

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Ե Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ա Լ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բարայան, Շ. Հ. Բազանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. ԻճԵԻԿՅԱՆ (գլխ. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Բ. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելրոնյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զոխաթյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ա. Ա. Տեր-Իսահակյան (պատ. քարտուղար), Ց. Վ. Բրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Լ. Ա. Առօպյան, Գ. Գ. Բաբայան, Մ. Օ. Բադալյան (зам. главного редактора).
Ս. Ա. Վարդանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Մ. Գ. Ինձձիկյան (глав. редактор).
Գ. Վ. Կրմոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Յ. Ա. Մարգարյան,
Գ. Բ. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելրոնյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զոխաթյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ա. Ա. Տեր-Իսահակյան (ответ. секретарь), Գ. Ա. Շախմատյան

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ПРИ ГЕТЕРОГЕННОМ РАСПАДЕ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Э. А. ОГАНЕСЯН, И. А. ВАРДАНЯН, А. Б. НАЛБАНДЯН и Д. Ф. ГРИФФИТС

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР,
Лидский университет, Англия

Поступило 12 VI 1974

Изучен гетерогенный радикальный распад надуксусной кислоты в необработанном и обработанном солями реакторах. Показано, что при температурах выше 370°К скорость гетерогенного распада увеличивается в ряду ВаBr₂, КBr, KCl.

Рис. 2, библи. ссылок 11.

При изучении кинетики окисления ацетальдегида было обнаружено явление гетерогенного радикального распада надуксусной кислоты, сопровождающееся переходом активных центров, отвечающих за разветвление цепи, в объем [1].

Впервые гипотезу о гомогенно-гетерогенном протекании цепных реакций выдвинул Поляков [2]. Количественное подтверждение она получила в работах Ковальского [3] на примере каталитического восстановления SO₂ в серу. Недавно методом ЭПР показано гетерогенное зарождение радикалов с переходом их в объем в процессах термического окисления водорода, углеводородов, распада галондных алкилов [4,8], при каталитическом низкотемпературном окислении водорода на платине [5], в реакциях взаимодействия фтора с кислородом [6], а также фтора с водородом в присутствии кислорода [7].

В настоящей работе мы продолжили начатое ранее [1] изучение гетерогенного радикального распада надуксусной кислоты—продукта, ответственного за вырожденное разветвление при окислении ацетальдегида.

Исследование термического распада надуксусной кислоты проводилось в необработанном и обработанном солями (KCl, KBr, ВаBr₂) сосудах.

Свободные радикалы, образующиеся в результате гетерогенного распада надуксусной кислоты, регистрировались методом ЭПР. Применялся кинетический метод изучения медленных газофазных реакций [8], основанный на вымораживании и накоплении радикалов, образующихся в газовой фазе.

Экспериментальная часть

Надуксусная кислота (20% от исходного альдегида) получалась при окислении воздушной смеси, содержащей 4% ацетальдегида, при $T=483^{\circ}\text{K}$ и атмосферном давлении.

Струя воздуха, очищенного от паров воды и механических примесей, барботировала через ацетальдегид в термостатированной при 230°K колбе. Воздух из компрессора, проходя через трубку с CaCl_2 и ловушку, охлаждаемую при 195°K , очищался. Скорость струи (обычно $3,3 \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$) регулировалась вентилем и градуированным капилляром. Реагенты направлялись в перекисовый цилиндрический реактор ($V=276 \text{ см}^3$, $l=20 \text{ см}$), помещенный в печьку. Время контакта в реакторе 49 сек. Реактор промывался водой, затем борной кислотой. Температура печи ($483 \pm 2^{\circ}\text{K}$) измерялась с помощью переносного потенциометра и хромель-алюмелевой термопары. В течение опыта постоянно измерялись количества ацетальдегида в исходной смеси и конечных продуктов для обеспечения одинаковых условий эксперимента. Ацетальдегид анализировался хроматографически на колонке ($l=2 \text{ м}$), заполненной полиэтиленгликольадипинатом, нанесенным на хромосорб W в режиме пламенно-ионизационного детектора. Газовая проба для анализа вытягивалась шприцем из отростка непосредственно у выхода струи из реактора.

После реактора смесь поступала в промежуточный объем, в котором находилась в течение времени (200 сек), достаточного для полной рекомбинации перекисных радикалов. Этот объем слегка подогревался для устранения конденсации перекиси.

С помощью тонкого капилляра, установленного вдоль струи, из промежуточного объема вытягивалась струйка продуктов реакции, содержащая надкислоту, во второй реактор, наполненный стеклянными шариками, поверхность которых обрабатывалась солями. Сосуд с насадкой помещался в печьку, температура которой изменялась от комнатной до 550°K . Принципиальная схема установки подробно описана в [9].

Продукты распада на поверхности и оставшиеся непрореагировавшие соединения вытягивались при низких давлениях и вымораживались или в сосуде Дьюара, помещенном в резонатор ЭПР, или в ловушке, охлаждаемой сухим льдом. В первом случае регистрировались радикалы, во втором — надкислота.

В холостых опытах с накоплением продуктов реакции в узле вымораживания непосредственно из промежуточного объема даже при увеличении длительности накопления и чувствительности спектрометра ЭПР не удалось обнаружить сигнала ЭПР перекисных радикалов.

Калибровка чувствительности прибора проводилась до начала и в конце каждого эксперимента с помощью эталона ДФПГ. Цилиндрический сосуд Дьюара и его внутренний пальцеобразный отросток ($d=0,8 \text{ см}$, $l=6 \text{ см}$) были изготовлены из прозрачного кварца. Для сохранения отражающей способности поверхности резонатора крышка его была осна-

щена рубашками для теплой воды и чистого газообразного азота. При этом поддерживалась температура около 325°K.

Количество надуксусной кислоты анализировалось йодометрическим титрованием в солянокислой среде [10].

Для изучения реакции гетерогенного распада было приготовлено несколько одинаковых цилиндрических сосудов ($l=6$ см, $V=14,6$ см³), заполненных шариками. Вся поверхность реакторов покрывалась солями: первого—хлористым калием, второго—бромистым калием, третьего—бромистым барием; $S/V=9,7$ см⁻¹. Имелся также необработанный реактор ($S/V=2,2$ см⁻¹) без насадки.

Количества накапливаемых радикалов

Порядок значений концентраций радикалов, накапливаемых на холодном пальчике, может быть оценен сравнением площадей, получаемых двойным интегрированием регистрируемых сигналов калибровочного эталона и радикалов. Типичный пример (реактор, обработанный KCl, $S/V=9,7$ см⁻¹, $T=370^\circ\text{K}$) показал, что приблизительно 10^{16} радикалов (10^{-7} моля) накапливалось на холодном пальчике в результате гетерогенного распада 10^{-5} молей надуксусной кислоты. Эти цифры не могут дать точной информации о количестве радикалов, образующихся в процессе распада, т. к. некоторые радикалы могут погибать в результате квадратичного обрыва, хотя их число, по-видимому, мало.

Распад в пустом необработанном реакторе ($S/V=2,2$ см⁻¹)

На рис. 1 представлены степень распада надуксусной кислоты (кр. 1) и интенсивность спектров ЭПР радикалов (кр. 2), накапливаемых на холодном пальчике в зависимости от температуры в необработанном реакторе. Распад перекиси начинается при 360°K. При 470° за время пребывания в реакторе фактически вся надкислота распадается. При тех же температурах происходит увеличение интенсивности сигнала ЭПР по S-образной кривой. Максимальная интенсивность достигалась при температуре, соответствующей полному распаду надуксусной кислоты.

Распад в реакторах, покрытых KCl, KBr и BaBr₂ ($S/V=9,7$ см⁻¹)

При каждой температуре степень распада надуксусной кислоты колебалась от поверхности к поверхности (рис. 2). KBr начинает катализировать распад уже при 330°K. Согласно [1], при 410° вся надкислота распадается. KCl менее активен при низких температурах, но как только начинается распад (350°K), увеличение температуры лишь на 40°K достаточно для полного распада надкислоты. Поверхность, покрытая

BaVg_2 , значительно менее активна, чем поверхности, покрытые солями калия.

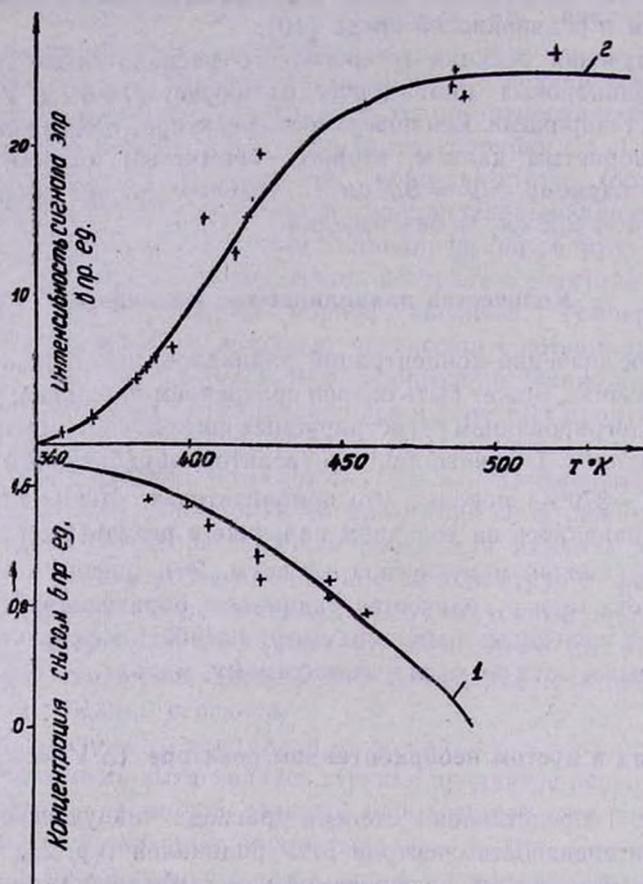


Рис. 1. Изменение концентрации $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (произв. ед.) и интенсивности сигнала ЭПР (произв. ед.) в зависимости от температуры в пустом необработанном реакторе (кр. 1, 2).

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности спектра ЭПР от температуры. Каждый температурный порог для распада надкислоты соответствует температурному порогу появления свободных радикалов. Температура, при которой вся надкислота распадается на каждой поверхности, совпадает с температурой, соответствующей максимальной интенсивности спектра ЭПР. Максимальные значения интенсивностей меняются в порядке $\text{KCl} : \text{KVg} : \text{BaVg}_2 = 3 : 2 : 1$. При температурах выше тех, при которых достигались максимумы радикалов, детектируемых на холодном пальчике, число накапливаемых радикалов становится все меньше и меньше.

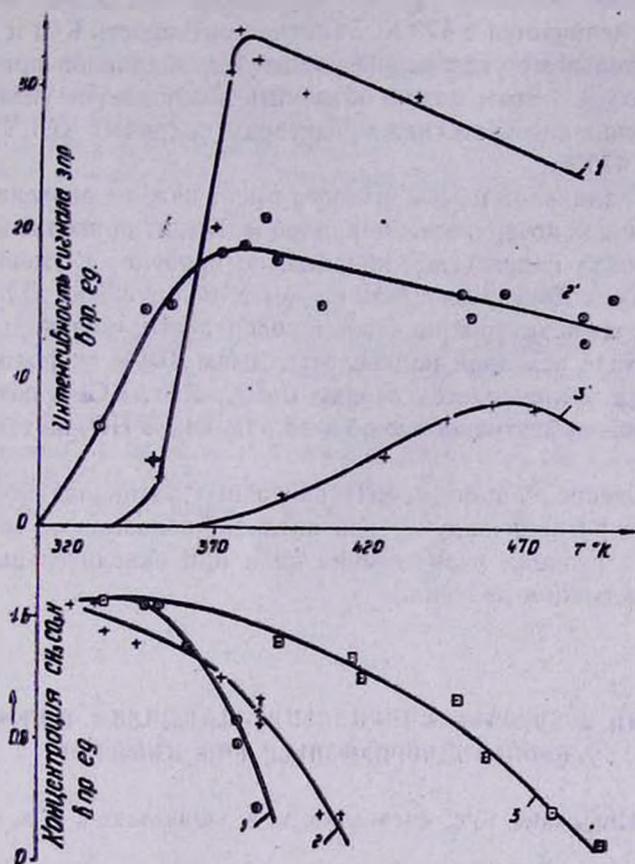


Рис. 2. Изменение концентрации $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (произ. ед.) и интенсивности сигнала ЭПР (произ. ед.) в зависимости от температуры в реакторе, обработанном хлористым калием (кр. 1, 1'), бромистым калием (кр. 2, 2'), бромистым барием (кр. 3, 3').

Заключение

Энергия активации молекулярного гомогенного распада надуксусной кислоты ~ 32 ккал/моль [11]. Поэтому такая реакция маловероятна при временах контакта, которые были в наших реакторах ($\sim 0,05$ сек) даже при самых высоких температурах (550°K). Таким образом, образование свободных радикалов может происходить только при гетерогенном распаде надкислоты на каждой изученной поверхности. Температурный порог и область температур, на протяжении которой имеет место распад надкислоты, указывают на различные эффективности каждой из поверхностей.

Ранее было показано [1], что в реакторе, покрытом B_2O_3 , распад надкислоты начинается с $470^\circ K$. Заметная активность KCl и KBr приводит к значительному увеличению количества радикалов при более низких температурах. Этим можно объяснить наблюдаемое увеличение скорости окисления ацетальдегида в реакторах, покрытых KCl , при температурах ниже $470^\circ K$.

Гибель радикалов на поверхности имеет важное значение, т. к. увеличение площади поверхности, покрытой $BaBr_2$, не приводит к изменению степени распада надуксусной кислоты, но приводит к уменьшению выхода радикалов. Доказательством является обнаружение падения выхода радикалов с температурой на каждой поверхности, увеличивающееся при полном распаде исходной надкислоты. Выше $370^\circ K$ скорость гетерогенного распада увеличивается в ряду $BaBr_2$, KBr , KCl в соответствии с относительной эффективностью обрыва радикалов HO_2 на тех же поверхностях [11].

Обнаружение с помощью ЭПР свободных радикалов, образующихся в результате распада надуксусной кислоты, показывает, что гетерогенный вклад в реакции разветвления цепи при окислительных реакциях может иметь важное значение.

ՊԵՐՔԵՎԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԻՑ ԱՌԱՋԱՑԱԾ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՊՐ ՄԵԹՈԴՈՎ

Է. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ, Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ Ե Զ. Ֆ. ԳՐԻՖԻԹՍ

Ուսումնասիրված է ացետալդեհիդի օքսիդացման ռեակցիայի ժամանակ առաջացող գերքացախաթթվի հետերոգենուղիկալային քայքայումը KCl , KBr , $BaBr_2$ -ով մշակված և չմշակված անոթներում: Ցույց է տրված, որ գերքացախաթթվի քայքայումը ավելի ակտիվ է ընթանում KCl -ով մշակված անոթում:

A STUDY BY ELECTRON SPIN RESONANCE SPECTROSCOPY OF RADICALS GENERATED BY THE HETEROGENEOUS DECOMPOSITION OF PERACETIC ACID

E. A. HOVHANNISSIAN, I. A. VARTANIAN, A. B. NALBANDIAN
and J. F. GRIFFITHS

The heterogeneous radical decomposition of peracetic acid has been studied in untreated reactor and in reactors treated by KCl , KBr , $BaBr_2$. It has been found that the concentration of radicals is greatest in a reactor treated by KCl .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 406 (1973).
2. М. В. Поляков, ЖФХ, 4, 201 (1932).
3. А. А. Ковальский, Докт. дисс., ИХФ, М., 1947.
4. Т. А. Гарибян, Канд. дисс., ИХФ, М., 1972.
5. В. В. Шаль, Р. А. Каширина, Р. Л. Канинская, Я. Б. Гороховатский, ДАН СССР, 180, 1408 (1968).
6. В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон, А. П. Дементьев, А. Б. Налбандян, О. М. Саркисов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1970, 1440.
7. В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон, А. П. Дементьев, А. Б. Налбандян, О. М. Саркисов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1970, 1438.
8. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 176, 866 (1967); Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 188, 1114 (1969); Арм. хим. ж., 22, 285 (1969); Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 185, 677 (1969); Арм. хим. ж., 22, 371 (1969).
9. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 193, 123 (1970).
10. С. А. McDowell, J. H. Thomas, J. Chem. Phys., 583, 17 (1949).
11. С. Schmidt, A. M. Senon, Canad. J. Chem., 41, 1819 (1963).

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ АЗОТА НА ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦА

Э. Н. САРКИСЯН, М. Р. ШАГОЯН и Л. А. ТАВАДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 VII 1974

Методом ЭПР изучена кинетика гетерогенной рекомбинации атомарного азота на поверхности чистого кварца. Показано, что в интервале 550—1000°К и при концентрациях атомов $< 5 \cdot 10^{13}$ *част. см⁻³* процесс протекает по первому порядку относительно объемной концентрации атомов N с энергией активации $7,8 \pm 0,5$ *ккал/моль*. Вычислены значения коэффициента гетерогенной рекомбинации γ для данной поверхности, возрастающие с температурой от $(1,67 \pm 0,27) \cdot 10^{-5}$ до $(2,57 \pm 0,26) \cdot 10^{-4}$. Примеси кислорода до 0,4% увеличивают γ и уменьшают энергию активации.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылки 20.

Имеющиеся в литературе данные по гетерогенной рекомбинации атомов азота на поверхности кварца относятся либо к комнатной температуре [1—7], либо к малому интервалу умеренных температур [8,9], причем в подавляющем большинстве указанных работ применены косвенные методы измерения концентрации атомарного азота. В значительной степени этим объясняются расхождения, имеющиеся не только в полученных количественных данных, но и в вопросе о кинетическом порядке реакции гетерогенной рекомбинации: в одних случаях кинетика этой реакции описывалась первым порядком относительно атомов N [1,4,5], в других [6—9] — вторым.

Рассмотрение указанных работ приводит к выводу, что второй порядок получается, как правило, при низких температурах, причем в качестве основного гетерогенного процесса авторами принимается либо одновременное локализованное столкновение двух атомов с поверхностью, играющей роль третьей частицы $N+N+ст. \rightarrow N_2+ст.$, либо миграционная рекомбинация двух адсорбированных атомов [6,8,9].

Не исключая возможности такого механизма, можно было однако предположить, что в определенных условиях должна преобладать «ударная» рекомбинация, протекающая по первому порядку объемных концентраций, когда атомы N из объема сталкиваются с предварительно адсорбированными на поверхности атомами с последующим выходом образовавшегося N_2 в объем: $N+N-S \rightarrow N_2+S$ (S — стенка). Можно было при этом ожидать, что в силу высокой активности атомарного азота теплота его адсорбции значительна. Это должно было привести к более

высоким, чем в случае атомов H и O , энергиям активации «ударной» рекомбинации [10] и к уменьшению ее вклада при относительно низких температурах, что и наблюдалось в вышеуказанных работах. И наоборот, при достаточно высоких температурах и низких объемных концентрациях атомов N этот путь мог преобладать над другими, в том числе и тримолекулярным: $N + N + M \rightarrow N_2 + M$ (M -третья частица), что микрокинетически должно было проявляться в протекании рекомбинации по первому порядку относительно атомов N . На это указывали также данные работы [11].

Настоящая работа была выполнена с целью проверки этих предположений, а также степени влияния малых примесей кислорода ($\leq 0,5\%$) на процесс рекомбинации атомов N .

Опыты проводились в условиях струи при давлениях до $6,5 \text{ тор}$. Атомы N генерировались в ВЧ разряде (13 мгц , $\approx 100 \text{ вт}$) и регистрировались радиоспектрометром X диапазона ЭПР-3 с частотой модуляции 20 кгц . С целью уменьшения концентрации атомов N использовалась сильно разбавленная смесь N_2 в аргоне и гелии ($5\% N_2$, $25 Ar$, $70 He$). Эта смесь тщательно сушилась при температуре жидкого азота, затем очищалась от кислорода с помощью мелкодисперсной, нагретой до 180°C , меди [12] и после повторной сушки набиралась в стеклянные колбы. Объемная скорость смеси газов, подаваемой из колб в реакционную зону, поддерживалась постоянной в течение данной серии опытов с помощью магнитного вентиля. Смесь сначала поступала в разрядную зону, после чего через узкий капилляр ($d \approx 1 \text{ мм}$) входила в термостатированную цилиндрическую реакционную зону. Реакционный сосуд был изготовлен из оптически чистого кварца и перед опытами промывался плавиковой кислотой. Конец реакционной трубки проходил через резонатор спектрометра ЭПР и через выходной вентиль присоединялся к насосу. Наличие капиллярного соединения между зонами разряда и реакции обеспечивало постоянство давления в первой ($\approx 20 \text{ тор}$) при небольших изменениях давления ($\Delta P \approx 3 \text{ тор}$) во второй. Кроме того, оно предотвращало попадание послесвечения из разрядной зоны в реакционную.

Хорошо известно, что диссоциация N_2 без значительных примесей кислородсодержащих веществ в ВЧ разряде мощностью до 150 вт составляет $\leq 1\%$ [4,6,8,11,13]. Исходя из этого, начальная концентрация атомов N нами не измерялась, а оценивалась в $\leq 5 \cdot 10^{13} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$ при давлениях наших опытов.

Для предотвращения эффекта насыщения спектральных линий ЭПР атомарного азота мощность клистрона (40 мвт) ослаблялась на 30 дб . Записанный в этих условиях спектр ЭПР с g -фактором $2,00$ состоял из трех равноудаленных линий с расщеплением между ними $\sim 3,8 \text{ гс}$ и шириной каждой из них $\sim 0,8 \text{ гс}$. Последняя величина значительно превышает ширину линии в нормальном спектре атомарного азота ($\sim 50 \text{ мгс}$) [4]. Поскольку «ударное» уширение для атомов в S состоянии незначительно (что было дополнительно проверено в наших опытах), а частота модуляции 20 кгц может привести к уширению не более, чем на 7 мгс

[14], то уширение спектральных линий в наших условиях мы приписываем неоднородности магнитного поля [4]. Отсутствие эффекта изменения ширины спектральных линий из-за изменения концентрации атомов или давления позволило нам при измерении относительных концентраций ограничиться измерением интенсивности первой производной линии поглощения.

Для кинетических измерений применяли известный метод [15], согласно которому, протекание реакции первого порядка в струевых условиях можно описать уравнением

$$\ln \frac{J}{P} = C - k_{\text{гет}} \cdot t, \quad (1)$$

где P —давление смеси, J —относительная интенсивность линии в спектре атомов, C — постоянная для данной серии величина, равная

$$\ln \frac{f_N^0}{\beta RT},$$

где f_N^0 —мольная доля атомов N на выходе из разрядной зоны, β —коэффициент пропорциональности между концентрацией атомов N и интенсивностью ненасыщенного ЭПР сигнала атомарного азота, $k_{\text{гет}}$ —константа скорости реакции $N \xrightarrow{\text{кварц}} \text{гибель}$, t —время реакции, определяемое по уравнению

$$t = \frac{\pi \cdot d^3 \cdot l \cdot T_{\kappa}}{W \cdot 760 \cdot 4 \cdot T} \times P = \alpha \cdot P, \quad (2)$$

где l —длина реакционной зоны, d —диаметр реакционного сосуда, T_{κ} —комнатная температура, W —объемная скорость струи при T_{κ} , T —температура опыта, P —давление смеси в реакционной зоне.

Нетрудно убедиться, что в уравнении (2) при $T, W = \text{const}, \alpha = \text{const}$, т. е. время реакции можно варьировать изменением давления в реакционной зоне, что и делалось в наших опытах с помощью выходного вентиля.

W и ΔP варьировались в различных сериях опытов таким образом, чтобы получить 3—4-кратное изменение интенсивности сигнала ЭПР при данной температуре. Для всей области температур они составляли 8—28 см³/мин (0,8—9 м/сек в использованном температурном интервале) и 3—6,5 тор, соответственно. Эффективная длина реакционной зоны (с учетом вклада крайних неизотермичных малых отрезков) составляла 18 см, диаметр 8,5 мм.

Измерения были начаты с комнатной температуры, однако, вплоть до 500°К, полученные результаты не удалось описать кинетическими уравнениями, в том числе уравнением первого порядка. Но в температурном интервале 550—1000°К, как видно из рис. 1, данные хорошо

укладываются на прямую линию в координатах $\ln \frac{J}{P} - t$. Величины $k_{\text{гет}}$,

вычисленные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1. Там же приведены значения коэффициента гетерогенной рекомбинации γ , рассчитанные по зависимости [10,16]

$$\gamma = k_{\text{гет}} \frac{d}{\bar{u}}, \quad (3)$$

где \bar{u} — средняя тепловая скорость атомов N при данной температуре, d — диаметр сосуда.

