом полимера и не зависит от концентрации ингибитора и от k_i/k_p .

ԻՌԵԱԿԱՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՄԲ, ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԴԱՆԴԱՂ ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ ԵՎ ԱՐԳԵԼԱԿՄԱՆ ԱՌԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԻՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱ-ԿՇՌԱՅԻՆ ԲԱՇԵՈՒՄԸ ԵՎ ՄԻՋԻՆ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿՇԻՌՆԵՐԸ

Ա. Ա. ՇԱՀԻՑԱՆ

Առաջարկված է պոլիմերների մոլեկուլա-կշռային բաշխումը (ՄԿԲ) հաշվելու ստատիստիկ եղանակ, որի էությունը կայանում է հետևյալում: Տանկացած ձևով ստացված պոլիմերի ՄԿԲ-ն կարելի է տարրալուծել մինչև

$$\text{ամենապարզ Պուասսոնյան բաշխումը} \cdot \frac{(\bar{J})^j}{j!} e^{-\bar{J}}$$

Այս եղանակով, դանդաղ հարուցմամբ ստացված պոլիմերի ՄԿԲ-ն ունի հետևյալ տեսքը՝

$$r_j^* = - \int_{r_0}^r \frac{[\bar{j}(\xi, q)]^j}{j!} e^{-\bar{j}(\xi, q)} d\xi$$

Արագ հարուցման և շղթայի խզման պայմաններում ստացված պոլիմերի ՄԿԲ-ն ունի հետևյալ տեսքը՝

$$r_j^* = r_0 \rho(0, q) \frac{[\bar{j}(0, q)]^j}{j!} e^{-\bar{j}(0, q)}$$

$$P_j = - \int_{X_0}^X \frac{[\bar{j}(0, z)]^j}{j!} e^{-\bar{j}(0, z)} dX(z),$$

որտեղ r_j^* և P_j j -երկարություն մակրոիոնների և «մահացած» մակրոմոլեկուլների կոնցենտրացիաներն են համակարգում r -ը և X -ը՝ հարուցիչի և շղթան խզող նյութի կոնցենտրացիաներն են, $\bar{j}(\xi, q)$ պոլիմերի ելքում հարուցված և մինչև q ելքը աճած մակրոիոնների միջին պոլիմերացման աստիճանն է, $\rho(0, q)$ — հավանականությունն է այն բանի, որ 0-ից մինչև q ելքը մակրոիոնը չի խզվի: Նշված մեծությունների արժեքները հաշվվում են կինետիկական սխեմաներից:

Ստացված ՄԿԲ-երի հիման վրա հաշված են նաև պոլիմերացման միջին աստիճանները:

MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION AND AVERAGE MOLECULAR WEIGHTS OF POLYMERS, OBTAINED BY THE IONIC POLYMERISATION IN PRESENCE OF SLOW INITIATION AND TERMINATION REACTIONS

A. A. SHAHINIAN

By statistical methods the molecular weight distribution and average molecular weights of polymers have been calculated for two cases of ionic polymerisation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. А. Ерусалимский, «Ионная полимеризация полярных молекул», Изд. Наука, Л., 1970.
2. Л. П. Бабкова, В. С. Корсаков, Л. М. Романов, Н. С. Ениколопян, Высокомолекулярные соединения, 5, 1953 (1963).
3. Я. Мейзлик, Канд. дисс., Брно, 1960.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.921+547.333.4

ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ
 АММОНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ α -ЭТИЛАЛЛИЛЬНУЮ ГРУППУ
 НАРЯДУ С БУТИН-2-ИЛЬНОЙ ИЛИ α -МЕТИЛКРОТИЛЬНУЮ
 ГРУППУ НАРЯДУ С ПРОПАРГИЛЬНОЙ

Р. А. АЙВАЗОВА, Р. А. ХАЧАТРЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН и А. Т. БАБАЯН

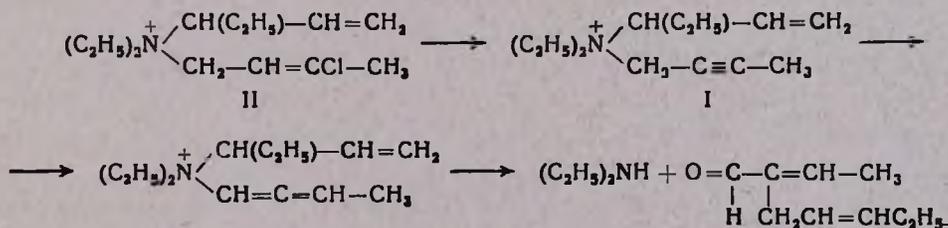
Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 4 I 1973

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа пропаргильную или бутин-2-ильную, под действием водной щелочи подвергаются реакции перегруппировки-расщепления через промежуточное образование α -алленовой системы [1]. Было установлено также, что в случае солей с бутин-2-ильной группой введение α -метильного заместителя в α -положение кротильной группы резко повышает выход продуктов реакции перегруппировки-расщепления [2].

В настоящей работе установлено, что аналогичная картина наблюдается при внесении α -этильного заместителя в α -положение аллильной группы четвертичной аммониевой соли. Так, при переходе от бромистого диэтилаллилбутин-2-иламмония [1] к α -этилаллильному аналогу (I) выход продуктов реакции перегруппировки-расщепления повышается в 6—8 раз.

Сравнительно высокие выходы диэтиламина и карбонильного соединения были получены нами и при водно-щелочном расщеплении хлористого диэтил(α -этилаллил)-3-хлорбутен-2-иламмония (II), содержащего потенциальную бутин-2-ильную группу.



Как показали наши опыты, примерно такое же действие оказывает и введение α -метильного заместителя в α -положение кротильной группы

диалкилпропаргиламмониевой соли. При переходе от бромистого диэтилкротилпропаргиламмония [2] к диметил- α -метилкротильному аналогу (III) выход продуктов реакции перегруппировки-расщепления повышается более чем в 2,5 раза.

Индивидуальность полученных безазотистых продуктов доказана с помощью данных ГЖХ.

Экспериментальная часть

Четвертичные аммониевые соли получены смешением эквимольных количеств третичных аминов и галоидных аллилов. Диэтил- α -этилаллил-амин получен по прописи [3].

Щелочное расщепление бромистого диэтил(α -этилаллил)бутин-2-ил-аммония (I). В соли найдено 28,53% Вг, вычислено 29,19% Вг. Смесь 19,5 г (0,07 моля) соли и двойного мольного количества 25%-ного едкого кали нагревалась на песочной бане в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, скляжкой Тищенко, содержащей титрованный раствор соляной кислоты, и с газометром. Расщепление происходило в основном при 105—110°. Остаток в реакционной колбе экстрагирован эфиром, эфирный экстракт прибавлен к содержимому приемника, эфирный слой высушен и перегнан. Получено 3,5 г (36,3%) 2-этилиденгептен-4-аля с т. кип. 82—84°/15 мм; d_4^{20} 0,9056; n_D^{20} 1,4750; M_{R_D} 42,90, вычислено 42,84. Найдено %: С 77,60; Н 10,40. $C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14.

По данным ИК спектра вещество содержит альдегидную группу и двойную связь, сопряженную с альдегидной группой (1630, 1680, 2720, 3020 cm^{-1}).

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 132°. Найдено %: С 56,68; Н 5,71; N 17,81. $C_{15}H_{16}N_4O_4$. Вычислено %: С 56,60; Н 5,66; N 17,61.

Титрованием получено 0,063 моля амина. Из этого количества выделено 0,035 моля (50%) диэтиламина с т. пл. хлоргидрата 216°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 3 г (30%) диэтил- α -этилаллиламина с т. кип. 142—148°/680, n_D^{20} 1,4300. В продуктах реакции качественно обнаружен винилацетилен.

Щелочное расщепление хлористого диэтил(α -этилаллил)-(3-хлорбутен-2-ил)аммония (II). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 13,9 г (0,09 моля) соли II получено 4,2 г (33%) 2-этилиденгептен-4-аля с т. кип. 80—83°/15 мм, n_D^{20} 1,4750 и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 132°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с полученным в предыдущем опыте. Титрованием получено 0,082 моля амина. Из этого количества выделено 0,0482 моля (53,5%) диэтиламина с т. пл. хлоргидрата 216° и 4,3 г (33%) диэтил- α -этилаллиламина с т. кип. 142—148°/680 мм; n_D^{20} 1,4300. В продуктах реакции качественно обнаружен винилацетилен. Из реакционной колбы выделено 2 г смолы. Найдено %: С 81,56; Н 11,96.