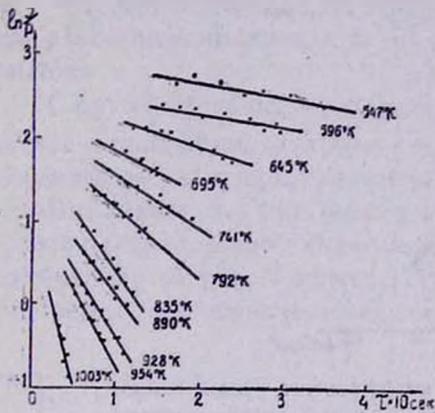


Рис. 1. Зависимость $\ln \frac{J}{P}$ от t при различных температурах в случае тщательно очищенной смеси (некоторые кривые смещены по оси ординат).

Таблица 1

Значения константы ($k_{\text{гет}}$) и коэффициента (γ) гетерогенной рекомбинации атомов N на поверхности чистого кварца при различных температурах в случае тщательно очищенной от кислорода смеси

$T, ^\circ\text{K}$	$k_{\text{гет}}, \text{сек}^{-1}$	$\gamma \cdot 10^5$
547	$1,76 \pm 0,29$	$1,67 \pm 0,27$
596	$1,60 \pm 0,40$	$1,44 \pm 0,36$
645	$3,40 \pm 0,30$	$2,94 \pm 0,26$
695	$5,25 \pm 0,56$	$4,38 \pm 0,48$
741	$6,50 \pm 0,60$	$5,25 \pm 0,50$
792	$8,50 \pm 0,50$	$6,65 \pm 0,40$
835	$14,50 \pm 0,80$	$11,00 \pm 0,61$
890	$12,60 \pm 1,50$	$9,30 \pm 1,10$
928	$16,10 \pm 0,60$	$11,60 \pm 0,43$
930	$17,00 \pm 3,00$	$12,20 \pm 2,16$
954	$18,00 \pm 0,50$	$12,80 \pm 0,36$
1003	$37,00 \pm 3,80$	$25,70 \pm 2,64$

Известно [17,18], что применимость уравнения (1) определяется следующим условием:

$$\frac{k_{\text{гет}} \cdot D}{V^2} \ll 1, \quad (4)$$

где D — коэффициент диффузии, V — линейная скорость струи.

Проверка условия (4) в диапазоне 550—1000°K с использованием полученных нами величин $k_{\text{гет}}$, рабочих линейных скоростей и на основании средней из приведенных в литературе [4,6,19] величин D (230/P при комнатной температуре) показала, что роль продольной диффузии в наших опытах несущественна [например, при 1000°K, принимая $D =$

$$= D(T^{1,6}), \text{ получим } \frac{k_{\text{гет}} \cdot T}{V^2} = \frac{25,6 \cdot 314}{437^2} \approx 5 \cdot 10^{-2} \ll 1].$$

Привлекает внимание значительная зависимость $k_{\text{гет}}$ и γ от температуры. Если метод активированного комплекса [10] применим в случае гетерогенной рекомбинации атомов N , то при условии неизменности свойств поверхности кварца в использованном температурном интервале температурную зависимость γ можно описать уравнением [10]

$$\gamma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (5)$$

где A —независимая от T величина, E —энергия активации процесса.

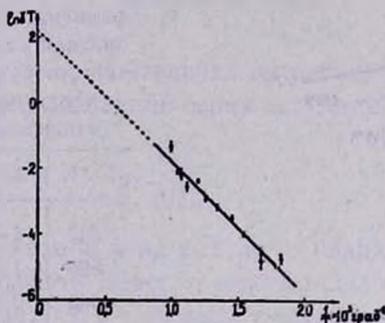


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента рекомбинации γ атомов азота на поверхности чистого кварца в случае тщательно очищенной смеси.

В этом случае зависимость $\ln T\gamma$ от $1/T$ должна описываться прямой линией с наклоном, равным E/R . Из рис. 2 видно, что линейность между этими величинами действительно соблюдается. На этом рисунке показаны также средние дисперсии откладываемых величин, рассчитанные методом наименьших квадратов. Вычисленная энергия активации оказалась равной $7,8 \pm 0,5$ ккал/моль. Это значение заметно превышает приводимые в литературе значения для других атомов. Следует отметить, что прямолинейность сохраняется также для зависимостей $\ln k_{\text{гет}} - \frac{1}{T}$ и $\ln \gamma - \frac{1}{T}$, что, по-видимому, связано с небольшим вкладом в температурную зависимость предэкспоненциальной части по сравнению с экспоненциальной в выражении (5).

Если приведенные в начале статьи соображения правильны, то в условиях наших опытов скорость гетерогенной рекомбинации, протекающей по первому порядку, должна значительно превосходить суммарную скорость остальных рекомбинационных процессов с участием атомов N , т. е.

$$k_{\text{гет}} \cdot [N] \gg k' [N^2] + k'' [N^2 [M]], \quad (6)$$

где k' —константа скорости бимолекулярной рекомбинации на поверхности, k'' —константа тримолекулярной рекомбинации в объеме.

Условие (6) можно переписать в виде

$$\frac{k'}{k_{\text{гет}}} [N] + \frac{k''}{k_{\text{гет}}} [N][M] \ll 1. \quad (6a)$$

Среднее значение для k' при комнатной температуре, определенное из [6, 8], равно $\sim 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, с энергией активации [8] $+0,6 \text{ ккал/моль}$, а $k'' \simeq 10^{-22} \text{ см}^6 \cdot \text{част}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, с энергией активации $-0,9 \text{ ккал/моль}$ [8]. Экстраполируя эти значения, например, к 700°K , и подставляя их вместе с полученным нами значением $k_{\text{гет}}^{700}$ в (6a), при $[N]_0 = 3 \cdot 10^{-13} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$ и $P = 5 \text{ тор}$ получим $10^{-2} \ll 1$, что подтверждает преимущественное протекание гетерогенной рекомбинации атомов N по первому порядку в условиях наших опытов.

С другой стороны, экстраполируя полученные нами величины к комнатной температуре, получим $\gamma \simeq 10^{-7}$, что даже меньше, чем обычно приводимые для кварца значения (см. свободную табл. в [4]).

Это значит, что при низких температурах действительно возможны условия (определенные значения $[N]$ и P), при которых «ударная» рекомбинация атомов N может уступить свою доминирующую роль другим рекомбинационным механизмам.

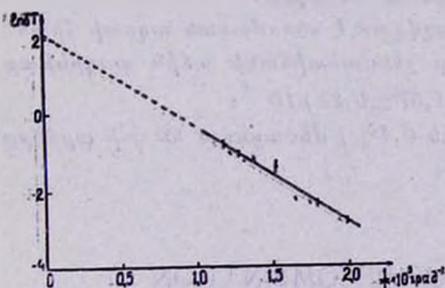


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента рекомбинации γ атомов N на поверхности чистого кварца в случае малых примесей ($<0,4\%$) кислорода.

Таблица 2
Значения константы ($k_{\text{гет}}$) и коэффициента (γ) гетерогенной рекомбинации атомов N на поверхности чистого кварца при различных температурах в случае малых примесей ($\approx 0,4\%$) кислорода

$T, ^\circ\text{K}$	$k_{\text{гет}}, \text{сек}^{-1}$	$\gamma \cdot 10^6$
504	$12,16 \pm 0,76$	$1,15 \pm 0,07$
560	$17,60 \pm 1,43$	$1,64 \pm 0,13$
607	$18,56 \pm 1,24$	$1,66 \pm 0,11$
666	$41,50 \pm 6,70$	$3,54 \pm 0,57$
722	$48,80 \pm 3,63$	$4,00 \pm 0,30$
783	$55,00 \pm 3,50$	$4,33 \pm 0,28$
843	$69,00 \pm 5,60$	$5,25 \pm 0,43$

С целью проверки влияния малых примесей на гетерогенную рекомбинацию в наших условиях была выполнена серия опытов с той же исходной смесью, но менее тщательно очищенной от кислорода. Оценочные измерения (по интенсивности сигналов ЭПР атомов O) показали, что содержание O_2 не превышало $0,4\%$. Полученные результаты качественно аналогичны результатам, полученным в случае чистой смеси. Однако значения γ , приведенные в табл. 2, значительно выше, а энергия активации, определенная по наклону прямой рис. 3, ниже ($4,9 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$), чем в случае чистой смеси. Этот эффект не связан с взаимодействием

между атомами N и O в газовой фазе, ибо известно, что в аналогичных условиях такое взаимодействие незначительно [20].

Это значит, что при исследовании гомогенных реакций атомов азота в условиях, когда роль гетерогенной рекомбинации существенна, значительные изменения состава реагирующей смеси недопустимы, т. к. могут привести к искажению получаемых результатов вследствие изменения скорости гетерогенной рекомбинации.

ԱԶՈՏԻ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՌԵԿՈՄԲԻՆԱՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ
ԿՎԱՐՑԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՎՐԱ

Է. Ն. ՍԱՐԿԻՍԻԱՆ, Մ. Ր. ՇԱՀՈՅԱՆ Լ. Ա. ԹԱՎԱԴԻԱՆ

ԷՊՌ մեթոդով ուսումնասիրված է ատոմական ազոտի հետերոգեն ռեկոմբինացիայի կինետիկական մաքուր կվարցի մակերևույթի վրա: Ցույց է տրված, որ $550-1000^\circ\text{K}$ ջերմաստիճանային տիրույթում և ատոմական ազոտի ոչ մեծ կոնցենտրացիաների ($5 \cdot 10^{13}$ մասնիկ.սմ $^{-3}$) դեպքում պրոցեսն ընթանում է առաջին կարգով՝ ըստ ատոմական ազոտի ծավալային կոնցենտրացիայի, ունենալով $7,8 \pm 0,5$ կկալ.մոլ $^{-1}$ ակտիվացման էներգիա:

Ստացված տվյալների հիման վրա հաշվված է ատոմական ազոտի հետերոգեն ռեկոմբինացիայի գործակիցը, որը ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց աճում է $(2,57 \pm 0,26) \cdot 10^{-5}$ -ից մինչև $(1,67 \pm 0,27) \cdot 10^{-4}$:

Թթվածնի փոքր խառնուրդները (մինչև $0,4\%$) մեծացնում են γ -ի արժեքը և փոքրացնում ակտիվացման էներգիան:

KINETICS OF HETEROGENEOUS RECOMBINATION OF
NITROGEN ATOMS ON THE SURFACE OF QUARTZ

E. N. SARKISSIAN, M. R. SHAHOYAN and L. A. TAVADIAN

Kinetics of heterogeneous recombination of nitrogen atoms has been studied in the temperature range $550-1000^\circ\text{K}$ on the surface of clean quartz. It has been shown, that activation energy of the process is $7,8 \pm 0,5$ kcal/mol with the coefficient of heterogeneous recombination increasing from $(1,67 \pm 0,27) \cdot 10^{-5}$ to $(2,57 \pm 0,26) \cdot 10^{-4}$. Small additions of oxygen ($<0,4\%$) accelerate the process..

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Young, J. Chem. Phys., 34, 1292 (1961).
2. J. Berkowitz, W. Chupka, G. Kistakowsky, J. Chem. Phys., 25, 457 (1956).
3. J. Herron, J. Franklin, P. Bradt, V. Dibelar, J. Chem. Phys., 30, 879 (1959).

4. K. *Evanson*, D. *Burch*, J. Chem. Phys., 45, 2450 (1966).
5. В. И. *Цивенко*, И. А. *Мясников*, Кин. в кат., 11, 267 (1970).
6. Д. И. *Словецкий*, Р. Д. *Тодесайте*, ХВЭ, 7, 291 (1973).
7. T. *Wentik*, J. *Sillvon*, K. *Wray*, J. Chem. Phys., 29, 231 (1958).
8. J. *Campllell*, B. *Thrush*, Proc. Roy. Soc., A296, 201 (1967).
9. Л. И. *Авраменко*, В. М. *Красеньков*, Изв. АН СССР, Сер. хим. 1963, 1196.
10. K. *Shuler*, K. *Laidler*, J. Chem. Phys., 17, 1212 (1949).
11. T. *Marshall*, J. Chem. Phys., 37, 2501 (1962).
12. Г. *Мюллер*, Г. *Гнаук*, Газы высокой чистоты, М., Изд. «Мир», 1968, стр. 176
13. A. *Wright*, C. *Winkler*, Active nitrogen, „Acad. press“, N. Y. and London, 1963.
14. Д. *Инграм*, Электронный парамагнитный резонанс в биологии, М., Изд. «Мир», 1972, стр. 61.
15. В. В. *Азатян*, Ф. А. *Григорян*, С. Б. *Филлипов*, Кин. в кат., 13, 1389 (1972).
16. Н. Н. *Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 497.
17. A. *Westenberg*, N. *de Haas*, J. Chem. Phys., 46, 490 (1967).
18. В. В. *Азатян*, ДАН СССР, 203, 137 (1972).
19. R. *Young*, J. Chem. Phys., 34, 1295 (1961).
20. J. *Campllell*, B. *Thrush*, Proc. Roy. Soc., A296, 222 (1967).

О ПАРЦИАЛЬНЫХ КОНСТАНТАХ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ
 ОБМЕНА В СИСТЕМЕ $\text{He} + \text{H}_2^+$

Г. З. ЗАЗЯН, Г. В. ГОЛУБКОВ, Р. Т. МАЛХАСЯН и Н. Н. ТУНИЦКИЙ

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван
 Институт физической химии им. Л. Я. Карпова, Москва

Поступило 2 VIII 1974

Используя принцип детального равновесия, основанный на общей теореме взаимности в квантовой механике, по экспериментальным данным о прямой реакции в рамках статистической термодинамики рассчитаны парциальные и полные константы скоростей прямой и обратной реакции $\text{H}_2^+ + \text{He} \rightleftharpoons \text{HeH}^+ + \text{H}$.

Проводится сравнение расчетных величин с экспериментальными данными по обратной реакции. Полученные парциальные константы скоростей обратной реакции указывают на то, что в обратном канале получаются ионы H_2^+ с инверсной заселенностью.

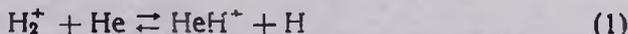
Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Бурное развитие техники молекулярных пучков и фотоионизации позволит в ближайшем будущем измерять зависимости дифференциальных и полных сечений ионно-молекулярных реакций от начальных и конечных квантовых состояний сталкивающихся частиц как для сравнительно простых (атомно-молекулярных), так и для более сложных химических систем. Примером может служить известная работа Чапки, Берковича и Рассела [1], в которой приведены данные о сечениях диссоциации и обмена в системе $\text{He} + \text{H}_2^+$ для различных колебательных состояний исходного иона H_2^+ , полученных путем фотоионизации. Вращательная энергия этих ионов порядка тепловой.

Используя принцип детального равновесия, основанный на общей теореме взаимности в квантовой механике, по данным этой работы нетрудно рассчитать парциальные и полные константы скоростей прямой и обратной реакции обмена методами статистической термодинамики.

Этот подход, в частности, применялся в работе [2] для оценки парциальных констант трехчастичной рекомбинации протонов с атомами водорода в условиях равновесия.

В настоящей работе рассматриваются реакции обмена



в рамках статистической термодинамики. На основании экспериментальных данных [1] вычисляются парциальные константы скорости

прямой и обратной реакции для различных колебательных состояний исходной молекулы H_2^+ , а также полная константа скорости обратной реакции. Проводится сравнение с экспериментальными данными по прямому изучению обратной реакции [3].

Принцип детального равновесия позволяет связать сечения прямой и обратной реакции в виде [4]

$$gP^2 \sigma(vj/v'j') = g'p'^2 \sigma(v'j'/vj), \quad (2)$$

где g и g' — статистические веса начального и конечного состояний, p и p' — импульсы начальных и конечных частиц, v и j , v' и j' — колебательные и вращательные квантовые числа соответствующих молекул (выражения без штриха будем относить к исходной молекуле H_2^+ , а штрихованные — к молекуле HeH^+).

Усредняя по максвелловскому распределению с учетом закона сохранения энергии

$$\frac{p^2}{2\mu} = \frac{p'^2}{2\mu} + \Delta E,$$

где μ и μ' — приведенные массы молекул, ΔE — теплота реакции

$$\Delta E \approx D_0 - D'_0 + \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega' \left(v' + \frac{1}{2} \right) + B j(j+1) - B' j'(j'+1)$$

(здесь D_0 и D'_0 — энергии диссоциации, ω и ω' — колебательные частоты, B и B' — вращательные постоянные молекул H_2^+ и HeH^+ , соответственно, $\hbar = m_e = e = 1$).

Запишем выражение (2) в виде

$$R(vj/v'j') = \frac{\langle \bar{v} \sigma(vj/v'j') \rangle}{\langle \bar{v}' \sigma(v'j'/vj) \rangle} = \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{g'}{g} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (3)$$

где $R(vj/v'j')$ — парциальная константа равновесия,

$$\bar{k}(vj/v'j') = \langle \bar{v} \sigma(vj/v'j') \rangle \quad (4)$$

— парциальная константа скорости прямой реакции,

$$\bar{k}(v'j'/vj) = \langle \bar{v}' \sigma(v'j'/vj) \rangle \quad (5)$$

— парциальная константа скорости обратной реакции; символ $\langle \dots \rangle$ означает максвелловское усреднение.

Полная константа равновесия дается выражением

$$R = \frac{X_v X_j}{X_{v'} X_{j'}} R(vj/v'j') = \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{Z'}{Z} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (6)$$

где X_v и X_j — соответствующие молярные концентрации, Z и Z' — полные статистические суммы по внутренним степеням свободы на-

чального и конечного состояний, $\overline{\Delta E} \approx D_0 - D'_0$ (с точностью до разности энергий электронных состояний разведенных атомов).

Из выражений (4) и (5) следует, что

$$\vec{k}(v) = \sum_{j, v' j'} X_j \vec{k}(vj/v'j'), \quad (7)$$

$$\vec{k}(v) = \sum_{j, v' j'} X_{v'} X_j \vec{k}(v'j'/vj) = R^{-1}(v) \vec{k}(v), \quad (8)$$

где парциальная константа равновесия $R(v)$ имеет вид

$$R(v) = \frac{X_j}{X_{v'} X_{j'}} R(vj/v'j').$$

Значения парциальных констант скорости прямой и обратной реакции (1), рассчитанных по формулам (6) и (7) на основании экспериментальных данных о сечении прямой реакции (1), приведены в таблице.

Таблица

Зависимость парциальных констант скорости прямой и обратной реакций (1) от колебательного возбуждения иона H_2^+ (в $\text{см}^3/\text{сек}^{-1}$)

$T, ^\circ\text{K}$	10 000	20 000	30 000	40 000
$\vec{k}(0)$	$9,0 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$
$\vec{k}(1)$	$5,0 \cdot 10^{-11}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$
$\vec{k}(2)$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$7,0 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-11}$
$\vec{k}(3)$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
$\vec{k}(0)$	$7,0 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$
$\vec{k}(1)$	$6,8 \cdot 10^{-10}$	$4,6 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$
$\vec{k}(2)$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$9,0 \cdot 10^{-10}$
$\vec{k}(3)$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$

Полная константа скорости обратной реакции равна

$$\vec{k} = \sum_v \vec{k}(v) = \sum_v R^{-1}(v) \vec{k}(v) = R^{-1} \sum_v X_v \vec{k}(v), \quad (9)$$

где R —константа равновесия (6). В частности, при $T=10\,000^\circ$ полная константа скорости обратной реакции, рассчитанная по формуле (9), составляет $\approx 9,0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{сек}^{-1}$.

Соответствующая константа скорости, рассчитанная по формуле

$$\bar{k} = \langle \bar{v}'\sigma' \rangle,$$

где σ' — экспериментальное сечение (3), равное $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$

Полученные значения парциальных констант скорости позволяют судить о заселенности колебательных уровней ионов H_2^+ в момент образования. Как видно из приведенной таблицы, парциальная константа скорости обратной реакции с образованием ионов H_2^+ в первом колебательно возбужденном состоянии на порядок, а во втором и третьем — на два порядка больше соответствующей константы образования H_2^+ в основном состоянии. Константы скорости прямой реакции (1) с молекулой H_2^+ , возбужденной во втором и третьем колебательных состояниях, на порядок больше константы, соответствующей невозбужденной молекуле.

Полная константа скорости обратной реакции, рассчитанная с помощью принципа детального равновесия, находится в согласии с экспериментальными данными [3].

He + H₂⁺ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ ՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՊԱՐՑԻԱԼ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Գ. Զ. ԶԱԶԻԱՆ, Գ. Վ. ԳՈԼՈՒԲԿՈՎ, Ռ. Տ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Ն. Ն. ՏՈՒՆԻՏԿԻ

Օգտվելով մանրամասն հավասարակշռության սկզբունքից կատարված է հակառակ ուղղությամբ պարզիչ արագության հաստատունների հաշվարկի ջույց է տրված, որ հակառակ ուղղությամբ առաջանում են ինվերսային (ոչ հավասարակշռված) բաշխում ունեցող H₂⁺ իոններ:

ON THE PARTIAL RATE CONSTANTS OF THE EXCHANGE REACTION IN THE He + H₂⁺ SYSTEM

G. Z. ZAZIAN, G. V. GOLUBKOV, R. T. MALKHASSIAN
and N. N. TUNITSKY

By using the principle of detailed equilibrium the partial rate constants are calculated in the He + He₂⁺ system.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. A. Chupka, J. Berkowitz, M. E. Russel, 6th JCPEAC, Cambridge, USA. 1969.
2. Н. Н. Туницкий, Г. В. Голубков, ХВЭ, 7, 475 (1973).
3. J. A. Rutheford, D. A. Vroom, J. Chem. Phys., 58, 4076 (1973).
4. Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, Изд. «Химия», М., 1970, стр. 60.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

С. М. ИСААКЯН

Ереванский филиал по автоматике Всесоюзного научно-исследовательского
 института текстильного и легкого машиностроения

Поступило 25 VI 1974

На основании обнаруженного подобия движения твердых шариков в вязкой жидкости и жидких шариков в газовой среде [3,4] с помощью теории гидродинамического подобия получена формула (17) для натяжения на контакте веществ, находящихся в любом фазовом состоянии. Она проверена справочными данными для контакта газ-жидкость и собственными измерениями частот колебания для контакта с твердыми телами. Расхождение—5—6,%.
 Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

В литературе отсутствуют данные относительно натяжения на контакте твердых веществ с жидкими или газообразными средами. Отсутствуют также методы непосредственного измерения натяжения на поверхности твердых тел, если не считать электрохимический метод [1,2], относящийся к системе электрод—электролит.

В настоящей работе сделана попытка определения молекулярного натяжения на контакте твердых тел со средой, исходя из гидродинамического подобия падения шарообразных тел в вязкой среде при всех сочетаниях контактируемых материалов шара и среды.

В [3,4] было установлено, что падение шара в вязкой среде происходит по спиральной траектории, обусловленной колебанием и вращением шара.

Было установлено также [4], что частота колебания подчиняется закономерности

$$N_n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n(n^2 - 1)(n + 2)T}{[(n + 1)\rho_0 + n\rho]r^3}}, \quad (1)$$

полученной Рэлеем-Ламбом для колебания жидкого шара в газовой среде, где T — поверхностное натяжение на шаре; ρ_0, ρ — плотности материалов шара и среды; r — радиус шара; $n = 2, 3, 4, \dots$ — порядок действующей гармоник.

Скорость падения шара v при малых числах Рейнольдса ($Re = 0 - 32$) определяется зависимостью [4]

$$St = 0,1585 Re^{0,8219}, \quad (2)$$

где $St = \frac{l}{d} = \frac{v}{N_2 d}$ — число Струхала (безразмерное); $Re = \frac{vd}{\nu}$ — число Рейнольдса (безразмерное); ν — кинематический коэффициент вязкости среды, $см^2/сек$; d — диаметр шара, $см$; $l = \frac{v}{N_2}$ — шаг колебания траектории падения шара, $см$.

Если скорость падения шара определить по формуле Стокса (при $Re < 0,5$), то из зависимостей (1) и (2) можно определить молекулярное натяжение T на его поверхности.

Покажем, что зависимость $St = f(Re)$ действительно моделирует падение шара в вязкой среде.

Строгим доказательством подобия гидродинамических процессов является тождественность дифференциальных уравнений и определяющих их начальных и граничных условий.