Щелочное расщепление бромистого диметил(α-метилкротил)-пропаргиламмония (III). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 13,5 г (0,057 моля) соли получено 4,4 г (64%) 2-метилен-3-метилгексен-4-оля с т. кип. 77°/48 мм; d_4^{20} 0,8762; n_D^{20} 1,4585; M_{RD} 38,56, вычислено 38,12. Найдено %: С 77,40; Н10,01. $C_8H_{12}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,67. По данным ИК спектра вещество содержит двойную связь, сопряженную с карбонильной группой, незамещенную винильную группу и Н в $-\overset{O}{\parallel}C-N$ (1625, 1680, 2730, 3100 cm^{-1}), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 128—129° (из спирта). Титрованием получено 0,056 моля амина. Из этого количества выделено 0,04 моля (70,2%) диметиламина с т. пл. 157°, не давшего депрессии температуры плавления с известным образцом.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, М. Ж. Овакимян, А. Т. Бабян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 560 (1965).
2. М. Г. Инджикян, Г. Т. Мартиросян, Р. А. Айвазова, Р. А. Хачатрян, А. Т. Бабян, Арм. хим. ж., 19, 693 (1966).
3. H. Hellman, G. M. Scheytt, Lieb. Ann., 654, 39 (1962).

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ МОНОЗАМЕЩЕННОЙ АЦЕТИЛЕНОВОЙ СВЯЗИ В ПОЛИМЕРАХ

М. Г. ЧАУСЕР, В. Д. ЕРМАКОВА, О. Б. МИЩЕНКО, В. С. ГУНОВА
 и М. И. ЧЕРКАШИН

Институт химической физики АН СССР

Поступило 12 X 1972

В последние годы в связи с интенсивными поисками новых полимерных материалов с высокой термической и радиационной устойчивостью, специфическими магнитными, каталитическими и электрофизическими свойствами все большее внимание исследователей привлекают полимеры на основе соединений ацетиленового ряда [1—3].

Одной из задач, которую приходится решать при изучении механизма образования и структуры такого типа полимеров, является определение тройных углерод-углеродных связей. В литературе практически отсутствуют данные по этому вопросу.

Наиболее доступным и простым инструментальным методом определения монозамещенной ацетиленовой связи может быть ИК спектроскопия, а из химических—различные методы, связанные с определением активного водорода в образце.

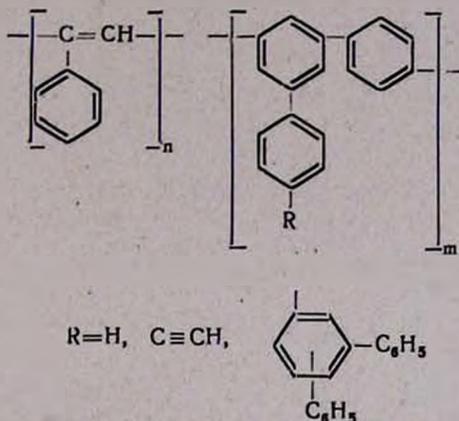
Для низкомолекулярных монозамещенных ацетиленовых производных разработаны методы определения активного водорода под действием магнийорганических соединений (метод Чугаева-Церевитинова и его модификация Ротом [4—6]), литийалюминийгидрида [6,7] и натрийдиэтилалюминийгидрида [8,9], а также указывается возможность определения монозамещенной ацетиленовой связи титрованием азотнокислым серебром [10].

Рассмотрение литературных данных позволяет прийти к выводу, что реакция даже между низкомолекулярными монозамещенными ацетиленовыми соединениями и реактивом Гриньяра в ряде случаев протекает неколичественно [9]. Использование LiAlH_4 для аналитических целей в данном случае затруднительно из-за длительности протекания реакции [11]. Успешное проведение анализа, т. е. уменьшение продолжительности реакции связано, возможно, с использованием алюмогидридов других щелочных металлов [11].

В недавно появившемся сообщении Мацюяна с сотр. метод ИК спектроскопии был успешно использован для определения монозамещенной ацетиленовой связи в продуктах окислительной дегидрополиконденсации α, ω -диацетиленовых соединений [12].

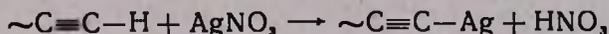
В связи с изложенным нами на примере продуктов сополимеризации *n*-диэтилнитлбензола с фенилацетиленом рассмотрена возможность коли-

качественного определения монозамещенной ацетиленовой связи в полимерах методом ИК спектроскопии, а также по реакции с AgNO_3 и $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}_2]$ (аланатом). Сополимеры, полученные на каталитической системе $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{-TiCl}_4$ в бензоле при 40° и различных соотношениях Al/Ti , имели брутто-состав



Количественный ИК анализ сополимеров, основанный на измерении абсолютных значений интенсивности полосы поглощения валентных колебаний $\equiv\text{C}-\text{H}$ (3310 см^{-1}) с использованием градуировочной кривой зависимости оптической плотности указанной полосы от концентрации выбранного в качестве эталона *n*-диэтилбензола, проводили на приборе UR-20. Для построения градуировочной кривой готовили растворы *n*-диэтилбензола различной концентрации в CCl_4 ($1 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л). Для измерения оптической плотности готовили растворы сополимеров в CCl_4 концентрации примерно 10^{-2} г-моль/л.

Количество монозамещенных ацетиленовых связей в сополимерах по реакции с AgNO_3 определяли следующим образом. К раствору образца в растворителе, смешивающемся с водой (спирт, диоксан), добавляли избыток водного раствора AgNO_3 и затем выделившуюся по реакции HNO_3 оттитровывали щелочью (NaOH):



Титрование проводили на приборе „Radiometer“ (Дания).

Микроопределение монозамещенных ацетиленовых связей в сополимерах аланатным методом проводили по описанной методике [9].

Полученные различными методами результаты представлены в таблице и свидетельствуют о возможности определения монозамещенных тройных углерод-углеродных связей в полимерных соединениях методом ИК спектроскопии, а также по реакции с AgNO_3 и аланатом.

Таблица

Количество монозамещенных ацетиленовых связей в сополимерах *n*-диэтилбензола с фенилацетиленом (мольное соотношение $Al:Ti=1:1^*$) в трех образцах

M_n		Количество $-C\equiv C-H$ на макромолекулу			
фракция А	фракция Б	по ИК данным		титрованием $AgNO_3$	
		фракция А	фракция Б	фракция А	фракция Б
1180	3580	3,64	3,00	3,42	2,64
1840	3640	2,25	2,60	1,89	2,25
1180	3700	1,02	0,95	0,99	0,90

* Аналогичные результаты получены и для сополимеров, синтезированных при других мольных соотношениях $Al:Ti$, а также при определении тройных связей аланатным методом.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Чаусер, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, Усп. хим., 41, 1494 (1972).
2. М. И. Черкашин, Г. И. Банцырев, М. Г. Чаусер, Доклады юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям, ИХФ АН СССР, М., 1970, стр. 126.
3. M. J. Beneš, M. Janic, J. Peška, Chem. Listy, 64, 1094 (1970).
4. H. Roth, Mikrochemie, 11, 140 (1932).
5. Губен-Ведль, Методы органической химии, т. II, Изд. 4-ое, М., 1963, стр. 302.
6. Б. Бобранский, Количественный анализ органических соединений, М., 1961, стр. 172.
7. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, т. II, М., 1970, стр. 163.
8. W. Merz, Z. analyt. Chem., 181, 147 (1961).
9. K. Müller, W. Merz, Z. analyt. Chem., 239, 151 (1968).
10. G. Eglinton, M. C. Whitting, J. Chem. Soc., 1953, 3052.
11. Л. Л. Иванов, В. В. Гавриленко, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, Серия хим., 1981, 1989.
12. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацюян, Высокомолекулярное соединение, Б13, 350 (1971).

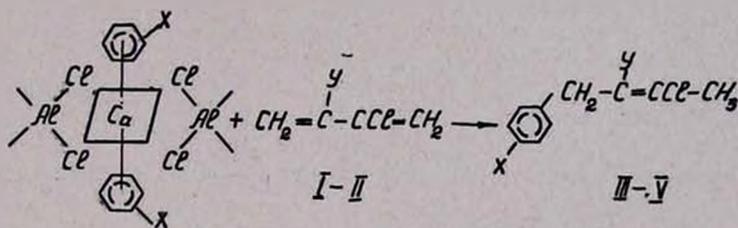
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.953+547.314.188+665.666.24

ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ГАЛОИД-ДИЕНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ бис-АРЕНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ КОВАЛЬТА

бис-Ареновые комплексы кобальта типа $Co(ArCl)_2 \cdot 2C_6H_6$, так называемые «безалкильные» катализаторы Циглера-Натта, катализируют стереоспецифическую полимеризацию бутадиена в *транс*-1,4-полибутадиен [1].