Если обтекание рассматриваемого шара вязкой жидкостью описывается уравнением Навье-Стокса

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + (\bar{v}, \text{grad}) \bar{v} = \bar{F} - \frac{1}{\rho} \text{grad } P + \nu \nabla^2 \bar{v}, \quad (3)$$

где t — время; \bar{F} — вектор массовых сил, действующих в единице массы жидкости; ∇^2 — оператор Лапласа, то для подобного ему движения другой жидкости, обтекающей шар с другими параметрами, уравнением движения будет

$$\frac{\alpha_v}{\alpha_l} \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \frac{\alpha_v^2}{\alpha_l} (\bar{v}, \text{grad}) \bar{v} = \frac{\alpha_v}{\alpha_l} \bar{F} - \frac{\alpha_p}{\alpha_l \alpha_p} \frac{1}{\rho} \text{grad } P + \frac{\alpha_v \alpha_v}{\alpha_l^2} \nu \nabla^2 \bar{v}, \quad (4)$$

где

$$\alpha_l = \frac{l_2}{l_1}, \quad \alpha_t = \frac{t_2}{t_1}, \quad \alpha_v = \frac{v_2}{v_1}, \quad \alpha_p = \frac{p_2}{p_1} \text{ и т. д.} \quad (5)$$

представляют масштабные коэффициенты перехода геометрических, кинематических и динамических параметров задачи.

Умножив уравнение (4) на α_l/α_v^2 , получим:

$$\frac{\alpha_l}{\alpha_v \alpha_l} \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + (\bar{v}, \text{grad}) \bar{v} = \frac{\alpha_l}{\alpha_l \alpha_v} \bar{F} + \frac{\alpha_p}{\alpha_v^2 \alpha_p} \frac{1}{\rho} \text{grad } P + \frac{\alpha_v}{\alpha_v \alpha_l} \nu \nabla^2 \bar{v}. \quad (6)$$

Чтобы уравнения (3) и (6) представляли подобные движения, необходимо, чтобы коэффициенты, появившиеся в уравнении (6), были равны таковым в уравнении (3), т. е.

$$\frac{\alpha_l}{\alpha_v \alpha_l} = 1, \quad (7)$$

$$\frac{\alpha_p}{\alpha_v \alpha_p^2} = 1, \quad (8)$$

$$\frac{\alpha_v}{\alpha_v \alpha_l} = 1. \quad (9)$$

При подстановке в (7), (8), (9) значений α_1 по (5) нетрудно в (7) узнать число Струхаля, в (9)—Рейнольдса.

Для анализа критерия (8) подставим в него

$$dp = \Delta P = \frac{2T}{d}, \quad (10)$$

согласно формуле Лапласа, где ΔP —перепад давления на кривой жидкой пленке*.

Тогда критерий (8) выявится как удвоенное число Вебера

$$We = \frac{2T/\rho}{v^2 d}. \quad (11)$$

Видоизменением критерия Струхаля (7) подстановкой в него частоты колебания по формуле (1) получаем

$$St = \frac{KT^{0,5}/(3\rho_0 + 2\rho)^{0,5}}{vd}, \quad (12)$$

которое в сущности представляет число Вебера в степени 0,5 (K —постоянная).

Заметим, что критериальное уравнение подобия $St = f(Re)$ в данном случае соответствует требованию π -теоремы теории размерностей, гласящей о том, что число безразмерных критериев равно числу определяющих задачу независимых переменных—5, минус три. Следовательно, число безразмерных критериев—2.

Таким образом, правильно построенная зависимость $St = f(Re)$ должна моделировать спиральное падение шара в вязкой среде. Считая за таковую формулу (2), исключим из нее скорость падения шара по Стоксу:

$$v = \frac{d^2(\rho_0 - \rho)g}{18\mu}, \quad (13)$$

где g —ускорение силы тяжести, $см/сек^2$; μ —динамический коэффициент вязкости среды, $дин \cdot сек/см^2$.

Определим тот диаметр шарика, который в данной жидкости создает скорость, обеспечивающую, например, условие $Re = 0,3$. С этой целью умножим (13) на d и разделим на v , получим

$$Re = \frac{d^3 g \rho (\rho_0 - \rho)}{18\mu^2}, \quad (14)$$

откуда при $Re = 0,3$

* Законность применения (10) к контакту твердое—жидкое подчеркнута Г. Гельмгольцем, а замена перепада давления ΔP его дифференциалом исходит из факта бесконечно малой толщины граничной пленки на контакте фаз [5].

$$d = \sqrt[3]{\frac{5,4\mu^2}{g\rho(\rho_0 - \rho)}} \quad (15)$$

Подстановкой (15) в (13) получаем

$$v = 0,171 \sqrt[3]{\frac{g\mu(\rho_0 - \rho)}{\rho^2}} \quad (16)$$

Для подобранного значения диаметра шарика (15), $Re=0,3$, частоты колебания по (1) определяем поверхностное натяжение T , удовлетворяющее (2):

$$T = 28,2 (3\rho_0 + 2\rho) \sqrt[3]{\frac{v^4(\rho_0 - \rho)}{\rho}} \quad (17)$$

Выражение (17) не зависит ни от скорости падения шара, ни от его размера. Оно определяется физическими постоянными контактируемых материалов и должно быть верно для всех сочетаний контактируемых сред, кроме случая твердое—твердое.

Проверка (17) для системы жидкость—газ произведена по справочным данным и приводится в таблице*.

Таблица

Контакт	Плотность, г/см ³	T , дин/см		Примечание
		по (17)	измеренное	
Калий—воздух	0,86	102,0	95,0	[6, 7]
Вода—воздух	1,0	72,7	72,7	[6]
Свинец—воздух	11,34	398,0	394,0	[6, 7]
Ртуть—воздух	13,55	505,0	475,0	[6]
Золото—воздух	19,33	806,0	612—1018	[6, 7]

Натяжение на контакте твердое-жидкое проверено для стали с водой ($T=2,9$ дин/см [4]), кварца с водой ($T=0,74$ дин/см [8]) через частоты колебания: стального шарика в воде [4], воды в стальной трубе [4], кварцевого песка в воде [8] и др.

Расхождение значений T по формуле (17) с экспериментальными данными не превышает 5—6%. Оно складывается из допущений, заключающихся в исходных положениях, использованных при получении этой зависимости.

Несмотря на приближенность полученного результата, формула (17) удовлетворительно отражает величину молекулярного натяжения, действующего на контакте сред с разными физико-химическими параметрами.

* Металлы испытаны в жидком виде.

Она проста в употреблении и при отсутствии метода измерения натяжения на твердом теле является важным способом в количественной оценке явлений разных областей науки.

ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵԿՎՈՒՅԹԱՅԻՆ ԼԱՐՎԱՍՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԻՊՐՈՊԻԼԱՄԻԿ ԵՂԱՆԱԿ

Ս. Մ. ԻՍԱԿՅԱՆ

Մոլեկուլյար լարվածությունը հեղուկի և գազի մերձեցման մակերևութային հայտնի է և ունի չափման մեթոդ: Պինդ նյութի և այլ միջավայրերի միջև այն քանակապես չի գնահատված: Նախկինում հաստատված էր, որ հեղուկ և պինդ գնդային մարմինների տատանումները միևնույն օրինաչափությանն են ենթարկվում, որտեղից բխեցրած էր նրանց դինամիկական նմանությունը: Ներկա աշխատանքում ցույց է տված, որ այդ նմանությունը հուսալի կերպով արտահայտվում է $St = f(Re)$ չափազուրկ առնչությամբ: Այստեղից որոշված է ցանկացած նյութերի մերձեցման մակերևութային մոլեկուլյար լարվածության չափը՝ (17) բանաձևով: Այն ստուգված է պինդ մարմինների համար՝ տատանման հաճախականությամբ, հեղուկ-գազ առնչության համար՝ գրականության տվյալներով:

A NEW METHOD FOR THE DETERMINATION OF SURFACE TENSION AT THE LIQUID-SOLID INTERFACE

S. M. ISAHAKIAN

It has been found, that liquid-solid surface tension, as well as liquid-gas surface tension may be determined by formula (17) with a precision of 5—6%.

Formula (17) was obtained by means of the hydrodynamical similarity of oscillating solid and liquid spheres in a viscous medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Я. Гохштейн, Электрохимия, 2, 1318 (1966).
2. А. Я. Гохштейн, Зав. лаб., 32, 816 (1966).
3. С. М. Исаакян, А. М. Гаспарян, Изв. АН АрмССР, Сер. техн. наук, 18, 15 (1965).
4. С. М. Исаакян, ДАН Арм. ССР, 55, 17 (1972).
5. И. С. Громека, Очерк теории капиллярных явлений, Собр. соч., Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 27.
6. Справ. химика, т. 1, 1963, стр. 27.
7. Б. В. Белогуров, ЖФХ, 34, 440 (1960).
8. С. М. Исаакян, ТОХТ, 7, 288 (1973).

ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИМЕРОВ ХЛОРОПРЕНА НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ Fe^{2+}

В. Г. МХИТАРЯН и М. А. НИКОГОСЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 13 II 1973

Показано, что смесь циклических димеров хлоропрена, 4-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексена-1 и 3-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексена-6 оказывает прооксидантное действие на процесс окисления Fe^{2+} .

Удлинение сроков выдержки смеси димеров после отгонки при 4° до 7 суток приводит к повышению ее прооксидантных свойств. При облучении димеров УФ светом их окислительная способность значительно повышается, причем разница в окислительных свойствах облученных и необлученных димеров особенно заметна в первые 2 суток после облучения.

В присутствии тиомолочной кислоты, цистеина и унитиола процесс окисления Fe^{2+} смесью димеров хлоропрена подавляется, особенно под влиянием унитола.

Библ. ссылок 5.

Известно, что в производстве при полимеризации хлоропрена образуется ряд побочных продуктов, в том числе циклические димеры хлоропрена, имеющие высокую токсичность [1—3].

Нами установлено, что токсичность хлоропрена обусловлена образованием агрессивных перекисей при его соприкосновении с воздухом. Мы допускаем, что циклические димеры хлоропрена также способны перекисидироваться и таким образом оказывать токсическое действие на организм.

Показано [4], что одна из фракций циклических димеров хлоропрена, состоящая из двух шестичленных изомеров, 4-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексена-1 и 3-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексена-6, оказывает прооксидантное действие на процесс окисления жиров, вследствие чего сокращается индукционный период самоокисления жиров и быстро нарастает содержание перекисей.

Целью настоящей работы является получение новых данных, подтверждающих способность циклических димеров перекисидироваться. Причем не исключается, что эти результаты могли бы иметь косвенное значение для представления возможных механизмов депиляции, наблюдаемой под влиянием димеров хлоропрена.

Мы нашли возможным решить поставленную задачу посредством реакции окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} .

Экспериментальная часть

В опытах пользовались перекристаллизованным сернокислым закисным железом, свободным от следов Fe^{3+} .

Смесь циклических димеров хлоропрена была получена в центральной лаборатории комбината им. Кирова и подвергнута перегонке. Для опыта брали фракцию с т. кип. 74,5—75,5/2 мм, n_D^{20} 1,5185, состоящую из двух вышеназванных шестичленных изомеров. В одних опытах смесь димеров после отгонки выдерживали в холодильнике в течение 24, 48 час. и 7 суток, затем добавляли к раствору $FeSO_4$, в других же опытах смесь димеров после отгонки облучали УФ светом и брали в опыт после выдержки при тех же сроках. Опыты ставили следующим образом: в три пробирки с притертой пробкой на 20 мл отмеривали по 15 мл 0,01 М раствора $FeSO_4$. Одна пробирка без димера служила контролем, во вторую пробирку добавляли 0,5 ммоль, в третью—1 ммоль димера. Ввиду плохой растворимости в воде все пробы встряхивали 30 и 60 мин. при комнатной температуре, после чего определяли количество образовавшегося Fe^{3+} . Для этого отмеряли из каждой пробирки по 3,5 мл смеси, добавляли по 0,5 мл 4% раствора соляной кислоты и по 1 мл 3 н раствора роданистого калия и фотометрировали на ФЭК-М при зеленом светофильтре. Результаты опытов показали, что под влиянием димеров хлоропрена усиливается процесс окисления Fe^{2+} , причем удлинение сроков выдержки после отгонки приводит к значительному повышению прооксидантных свойств. Так, димер, добавленный к раствору $FeSO_4$, спустя 24 часа после отгонки в количестве 0,5 ммоль при 30 мин. взбалтывании повышает содержание Fe^{3+} на 42% по сравнению с контролем. При тех же условиях 1 ммоль димера повышает содержание Fe^{3+} на 100- и 107%, соответственно. Та же фракция через 48 час. после отгонки в количестве 0,5 ммоль при 30 и 60 мин. взбалтывании повышает содержание Fe^{3+} на 75 и 94%, а в количестве 1 ммоль—на 186 и 377%, соответственно.

Интересно, что удлинение сроков выдержки смеси димеров после отгонки до 7 суток приводит к резкому повышению прооксидантных свойств. Так, в количестве 0,5 ммоль при 30 и 60 мин. встряхивании содержание Fe^{3+} повышается в 4,7 и 5,7 раза, а в количестве 1 ммоль—в 6,3 и 8,6 раз, соответственно.

Так как УФ облучение хлоропрена [5] вызывает значительное повышение его прооксидантных свойств, мы поставили также несколько опытов и с облученным димером.

Облучение димеров хлоропрена производили в кварцевой колбе при помощи ртутно-кварцевой лампы типа ПРК-4 на расстоянии 20 см в течение 20 мин. Постановка опытов та же. Результаты этой серии опытов показали, что при облучении димеров значительно повышается их окислительная способность, причем разница в окислительных свойствах облученного и необлученного димеров особенно заметна в первые двое суток после облучения. Так, если смесь димеров, спустя сутки после отгонки и облучения, в количестве 0,5 ммоль повышает содержание Fe^{3+} в 3,4 раза.

а в количестве 1 ммоля в 4,5 раза, то необлученный димер в этот же срок повышает содержание Fe^{3+} всего лишь на 45 и 107%, соответственно. Интересно, что окислительная способность димеров на второй день после отгонки и облучения повышается еще больше, причем содержание Fe^{3+} по отношению к контролю составляет 672 и 877%, соответственно. в то время как в опытах с необлученным димером содержание Fe^{3+} составляет 194 и 477%, соответственно.

На 7 день после отгонки и облучения прооксидантное действие димеров повышается намного меньше, чем в первые двое суток. Сравнительно слабее выражена также разница в содержании Fe^{3+} под влиянием облученного и необлученного димеров. Так, прирост Fe^{3+} под влиянием необлученного димера составляет 864%, в то время как при использовании облученного димера содержание по отношению к контролю составляет 945%, что больше всего лишь на 81%.

В ряде опытов было изучено влияние димеров хлоропрена на процесс окисления Fe^{2+} в присутствии некоторых тиоловых соединений. Результаты этих исследований показали, что тиомолочная кислота, цистеин и унитиол (2,3-димеркаптопропан сульфонат натрия) в количестве $6 \cdot 10^{-2}$ М угнетают процесс окисления Fe^{2+} , причем наибольшее подавление наблюдается в опытах в присутствии унитиола.

ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԴԻՄԵՐՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ Fe^{2+} ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ

Վ. Գ. ՄԽԻՐԱՐՅԱՆ և Մ. Ա. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ջրոքայրենի ցիկլիկ դիմերներից երկու վեցանդամանի իզոմերների խառնուրդի ազդեցությունը երկարժեք երկաթի օքսիդացման պրոցեսի վրա: Ցույց է տրված, որ դիմերների այդ խառնուրդը ցուցաբերում է համօքսիդանտային ազդեցություն Fe^{2+} օքսիդացման պրոցեսի վրա, որը էլ ավելի է ուժեղանում, երբ դիմերը նախօրոք ենթարկվում է ՈՒՄ լույսի ազդեցության: Թիոկաթնաթթուն, ցիստեինը և մասնավորապես ունիթիոլը զգալի շափով ճշնշում են ջրոքայրենի դիմերների համօքսիդանտային ազդեցությունը Fe^{2+} օքսիդացման պրոցեսի վրա:

THE INFLUENCE OF THE DIMERS OF CHLOROPRENE ON THE OXYDATION OF IRON

V. G. MCHITARIAN and M. A. NIKOGHOSIAN

It has been shown that a mixture of chloroprene dimers: 4-(1'-chlorovinyl)-1-chlorocyclohexene-1 and 3-(1'-chlorovinyl)-1-chlorocyclohexene-6 enhance the oxydation of Fe^{++} ions. Storage of the mixture at $4^{\circ}C$ and the influence of ultraviolet radiation both increase the ability to enhance oxydation. Thiolaetic acid, cysteine and unitirole depress the oxydative power of the dimeric mixture.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. И. Левина, Исследования в области промышлен. токсикологии, 5, 123 (1948).
2. W. Ritter, A. Carter, J. Ind. Hyg. a. toxicol., 36, 192 (1948).
3. P. Fleisch, S. B. Goldstone, Science, 113, 126 (1951).
4. В. Г. Мхитарян, М. А. Никогосян, Арм. хим. ж., 19, 214 (1966).
5. В. Г. Мхитарян, С. А. Аствацатрян, Биол. ж. Армении, 20, 37 (1967).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.641+546.621+456.36+456.6

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ ИЗ:
 ФТОРИТТРАТОВ И ФТОРАЛЮМИНАТОВ
 ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

I. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ $K_3YF_6-Li_3AlF_6$

Г. Г. БАБАЯН, Ж. Х. ГРИГОРЯН, Қ. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН
 и С. Г. ГАМБАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 VI 1973

Проведено термографическое, кристаллооптическое и рентгенофазовое исследования системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6$. Показано, что эти вещества образуют два первичных твердых раствора и два промежуточных, инконгруэнтно плавящихся твердых раствора.

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

До настоящего времени комплексные соединения, состоящие из фториттратов и фторалюминатов щелочных металлов, недостаточно изучены. Системы, содержащие фториды щелочных металлов и иттрия, впервые изучены Дергуновым [1]. Позднее изучением этих систем занялись Бухалова и Бабаева [2], Борзенкова, Кузнецова и Новоселова [3]. Их исследованиями подтверждается образование конгруэнтно плавящихся соединений типа Me_3YF_6 (Me —щелочной металл). При взаимодействии сложных фторалюминатов и фториттратов щелочных металлов друг с другом возможно образование новых фаз, обладающих интересными свойствами.

Однако литературные сведения о тройной системе, содержащей K_3YF_6 , Li_3AlF_6 , Rb_3YF_6 , отсутствуют. Для восполнения этого пробела необходимо исследование бинарной системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ с использованием полученных результатов при построении диаграммы плавкости системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6-Rb_3YF_6$.

Экспериментальная часть

Необходимые для изучения системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ фториттрат калия и фторалюминат лития готовились путем растворения эквимольных количеств химически чистых YF_3 и AlF_3 в расплавах KF и LiF при 850—

1000° в среде азота. Фторид алюминия из-за большой летучести в исходной шихте брался в избытке. Величина излишка для данных условий предварительно определялась опытным путем.

Средние пробы, отобранные из приготовленных солей, были подвергнуты химическому анализу (табл. 1). Как видим, составы полученных продуктов близки к расчетным.

Таблица 1

Химический состав средних проб

Элементы	Расчетный состав, масс. %	Содержание, масс. %	Элементы	Расчетный состав, масс. %	Содержание, масс. %
К	36,64	36,8	Li	12,9	12,7
Y	27,76	27,6	Al	16,6	16,5
F	35,61	35,5	F	70,5	70,7

Диаграмма плавкости системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ строилась на основании температурных эффектов, отвечающих фазовым превращениям, происходящим при охлаждении различных по составу расплавов. Термограмма для каждого расплава записывалась на саморегистрирующем дериватографе «МОМ» с использованием платина-платинородиевой термодпары. Точность измерения температуры $\pm 1,0^\circ$. В качестве инертного материала использовалась прокаленная окись алюминия.

Ввиду сильной агрессивности исследуемых веществ их получение и сплавление образцов осуществлялись в платиновой посуде.

В связи с возможностью нарушения соотношения компонентов в образцах во время сплавления их состав после кристаллизации контролировался путем химического анализа [4;5]. Однако полученные сплавы по составу практически не отличались от исходных смесей. Для построения диаграммы плавкости системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ было произведено детальное исследование 21 образца, содержащего от 100% K_3YF_6 до 100% Li_3AlF_6 .

Ряд образцов был подвергнут кристаллооптическому и рентгенофазовому анализам как непосредственно после получения кривых охлаждения, так и после закалки в минеральном масле при 600—750° (табл. 2 и рис. 1).

Из диаграммы видно, что добавление незначительного количества гексафторалюмината лития к гексафторитрату калия приводит к образованию новой фазы—твердого раствора «а», который при 825° и содержании 80 мол. % K_3YF_6 перитектически переходит в твердый раствор «β». При дальнейшем увеличении содержания гексафторалюмината лития до 47,5 мол. % и 735° происходит перитектический переход твердого раствора «β» в «γ», который в твердофазном состоянии при 560° распадается на «β» и «δ». Из расплавов, содержащих незначительные количества K_3YF_6 , кристаллизуется твердый раствор «δ», который совместно

с «γ», при 630° образует эвтектику в точке, содержащей 78 мол. % Li_3AlF_6 .

Таблица 2

Результаты кристаллооптических исследований

Содержание в образце K_3YF_6 , мол. %	Кристаллооптическая характеристика образца
100	Мелкие анизотропные кристаллы в виде агрегатных скоплений и и двойников прорастания. $n_g=1,414$; $n_p=1,412$; $n_g-n_p=0,002$.
97	Сильно анизотропные кристаллы фазы „α“. $n_g=1,474$; $n_p=1,372$; $n_g-n_p=0,102$.
85 образец закален при 750°	Тонкопризматические и игольчатые кристаллы в виде радиально-лучистых образований. Угасание кристаллов прямое (N_g/C), удлинение положительное ($l = +$). $n_g = 1,418$; $n_p = 1,414$; $n_g-n_p=0,004$. Кристаллы фазы „β“, в незначительном количестве кристаллы фазы „α“, что объясняется несовершенностью закалки.
70	Кристаллы фазы „β“ и чешуйчатые, округлые анизотропные образования розоватого цвета. $n_g=1,370$; $n_p=1,367$; $n_g-n_p=0,003$. Кристаллы фазы „δ“.
70 образец закален при 600°	Кристаллы фазы „β“. Наблюдаются также анизотропные призматические кристаллы фазы „γ“. $n_g=1,428$; $n_p=1,417$; $n_g-n_p=0,011$.
50 образец закален при 700°	Кристаллы фазы „γ“.
3 образец закален при 600°	Розоватые кристаллы фазы „δ“.
0	Игольчатые слабодвупреломляющие кристаллы с хорошо выраженной спайностью. Часть с полисинтетическими двойниками. Показатель преломления $n < 1,408$. Интерференционная окраска серая. Кристаллы в основном образуют агрегаты. Оптически положительное погасание косое. Угол погасания 50—55°.

Результаты рентгенографического анализа подтверждают наличие в образцах фаз, обнаруженных при кристаллооптическом анализе.

По хорошо согласующимся между собой результатам термографических, кристаллооптических и рентгенографических исследований построена диаграмма плавкости системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ (рис. 2), содержащая 12 полей кристаллизации исходных и образующихся фаз.

Таким образом, диаграмма плавкости системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ содержит два первичных твердых раствора и два промежуточных инконгруэнтно плавящихся твердых раствора.

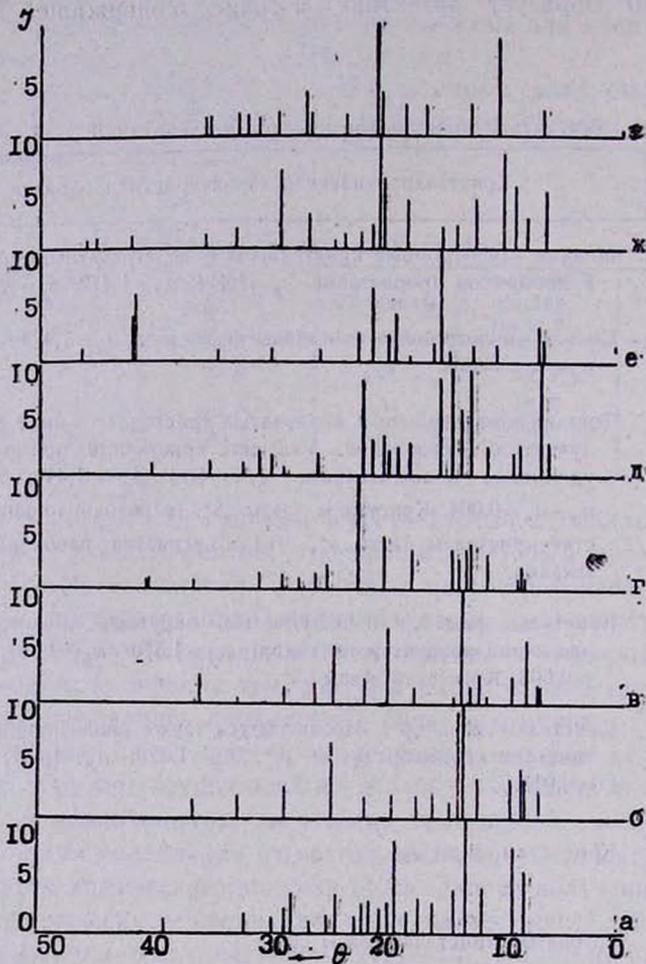


Рис. 1. Штрихрентгенограммы некоторых сплавов системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ (мол. % K_3YF_6): а — 100, б — 97, в — 85 (образец закален); г — 70, д — 60 (образец закален); е — 50 (образец закален); ж — 3 (образец закален); з — Li_3AlF_6 .

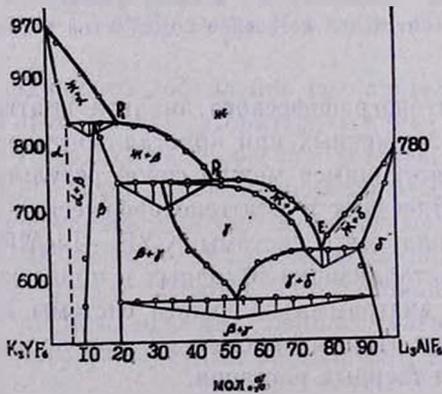


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6$.

ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՖՏՈՐԻՏՐԱՏՆԵՐԻՑ ԵՎ
ՖՏՈՐԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏՆԵՐԻՑ ԲԱՂԿԱՑԱԾ ՍԻՍՏԵՄԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

I. $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱՄԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ժ. Խ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼԻԱՆ Լ Ս. Գ. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ

Կատարվել է $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ սխտեմի թերմադրաֆիզիկ, ռենտգենա-
դրաֆիզիկ և բյուրեղաօպտիկական ուսումնասիրություն և ցույց է տրվել, որ այդ
սխտեմում առաջանում է երկու սկզբնական և երկու միջանկյալ ինկոնգրուենտ
հալվող պինդ լուծույթներ:

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE FLUOROYTTRIATE
AND FLUOROALUMINATE SYSTEMS OF ALCALINE METALS

I. FUSIBILITY DIAGRAM OF THE $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ SYSTEM

H. G. BABAYAN, Zh. Kh. GRIGORIAN, K. A. TER-ARAKELIAN
and S. G. GHAMBARIAN

The results of thermographical, crystalloptical and X-ray studies
of the $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ system has been described. It has been shown,
that the substances form two primary solid solutions and two interme-
diate, incongruent fusible solid solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. П. Дергунов, ДАН, 60, 1185 (1948).
2. Г. А. Бухалова, Э. П. Бабаева, ЖНХ, 11, 624 (1966).
3. М. П. Борзенкова, Г. Н. Кузнецова, А. В. Новоселова. Неорг. материалы, 7, 242 (1971).
4. А. П. Белоусова, И. В. Власова, С. Б. Степина, В. Е. Пломцев, Сб. докл. II Всесоюзн. совещания по редким и щелочным элементам, Новосибирск, 1967.
5. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морчевский, Сб. Анализ минерального сырья, Л., ГНТИ хим. лит., 1959, стр. 109 и др.

АНИОНООБМЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА (VI), ВАНАДИЯ (V) И ВОЛЬФРАМА (VI) ИЗ РАСТВОРОВ ЭТАНОЛ-КИСЛОТА

Д. С. ГАЙБАКЯН и Д. Х. ХУДАВЕРДЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 29 IV 1974

Исследована сорбция ионов рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) на анионите АВ-17 в хлор-форме в статических условиях из этанольных растворов соляной, хлорной и серной кислот.

Установлено, что с увеличением концентрации кислоты сорбция ионов уменьшается в ряду $V > Mo > W > Re$. Повышение доли этанола в кислоте приводит к повышению их сорбируемости.

Разработан динамический метод количественного разделения смеси малых количеств указанных ионов.

Рис. 3, библиограф. ссылок 8.

В литературе имеются сведения о разделении ионов молибдена (VI), вольфрама (VI), ванадия (V) и других с применением этанольных растворов соляной [1—3] и азотной кислот [4]. Водно-этанольные растворы были применены и для разделения рения (VII) и технеция [5].

Цель настоящего сообщения—детальное изучение сорбции ионов рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) отечественным анионитом АВ-17 из водно-этанольных растворов соляной, серной и хлорной кислот.

Анионит и реагенты. Стандартные растворы элементов, приготовленные из перекристаллизованных воднорастворимых аммониевых или натриевых солей, содержали по 1 мг/мл элемента. Для разделения ионов применяли сильноосновной монофункциональный анионит АВ-17 в хлор-форме с зернением 0,25—0,50 мм, отмытый от растворимых примесей и железа. Использовали перегнаный спирт.

Опыты по изучению зависимости сорбции ионов рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) на анионите АВ-17 в хлор-форме от концентрации растворов соляной кислоты и содержания этанола проводили статическим методом (рис. 1).

В разбавленных растворах соляной кислоты, независимо от соотношения этанол-кислота, рения и молибдена анионитом поглощается более 90%. При 0,1—0,5 н концентрации этанольного раствора соляной кислоты с уменьшением содержания этанола систематически уменьшается

сорбция молибдена, что связано, по-видимому, с конкурирующим действием ионов водорода.

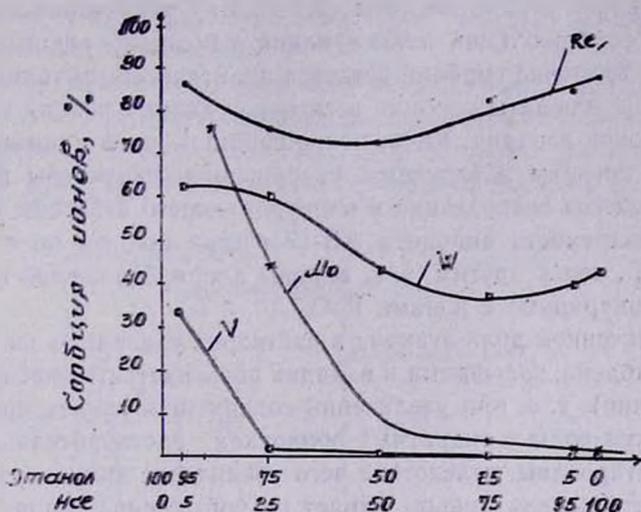


Рис. 1. Сорбция ионов рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) на анионите АВ-17 в зависимости от состава среды этанол—НСl (1 н).

Сорбция ванадия на анионите в отсутствие этанола с повышением концентрации кислоты уменьшается, при 0,1 н сорбируется всего 3%, а при 0,5 н—0%. Добавление этанола к кислоте также увеличивает сорбцию. В слабокислой среде поглощение вольфрама превышает 90%.

Как видно из кривых рис. 1, при 1 н концентрации кислоты в отсутствие этанола молибден и ванадий практически не поглощаются анионитом, а рений и вольфрам поглощаются на 88 и 43%, соответственно.

Добавление этанола к кислоте влияет на сорбируемость ионов по-разному. Сорбция вольфрама, молибдена и ванадия увеличивается, если соотношение этанол—НСl (1 н) составляет 1:1 и 3:1. При повышении концентрации HCl до 4 н ванадий во всех соотношениях этанол—НСl практически не поглощается анионитом, что говорит о сильном конкурирующем действии ионов хлора. С уменьшением количества этанола сорбция молибдена уменьшается. Дальнейшее повышение концентрации соляной кислоты систематически увеличивает его сорбцию, что указывает на образование анионных хлоридных комплексных ионов, хорошо поглощаемых анионитом.

В растворах 0,1 н хлорной кислоты с увеличением доли кислоты сорбция ионов уменьшается несколько иначе. Резким снижением сорбции отличается ванадий. Так, при объемном соотношении кислоты и этанола 1:1 ионы ванадия практически не поглощаются. Значительным снижением сорбции отличаются молибден и вольфрам. Меньше всех снижается сорбция ионов рения. С дальнейшим повышением концентрации HClO_4 величина сорбции существенно снижается для всех изученных

ионов. Это указывает на большое конкурирующее действие перхлоратного иона по отношению к указанным ионам.

В растворах серной кислоты (0,1—0,5 *n*) увеличение доли кислоты уменьшает сорбцию лишь ионов ванадия, у ионов же рения, молибдена и вольфрама величина сорбции остается практически постоянной. При 2 *n* концентрации кислоты сорбция всех ионов (кроме рения) уменьшается, особенно ионов ванадия. Уменьшение сорбции ионов с повышением концентрации кислоты объясняется разрушением структуры воды, уменьшением процесса сольватации и конкурирующего действия анионов кислоты. Селективность анионита АВ-17 всегда больше по отношению к ионам ReO_4^- , чем к другим, т. к. анионы хлорной и серной кислот меньше всех конкурируют с ионами ReO_4^- .

С увеличением доли этанола в растворах указанных кислот сорбция ионов молибдена, вольфрама и ванадия повышается (относительно меньше для рения), т. е. при увеличении содержания спирта происходит замена молекул воды в гидратных оболочках растворителя. Ионы ReO_4^- мало гидратированы, вследствие чего увеличение концентрации органического растворителя меньше влияет на поглощение рения.

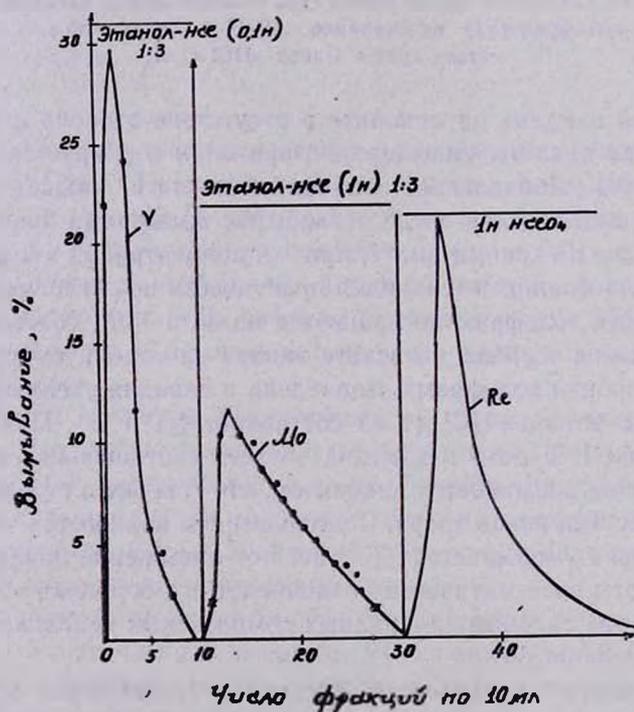


Рис. 2. Разделение ионов рения(VII), молибдена(VI) и ванадия(V) на анионите АВ-17 с растворами: V—этанол—HCl (0,1 *n*), 1:3; Mo—этанол—HCl (1 *n*), 1:3, Re—1 *n* HClO₄.

Были поставлены опыты по исследованию сорбции ионов рения, молибдена, вольфрама и ванадия в динамических условиях. Для этой це-

ли через колонку длиной 20 см, диаметром 1 см с анионитом АВ-17 в хлор-форме со скоростью 1—2 мл/мин пропускали растворы этанол—HCl (0,1 н) с объемным отношением 1:3 (содержащие по 1 мг ионов рения, молибдена и ванадия). При этом ионы ванадия вымывались, а остальные поглощались смолой.

Для количественного элюирования ванадия смолу промывали указанной смесью. При дальнейшем промывании смолы элюировались лишь ионы молибдена. В этих условиях на смоле оставался поглощенным рений, который элюируют 1,0 н раствором хлорной кислоты (рис. 2).

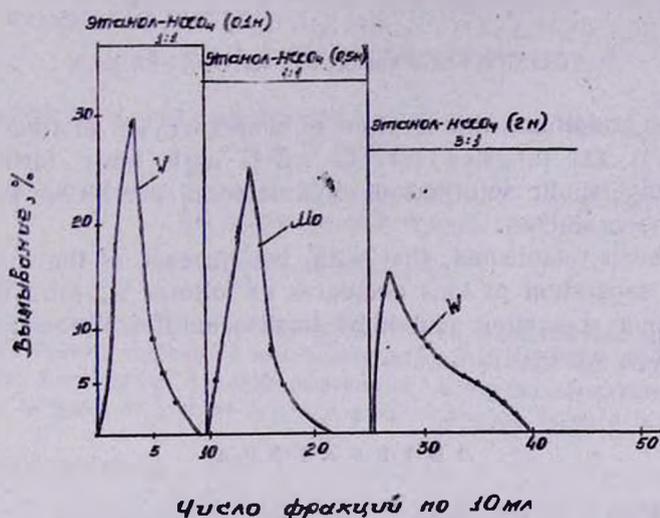


Рис. 3. Разделение ионов ванадия (V), молибдена (VI) и вольфрама (VI) на анионите АВ-17 с растворами: V—этанол—HClO₄ (0,1 н), 1:1; Mo—этанол—HClO₄ (0,5 н), 1:1; W—этанол—HClO₄ (2 н), 3:1.

При разделении смеси ванадия, молибдена и вольфрама в качестве элюента для ванадия применяли этанол-0,1 н HClO₄ (1:1). Молибден вымывали смесью этанол-0,5 н HClO₄ (1:1). Десорбция вольфрама осуществлялась смесью этанол-2,0 н HClO₄ (3:1) (рис. 3).

ՌԵՆԻՈՒՄԻ (VII), ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI), ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ (V) ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ԻՈՆՆԵՐԻ ԱՆԻՈՆԱՓՈՒՅԱՆԱԿԱՑԻՆ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷԹԱՆՈԼԱՑԻՆ ԼՈՒՄՈՒՑՔՆԵՐՈՒՄ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ և Դ. Խ. ԽՈՒԿԱՎԵՐԴՅԱՆ

Ստատիկ պայմաններում հետազոտվել է ռենիումի (VII), մոլիբդենի (VI), վանադիումի (V) և վոլֆրամի (VI) իոնների սորբցիան քլոր ձևում անիոն-նափոխանակիչ АВ-17-ի կիրառմամբ աղաթթվի, պերքլորական և ծծմբական թթուների էթանոլային լուծույթներում:

Հաստատվել է, որ β թունների կոնցենտրացիայի մեծացմամբ իոների սորբցիան նվազում է հետևյալ շարքով՝ $V > Mo > W > Re$: էթանոլի քանակի ավելացումը β թուններում մեծացնում է նրանց սորբցիան:

Դինամիկ պայմաններում մշակվել է նշված իոների փոքր քանակների բաժանման եղանակ:

ANIONEXCHANGE SEPARATION OF RHENIUM(VII), MOLIBDENIUM(VI), VANADIUM (V) AND TUNGSTEN (VI) IN ETHANOLIC ACID SOLUTIONS

D. S. GAIBAKIAN and D. Kh. KHUDAVERDIAN

In static conditions the sorption of rhenium (VII), molybdenum (VI), vanadium (V) and tungsten ions on AB-17 high basic resin in Chloroform and in ethanolic solutions of hydrochloric, perchloric and sulfuric acids have been studied.

It has been established, that with the increase of the concentration of acids the separation of ions decreases as follows $V > Mo > W > Re$.

A dynamic separation method of small quantities of above mentioned ions have been worked out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. A. Shishkov, L. G. Shishkova, Talanta, 12, 857 (1965).
2. D. A. Shishkov, L. G. Shishkova, ДАН Болгарии, 18, 235 (1965).
3. D. A. Shishkov, L. G. Shishkova, ДАН Болгарии, 19, 611 (1966).
4. C. Walter, J. Korkisch, Mikrochim Acta, 1971, 81, 137, 158, 181.
5. M. Rirs, R. Magee, Talanta, 8, 395 (1961).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+547.853.3

МАСС-СПЕКТРЫ 2- и 5-АЛКОКСИБЕНЗИЛЗАМЕЩЕННЫХ
 ПИРИМИДИНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ
 ГРУППАМИ В ЯДРЕ ПИРИМИДИНА

Р. Г. МИРЗОЯН, Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН, М. А. КАЛДРИКЯН
 и А. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мянжояна
 АН Армянской ССР, Ереван

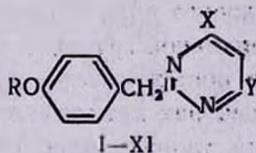
Поступило 26 VI 1974

Исследованы масс-спектры 2- и 5-алкоксибензилзамещенных пириимидинов с различными функциональными группами в ядре пириимидина. Показано, что характер распада пириимидинового ядра зависит, главным образом, от положения алкоксибензильного заместителя и в меньшей степени от природы функциональных групп в пириимидиновом ядре.

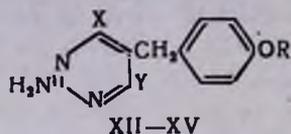
Табл. 1, библиографических ссылок 10.

Ранее нами были исследованы масс-спектры 2- и 5-алкоксибензилзамещенных 4,5- и 4,6-диоксипириимидинов [1,2]. Было показано, что характер фрагментации молекулярных ионов при электронном ударе зависит от положения алкоксибензильной группы в ядре пириимидина.

В настоящей работе рассматриваются масс-спектры 2- и 5-алкоксибензилзамещенных пириимидинов I—XV с различными функциональными группами в пириимидиновом ядре [3,4].



- | | |
|---|--|
| I. R=C ₂ H ₅ , X=OH, Y=NH ₂ ; | VI. R=CH ₃ , X=Cl, Y=NH ₂ ; |
| II. R=C ₃ H ₇ , X=OH, Y=NH ₂ ; | VII. R=C ₂ H ₅ , X=Cl, Y=NH ₂ ; |
| III. R=CH ₃ , X=CH ₃ , Y=NH ₂ ; | VIII. R=CH ₃ , X=Cl, Y=CH ₃ ; |
| IV. R=C ₂ H ₅ , X=CH ₃ , Y=NH ₂ ; | IX. R=C ₂ H ₅ , X=Cl, Y=CH ₃ ; |
| V. R=C ₃ H ₇ , X=CH ₃ , Y=NH ₂ ; | X. R=CH ₃ , X=Y=Cl; |
| | XI. R=C ₂ H ₅ , X=Y=Cl. |



XII. R=CH₃, X=Y=OH;

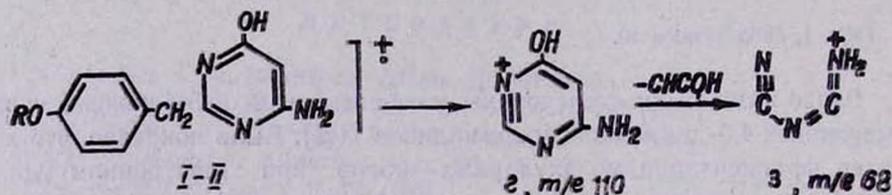
XIII. R=C₄H₉, X=Y=OH;

XIV. R=CH₃, X=Y=Cl;

XV. R=C₂H₅, X=Y=Cl.

Масс-спектры (табл.) были сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации, при энергии ионизирующих электронов 30 эв, температуре напуска на 40—50° ниже температуры плавления изучаемых пириимидинов.

Диссоциативная ионизация пириимидинов I—V подчиняется общим закономерностям, установленным для ранее изученных 2-алкоксибензилзамещенных диоксипириимидинов [1,2]. Следует только отметить, что в случае пириимидинов III—V при разрыве бензильной связи положительный заряд сохраняется только на алкоксибензильной группе. Поэтому ион типа *г*, пик которого в масс-спектрах I—II имеет высокую интенсивность (табл. пик с *m/e* 110), отсутствует в спектрах III—V. В спектрах последних отсутствует и ион типа *з*, что, по-видимому, связано с исчезновением пика иона *г*, из которого в случае I—II образуется ион с *m/e* 68 (ион *з*).



Кроме того, интенсивность пика иона типа *ж* в спектрах III—V (пик с *m/e* 83) значительно ниже, чем в спектрах I—II (пик с *m/e* 85). Известно [1,5], что образование иона типа *ж* связано с α -разрывом N₃—C₄-связи (или N₁—C₆-) пириимидинового ядра и поэтому его интенсивность зависит от природы функциональной группы в положении 4 (или 6). Наибольшую интенсивность пик иона *ж* имеет в спектрах диоксипириимидинов [1,2], а наименьшую — в спектрах метиламинопириимидинов III—V.

Введение одного атома хлора в ядро пириимидина принципиально не меняет картину фрагментации, но заметно подавляет распад пириимидинового ядра. Характерно, что в спектрах VI—VII имеются заметные интенсивные пики ионов с массами 206 (ион *к*)* и 67. Первый ион образуется из иона (M-R)⁺ потерей окиси углерода, а второй — из иона *ж* (*m/e* 103)* элиминированием молекулы хлористого водорода.

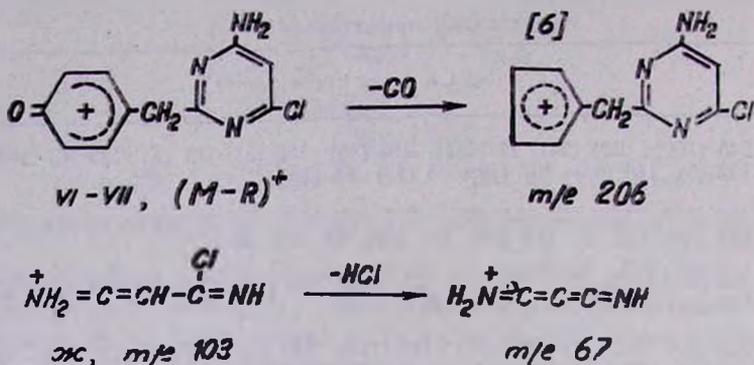
* Здесь и далее массы фрагментов, содержащих атомы хлора, приведены по изотопу Cl³⁵.

Таблица

Масс-спектры пиримидинов I—XV

Соединения	М а с с - с п е к т р ы																																								
I	245 (100)*	224 (24)	217 (12)	216 (50)	188 (3)	161 (4)	135 (6)	133 (12)	132 (5)	110 (67)	107 (19)	85 (43)	68 (13)																												
II	259 (100)	258 (10)	217 (75)	216 (40)	189 (6)	188 (4)	175 (2)	149 (30)	133 (20)	132 (4)	110 (60)	107 (30)	85 (26)	68 (20)																											
III	229 (100)	228 (50)	213 (10)	214 (66)	198 (20)	186 (3)	147 (15)	132 (8)	121 (24)	83 (7)	77 (4)	78 (6)																													
IV	243 (80)	242 (38)	215 (13)	214 (100)	198 (4)	197 (2)	186 (10)	135 (3)	133 (7)	132 (11)	107 (18)	83 (3)	78 (4)	77 (7)																											
V	257 (8)	256 (20)	215 (47)	214 (100)	198 (4)	186 (6)	149 (6)	133 (10)	132 (5)	107 (10)	83 (14)																														
VI	251 (35)	250 (20)	249 (100)	248 (26)	236 (25)	235 (12)	234 (60)	233 (10)	208 (2)	206 (6)	147 (5)	132 (10)	121 (40)	103 (2)	104 (3)	103 (5)	67 (10)																								
VII	265 (36)	264 (25)	263 (100)	262 (15)	237 (16)	236 (38)	235 (37)	234 (96)	233 (18)	218 (6)	208 (9)	207 (6)	206 (14)	135 (19)	133 (34)	132 (16)	107 (40)	105 (14)	104 (10)	103 (14)	78 (8)	77 (13)	67 (22)																		
VIII	250 (40)	249 (28)	248 (100)	247 (25)	235 (21)	234 (8)	233 (60)	147 (2)	146 (3)	132 (4)	121 (60)	78 (4)	77 (6)																												
IX	264 (32)	263 (20)	262 (100)	261 (12)	236 (20)	235 (35)	234 (48)	233 (73)	219 (2)	217 (7)	207 (6)	206 (2)	205 (18)	189 (8)	188 (5)	135 (23)	133 (10)	132 (16)	107 (65)	104 (1)	102 (3)	78 (12)	77 (25)	66 (8)																	
X	272 (12)	271 (11)	270 (60)	269 (24)	268 (83)	257 (5)	256 (4)	255 (40)	253 (60)	227 (24)	225 (36)	189 (8)	147 (4)	146 (7)	122 (12)	132 (4)	121 (100)	104 (4)	91 (19)	78 (18)	77 (24)																				
XI	286 (16)	285 (11)	284 (72)	283 (24)	282 (100)	281 (15)	258 (11)	257 (16)	256 (50)	255 (40)	254 (84)	253 (52)	252 (6)	239 (7)	238 (6)	237 (10)	236 (5)	227 (6)	226 (5)	225 (14)	221 (10)	220 (10)	21 (18)	218 (15)	203 (5)	202 (4)	199 (4)	192 (4)	191 (4)	189 (6)	184 (8)	183 (6)	161 (3)	235 (20)	133 (10)	122 (14)	108 (10)	107 (64)	78 (4)	77 (7)	
XII	247 (100)	246 (25)	216 (30)	173 (12)	162 (8)	161 (12)	147 (6)	140 (36)	134 (13)	128 (8)	121 (50)	109 (6)	108 (44)	97 (7)	91 (16)	86 (10)																									
XIII	289 (98)	288 (4)	233 (100)	232 (40)	216 (4)	173 (3)	163 (4)	148 (17)	147 (14)	140 (32)	107 (60)	86 (30)	57 (50)																												
XIV	286 (5)	285 (70)	284 (8)	283 (100)	270 (6)	268 (10)	254 (15)	253 (4)	252 (30)	251 (5)	250 (25)	249 (6)	248 (70)	234 (10)	238 (12)	219 (5)	218 (12)	217 (22)	216 (30)	213 (4)	212 (12)	206 (4)	205 (4)	204 (8)	196 (6)	185 (8)	180 (30)	178 (22)	177 (4)	176 (40)	170 (14)	155 (10)	142 (16)	141 (8)	140 (20)	125 (8)	122 (8)	121 (94)	91 (30)	78 (5)	77 (12)
XV	315 (15)	314 (20)	313 (74)	312 (26)	311 (90)	273 (14)	272 (14)	271 (62)	270 (32)	269 (77)	268 (24)	254 (4)	252 (6)	237 (10)	236 (36)	235 (13)	234 (100)	233 (20)	232 (25)	218 (3)	217 (4)	216 (8)	204 (12)	198 (22)	196 (12)	180 (8)	178 (16)	177 (4)	176 (30)	171 (14)	165 (10)	163 (14)	156 (14)	142 (7)	141 (6)	140 (16)	107 (40)	106 (80)	94 (7)	78 (27)	77 (12)

* Цифры перед скобками обозначают массу ионов, а в скобках — интенсивности пиков в % от интенсивности максимального пика.