При попытке полимеризовать хлоропрен и 2,3-дихлорбутадиен в присутствии упомянутого катализатора, неожиданно, вместо полимера с хорошими выходами были получены продукты конденсации хлордиенов с ароматическим компонентом, координированным на центральном атоме.



I. $Y=H$; II. $Y=Cl$; III. $X=Y=H$; IV. $X=H, Y=Cl$;
 V. $X=n-C_2H_5, Y=H$; VI. $X=n-C_3H_7, Y=Cl$.

Литературные данные по конденсации хлоропрена с бензолом по реакции Фриделя-Крафтса противоречивы. По данным Петрова и соавторов [2] выход 3-хлор-1-фенил-2-бутена в присутствии $AlCl_3$ составляет 50%. Ивамото [3] отмечает, что в этих условиях хлоропрен легко полимеризуется. То же самое происходит при замене $AlCl_3$ этилалюминийдихлоридом. Только в присутствии диэтилалюминийхлорида удается получить продукт конденсации с выходом 11—12%. Несмотря на внешнее сходство, описанный процесс отличается от реакции Фриделя-Крафтса.

Структурные исследования бис-ареновых комплексов переходных металлов типа $M(ArCl)_2 \cdot 2C_6H_6$ (в том числе и комплекса кобальта) [4] показывают, что они имеют сэндвич-структуру, в которой вокруг центрального атома координированы две ареновые группы в виде

π - комплексов. Специфическая координация и активация ароматического компонента обуславливают высокую избирательность и высокий выход продуктов реакции.

Раствор бис-аренового комплекса готовился из 0,26 г б/в CoCl_2 и 1,1 г AlCl_3 в 100 мл бензола (толуола) [1,6]. К гомогенному раствору катализатора прикапывалось 0,2 моля 2-хлор-1,3-бутадиена (I) или 2,3-дихлор-1,3-бутадиена (II), стабилизированные нитрозодифениламином. Температура самопроизвольно повышалась до 60—70° (30 мин.). По снижении температуры до комнатной производилась отгонка растворителя и фракционирование продуктов реакции (табл.). Все операции производились в инертной атмосфере.

Таблица

Растворитель	Хлор-диен	Продукты реакции	Выход, %	Т. кип., °C/3 мм	n_D^{20}	Литература
Бензол	I	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$, транс	40	40—64	1,5325	[2, 3, 5]
"	II	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CH}_3$ (IV)	86	87—88	1,5480	[2]
Толуол	I	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$ (V)	64	80—81	1,5330	[2]
"	II	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CH}_3$ (VI)	80	89—90	1,5450	[2]

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. C. Balas, H. E. Dela Mare, D. O. Schissler, J. Polymer Sci., A3, 2243 (1965).
2. А. А. Петров, В. О. Бабаян, Г. А. Худавердян, С. В. Тоганян, ЖОрХ, 3, 643 (1967).
3. M. Iwamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1721 (1967).
4. C. Allegra, G. T. Casagrande, A. Immizzi, L. Porri, L. Porri, G. Vitulli, J. Am. Chem. Soc., 92, 289 (1970).
5. В. И. Исагулянц, Н. Г. Мушегян, ДАН СССР, 56, 165, (1947).
6. E. O. Fischer, H. H. Linder, J. Organometal. Chem., 1, 307 (1964).