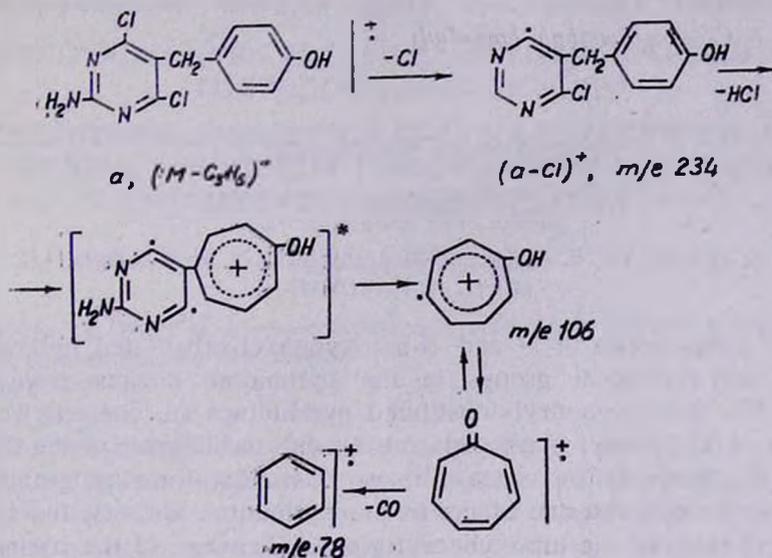
В случае VI—XI, в отличие от хлорпиримидинов, исследованных в [7], не наблюдается выброса атома хлора из молекулярного и осколочных ионов.

Фрагментация XII—XIII сходна с фрагментацией 5-алкоксибензилзамещенных 4,6-диоксипиримидинов [2]. Введение аминной группы в положение 2 пиримидинового ядра практически не меняет общую картину диссоциативной ионизации молекулярных ионов.

Введение двух атомов хлора в пиримидиновое ядро не оказывает значительного влияния на характер фрагментации 2-алкоксибензилзамещенных дихлорпиримидинов, но картина фрагментации существенно меняется в случае 5-алкоксибензилзамещенных дихлорпиримидинов XIV—XV. Атомы хлора в первую очередь подавляют распад пиримидинового ядра. В случае дихлорпиримидинов XIV—XV пиримидиновое ядро практически не распадается.

Интересно, что ион $(\text{M-Cl})^+$ образуется только в случае дихлорпиримидина XIV, в то время как известно, что пик этого иона в спектре 2-амино-4,6-дихлорпиримидина [8] имеет максимальную интенсивность. По-видимому, выброс атома хлора из молекулярных ионов XI и XV подавляется конкурирующим выбросом молекулы этилена и атом хлора элиминируется из образующегося при этом иона $a(\text{M-C}_2\text{H}_4)^+$. Иону $(a\text{-Cl})^+$ в спектре XI соответствует пик с m/e 219, а в спектре XV—234, причем относительная интенсивность последнего намного выше, чем первого. Возможно, орто-расположение алкоксибензильной группы по отношению к атомам хлора способствует отрыву последних как в свободном виде, так и в виде молекулы хлористого водорода. Элиминирование HCl имеет место только в случае 5-алкоксибензилзамещенных дихлорпиримидинов XIV—XV и только после выброса атома хлора. Достаточно интенсивный пик иона с m/e 198 в спектре XV своим происхождением обязан отрыву молекулы хлористого водорода из иона $(a\text{-Cl})^+$. Так как водород, входящий в состав HCl, вероятнее всего, уходит из метиленовой группы, то не исключено, что образование иона с m/e 198 сопровождается расширением бензольного кольца, как это имеет место при фрагментации 3-бензилпиридина [9]. Это предположение косвенно подтверж-

дается появлением пиков ионов с m/e 106 и 78 в спектре XV. Ион с m/e 106 образуется из иона с m/e 198 и, по-видимому, имеет структуру замещенного дегидротропилия [10]. Ион с m/e 78 возникает из иона с m/e 106 потерей окиси углерода.



Процесс последовательного элиминирования атома хлора и молекулы HCl протекает и по пути $(M-R)^+ - Cl - HCl$. Однако пики соответствующих ионов в спектре XV (пики с m/e 233, 197) имеют низкую интенсивность.

Таким образом, характер диссоциативной ионизации молекулярных ионов алкоксибензилзамещенных дихлорпиримидинов, как и в случае пиримидинов с функциональными группами OH, NH₂, CH₃, зависит от положения алкоксибензильной группы в ядре пиримидина.

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԱՅԻՆ ՕՂԱԿՈՒՄ ՏԱՐՔԵՐ ՖՈՆԿՑԻՈՆԱԿ ԽՄՔԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ 2- և 5-ԱԼԿՈՔՍԻՐԵՆՁԻԼ ՏԵՂԱԿԱԿՎԱԾ ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

Ռ. Հ. ՄԻՐՁՈՅԱՆ, Ռ. Դ. ՄԵԼԻՔ-ՕՂԱՆՋԱՆՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴԻԿՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված են պիրիմիդինային օղակում տարբեր ֆունկցիոնալ խմբեր պարունակող 2- և 5-ալկօքսիբենզիլ տեղակալված պիրիմիդինների մասս-սպեկտրները:

2-Ալկօքսիբենզիլտեղակալված պիրիմիդինների համար հատկանշական է բենզիլ կապի խզումը դրական լիցքի լոկալացումով երկու մասնիկների վրա: Սակայն, 4-ամինա-6-մեթիլպիրիմիդինների և պիրիմիդինի օղակում ըլորի մեկ կամ երկու ատոմների առկայության դեպքում դրական լիցքը պահ-

* Возможно, что ппримидиновое ядро имеет открытую форму [8].

պանվում է միայն ալկօքսիբենզիլ խմբի մոտ: Պիրիմիդինային օղակի ճեղքման դեպքում խզվում են N_1-C_2 - և N_3-C_4 - կապերը:

5-Ալկօքսիբենզիլտեղակալված պիրիմիդինների համար հատկանշանական է ֆենիլ կապի խզում և դրական լիցքի լոկալացում մոլեկուլի պիրիմիդինային մասում: Պիրիմիդինային օղակի ճեղքումը պայմանավորված է N_3-C_4 - և C_5-C_6 -կապերի խզումով:

MASS-SPECTRA OF 2-AND 5-ALKOXYBENZYL-SUBSTITUTED PYRIMIDINES WITH DIFFERENT FUNCTIONAL GROUPS IN THE PYRIMIDINE NUCLEUS

R. H. MIRZOYAN, R. G. MELIK-OHANJANIAN, M. H. KALDRIKIAN
and H. A. HAROYAN

The mass-spectra of 2- and 5-alkoxybenzyl-substituted pyrimidines with different functional groups in the pyrimidine nucleus have been studied. The 2-alkoxybenzyl-substituted pyrimidines are characterized by a rupture of the benzyl bond and subsequent localization of the charge on both fragments. However, in the case of 4-amino-6-methylpyrimidines having one or two chlorine atoms in the pyrimidine nucleus, the charge is retained only on the alkoxybenzyl group. Cleavage of the pyrimidine nucleus involves rupture of the N_1-C_2 - and N_3-C_4 -bonds. The 5-alkoxybenzyl-substituted pyrimidines are characterized by a fission of the phenyl bond and localization of the charge upon the pyrimidine part of the molecule. Cleavage of the pyrimidine nucleus involves rupture of the N_3-C_4 - and C_5-C_6 -bonds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджанян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 195 (1975). 963 (1974).
2. А. А. Ароян, М. А. Калдрикиян, С. А. Хуршудян, Р. Г. Мирзоян, Арм. хим., ж., 27, 963 (1974).
3. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджанян, Арм. хим. ж., 22, 57 (1969).
4. А. А. Ароян, М. А. Калдрикиян, Л. А. Григорян, Арм. хим. ж., 24, 721 (1971).
5. K. Undheim, G. Hvilstendahl, Acta Chem. Scand., 25, 3227 (1971).
6. C. S. Barnes, J. L. Occolowitz, Austral. J. Chem., 16, 219 (1963).
7. T. Kato, H. Jamanaka, H. Ichikawa, T. Chiba, Org. Mass. Spectrom., 4, 181 (1970).
8. T. Nishiwaki, Tetrah., 23, 1153 (1967).
9. А. П. Краснощек, Р. А. Хмельницкий, А. А. Поляков, ЖорХ, 4, 1690 (1968).
10. В. И. Высоцкий, Р. А. Хмельницкий, И. И. Грандберг, Изв. ТСХА, 1970, 217.

УДК 542.91+547.466

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ N-КАРБОКСИАН- ГИДРИДОВ α -АМИНОКИСЛОТ

Ц. Е. АГАДЖАНЫН и К. Л. АМБОУАН

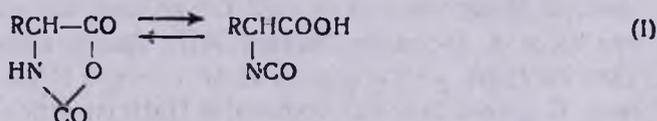
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1973

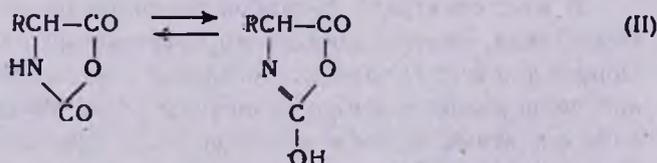
Методами ПМР, ИК и масс-спектропии исследованы строение и фрагментация N-карбоксиангидридов α -аминокислот.

Библ. ссылок 3.

Полимеризация N-карбоксиангидридов α -аминокислот занимает особое место среди различных способов получения полипептидов. Механизм термической полимеризации неясен. Высказано предположение о наличии в равновесии с N-карбоксиангидридом α -изоцианокربоновой кислоты, способной полимеризоваться с отщеплением CO_2 [1]



N-Карбоксиангидриды легко полимеризуются также в растворе под действием различных аминов, солей, сильных оснований, кислот, воды и т. д. В зависимости от примененного инициатора предложены различные механизмы полимеризации, в том числе через промежуточную таутомерную форму II [2]



Нами исследовано строение N-карбоксиангидридов α -аминокислот спектроскопическим методом. Сняты и изучены ИК, ПМР и масс-спектры N-карбоксиангидридов глицина, DL-аланина, DL-валина и DL-норлейцина, содержащих различные группы у C-4 кольца, а также N-карбоксиангидрида саркозина, содержащего CH_3 -N-группу и, следовательно, не способного к таутомерии.

В ИК спектрах всех N-карбоксиангидридов аминокислот, снятых как в вазелиновом масле, так и в хлороформе, отсутствуют полосы поглощения, характерные для колебаний $N=C=O$ в области 2270 см^{-1} и $C=N$ несопряженной связи в оксазолонах в области $1660\text{—}1690\text{ см}^{-1}$ [3]. С другой стороны, в ИК спектрах, снятых в вазелиновом масле, аналогично ИК спектру N-карбоксиангидрида саркозина, имеются полосы поглощения карбонильных групп в областях 1780 и 1860 см^{-1} . В ИК спектрах N-карбоксиангидридов глицина, DL-валина и DL-норлейцина, снятых в вазелиновом масле, имеются поглощения в областях $3170\text{—}3190$ и $3260\text{—}3290\text{ см}^{-1}$, характерные для колебаний различно ассоциированной NH амидной связи (как и следовало ожидать, последние отсутствуют в ИК спектре N-карбоксиангидрида саркозина).

В ИК спектре N-карбоксиангидрида DL-аланина, снятом в хлороформе, имеются широкий пик в области $3270\text{—}3330\text{ см}^{-1}$ и узкий в области 3460 см^{-1} , соответствующие ассоциированной и неассоциированной NH связям (последнее подтверждается изменением их относительной интенсивности при разбавлении раствора). В ИК спектре же N-карбоксиангидрида DL-валина, снятом в хлороформе, имеется лишь пик неассоциированной NH связи в области 3470 см^{-1} .

Данные ПМР спектров (Varian T-60, $CDCl_3$, TMC) подтверждают вышесказанное. Так, в области слабых полей в ПМР спектрах N-карбоксиангидридов DL-аланина и DL-норлейцина наряду с узким сигналом синглета при 7,4 м. д. (неассоциированный NH), присутствующим и в спектре N-карбоксиангидрида DL-валина, имеется уширенный сигнал при 7,2 м. д. (ассоциированный NH). Аналогичный сигнал, как и следовало ожидать, отсутствует в ПМР спектре N-карбоксиангидрида саркозина. С другой стороны, сравнение ПМР спектров N-карбоксиангидридов DL-аланина, DL-валина и DL-норлейцина со спектром саркозина показывает, что протоны CH группы кольца всех N-карбоксиангидридов резонируют в одной и той же части поля с химическими сдвигами, соответственно 4,43 (IH, квартет), 4,3 (IH, дуплет), 4,4 (IH, триплет) и 4,13 м. д. (2H, синглет), что указывает на сходное химическое окружение CH группы кольца.

В масс-спектрах* N-карбоксиангидридов аминокислот, кроме DL-норлейцина, имеется достаточно интенсивный пик молекулярного иона. Общим для всех N-карбоксиангидридов путем фрагментации молекулярного иона является выброс молекулы CO_2 с образованием, по-видимому, иона α -лактама. Ионы α -лактамов далее фрагментируются как с выбросом молекулы CO, так и с расщеплением боковой цепи. В масс-спектрах N-карбоксиангидридов аминокислот, содержащих алкильный радикал у C-4 кольца (N-карбоксиангидриды DL-аланина, DL-валина и DL-норлейцина), наблюдается пик иона $[M-28]^+$, т. е. в этих случаях молекуляр-

* Сняты на масс-спектрометре MX-1303 с прямым вводом веществ в ионный источник при температуре, близкой к т. плавления соответствующего N-карбоксиангидрида, и потенциале ионизации 36 эв.

ный ион фрагментируется с выбросом CO и образованием иона циклического уретана или O-ацилгидроксиламина. Если же в алкильном радикале у C-4 атома кольца имеется β -водородный атом (N-карбоксиангидрид DL-валина и DL-норлейцина), то молекулярный ион также фрагментируется с расщеплением R—C-4 связи с одновременным переходом β -водородного атома от бокового радикала к атому C-4 кольца и образованием иона N-карбоксиангидрида глицина и молекулы олефина.

Согласно вышеизложенному, можно заключить об оксазолидин-2,5-дионном строении N-карбоксиангидридов α -аминокислот.

α -ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ N-ԿԱՐՔՕՔՍԻԱՆՀԻՐԻԴՆԵՐԻ ՍՊԵԿՏՐՍԿՈՊԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Յ. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ և Կ. Լ. ՀԱՄԲՈՅԱՆ

ՊՄՌ (CDCl₃), ԻԿ (CHCl₃, վազելինի յուղ) և մասս-սպեկտրասկոպիկ եղանակով ուսումնասիրված է գլիցինի, DL-ալանինի, DL-վալինի, DL-նորլեյցինի և սարկոզինի N-կարբոքսիանհիդրիդների կառուցվածքը: Ցույց է տրված N-կարբոքսիանհիդրիդների տարբեր ազրեգատային վիճակներում տաուտոմեր ձևերի բացակայությունը:

SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF N-CARBOXYANHYDRIDES OF α -AMINOACIDS

Ts. Ye. AGHAJANIAN and K. L. HAMBOYAN

The structure and fragmentation of the N-carboxyanhydrides of the glycine, DL-alanine, DL-valine, DL-norleucine and sarcosine have been studied by NMR, IR and mass-spectroscopic methods. It has been shown that tautomeric forms of N-carboxyanhydrides in different agregatic states are absent.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. D. Kopple, J. Am. Chem. Soc., 79, 6442 (1957).
2. D. Ballard, C. Bamford, F. Weymouth, Nature, 174, 173 (1954); Proc. Rby. Soc., A227, 155 (1955).
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963, стр. 386.

УДК 542.951.8+542.958+547.82

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙLXXXIV. СИНТЕЗ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ
1,3-ДИЕНА, БРОМА И АМИНАА. Т. БАБАЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Э. М. АРАКЕЛЯН,
Н. М. ДАВТЯН, Т. А. СААКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯНИнститут органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 3 VII 1974

Показана возможность синтеза моно- и дичетвертичных аммониевых солей взаимодействием брома со смесью третичного амина и 1,3-диена.

Табл. 3, библиографические ссылки 3.

Синтез 1,4-диаммоний-2-бутенов легко осуществляется взаимодействием дибромидов 1,3-диенов с третичными аминами [1]. При проведении реакции в растворителях, не растворяющих аммониевые соли, с хорошими выходами получают моноаммониевые соли [2].

Ранее указывалось о возможности осуществления аналогичных синтезов путем взаимодействия бромаммонийбромидов с 1,3-диенами при низких температурах [3].

Настоящее сообщение посвящено дальнейшим исследованиям в этой области.

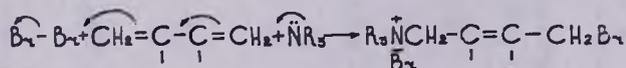
В качестве аминов, образующих при низких температурах устойчивые бромаммонийбромиды, использованы триметиламин, диметилбензиламин, диметиланилин и пиридин. В качестве диенов—бутадиен, изопрен, пиперилен, хлоропрен и 2,3-дихлорбутадиен. В первых опытах предварительно готовился бромаммонийбромид и затем только добавлялся диен. Выходы аммониевых солей не превышали 25—30%. В 2 раза выше выходы при предварительном изготовлении дибромидов с последующим добавлением амина (60—62%). Наилучшие выходы были получены при добавлении брома к смеси амина и диена (65—95%).

В табл. 1 приведены результаты взаимодействия эквимольных количеств диена, амина и брома. Во всех случаях с хорошими выходами получают моночетвертичные аммониевые соли, содержащие аллильный атом брома.

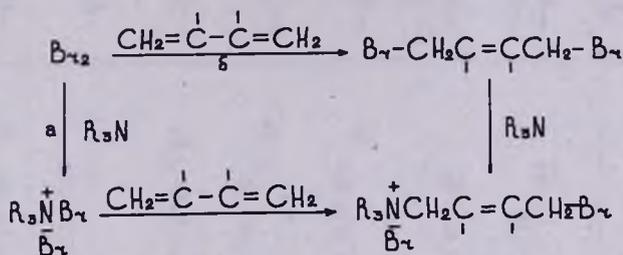
В табл. 2 приведены результаты взаимодействия эквимольных количеств диена и брома с 3-кратным количеством амина. Как видно из дан-

ных таблицы, в случае диметилбензиламина и диметиланилина проведение реакции в избытке последних не приводит к ожидаемому результату, а именно, к образованию дичетвертичных аммониевых солей, т. к. в этих аминах образовавшиеся моноаммониевые соли не растворяются. Достаточно при этой же низкой температуре добавить к реакционной смеси спирт, как уже образуется дичетвертичная соль.

Взаимодействие брома со смесью диена и амина может происходить синхронно



или двустадийно—через предварительное образование бромаммонийбромида (а) или дибромида диена (б):



Взаимодействием полученных моноаммониевых солей с третичными аминами в метаноле получены смешанные 1,4-диаммониевые соли (табл. 3).

Экспериментальная часть

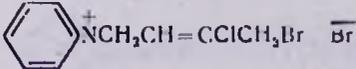
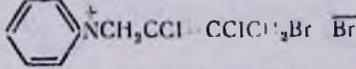
Взаимодействие смеси третичного амина и 1,3-диена с бромом. К смеси соответствующих мольных количеств третичного амина и 1,3-диена при $-45-20^\circ$ и непрерывном перемешивании прикапывается эквимольное диену количество брома. Охлаждение и перемешивание продолжается еще 2 часа. Образовавшаяся соль тщательно промывается эфиром и сушится. Данные приведены в табл. 1 и 2.

Синтез смешанных 1,4-диаммониевых солей. Раствор эквимольных количеств моноаммониевой соли и третичного амина в метаноле оставляется при комнатной температуре. Об окончании реакции судят титрованием амина. Затем метанол отгоняется, остаток промывается эфиром и сушится (табл. 3).

Индивидуальность полученных моно- и диаммониевых солей установлена методом ТСХ на силуфоле UV 254 в системе растворителей—*n*-бутиловый спирт: этиловый спирт: вода: уксусная кислота—10:7:4:1 (табл. 1,2,3).

Результаты 2-часового взаимодействия эквимольных количеств диена, амина и брома

Исходные		Продукты реакции	Темп. реакции, °С	Выход, %	Т. пл., °С	% Br		R _f
диен	амин					найдено	вычислено	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Бутадиен	(CH ₃) ₂ NCH ₂ C ₆ H ₅	$(CH_3)_2N^+ \begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ CH_2CH=CHCH_2Br \end{matrix} \overline{Br}$	-30	65	150-151	23,15	22,92	0,63
.	пиридин	 N ⁺ CH ₂ CH=CHCH ₂ Br \overline{Br}	-40	82	76	27,30	28,10	—
Изопрен	(CH ₃) ₂ NCH ₂ C ₆ H ₅	$(CH_3)_2N^+ \begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ CH_2CH=C(CH_3)CH_2Br \end{matrix} \overline{Br}$	-30	71	96	22,27	22,03	—
.	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₅	$(CH_3)_2N^+ \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2CH=C(CH_3)CH_2Br \end{matrix} \overline{Br}$	-25	68	70	22,42	22,92	0,65
.	пиридин	 N ⁺ CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ Br \overline{Br}	-40	80	97	26,21	26,06	—
Пиперилен	(CH ₃) ₂ NCH ₂ C ₆ H ₅	$(CH_3)_2N^+ \begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ CH_2CH=CHCH(CH_3)Br \end{matrix} \overline{Br}$	-30	85	120	21,67	22,03	—
.	пиридин	 N ⁺ CH ₂ CH=CHCH(CH ₃)Br \overline{Br}	-40	75	вязкое	25,24	26,05	0,71
Хлоропрен	(CH ₃) ₃ N	$(CH_3)_3N^+CH_2CH=CClCH_2Br \overline{Br}$	-45	97	182	26,39	26,01	—

1	2	3
Хлорэпрен	пиридин	
.	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\overset{\dagger}{\text{N}} \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{Br} \end{cases} \overline{\text{Br}}$
..	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\overset{\dagger}{\text{N}} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{Br} \end{cases} \overline{\text{Br}}$
2,3 Дихлор- бутадиен	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_3\overset{\dagger}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\text{Br} \overline{\text{Br}}$
.	пиридин	
.	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\overset{\dagger}{\text{N}} \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\text{Br} \end{cases} \overline{\text{Br}}$
.	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\overset{\dagger}{\text{N}} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\text{Br} \end{cases} \overline{\text{Br}}$

Продолжение таблицы 1

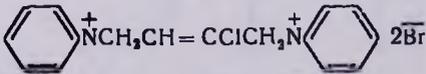
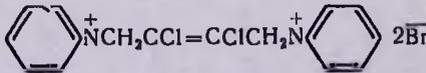
	4	5	6	7	8	9
	-40	87	147-148	24,40	21,42	—
	-40	86	133	20,63	20,85	—
	-20	68	137	21,50	21,65	—
	-45	75	вязкое	23,39	23,66	—
	-30	94	212	22,29	22,09	—
	-20	66	вязкое	19,45	19,13	—

Таблица 2

Результаты 2-часового взаимодействия эквимольных количеств диена и брома и трехкратного количества амина

Исходные		Продукты реакции	Темп. реакции, °C	Выход, %	Т. пл., °C	% Br	
диен	амин					найдено	вычислено
1	2	3	4	5	6	7	8
Бутадиен	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br} \end{matrix} \text{Br}^-$	-30	77	150-151	—	—
.	пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5 2\text{Br}^-$	-40	70	181	42,70	43,01
Изопрен	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 2\text{Br}^-$	-40	78	163	46,20	46,24
.	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} \end{matrix} \text{Br}^-$	-30	66	96	—	—
.	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} \end{matrix} \text{Br}^-$	-25	86	72	—	—
.	пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5 2\text{Br}^-$	-40	81	вязкое	41,15	41,45
Пиперилен	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{Br} \end{matrix} \text{Br}^-$	-30	83	120	—	—
.	пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5 2\text{Br}^-$	-40	75	136	41,69	41,45

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Хлоропрен	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \quad 2\overline{\text{Br}}$	-40	96	196	43,44	43,65
.	пиридин	 $2\overline{\text{Br}}$	-20	79	вязкое	36,53	36,90
.	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{Br}^* \end{matrix} \quad \overline{\text{Br}}$	-25	70	135	—	—
2,3-Дихлор- бутадиен	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \quad 2\overline{\text{Br}}$	-40	89	215—217	40,4	39,9
.	пиридин	 $2\overline{\text{Br}}$	-30	89	136—137	35,84	36,28
.	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\text{Br} \end{matrix} \quad \overline{\text{Br}}$	-20	70	вязкое	19,25	19,13
.	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\text{Br} \end{matrix} \quad \overline{\text{Br}}$	-20	63	.	19,50	19,80

* Не дают депрессии т. пл. в смеси с известным образцом.

Идентификация проводилась определением температуры плавления смешанной пробы с известным образцом, полученным по [2].

Таблица 3

Полученные смешанные 1,4-диаммониевые соли

Синтезированные соли	Выход. %	Т. пл., °С	% Br	
			найдено	вычислено
$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{Br}^- \end{matrix}$	74	234	34,21	34,00
$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Br}^- \end{matrix}$	74	вязкое	35,67	35,2
$(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	88	257—258	34,47	34,60
$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^* \\ \text{Br}^- \end{matrix}$	93	239—240	31,68	31,68
$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{Br}^- \end{matrix}$	87	205—206	30,96	30,82
$(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	95	217	36,32	36,34
$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Br}^- \end{matrix}$	86	177	33,36	33,12

* $R_f = 0,74$.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXXIV. ԱՄՈՆԻԱՎԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ 1,3-ԴԻԵՆ, ԱՄԻՆ ԵՎ ԲՐՈՄ ԳՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Խ. ԳՅՈՒԼԱԶԱՐՅԱՆ, Է. Մ. ԱՌԱՔԵՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ,
Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ Լ Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ 1,3-դիենների (բութադիեն, պիպերիլեն, իզոպրեն, քլո-րապրեն, 2,3-դիքլորբուտադիեն) և երրորդային ամինների (տրիմեթիլամին, դիմեթիլբենզիլամին, դիմեթիլանիլին և պիրիդին) խառնուրդը բրոմի հետ (-45° , -20°) փոխազդելիս առաջացնում է համապատասխան մոնո- և երկչորրորդային ամոնիակային աղեր:

STUDIES OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

LXXXIV. THE SYNTHESIS OF AMMONIUM SALTS BY THE INTERACTION OF A TERTIARY AMINE, A DIENE AND BROMINE

A. T. BABAYAN, A. Kh. GULNAZARIAN, E. M. ARAKELIAN,
N. M. DAVTIAN, T. A. SAHAKIAN and G. T. MARTIROSSIAN

It has been shown, that the interaction of a mixture of 1,3-diene (butadiene, isoprene, piperilene, chloroprene and 2,3-dichlorobutadiene) and a tertiary amine (trimethylamine, dimethylbenzylamine, dimethylaniline and piperidine) with bromine produces the corresponding ammonium salts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР, 133, 1334 (1960).
2. А. Т. Бабян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972).
3. А. Т. Бабян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, ДАН Арм. ССР, 55, 42 (1972).

УДК 542.91+547.789.1+832.938

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

СИНТЕЗ 1-ОКСО(1,1-ДИОКСО)-3-ХЛОР-4,4-ДИМЕТИЛ-1,2,5-ТИАДИАЗОЛА-Δ² И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛАТЯН и Р. С. МИРЗОЯН

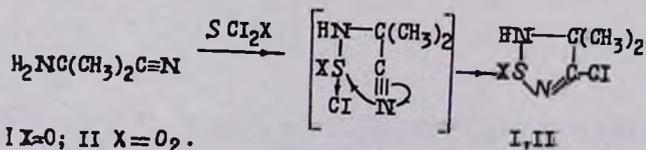
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 29 VII 1974

Взаимодействием хлористых тионила и сульфурила с аминоизобутиронитрилом синтезированы производные 1,2,5-тиадиазола-Δ² и изучены некоторые их превращения. Табл. 1, библиографические ссылки 7.

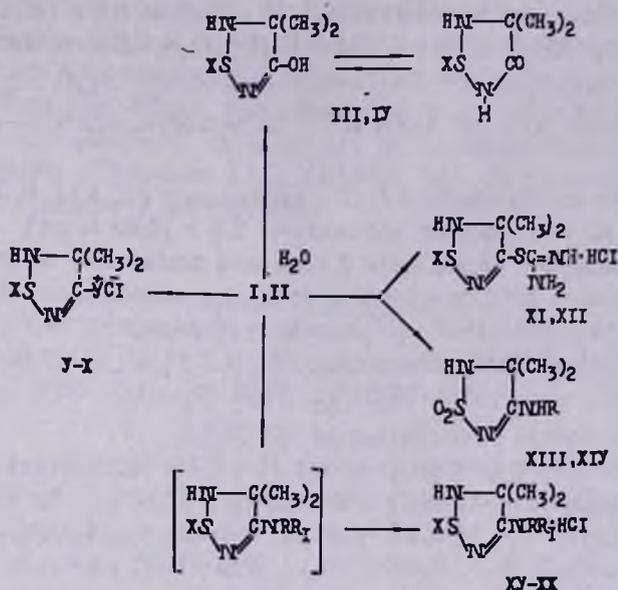
Известно, что хлористый тионил с первичными алифатическими и ароматическими аминами или их гидрохлоридами образует тиониламины [1,2]. Ароматические О-диамины, а также некоторые алкилендиамины под действием хлористых тионила и сульфурила подвергаются гетероциклизации с образованием производных тиадиазолов [3,4]. В литературе совершенно отсутствуют данные относительно взаимодействия этих хлоридов с аминонитрилами.

В развитие проведенных нами ранее исследований [5,6] было показано, что аминоизобутиронитрил с указанными хлоридами вместо ожидаемого тионилamina или сульфамида [7] образует 1-оксо(1,1-диоксо)-3-хлор-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазолы-Δ².



Строение соединений I, II подтверждено как спектроскопически, так и их некоторыми превращениями.

Как и следовало ожидать, I и II легко гидролизуются с образованием окси-оксопроизводных III, IV и, аналогично описанным ранее хлороксатриазолам, легко реагируют с уротропином (V, VI), триалкиламинами (VII—X), тиомочевинной (XI, XII) и диалкил(арил) аминами. Из полученных соединений XIII, XIV представляют собой кристаллические продукты, а XV—XX идентифицированы в виде гидрохлоридов.



III, IV, X=O, O₂, V, VI, X=O; O₂. Y=(CH₂)₆N₄. VII, VIII, X=O; O₂.

Y=(CH₃)₃N. IX, X, X=O; O₂. Y=(C₂H₅)₃N. XI, XII, X=O; O₂.

XIII, XIV, R=C₆H₅; O-C₆H₄. XV, XVI, X=O; O₂, R=R₁=C₂H₅.

XVII-XX, X=O, O₂, R=H, R₁=C₆H₅; O-C₆H₄.

Экспериментальная часть

1-Оксо-3-хлор-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазол-Δ² (I). К 2,4 г (0,02 моля) тионилхлорида в 10 мл абс. эфира при -10—14° прикапывают 3,4 г (0,04 моля) аминоизобутиронитрила в 10 мл абс. эфира и перемешивают 1 час. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, фильтр промывают 10 мл абс. эфира. Из фильтрата под вакуумом удаляют не вошедшие в реакцию тионилхлорид и аминоизобутиронитрил. Выход 2,4 г (72,25%). Найдено %: Cl 20,87; N 17,31; S 19,14. C₄H₇ClN₂OS. Вычислено %: Cl 21,35; N 16,83; S 19,20.

1,1-Диоксо-3-хлор-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазол-Δ² (II). Аналогично из 2,7 г (0,02 моля) сульфурилхлорида и 3,4 г (0,04 моля) аминоизобутиронитрила получают 2,5 г (69,7%) II, т. пл. 63—64° (с разлож.). Найдено %: Cl 19,04; N 15,37; S 18,2. C₄H₇ClN₂O₂S. Вычислено %: Cl 19,5; N 15,4; S 17,5. ИК спектр, см⁻¹: ν_{C=N} 1620, ν_{SO} 1170, 1175.

1,3-Диоксо-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазолидин (III). 1 г (0,006 моля) I растворяют в 6 мл воды при охлаждении и перемешивают 1 час. Затем удаляют воду при комнатной температуре, остаток обрабатывают ацетоном и отфильтровывают. Выход 0,4 г (45,0%), т. пл. 70°. Найдено %: N 18,57; S 21,4. C₄H₈N₂O₂S. Вычислено %: N 18,92; S 21,62. ИК спектр, см⁻¹: ν_{C=N} 1618—1630, ν_{SO} 1098, ν_{C=O} 1670, ν_{NH} 3190, ν_{OH} 3330.

Аналогично из 1,8 г (0,01 моля) II получено 0,8 г (46,4%) IV; т. пл. 125°. Найдено %: N 17,08; S 19,5. $C_4H_8N_2O_3S$. Вычислено %: N 17,35; S 20,1. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{CO} 1650—1665, ν_{SO} 1120, ν_{C-N} 1623, ν_{NH} 3185. $R_f=0,49$. ТСХ на Al_2O_3 II ст. активности, ацетон—гексан—вода, 6:3:1.

Продукт присоединения I, II к уротропину (V, VI). К 3,3 г (0,02 моля) I в 10 мл хлороформа добавляют 2,8 г (0,02 моля) уротропина в 20 мл хлороформа. Оставляют 2 часа при комнатной температуре и отфильтровывают, фильтр промывают 10 мл хлороформа. Выход V 4,7 г (76,3%), т. пл. 165—167° (с разлож.). Найдено %: Cl 11,83; N 27,74; S 10,02. $C_{10}H_{19}ClN_6OS$. Вычислено %: Cl 11,57; N 27,38; S 10,42. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{C-N} 1618—1633, ν_{SO} 1100. $R_f=0,41$. ТСХ на Al_2O_3 II ст. активности, ацетон—гексан—вода, 6:3:1.

Аналогично из 1,8 г (0,01 моля) II и 1,4 г (0,01 моля) уротропина в 15 мл хлороформа получен VI. Выход 2,4 г (73,5%); т. пл. 156° (с разлож.). Найдено %: Cl 10,62; N 26,34; S 10,23. $C_{10}H_{19}ClN_6O_2S$. Вычислено %: Cl 11,0; N 26,1; S 9,93. ν_{C-N} 1620—1630 cm^{-1} .

Хлористый триметил-1-оксо-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазолил- Δ^2 -3-аммоний (VII). К 1,7 г (0,01 моля) I в 10 мл абс. эфира при охлаждении ледяной водой постепенно прибавляют 0,6 г (0,01 моля) триметиламина в 10 мл абс. эфира. На следующий день быстро отфильтровывают и фильтр промывают 10 мл абс. эфира. Выход 1,7 г (75,2%).

Аналогично получены VIII—X (табл.).

Хлористый S-[1,1-диоксо-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазолил- Δ^2 -3]тиуроний (XII). К 0,8 г (0,01 моля) тиомочевинны в 14 мл ацетона при охлаждении ледяной водой и перемешивании прикапывают 1,8 г (0,01 моля) II в 8 мл ацетона. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1 час, затем отфильтровывают, фильтр промывают 10 мл ацетона. Выход 2,2 г (84,5%), т. пл. 134°. Найдено %: Cl 13,24; N 21,33; S 24,85. $C_5H_{11}ClN_4O_2S_2$. Вычислено %: Cl 13,70; N 21,61; S 24,72. $R_f=0,35$. ТСХ на Al_2O_3 II ст. активности, ацетон—гексан—вода, 6:3:1.

Аналогично из 2,4 г (0,014 моля) I и 1,1 г (0,014 моля) тиомочевинны в 30 мл ацетона получен XI. Выход 2,5 г (71,5%), т. пл. 150° (с разлож.). Найдено %: Cl 14,23; N 23,45; S 25,91. $C_5H_{11}ClN_4OS_2$. Вычислено %: Cl 14,6; N 23,10; S 26,4.

1,1-Диоксо-3-фениламино-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазол- Δ^2 (XIII). К 1,8 г (0,01 моля) II в 10 мл абс. эфира при охлаждении и перемешивании прибавляют 1,8 г (0,02 моля) анилина в 10 мл абс. эфира. Затем перемешивают 2 часа при комнатной температуре и добавляют воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают. Получено 1,9 г (79,5%) XIII. Аналогично получен XIV (табл.). $R_f=0,58$. ТСХ на Al_2O_3 II ст. активности, ацетон—гексан, 4:1.

Гидрохлорид 1-оксо-3-диэтиламино-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазола- Δ^2 (XV). К 1,7 г (0,01 моля) I в 10 мл абс. эфира при охлаждении льдом и перемешивании прикапывают 1,5 г (0,02 моля) диэтиламина в 10 мл абс.

эфира. Затем перемешивают 2 часа при комнатной температуре и отфильтровывают. Фильтр промывают 10 мл абс. эфира и под вакуумом удаляют эфир и не вошедший в реакцию диэтиламин. К остатку, разбавленному 10 мл абс. эфира, прибавляют эфирный раствор хлористого водорода до прекращения образования мути. Выпавшие кристаллы отфильтровывают. Получено 1,9 г (80,0%) XV. Гидрохлориды XVI—XX (табл.) получены этим же способом.

Таблица 1

Производные триазазола

Соединения	X	Y	Выход, %	R _f **	Т. пл., °С	Анализ, %					
						найдено			вычислено		
						Cl	N	S	Cl	N	S
VII	O	(CH ₃) ₃ NCI	74,2	0,80	115—116	15,22	—	14,70	15,7	18,6	14,2
VIII	O ₂	(CH ₃) ₃ NCI	75,4	—	65*	15,0	17,54	—	14,65	17,36	13,25
IX	O	(C ₂ H ₅) ₃ NCI	70,8	—	92*	13,3	—	11,43	13,25	15,68	11,95
X	O ₂	(C ₂ H ₅) ₃ NCI	69,5	0,43	126	12,74	14,58	11,76	12,50	14,8	11,3
XIII	O ₂	NHC ₆ H ₅	79,5	0,80	82	—	17,32	13,51	—	17,57	13,38
XIV	O ₂	NH(O-CI-C ₆ H ₄)	46,7	0,58	60	—	15,80	11,46	12,95	15,32	11,66
XV	O	N(C ₂ H ₅) ₂ -HCl	80,0	0,50	110—111	14,38	17,52	13,71	14,85	17,58	13,41
XVI	O ₂	N(C ₂ H ₅) ₂ -HCl	81,0	0,75	104	14,30	—	12,07	13,88	16,45	12,52
XVII	O	NHC ₆ H ₅ -HCl	84,7	0,38	115—116*	13,38	16,43	12,30	13,66	16,15	12,32
XVIII	O ₂	NHC ₆ H ₅ -HCl	83,5	0,40	98*	12,35	15,61	—	12,8	15,2	11,6
XIX	O	NH(O-CI-C ₆ H ₄)HCl	86,5	0,83	154—155	23,80	—	11,32	24,15	14,26	10,86
XX	O ₂	NH(O-CI-C ₆ H ₄)HCl	78,4	—	150	22,62	—	10,70	22,9	13,55	10,32

* Плавится с разложением

** ТСХ на Al₂O₃ II ст. активности: а) ацетон—гексан—вода (6:3:1) VII, X XV, XVII, XVIII; б) ацетон—гексан (1:9) XVI, XIX.

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

1-ՕՐՍՈ (1,1-ԴԻՕՐՍՈ)-3-ՔԼՈՐ-4,4-ԴԻՄԵԹԻԼ-1,2,5-ԹԻԱԳԻԱԶՈԼ-Ճ₂-Ի ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ Լ Ռ. Ս. ՄԻՐՁՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է թիրոնիլ և սուլֆուրիլ քլորիդների ռեակցիան ամինա-իզոբութիրանիտրիլի հետ: Կատարվել են ստացված 1-օրսո (1,1-դիօրսո)-3-քլոր-4,4 դիմեթիլ -1,2,5- թիագիազոլ -Δ²-ի հիդրոլիզը և նրա մի քանի փոխարկումները:

Արդյունքում ստացվել ու բնութագրվել են 1,3- դիօրսո (1,1,3-տրիօրսո) - 4,4-դիմեթիլ-1,2,5-թիագոլիդինը, ուրոտրոպինային և թիրոնիտումային աղերը, տրիակլիլարիլամինային միացությունները և նրանց հիդրոքլորիդները:

SYNTHESIS OF PESTICIDES

THE SYNTHESIS OF 1-OXO(1,1-DIOXO)-3-CHLORO-4,4-DIMETHYL-1,2,5-THIADIAZOLE- Δ^2 AND ITS TRANSFORMATIONS

V. V. DOVLATIAN and R. S. MIRZOYAN

The reactions of thionyl and sulphuril chlorides with aminolizobuthionitrile and the transformations of the reaction products 1-oxo(1,1-dioxo)-3-chloro-4,4-dimethyl-1,2,5-thiadiazole- Δ^2 have been studied. The resulting products 1,3-dioxo(1,1,3-threoxo)-4,4-dimethyl-1,2,5-thiadiazolidine, urothropine and thlurontume salts, alkyl-, arylaminoproducts and their hydrochlorides have been isolated and characterized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. Klamann, C. Sass, M. Zelenka, Ber., 92, 1910 (1959); [C. A., 54, 1385 (1960)].
2. A. Michaelis, R. Herz, Ber., 27, 745 (1891).
3. V. G. Pestn, A. M. Khaletskii, Chi-Chun Chao, ЖОХ, 27, 1570 (1957); [C. A., 52, 3790 (1958)].
4. S. Melamed, W. Z. Crohal, Пат. США, 2,624,729; [C. A., 47, 11256 (1953)].
5. В. В. Довлатян, Р. С. Мирзоян, Арм. хим. ж., 28, 233 (1975).
6. В. В. Довлатян, Р. С. Мирзоян, Арм. хим. ж., 28, 311 (1975).
7. Wohz, Koch, Ber., 43, 3298 (1910).

АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ

Х. *п*-АЛКОКСИБЕНЗОИЛГЛИЦИЛГЛИЦИНЫ, ИХ МЕТИЛОВЫЕ И ЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ

О. Л. МНДЖОЯН, С. А. КАЗАРЯН, Г. П. АЛЕБЯН,
 Н. Л. ЛУКЪЯНЕНКО и А. О. МОВСЕСЯН

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

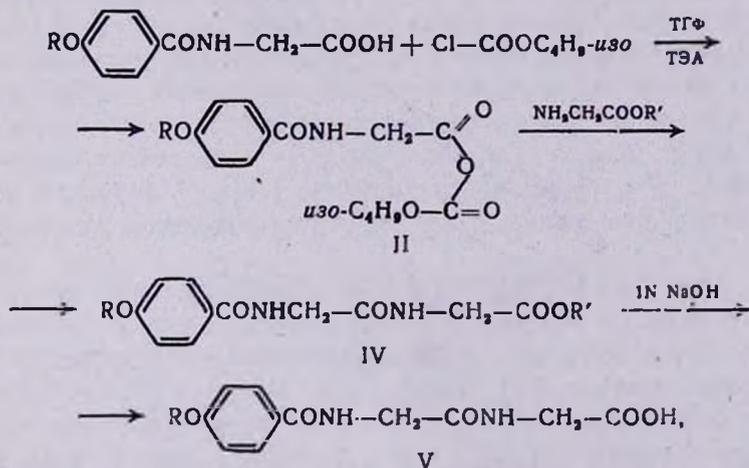
Поступило 5 V 1974

Синтезированы *п*-алкоксибензоилглицилглицины, их метиловые и этиловые эфиры. Определены константы ионизации *п*-алкоксибензойных, *п*-алкоксигиппуровых кислот и *п*-алкоксибензоилглицилглицинов. Полученные соединения подвергнуты ИК спектральному исследованию.

Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 3.

Предварительные химиотерапевтические исследования ранее полученных [1] *п*-алкоксигиппуровых кислот показали их антибактериальные свойства.

Учитывая это обстоятельство, мы синтезировали *п*-алкоксибензоилглицилглицины V, их метиловые и этиловые эфиры IV по схеме



где R=CH₃; C₂H₁₁, включая *изо*-радикалы, R'=H, CH₃, C₂H₅.

В ИК спектре IV, снятых в хлороформе и четыреххлористом углероде, наблюдаются полосы поглощения СО группы и NH вторичного амида в областях 1740, 1670 и 3350, 3450 см⁻¹.

Спектры, снятые в вазелиновом масле или в виде таблеток с бромистым калием, отличаются сдвигом поглощения от 3450 до 3330 см^{-1} и новым пиком в области 1640 см^{-1} , что объясняется наличием межмолекулярных водородных связей.

При определении констант ионизации в системе $50,1\%$ этанол—вода (табл. 4) было установлено, что pK_a бензойной кислоты $5,77$ [2], а у *p*-метоксибензойной кислоты $6,04$. От этокси- до изоамилоксибензойных кислот изменения pK_a незначительны, т. е. от $6,12$ до $6,16$.

При переходе к *n*-алкоксигиппуровым кислотам наблюдается повышение кислотности. Например, pK_a *n*-метоксигиппуровой кислоты равняется $4,92$ (в $50,1\%$ растворе этанол—вода). Еще большее снижение pK_a отмечается в случае *n*-алкоксибензоилглицилглицинов, для метоксипроизводного $pK_a=4,73$. При увеличении количества спирта до 70% зависимость константы ионизации от концентрации спирта возрастает прямолинейно, а при переходе от 70 до 100% прямолинейность нарушается (табл. 4 рис.). В прямолинейной части соответственно параллельные пары составляют бензойная с *p*-метоксибензойной кислотой, а *n*-метоксигиппуровая кислота с *n*-метоксибензоилглицилглицином.

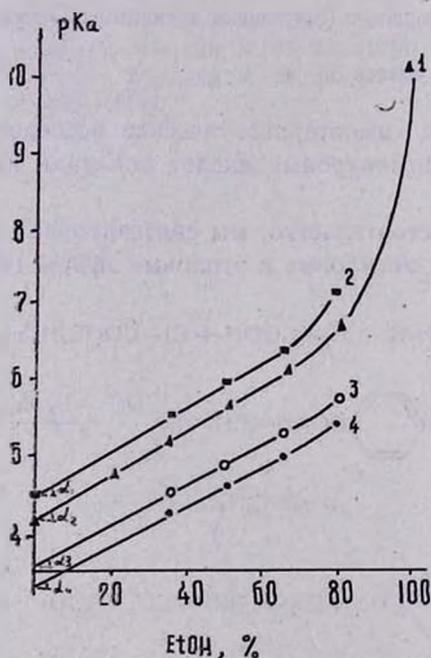


Рис.

Исходя из значения тангенса наклона прямых ($tg_{1,2} = 0,03$, $tg_{3,4} = 0,025$) можно сказать, что изменение полярности растворителя больше влияет на изменение кислотности бензойной и *p*-метоксибензойной кислот, чем *n*-метоксигиппуровой кислоты и *n*-метоксибензоилглицилглицина.