Г. А. ЧУХАДЖЯН,
Ж. И. ГЕГЕЛЯН,
Э. Л. САРКИСЯН,
Г. Т. МАРТИРОСЯН

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

Поступило 8 XII 1972

Ըճգեամուր և ֆիզիկական բիմբա

- Ղուկասյան Գ. Ա., Մանրաշյան Ա. Հ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Գազային արգասիք-
ների կուտակման կինետիկական օբինաչափություններ գազային ֆազում
բևեղովի ֆոտոքիմիական օքսիդացման պրոցեսում 525
- Ջալիկյան Ռ. Հ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Բենզոլի միջավայրում տրեթիլամինը և
ամինաուպիրանները բենզոլի զեթօքսիդով օքսիդացնելիս ստիբոլի, վինիլացե-
տատի, մեթանոլի և հեքսանի հավելուցքներից բջջային էֆեկտի կախ-
վածությունը 531

Անօրգանական և ամալիտիկ բիմբա

- Մանվելյան Մ. Գ., Գալստյան Վ. Դ., Ափյան Ս. Ս., Խաչատրյան Լ. Ս. — Նատ-
րիումի սելենիդները և ֆոսֆատները պարունակող համակարգերի ֆիզի-
կա-քիմիական հետազոտությունները I. $Na_2SiO_3-Na_3PO_4$ սխտեմի հալ-
ման դիագրամը 539
- Իսահակյան Ս. Գ., Ղուբասարյան Ս. Մ., Բաբայան Հ. Գ. — $SnCl_2-Na_2B_4O_7-H_2O$
համակարգի ֆիզիկա-քիմիական հետազոտությունը $20^\circ C$ -ում 545
- Բաբայան Ս. Ա., Կոստանյան Կ. Ա., Գյոզակյան Զ. Ա. — Ալյումինիումի տիտա-
նատի (Al_2TiO_5) հիման վրա գոյացող պինդ լուծույթների դիատոմետրիկ
ուսումնասիրություն 549
- Կոստանյան Կ. Ա., Կիրակոսյան Ս. Շ. — Կալցիումբորալյումինատային ապակի-
ների մածուցիկությունը ջերմային լայն տիրույթում 555

Օրգանական բիմբա

- Աճգրյան Ֆ. Խ., Փափազյան Ն. Հ., Մկրյան Գ. Մ. — Օրգանական ռեակցիաների
կինետիկական և օպտիմալ պայմանների որոշում I. Իզոպրենի հիդրոքլոր-
ման կինետիկական և 1-քլոր-3-մեթիլբուտեն-2-ի ստացման օպտիմալ պայ-
մանները 563
- Մարտիրոսյան Գ. Ք., Ղազարյան Հ. Յ., Միսարյան Ս. Օ. — β - γ -Ջնագեցած ամին-
ների սինթեզ և փոխարկումները XVI. Ալդիմինների ալիլում իզոպրենով
Ավետիսյան Ա. Ա., Հակոբյան Բ. Գ., Դանդայան Մ. Տ. — Հետազոտություններ չհա-
զեցած լակտոնների բնագավառում XVI. Ջնագեցած օ-լակտոնների սին-
թեզ երկրորդային α -կետոսպիրտների և սաթաթթվի զեթիլթերի կոնդեն-
սումով 578
- Ավետիսյան Ա. Ա., Մանգասարյան Մ. Ա., Դանդայան Մ. Տ., Թաղևոսյան Գ. Ն., Մա-
ցոյան Ս. Գ. — Ուսումնասիրություններ չհազեցած լակտոնների բնագա-
վառում VII. Տ-Բենզոլի- Δ^3 -բուտենոլիդների օինթեզ α -կետոսպիրտների
և բենզոլիլացաթաթթվի էսթերի կոնդենսումով 581
- Գևորգյան Գ. Ա., Պետրոսյան Լ. Մ., Փանիկանյան Մ. Յ., Վլասենկո Է. Վ., Էդիլ-
յան Ա. Ս., Մեջոյան Հ. Լ. — Ամինակետոնների ածանցյալները X. α -(պ-Ալկ-
օքսիֆենիլ)- β -ամինապրոպիոֆենոններ 584

- Մեջոյան Ա. Լ.**, Բաղալյան Վ. Ն., Սամոզուրովա Ա. Գ., Կարապետյան Ա. Ն.,
Մարգարյան Է. Ա. — Հետազոտություններ իզոբրոմանի բնագավառում
II. N-Ալիլիլպեպերիդին-3-սպիրո-1'-իզոբրոմանների սինթեզ 591
- Շոհիբյան Ա. Ա. — Իոնական պոլիմերացմամբ, ռեակցիայի դանլազ հարուցման
և արգելակման առկայությամբ ստացված պոլիմերների մոլեկուլա-կշռային
բաշխումը և միջին մոլեկուլային կշիռները 598