Экспериментальная часть

Очистка едкого кали и приготовление стандартного раствора описаны в [3]. Единственное различие в том, что вместо амберлитовой смолы UR-120 применяли отечественную катионообменную смолу КУ-2. Для очистки азота от двуокиси углерода применяли конц. раствор едкого кали и воду. Кислоты перекристаллизовывались из системы спирт—вода (1:1) и сушились в вакууме 12—16 час. над пятиокисью фосфора.

Определение константы ионизации

Константы ионизации кислот (табл. 4) определены потенциометрически, лабораторным рН-метром ЛПУ-01.

Кислоты взяты в такой навеске, чтобы при растворении в 47,5 мл системы спирт—вода и при последующем добавлении 2,5 мл титранта (0,1 *n* КОН), т. е. в точке полунейтрализации концентрация кислоты стала 0,01 *n*, а количество спирта—50,1% (весовой процент), или в других опытах 35,0, 65,1 и 79,9%, соответственно. Титрант прибавлялся порциями, равными 0,5 мл до полной нейтрализации титруемого раствора. После добавления каждой порции регистрировались значения рН и рассчитывались рК по формуле $pK_A = pH + \lg [HA] - \lg [A^-]$.

*Этиловые эфиры *n*-алкоксибензоилглицилглицина.* К раствору 0,1 моля *n*-алкоксигиппуровой кислоты и 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина в 100 мл тетрагидрофурана прибавляют при—10° 13,71 г (0,11 моля) *изо*-бутилового эфира хлоругольной кислоты. Смесь перемешивают 15—20 мин., прибавляют раствор 13,9 г (0,1 моля) гидрохлорида этилового эфира глицина в 50 мл тетрагидрофурана, 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина и перемешивают еще 4—5 час. при 20°. Тетрагидрофуран отгоняют, добавляют 50 мл 2 *n* раствора едкого натра. Водный раствор экстрагируют этилацетатом (3×50 мл). Этилацетатный раствор промывают по 3 раза 1 *n* соляной кислотой, водой, 5% раствором двууглекислого натрия, водой и сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя полученные эфиры несколько раз обрабатывают абс. эфиром путем его добавления и отгонки. Полученные вещества протирают абс. эфиром, отфильтровывают, перекристаллизовывают из этилацетата и абс. эфира (табл. 1).

Этиловый эфир ацилглицилглицина получают аналогично.

**n*-Алкоксибензоилглицилглицины.* а) К раствору 0,1 моля этилового эфира *n*-алкоксибензоилглицилглицина в 250 мл этанола при 40—50° прикапывают 30 мл 2 *n* раствора едкого натра. Реакционную смесь перемешивают при этой температуре 20—24 часа. Отгоняют метанол, добавляют 30 мл 0,1 *n* раствора едкого натра и экстрагируют этилацетатом. При охлаждении до 0—5° водный слой подкисляют 1 *n* соляной кислотой до рН 3. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ледяной водой. После кристаллизации из 50% спирта получают хроматографически чистые пептиды VI—IX (табл. 2).

Таблица 1

Этиловые эфиры N-п-алкоксибензоилглицилглицинов IV

R	Выход, % метод сме- шанных ан- гидридов	Т. пл., °C	R _T **	А н а л и з, %					
				С		Н		N	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃ **	53,3	масло	0,57	47,30	47,52	6,87	6,93	13,70	13,86
C ₂ H ₅ ***	60,5	127—128	0,60	59,30	59,09	6,36	6,06	10,46	10,60
CH ₃	44,3	111	0,71	57,01	57,14	5,89	6,12	9,10	9,52
C ₂ H ₅	65,5	98—99	0,75	58,50	58,44	6,81	6,49	9,00	9,09
C ₃ H ₇	60,5	масло	0,73	59,31	59,62	6,49	6,83	8,50	8,69
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	80,4	93—94	0,76	59,25	59,62	6,51	6,83	8,82	8,69
C ₄ H ₉	69,0	108—109	0,87	60,52	60,71	7,01	7,14	8,40	8,33
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	86,9	141—143	0,9	60,89	60,71	7,19	7,14	8,66	8,33
C ₅ H ₁₁	91,3	115—116	0,9	61,80	61,71	7,03	7,42	8,35	8,00
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	74	143—144	0,88	61,65	61,71	7,40	7,42	8,21	8,00

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

** Этиловый эфир N-ацетилглицилглицина.

*** Этиловый эфир бензоилглицилглицина.

Таблица 2

N-п-Алкоксибензоилглицилглицины V

R	Выход, %		Т. пл., °C	R _T *	А н а л и з, %					
	метод сме- шанных ангидридов	метод гид- ролиза эфиров			С		Н		N	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
C ₂ H ₅ **	60,1	57,3	180—181	0,47	55,30	55,50	5,30	5,08	11,60	11,85
CH ₃	78,7		210—211	0,53	54,63	54,13	5,39	5,26	10,32	10,52
C ₂ H ₅	93,1		230—231	0,64	55,57	55,71	5,63	5,71	10,17	10,00
C ₃ H ₇	40,4	47,1	189—190	0,75	57,53	57,14	6,30	6,12	9,33	9,53
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	89,1		166—169	0,65	57,23	57,14	6,47	6,12	9,03	9,53
C ₄ H ₉	42,7		167—169	0,67	59,30	58,14	6,51	6,49	9,00	9,09
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	78,7	46,1	112—114	0,69	58,64	58,44	5,99	6,49	9,12	9,09
C ₅ H ₁₁	46,1		92—94	0,65	59,45	59,62	6,39	6,83	8,50	8,69
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	46,1		196—198	0,45	59,50	59,62	6,50	6,83	8,45	8,69

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

** Бензоилглицилглицин.

Таблица 3

Метилловые эфиры *N*-*l*-алкоксибензоилглицилглицинов IV

R	Выход, % метод смес- шайных ал- теридов	R _f	А н а л и з, %					
			С		Н		N	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃ **	47,8	0,77	55,76	55,71	5,83	5,71	9,87	10,00
C ₂ H ₅	54,4	0,87	57,33	57,14	6,05	6,12	9,49	9,52
C ₃ H ₇	54,4	0,72	58,60	58,44	6,30	6,49	9,10	9,09
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	62,9	0,87	58,70	58,44	6,65	6,49	9,30	9,09
C ₄ H ₉	50,7	0,81	59,52	59,62	6,70	6,83	8,50	8,69
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	81,3	0,77	59,83	59,62	6,77	6,83	8,90	8,69
C ₅ H ₁₁	52,9	0,80	61,10	60,71	7,50	7,14	8,17	8,33
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	58,5	0,84	60,35	60,71	7,60	7,14	8,13	8,33

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

** Т. пл. 55—57°.

б) К смеси 0,1 моля *n*-алкоксигиппуровой кислоты, 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина в 250 мл тетрагидрофурана при -10° прикапывают 13,71 г (0,11 моля) изобутилового эфира хлоругольной кислоты. Смесь перемешивают при этой температуре 15—20 мин., прикапывают при -5° раствор 0,1 моля глицина в 1 *n* растворе едкого натра и перемешивают еще 6 час. при 20° . Тетрагидрофуран отгоняют в вакууме. К остатку добавляют 50 мл воды, подкисляют 2 *n* соляной кислотой до pH 3 и экстрагируют этилацетатом (3×50 мл). Этилацетатный раствор промывают 3 раза водой и сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя полученные продукты перекристаллизовывают из 50% спирта (табл. 2).

Метилловые эфиры *n*-алкоксибензоилглицилглицинов. Раствор 0,1 моля *n*-алкоксигиппуровой кислоты в 100 мл тетрагидрофурана охлаждают до -10° и добавляют 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина. При этой температуре прикапывают 13,7 г (0,11 моля) изобутилового эфира хлоругольной кислоты и через 15 мин. раствор 12,5 г (0,11 моля) гидрохлорида метилового эфира глицина и 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина в 20 мл воды. Перемешивают еще 3—4 часа при 20° . Отгоняют тетрагидрофуран, к остатку добавляют 30 мл 2 *n* раствора едкого натра. Водный раствор экстрагируют этилацетатом (3×50 мл), этилацетатный раствор промывают по 3 раза 1 *n* соляной кислотой, водой, 5% раствором двууглекислого натрия, водой и сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя получается маслообразный эфир. Остаток в колбе несколько раз обрабатывают абс. эфиром путем его добавления и отгонки (табл. 3).

Таблица 4*

Константы ионизации *п*-алкоксибензойных, *п*-алкоксигиппуриновых кислот и V. Температура опыта $25 \pm 0,5^\circ$, титрат 0,1 *н* KOH, в точке полунейтрализации объем раствора 50 мл, концентрация кислоты 0,01 *н*, а этанола — 50,1%.

Кислоты	Р а д и к а л ы							
	CH ₃ O	C ₁ H ₃ O	C ₂ H ₅ O	<i>и</i> зо-C ₃ H ₇ O	C ₄ H ₉ O	<i>и</i> зо-C ₄ H ₉ O	C ₅ H ₁₁ O	<i>и</i> зо-C ₅ H ₁₁ O
<i>п</i> -Алкоксибензойные кислоты	6,04	6,13	6,12	6,12	6,16	6,12	6,13	6,14
<i>п</i> -Алкоксигиппуриновые кислоты	4,92	4,96	4,83	4,99	5,02	4,93	5,03	5,05
<i>п</i> -Алкоксибензоилглицилглицины	4,73	4,79	4,73	4,63	4,80	4,78	4,80	4,70

Константы ионизации в растворителях разных концентраций

Кислота	C ₂ H ₅ OH 35%	C ₂ H ₅ OH 50,1%	C ₂ H ₅ OH 65,1%	C ₂ H ₅ OH 79,9%
<i>п</i> -Метоксибензойная кислота	5,56	6,04	6,46	7,22
<i>п</i> -Метоксигиппуриновая кислота	4,49	4,92	5,21	5,77
<i>п</i> -Метоксибензоилглицилглицин	4,29	4,71	5,07	5,56
Гиппуриновая кислота	—	4,76	—	—
Бензоилглицилглицин	—	—	—	5,37
<i>п</i> -Амилоксигиппуриновая кислота	—	—	—	5,80
<i>п</i> -Амилоксибензоилглицилглицин	—	—	5,18	—
<i>п</i> - <i>и</i> зо-Амилоксигиппуриновая кислота	—	—	—	5,82
<i>п</i> - <i>и</i> зо-Амилоксибензоилглицилглицин	—	—	5,08	—

* Величины рKa, приведенные нами, являются классическими.

ԱՄԻՆԱԹՔՈՒՆՆԵՐ ԵՎ ՊԵՊՏԻՆՆԵՐ

X. ԱԿՈՔՍԻԲԵՆԶՈՒՂԻԿՏԻՂԳԼԻՑԻՆՆԵՐ, ՆՐԱՆՑ ՄԵԹՈՂ ԵՎ ԷԹՈՂ ԷՍԹԵՐՆԵՐԸ

Հ. Է. ՄԵՂՈՅԱՆ, Ս. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ղ. Պ. ՀԱԼԵՅԱՆ, Ե. Լ. ԼՈՒԿՏԱՆԵՆԿՈ և Ա. Հ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ

Օգտվելով պեպտիդային կապ առաջացնելու խառն անհիդրիդային եղանակից սինթեզված են պարա-ալկոքսիբենզոիլգլիցիլգլիցիններ, նրանց մեթիլ և էթիլ էսթերները: Ի՛չ սպեկտրալ մեթոդով ցույց է տրվել, որ պարա-ալկոքսիբենզոիլգլիցիլգլիցինների էսթերները ուր հոյուլիյուն ունեն միջմոլեկուլային ջրածնական կապեր:

Որոշված է պարա-ալկոքսիբենզոիլգլիցիլգլիցինների իոնիզացման հաստատունները: Պարզված է, որ պարա-ալկոքսիբենզոիլգլիցիլգլիցինները հանդիսանում են ավելի ուժեղ թթուներ, քան պարա-ալկոքսիբենզոական և պարա-ալկոքսիհիպուրաթթուները:

AMINOACIDS AND PEPTIDES

X. *p*-ALKOXYBENZOYLGLYCYLGLYCINES, THEIR METHYL
AND ETHYL ESTERSH. L. MNJOYAN, S. H. KAZARIAN, Gh. P. HALEBIAN,
N. L. LUKIANENKO, and A. H. MOVSESSIAN

The synthesis of *p*-alkoxybenzylglycylglycines and their methyl and ethyl esters has been performed. The ionization constants of *p*-alkoxybenzoic and *p*-alkoxyhippuric acids and *p*-alkoxybenzoylglycylglycines have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. Л. Мнджоян, Дж. А. Далогланиян, Арм. хим. ж., 26, 675 (1973).
2. E. I. Grunwald, B. J. Berkowitz, J. Am. Chem. Soc., 73, 4939 (1951).
3. А. Альберт, Е. Сергент, Константы ионизации кислот и оснований, Изд., «Химия», М.—Л., 1964, стр. 9, 116.

СИНТЕЗ и ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XXV. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ
 С 1,4-ДИГАЛОГЕН-2-АЛКЕНАМИ

Э. М. АРАКЕЛЯН, Н. М. ДАВТЯН и Г. Т. МАРГИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 24 VI 1974

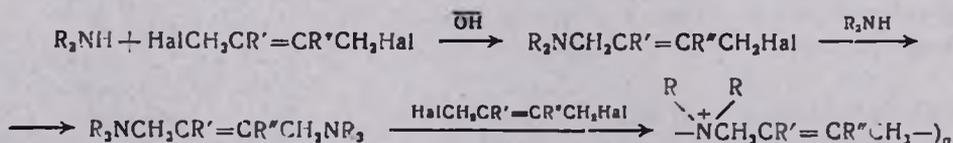
Изучено взаимодействие вторичных аминов (диметиламин, диэтиламин, пиперидин) с *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенами (1,4-дибром- и дихлор-2-бутены, 1,4-дибром-2-метил-2-бутен, 1,4-дибром-2-хлор-2-бутен и 1,4-дибром-2,3-дихлор-2-бутен) в присутствии мольного количества водной щелочи.

Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Недавно нами были разработаны два способа получения полиаммониевых солей, содержащих аммонийный азот и β,γ -кратные связи в главной полимерной цепи, поликонденсацией 1-диалкиламино-4-бром-2-алкенов [1] и 1,4-бис-диалкиламино-2-алкенов с 1,4-дигалоген-2-алкенами [2]. Было интересно проверить возможность получения полиаммониевых солей указанного строения непосредственной поликонденсацией вторичных аминов с 1,4-дигалоген-2-алкенами. При положительном решении вопроса отпала бы необходимость синтеза исходных аминсоединений и моноаммониевых солей или 1,4-бис-диалкиламино-2-алкенов.

При взаимодействии алифатических и гетероциклических вторичных аминов с 1,4-дигалоген-2-алкенами получают ожидаемые 1,4-бис-диалкиламино-2-алкены с хорошими выходами [3—7]. Только в случае диметиламина выходы продуктов реакции сильно колеблются в зависимости от концентрации реагентов. При применении менее концентрированных растворов диметиламина (25% и ниже) выходы соответствующих диаминнов не превышают 30%. Об остальных продуктах реакции в литературе нет никаких указаний.

Было сделано предположение, что в ходе реакции имеет место образование полиаммониевых солей по схеме



$R' = H, Cl; R'' = H, Cl, CH_3; R = CH_3, C_2H_5, (CH_2)_5$

В подтверждение сказанному из водного раствора нами были выделены ожидаемые полиаммониевые соли с выходами до 10%.

С целью направления реакции в сторону образования полиаммониевых солей нами было изучено взаимодействие эквимольной смеси вторичного амина, 1,4-дигалоген-2-алкена и водной щелочи. При этом во всех случаях в результате реакции были получены полиаммониевые соли с выходами до 90%.

Таким образом, разработан простой и удобный метод получения полиаммониевых солей.

При дальнейшем нагревании растворов полиаммониевых солей характеристические вязкости не меняются. Этот факт свидетельствует о том, что концевой атом галогена в ходе реакции претерпевал изменение. По всей вероятности, имеет место либо внутримолекулярное нуклеофильное замещение с образованием макроциклов, либо, что более вероятно, нуклеофильное отщепление или замещение аллильного атома брома.

Экспериментальная часть

Поликонденсация вторичных аминов с 1,4-дигалоген-2-алкенами. К перемешиваемому раствору 0,1 моля вторичного амина и 0,1 моля 5—15% водного раствора NaOH прикапывают 0,1 моля дигалогенида. Через

Таблица

Полиаммониевые соли строения I

R	R'	R''	Выход, %	[η] при 20° в CH ₃ OH	Т. разм., °C	Ионный галогид	
						найдено	вычислено
CH ₃	H	H	84	0,099	180—200	44,70	44,94
C ₂ H ₅	H	H	82	0,1	230—250	38,45	38,83
(CH ₃) ₂	H	H	97	0,03	>250 обуг.	38,68	38,69
CH ₃ *	H	H	90	0,086	вязкое	26,48	26,59
C ₂ H ₅ *	H	H	83	0,08	вязкое	21,59	21,98
C ₂ H ₁₀ *	H	H	98	0,08	>250 обуг.	20,72	20,45
CH ₃ *	Cl	H	81	0,086	вязкое	21,77	21,13
CH ₃	H	Cl	74	0,071	160—185	37,66	37,65
C ₂ H ₅	H	Cl	90	0,06	90—140	33,39	33,27
C ₂ H ₁₀	H	Cl	90	0,076	180—210	31,85	31,68
CH ₃	H	CH ₃	78	0,058	200—240	41,71	41,66
C ₂ H ₅	H	CH ₃	88	0,057	100—130	36,54	36,86
C ₂ H ₁₀	H	CH ₃	68	0,71	160—183	34,25	34,48
CH ₃	Cl	Cl	75	0,12**	>250 обуг.	32,16	32,38
C ₂ H ₅	Cl	Cl	73	0,063	.	29,35	29,09
C ₂ H ₁₀	Cl	Cl	76	0,056	130—170	27,29	27,87

* Получен из 1,4-дихлор-2-бутена.

** [η] Определяется при 20° в воде.

3 часа смесь при перемешивании нагревают до полного реагирования амина, о чем судят по данным титрования. Отгоняют воду досуха. Полимер отделяют от бромистого или хлористого натрия. Отгонкой метанола получают полиаммониевые соли, которые промывают эфиром и сушат. Данные приведены в таблице.

Характеристические вязкости полимеров определены модифицированным вискозиметром типа Уббелоде с висязным уровнем при $t = 20^\circ$.

β, γ-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XXV. ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԳՈՒԿՈՆԴԵՍՈՒՄԸ 1,4-ԴԻՀԱԼՈԳԵՆ-2-ԱԼԿԵՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Է. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ն. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ Ե Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է երկրորդային ամինների (դիմեթիլ- և դիէթիլամին, պիպերիդին) փոխներգործությունը տրանս-1,4-դիհալոգեն-2-ալկենների հետ [1,4-դիբրոմ (դիքլոր)-2-բուտեններ, 1,4-դիբրոմ-2-մեթիլ-2-բուտեն, 1,4-դիբրոմ-2,3-դիքլոր-2-բուտեն] չրային հիմքի առկայությամբ: Ցույց է տրված, որ ամինի և դիհալոգենալկենի 1:1 հարաբերության դեպքում բարձր ելքերով ստացվում են համապատասխան պոլիամոնիմային աղեր:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF β,γ-UNSATURATED AMINES

XXV. POLYCONDENSATION OF SECONDARY AMINES WITH 1,4-DIHALOGEN-2-ALKENES

E. M. ARAKELIAN, M. T. DAVTIAN and G. T. MARTIROSIAN

The polycondensation of secondary amines with 1,4-*trans*-dihalo-gen-2-alkenes in aqueous basic medium has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Г. Е. Крбекян, А. В. Геворкян, Арм. хим. ж., 27, 255 (1974).
2. Г. Т. Мартиросян, Р. Л. Авоян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 27, 989 (1974).
3. В. О. Бабаян, ДАН Арм. ССР, 19, 41 (1954).
4. В. Э. Бабаян, О. А. Мартиросян, ЖОрХ, 3, 1188 (1967).
5. В. О. Бабаян, ЖОХ, 34, 3197 (1964).
6. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Д. В. Григорян, Арм. хим. ж., 25, 228 (1972).
7. L. H. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malentacchi, J. Am. Chem. Soc., 73, 2218 (1951).

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ N-ХЛОРМЕТИЛПИРРОЛИДОНА И N-ХЛОР-
МЕТИЛКАПРОЛАКТАМА С МОНОЗАМЕЩЕННЫМИ АЦЕТО-
УКСУСНЫМИ ЭФИРАМИ И НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ
ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Ю. А. БУНЯТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

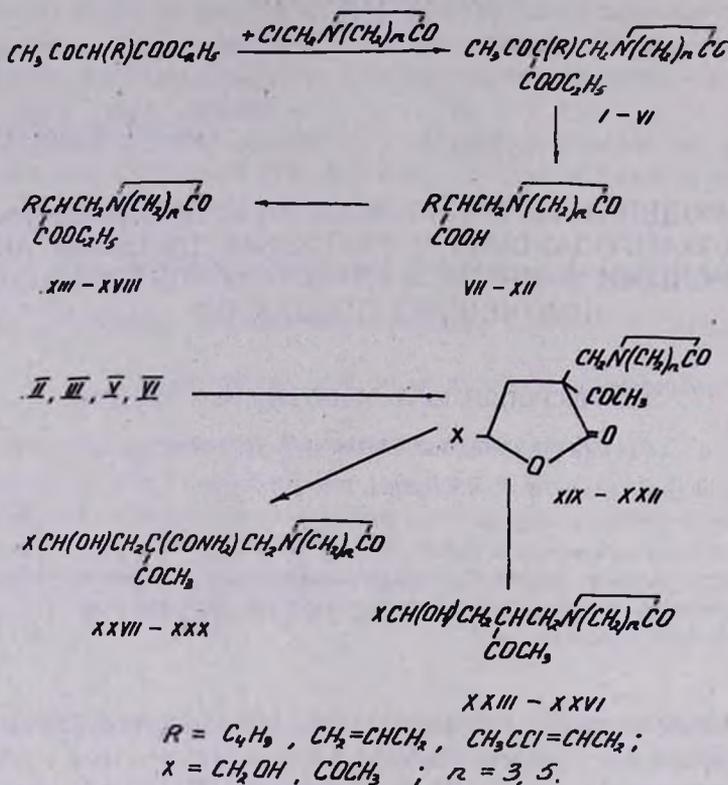
Поступило 5 X 1973

Получены этиловые эфиры 2-оксопирролидинометил- и 1-метилкапролактилацето-
уксусных кислот и подвергнуты некоторым химическим превращениям.

Табл. 5, библи. ссылок 6.

Взаимодействием N-хлорметиллактамов с монозамещенными этило-
выми эфирами ацетоуксусных кислот в присутствии натрия в абс. эфире
получены бутил-(I), аллил-(II), 3-хлоркротил-(III)-(2-оксопирролидино-
метил)ацетоуксусные эфиры и бутил-(IV), аллил-(V), 3-хлоркротил-
(VI)-(1-метилкапролактин)ацетоуксусные эфиры. В спирте выходы про-
дуктов реакции намного ниже.

Полученные соединения переведены в соответствующие уксусные
кислоты (VII—XII), этерифицированные в эфиры XIII—XVIII [1,2].
Соединения II, III, V, VI окислены в соответствующие γ -бутиролактоны
(XIX—XXII). По аналогии с [3—6] взаимодействием XIX—XXII с 5%
соляной кислотой получены XXIII—XXVI, а с 25% водным раствором ам-
миака—XXVII—XXX.



Экспериментальная часть

Взаимодействие *N*-хлорметилпирролидона и *N*-хлорметилкапролактама с монозамещенными ацетоуксусными эфирами. К 1 г-ат мелконарезанного натрия и 350 мл абс. эфира при охлаждении прикапывают 1 моль монозамещенного ацетоуксусного эфира. Реакционную смесь нагревают до полного растворения натрия при температуре бани 50°, затем при перемешивании и охлаждении прибавляют 1,05 моля соответствующего *N*-хлорметиллактама. Смесь нагревают 10 час., образовавшуюся соль растворяют в минимальном количестве воды, эфирный слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные экстракты сушат над безводным сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Кислотное расщепление I—VI. К 50% раствору 3 молей едкого натра прикапывают 1 моль двузамещенного ацетоуксусного эфира (I—VI). Реакционную смесь нагревают на водяной бане 6—8 час., затем растворяют в воде и экстрагируют эфиром. Подкислением водного слоя, экстрагированием эфиром и перегонкой получают VII—XII (табл. 2).