Կարճ հաղորդումներ

- Այվազովա Ռ. Ա., Խաչատրյան Ռ. Ա., Իճեիկյան Մ. Հ., Բաբայան Ա. Ք. — Բու-
տին-2-իլային խմբի հետ միասին α -էթիլալիլային կամ պրոպարգիլային
խմբի հետ α -մեթիլկրոտիլային խումբ պարունակող չորրորդային ամո-
նիումային ազերի հիմնային ճեղքում 605

Նամակներ խմբագրությանը

Զուխաջյան Գ. Ա., Գեգելյան Ժ. Ի., Սարգսյան Է. Լ., Մարտիրոսյան Գ. Տ. — Կո-
բալի բիս-արենային կոմպլեքսներով կառավարված արմատիկ անիո-
ջրածինների հետ հալոգենզինների հոմոգեն-կառավարիկ կոնդենսում

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Лукасян П. С., Махташян А. А., Налбандян А. Б. — Кинетические законо-
мерности накопления газообразных продуктов в процессе фотохими-
ческого окисления бензола в газовой фазе 525

Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — О зависимости клеточного эффекта от
добавок метанола, винилацетата, стирола и гексана при окислении
триэтиламина и аммоноспиртов перекисью бензоила в бензоле 531

Неорганическая и аналитическая химия

Манвелян М. Г., Галстян В. Д., Алян С. С., Хачатрян Л. С. — Физико-
химические исследования систем, содержащих силикаты и фосфаты
натрия. I. Диаграмма плавкости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{PO}_4$ 539

Исаакян С. Г., Губасарян С. М., Бабаян Г. Г. — Физико-химическое ис-
следование системы $\text{SnCl}_2\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ при 20° 545

Бабаян С. А., Костанян К. А., Гедакян Дж. А. — Дилатометрическое изу-
чение твердых растворов на основе титаната алюминия 549

Костанян К. А., Киракосян С. Ш. — Вязкость кальциевобороалюминатных
стекол в широком температурном интервале 555

Органическая химия

Сигрян Ф. Х., Палазян Н. А., Мкрян Г. М. — Кинетика и определение оп-
тимальных условий органических реакций. I. Кинетика гидрохлориро-
вания изопрена и оптимальные условия получения 1-хлор-3-метилбу-
тена-2 563

Мартиросян Г. Т., Казарян А. Ц., Мисарян С. О. — Синтез и превраще-
ния β,γ -непредельных аминов. XVI. Алкилирование альдиминов изо-
пренов 569

Аветисян А. А., Акопян К. Г., Дангян М. Т. — Исследования в области
ненасыщенных лактонов. XVI. Синтез ненасыщенных δ -лактонов кон-
денсацией вторичных α -кетоспиртов с диэтиловым эфиром янтарной
кислоты 578

*Аветисян А. А., Мангасарян Ц. А., Дангян М. Т., Татевосян Г. Е., Ма-
цоян С. Г.* — Исследования в области ненасыщенных лактонов. VIII.
Синтез 3-бензоил- Δ^2 -бутенолидов конденсацией α -кетоспиртов с бен-
зонилуксусным эфиром 581

*Геворгян Г. А., Петросян Л. М., Пахлеванян М. Э., Власенко Э. В., Эди-
лян А. С., Мнджоян О. Л.* — Производные аминокетонов. X. α -(ρ -Алк-
оксифенил)- β -аминопропиофеноны 584

Мнджоян А. Л. , <i>Бабаян В. Е., Самодурова А. Г., Карапетян А. Н., Маркарян Э. А.</i> — Исследования в области производных изохромана. II. Синтез N-алкилпиперидин-3-спиро-1'-изохроманов	591
<i>Шагинян А. А.</i> — Молекулярновесовое распределение и средние молекулярные веса полимеров, полученных ионной полимеризацией, при наличии реакции медленного иницирования и ингибирования	596

Краткие сообщения

<i>Айвазова Р. А., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г., Бабаян А. Т.</i> — Щелочное расщепление четвертичных солей аммония, содержащих α -этилаллильную группу наряду с бутин-2-ильной или α -метилкротильную группу наряду с пропаргильной	605
<i>Чаусер М. Г., Ермакова В. Д., Мищенко О. Б., Гунова В. С., Черкашин М. И.</i> — Об определении монозамещенной ацетиленовой связи в полимерах	608

Письма в редакцию

<i>Чухаджян Г. А., Гегелян Ж. И., Саркисян Э. Л., Мартиросян Г. Т.</i> — Гомогенно-каталитическая конденсация галоиддиенов с ароматическими углеводородами, катализируемая бис-ареновыми комплексами кобальта	611
---	-----

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

<i>Ghukassian P. S., Mantashian A. H., Nalbandian A. B.</i> — The Kinetics of Accumulation of Gaseous Products in the Process of Photochemical Oxidation of Benzene in Gas Phase	525
<i>Chaltikian R. H., Beylerian N. M.</i> — Studies on the Gase Effect of the Oxidation of Trimethyl Amine and Aminoalcohols by Benzoyl Peroxide in Benzene Solution by Chemiluminescence Method in the Presence of Different Additives	531

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Manvelian M. G., Galstian V. D., Aplan S. S., Khachatryan L. S.</i> — A physico-Chemical Study of the Systems Containing Sodium Silicates and Phosphates	539
<i>Issahakian S. G., Gubassarian S. M., Babayan H. G.</i> — Physico-Chemical Investigation of $\text{SnCl}_2\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ System at 20°C	545
<i>Babayan S. A., Kostantian K. A., Geodakian J. A.</i> — Dilatometric Research of Solid Solutions on the Basis of the Aluminum Titanate	549
<i>Kostantian K. A., Kirakosian S. Sh.</i> — Viscosity of Calciumaluminumborat Glasses at a Large Temperature Interval	555

Organic Chemistry

<i>Sngrian F. Kh., Papasian N. H., Mkrtian G. M.</i> — Kinetic Studies and the Determination of Optimal Conditions of Organic Reaction. I. Kinetic Studies of Isoprene Hydrochlorination to Determine Optimal Conditions for the Production of 1-chlor-3-methylbutene-2	563
<i>Martirosian G. T., Kazarian H. Ts., Missarlan S. O.</i> — The Synthesis and Transformation of β,γ -Unsaturated Amines. XVI. The Alkylation of Aldimines by Isoprene	569

<i>Avetislan A. A., Hakopian K. G., Danghian M. T.</i> — Studies in the Field of Unsaturated Lactones Communication. XVI. The Synthesis of Unsaturated β -Lactones by Means of Condensation of Secondary α -Ketoalcohols with Diethyl Succinate acid	578
<i>Avetislan A. A., Mangassarian Tz. A., Danghian M. T., Tatevoslian G. E., Matzoyan S. G.</i> — Studies in the Field of Unsaturated Lactones. VIII. Synthesis of 3-Benzoyl- Δ^2 -Butenolydes by Means of Condensation of α -Ketoalcohols with Benzoylacetate Ethers	581
<i>Gevorkian G. A., Petrossian L. M., Pakhlevantian M. Ts., Vlassenko E. V., Edilian A. S., Mnjoyan H. L.</i> — Derivatives of Aminoketones. X. α -(<i>p</i> -Alkoxyphenyl)- β -aminopropiophenone	584
Mnjoyan A. L. , <i>Badallan V. E., Samodurova A. G., Karapetian A. N., Markarian E. A.</i> — Studies on Isochromane Series. II. Some N-Alkylpiperidine-3-spiro-1'-isochromans	591
<i>Shahintian A. A.</i> — Molecular Weight Distribution and Average Molecular Weights of Polymers, Obtained by the Ionic Polymerisation in Presence of slow Initiation and Termination Reactions	596

Short Communications

<i>Atvazova R. A., Khachatryan R. A., Injikian M. H., Babayan A. T.</i> — Basic Splitting of Quaternary Ammonium Salts Containing α -Ethylallyl Group with Butene-2 or α -Methylcrotil Group with Propargil	605
<i>Chaouser M. G., Ermakova V. D., Mishchenko O. B., Gounova V. S., Cherkashin M. I.</i> — On the Determination of Monosubstituted Acetylenic Bond in Polymers	608

Letters to the Editor

<i>Choukhajian G. A., Gegellan Zh. I., Sarkislian E. L., Martirosian G. T.</i> — Homogenous Catalytic Condensation of Halodienes with Aromatic Hydrocarbons Catalysed by <i>bis</i> -arens Cobalt Complexes	611
---	-----