Таблица 1

Ацетоуксусные эфиры

Соединение	n	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %					
							найдено			вычислено		
							C	H	N	C	H	N
I	3	C ₄ H ₈	89,4	178—180/2	1,4770	1,0708	63,6	8,8	4,9	63,5	9,0	5,6
II	3	CH ₂ =CHCH ₂	72,4	158—160/2	1,4645	1,0881	62,7	8,0	4,9	62,9	7,8	5,2
III	3	CH ₃ CCl=CHCH ₂	90,3	180—182/1	1,5010	1,1726	—	—	4,5	—	—	4,0
IV	5	C ₄ H ₈	65,2	190—192/3	1,4850	1,0620	65,3	9,2	5,8	65,7	9,3	4,5
V	5	CH ₂ =CHCH ₂	43,7	170—175/2	1,4880	1,0647	63,3	8,6	4,9	65,1	8,4	4,8
VI	5	CH ₃ CCl=CHCH ₂	56,5	203—205/1	1,5100	1,1530	—	—	4,3	—	—	4,1

Таблица 2

Замещенные уксусные кислоты

Соединение	n	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	Т. пл., °C	Анализ, %					
							найдено			вычислено		
							C	H	N	C	H	N
VII	3	C ₄ H ₈	42,9	188—189/1	1,4870	29	62,1	9,2	6,2	61,9	8,9	6,6
VIII	3	CH ₂ =CHCH ₂	65,2	184/1	1,5020	72	61,1	7,9	7,5	60,9	7,6	7,1
IX	3	CH ₃ CCl=CHCH ₂	84,1	198—200/1	1,5160	73	—	—	5,9	—	—	5,7
X	5	C ₄ H ₈	57,4	217—219/3	1,4920	68	65,1	9,8	5,7	64,7	9,5	5,8
XI	5	CH ₂ =CHCH ₂	58,7	204—205/1,5	1,5080	—	63,9	8,5	6,3	64,0	8,4	6,2
XII	5	CH ₃ CCl=CHCH ₂	68,3	219—221/1,5	1,5165	—	—	—	5,4	—	—	5,1

Этерификация VII—XII. 1 моль VII—XII, 5 молей абс. спирта и 0,2 моля конц. серной кислоты кипятят 5—7 час., затем отгоняют избыточный спирт, остаток выливают в 5-кратный объем ледяной воды. Отделением маслянистого слоя, экстрагированием эфиром и перегонкой получают XIII—XVIII.

Окисление II, III, V, VI. Смесь 0,047 моля II, III, V или VI, 13,3 мл 30% перекиси водорода и 38,2 мл уксусного ангидрида нагревают при перемешивании 17 час. при 55—65°. Уксусный ангидрид отгоняют и перегонкой в вакууме получают XIX—XXII (табл. 3). В ИК спектрах обнаружены характерные частоты поглощения: лактона (1760—1764), ацетильных групп (1707—1727), лактама (1660—1674), гидроксильной группы (3257—3515 см⁻¹).

Взаимодействие XIX—XXII с 5% водным раствором соляной кислоты. Смесь 0,012 моля XIX—XXII и 7 мл 5% соляной кислоты нагревают на водяной бане 8—10 час. до прекращения выделения углекислого газа. Нейтрализацией поташом, экстрагированием эфиром, его отгонкой и перекристаллизацией остатка из ацетона получают XXIII—XXVI (табл. 4).

Таблица 3

Валеролактоны

Соединение	п	X	Выход, %	Т. кип., °С/ мм	n _D ²⁰	Анализ, %					
						найдено			вычислено		
						С	Н	N	С	Н	N
XIX	3	CH ₂ OH	32,0	208—212/1	1,5010	56,2	6,8	5,6	56,4	6,6	5,5
XX	3	COCH ₃	25,3	185—187/1	1,5110	58,2	6,9	5,3	58,4	6,3	5,2
XXI	5	CH ₂ OH	53,5	200—205/1	1,5020	52,0	7,6	5,2	51,9	7,6	4,9
XXII	5	COCH ₃	19,4	190—195/1	1,5090	60,7	7,5	4,9	61,0	7,8	4,8

Таблица 4

Замещенные лактамы

Соединение	п	X	Выход, %	Т. пл., °С	N, %	
					найдено	вычислено
XXIII	3	CH ₂ OH	17,6	29—30	6,5	6,1
XXIV	3	COCH ₃	34,0	39—40	5,1	5,7
XXV	5	CH ₂ OH	22,0	30—31	5,2	5,4
XXVI	5	COCH ₃	27,0	40	5,6	5,2

Аммонолиз XIX—XXII 25% водным раствором аммиака. Смесь 0,012 моля XIX—XXII и 27,4 мл 25% раствора аммиака оставляют после полу-часового перемешивания при комнатной температуре на 12 час., после чего под пониженным давлением удаляют воду и получают XXVII—XXX (табл. 5).

Таблица 5

Замещенные амидолактамы

Соединение	п	X	N, %	
			найдено	вычислено
XXVII	3	CH ₂ OH	9,83	10,30
XXVIII	3	COCH ₃	9,70	9,80
XXIX	5	CH ₂ OH	9,20	9,30
XXX	5	COCH ₃	8,63	8,97

Чистота полученных соединений контролировалась на незакрепленном слое окиси алюминия II степени активности в системе четыреххлористый углерод—диоксид—метанол (16:4:1), проявление—парами йода. Чистота амидов контролировалась на тонком слое окиси алюминия II степени активности в системе гексан—ацетон (7:3); проявление—парами йода.

**N-ՔԼՈՐՄԵԹԻԼՊԻՐՈԼԻԴՈՆԻ ԵՎ N-ՔԼՈՐՄԵԹԻԼԿԱՊՐՈԼԱԿՏԱՄԻ
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՈՆՈՏՆԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱՑԵՏՈՔԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ
ԷԹԻԼԵՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՏԱՐԲԵՐ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԲՈՒՆԻԱԹՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Հոդվածում նկարագրված է N-քլորմեթիլպիրրոլիդոնի և քլորմեթիլկապրոլակտամի փոխազդեցությունը բուտիլ-, ալիլ- և 3-քլորկրոտիլացետոքացախաթթուների էթիլէսթերների նատրիումական ածանցյալների հետ, որը բերել է բուտիլ-, ալիլ- և 3-քլորկրոտիլ (2-օքսոպիրրոլիդինմեթիլ) ացետոքացախաթթվի էսթերների և բուտիլ-, ալիլ-, 3-քլորկրոտիլ (N-մեթիլկապրոլակտիլ) ացետոքացախաթթուների էսթերների առաջացման: Վերջիններս փոխարկվել են համապատասխան երկտեղակալված քացախաթթուների և նրանց էթիլէսթերների: Չհագեցած տեղակալիչներ սլարոնակող քացախաթթվի ածանցյալները պարբացախաթթվով օքսիդացվել են համապատասխան 2-ացետիլ-γ-բուրիրոլակտոնների, որոնք իրենց հերթին փոխարկվել են ամիդների:

**THE INTERACTION OF N-CHLORMETHYLPYRROLIDONE
AND CHLORMETHYLCAPROLACTAME WITH MONOSUBSTITUTED
ETHYL ESTHERS OF ACETOACETIC ACIDS AND THEIR
TRANSFORMATIONS**

E. G. MESROPIAN, Yu. A. BUNIATIAN and M. T. DANGHIAN

The interactions N-chlormethylpyrrolidone and N-chlormethylcaprolactam with monosubstituted esthers of acetoacetic acids, have been studied and the corresponding derivatives obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 641 (1971).
2. Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 1012 (1972).
3. M. Adams, Calvin A. VanderWerf, J. Am. Chem. Soc., 72, 4368 (1950).
4. Ф. Г. Пономарев, Н. В. Тинаева, ЖОХ, 29, 3471 (1959).
5. Ф. Г. Пономарев, Н. И. Коптева, Г. И. Щетинина, ЖОХ, 34, 1502 (1964).
6. Ф. Г. Пономарев, В. В. Соколова, ЖОрХ, 5, 1401 (1969).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.1+547.333

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β, γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ
 ХХVII. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ γ -АМИНОМАСЛЯНОЙ И ω -АМИНОЭНАНТОВОЙ
 КИСЛОТ С *транс*-1,4-ДИБРОМ-2-АЛКЕНАМИ

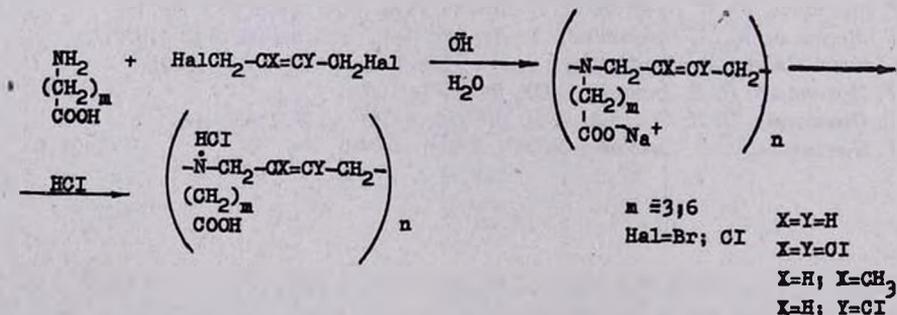
Н. Г. НОНЕЗЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 29 XI 1974

Недавно нами был разработан способ получения растворимых полиамфолитов неравновесной поликонденсацией аминоексусной и β -аминопропионовой кислот с *транс*-1,4-дибром-2-алкенами в присутствии тройного мольного количества водной щелочи [1].

С целью определения применимости этого способа в случае других аминокислот, а также получения новых растворимых полиамфолитов была изучена и поликонденсация γ -аминомасляной и ω -аминоэнантовой кислот с *транс*-1,4-дибром-2-алкенами—1,4-дибром-2-метил-, 1,4-дибром-2-хлор-, 1,4-дибром-2,3-дихлор- и *транс*-1,4-дихлор-2-бутенами, в присутствии тройного мольного количества 10% водного раствора едкого натра при 90°. Показано, что и в этих случаях имеет место исключительное образование линейно-растворимых олигомерных амфолитов.



Экспериментальная часть

Поликонденсация аминокислот с *транс*-1,4-дибром-2-алкенами. К смеси 0,1 моля аминокислоты и 0,3 моля 10% водного раствора едкого

Таблица 1

Гидрохлориды полиамфолитов на основе γ -аминомасляной и ω -аминоэнантовой кислот

Исходный дигалогенид	Выход, %	Т. разм., С	Элементарное звено полимера	Cl, %		$[\eta]$ CH ₃ OH, 20°C
				найдено	вычислено	
ClCH ₂ CH=CHCH ₂ Cl	91,8	вязкий	—N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH)CH ₂ CH=CHCH ₂ — HCl	18,31	18,53	0,14
BrCH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ Br	80,5	85—119	—N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH)CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ — HCl	13,62	13,91	0,065
BrCH ₂ CH=CClCH ₂ Br	90,2	141—160	—N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH)CH ₂ CH=CClCH ₂ — HCl	18,11	18,28	0,057
BrCH ₂ CCl=CClCH ₂ Br	86,2	173—190	—N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH)CH ₂ CCl=CClCH ₂ — HCl	11,01	13,62	0,01
ClCH ₂ CH=C(CH ₂)CH ₂ Cl	87,8	вязкий	—N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH)CH ₂ CH=C(CH ₂)CH ₂ — HCl	14,83	15,23	0,084
BrCH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ Br	91,4	вязкий	—N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH)CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ — HCl	11,00	14,34	0,048
BrCH ₂ CH=CClCH ₂ Br	82,1	110—133	—N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH)CH ₂ CH=CClCH ₂ — HCl	13,07	13,24	0,057
BrCH ₂ CCl=CClCH ₂ Br	94,2	87—102	—N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH)CH ₂ CCl=CClCH ₂ — HCl	11,35	11,73	0,11

Таблица 2

Натриевые соли полиамфолитов на основе γ -аминомасляной и ω -аминоэнантовой кислот

Исходный дигалогенид	Выход, %	Т. разм., °C	Элементарное звено полимера	N, %		$[\eta]$ CH ₃ OH, 20°C
				найдено	вычислено	
ClCH ₂ CH=CHCH ₂ Cl	88,1	112—143	—N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ COONa)CH ₂ CH=CHCH ₂ —	7,55	7,90	0,13
BrCH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ Br	94,2	110—140	—N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ COONa)CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ —	7,01	7,32	0,091
BrCH ₂ CH=CClCH ₂ Br	94,4	100—123	—N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ COONa)CH ₂ CH=CClCH ₂ —	6,23	6,61	0,083
BrCH ₂ CCl=CClCH ₂ Br	76,6	выше 250	—N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ COONa)CH ₂ CCl=CClCH ₂ —	5,98	5,69	0,065
ClCH ₂ CH=CHCH ₂ Cl	97,7	190—223	—N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COONa)CH ₂ CH=CHCH ₂ —	6,02	6,39	0,097
BrCH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ Br	71,2	210—240	—N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COONa)CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ —	6,48	6,00	0,087
BrCH ₂ CH=CClCH ₂ Br	92,8	выше 250	—N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COONa)CH ₂ CH=CClCH ₂ —	6,03	5,51	0,091
BrCH ₂ CCl=CClCH ₂ Br	88,8	220—245	—N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COONa)CH ₂ —CCl=CClCH ₂ —	5,28	5,03	0,1

натра при непрерывном перемешивании прикапывается 0,1 моля *транс*-1,4-дибром-2-алкена. Реакционная смесь нагревается на водяной бане 2—2,5 часа при $\sim 90^\circ$. Конец реакции определяется титрацией взятой щелочи. По охлаждении к смеси приливается соляная кислота до кислой реакции, досуха отгоняется вода, приливается ацетон (50—100 мл), фильтруется бромистый натрий. Отгонкой ацетона получается гидрохлориды олигомерных амфолитов (табл. 1).

Натриевые соли амфолитов получают взаимодействием гидрохлоридов с рассчитанным количеством метанольного раствора едкого натра с последующим фильтрованием хлористого натра и отгонкой метанола из фильтрата (табл. 2). Как гидрохлориды, так и натриевые соли амфолитов растворяются в воде, метаноле, этаноле и не растворяются в хлороформе, бензоле, эфире.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Маргиросян, Н. Г. Нонезян, Арм. хим. ж., 27, 609 (1974).

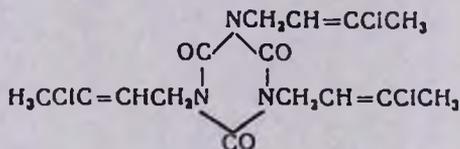
О *трис*- γ -ХЛОРКРОТИЛЬНОМ ПРОИЗВОДНОМ
 ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

Г. А. ИСАЯН, Ж. М. ГАСПАРЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Кироваканский химический комбинат им. А. Мясникяна,
 Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 III 1974

Ранее нами была описана реакция циануровой кислоты с 1,3-дихлор-бутеном-2 в водно-щелочной среде [1]. В качестве основного продукта было выделено *трис*- γ -хлоркротильное производное, которому, на основании литературных аналогий [2], приписано строение *трис*-(γ -хлоркротил)изоцианурата.



Образование N-производных циануровой кислоты при алкилировании галоидными алкилами (алкенами) согласуется с представлениями о координации «мягких кислот» с наименее электроотрицательным атомом амбидентного аниона [3].

Настоящее исследование посвящено подтверждению строения *трис*- γ -хлоркротильного производного с помощью ИК, УФ, ЯМР и масс-спектров, а также термогравиметрическими исследованиями.

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-10. Образцы готовились в виде прессованных пластинок с КВг. УФ спектры получены на спектрофотометре QV-50 фирмы Шимдзу. Образцы растворялись в этаноле, метаноле, ацетонитриле, гексане, изооктане.

ЯМР спектры исследовались на спектрометре фирмы Varian T-60. Запись линий осуществлялась с помощью фазового детектора на частоте модуляции 35 мц. Амплитуда модуляции составляла не более 1/6 ширины линии. Измерения проведены при 25—26°. Разрешение $(3+2) \cdot 10^{-6}$. В качестве эталона использовался 3 н раствор NaCl. Контроль линейности механической развертки производился по спектру ЯМР F¹⁹ эфира перфтормасляной кислоты.

Масс-спектры сняты на масс-спектрометре MX-1303 при 70° и 50 эв.

Наличие в ИК спектрах полос в области 1700, 1470 и 775 см⁻¹ [4] и отсутствие полос поглощения при 1560 и 830 см⁻¹ свидетельствуют в пользу *изо*-формы.

УФ спектры также согласуются с представлением об изо-строении вещества, т. к. любое отклонение от него должно было привести к появлению полос поглощения в области 220—240 н.м, вследствие наличия сопряженных двойных связей в кольце, чего не наблюдалось.

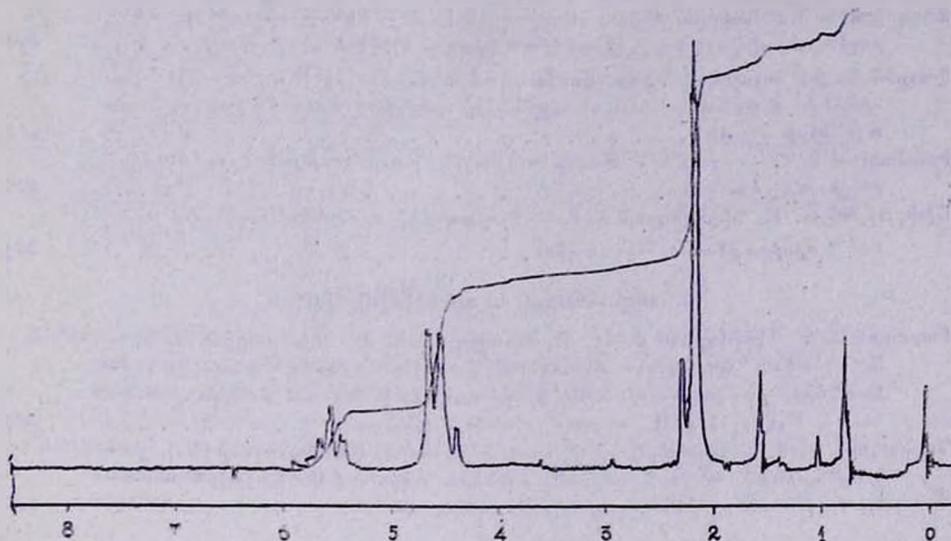


Рис. ЯМР спектр трис- γ -хлорциклического производного.

В спектре ЯМР имеются слаборасщепленный сигнал, характерный для 9 протонов трех CH_3 групп, дублетный сигнал для 6 протонов трех CH_2 групп и триплетный сигнал для трех протонов CH групп. Сумма площадей под интегральной кривой, обусловленных $-\text{CH}_2-$ и $=\text{CH}-$ группами, равна площади, обусловленной CH_3 группами, что подтверждает правильность отнесения полученных сигналов к указанным группам.

Масс-спектр показывает массы 393, 395 и 397, сравнительная интенсивность которых соответствует молекуле, содержащей 3 атома хлора (или средней массе 394,5).

Термогравиметрическое исследование, проведенное на дериватографе фирмы «МОМ», показывает, что при 87—89° (т. пл. вещества) происходит фазовое изменение. При 180° начинается разложение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Есяян, А. А. Бабаян, Г. А. Исаян, Авт. свид. СССР, 381668 (1973); Г. Т. Есяян, А. А. Бабаян, Г. А. Исаян, Р. С. Мкртчян, С. Р. Апинян, Арм. хим. ж., 28, 332, (1975).
2. Th. C. Frazier, E. D. Little, B. E. Lloyd, J. Org. Chem., 25, 1944 (1960).
3. R. Pearson, J. Songstad, J. Am. Chem. Soc., 89, 1827 (1967); Усп. хим., 38, 1223 (1969); С. А. Шевелев, Усп. хим., 39, 1773 (1970).
4. В. Д. Воротынцева, Ц. Н. Рогинская, В. П. Молева, Т. М. Тихонова, А. И. Финкельштейн, В. И. Заграничный, ЖПС, 17, 661 (1972).

Ըճգիւանուր և ֆիզիկական բիւրիւ

Հովհաննիսյան է. Ա., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ., Գրիֆֆիքս Զ. Յ. — **Պերթթվի հետերոգեն ջայջայուսմից առաջացած ռադիոակտիւնների ուսումնասիրութիւնը էՊՌ մեթոդով** 358

Սարգսյան է. Ն., Շահոյան Մ. Ռ., Թավադյան Լ. Ա. — **Ազոտի ատոմների հետերոգեն սեկոմբիւնացիայի կենտրոնը կզարգի մակերևութի վրա** 364

Ջազյան Գ. Զ., Գուրբկով Գ. Վ., Մալխասյան Ռ. Տ., Տունցիկի Ն. Ն. — **He+H₂⁺ սխտեմուտ փոխանակման ռեակցիաների պարզիւլ արագութեան հաստատունների մասին** 372

Իսահակյան Ս. Մ. — **Նյութերի մակերևութային լարվածութեան որոշման հիդրոգիսամիկ եզանակ** 376

Մխիթարյան Վ. Գ., Նիկողոսյան Մ. Ա. — **Քլորապրենի դիմերների ազդեցութիւնը Fe²⁺ օքսիդացման պրոցեսի վրա** 381

Անօրգանական և անալիթիկ բիւրիւ

Բարյան Հ. Գ., Գրիգորյան Ժ. Խ., Տեր-Առաքելյան Կ. Ա., Ղամբարյան Ս. Գ. — **Ալկալիական հազվադրուտ մետաղների ֆտորիտարատներից և ֆտորալյուսմինաաներից բազկացած սխտեմի ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրութիւններ: I. K₂YF₆—Li₂AlF₆ սխտեմի համան զիտգրամը** 385

Գայրակյան Գ. Ս., Խուրդակչոյան Գ. Խ. — **Ռենիումի (VII), մոլիբդենի (VI), վանադիումի (V) և վոլֆրամի (VI) իոնների անիոնափոխանակային բաժանումը թթուների էթանսլային լուծույթներում** 390

Օրգանական բիւրիւ

Միրզոյան Ռ. Հ., Մելիք-Օնանջանյան Ռ. Գ., Կալդրիկյան Մ. Հ., Հարոյան Հ. Ա. — **Պրիմիդինային օզակում տարրեր ֆունկցիոնալ խմբեր պարունակող 2-և 5-ալկոքսիբենզիլ տեղակալված պրիմիդինների մասս-սպեկտրները** 395

Աղաջանյան Յ. Ս., Համբոյան Կ. Լ. — **α-Ամինաթթուների N-կարբոքսիանհիդրիդների սպեկտրոսկոպիկ ուսումնասիրութիւնը** 401

Բարյան Ա. Թ., Գոյսկանարյան Ա. Խ., Առաքելյան է. Մ., Դավթյան Ն. Մ., Սահակյան Տ. Ա., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — **Հետադոտութիւններ ամինների և ամոնիումային միացութիւնների բնագագառում: LXXXIV. Ամոնիակային ազեր սինթեզ 1,3-դինի, ամինի և բրոմի փոխազդեցութեամբ** 404

Դովլաթյան Վ. Վ., Միրզոյան Ռ. Ս. — **Պետիցիդների սինթեզ: 1-Օբս(1,1-դիօքսո)-3-քլոր-4,4-դիմեթիլ-1,2,5-թիազիազոլ-Δ²-ի սինթեզ և որոշ փոխարկումներ** 412

Մճջոյան Հ. Լ., Ղազարյան Ս. Հ., Հալիբյան Ղ. Պ., Լուկյանցեցի Ն. Լ., Մովսիսյան Ա. Հ. — **Ամինաթթուներ և պեպտիդներ: X. պ-Ալկոքսիբենզոիլ-զիցիլզիցիլներ, նրանց մեթիլ և էթիլ էսթերները** 417

Առաքելյան է. Մ., Դավթյան Ն. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — **β-Գաղտեցած ամինների սինթեզ և փոխարկումներ: XXV. Երկրորդայն ամինների պոլիկոնդենսումը 1,4-դիհալոգեն-2-ալկենների հետ** 424

Մեսրոպյան է. Գ., Բուհիարյան Յու. Ա., Դանդաշյան Մ. Տ. — **N-Քլորմեթիլպիրոլիդինի և N-քլորմեթիլպիրոլիդինի փոխազդեցութիւնը մոնոտեղակալված ացետալդեհիդաթթուների էթիլէսթերների հետ և նրանց տարրեր փոխարկումները** 427

Կարն հազորգումներ

Նոնեզոյան Ն. Գ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — **β,γ-Չհագեցած ամինների սինթեզ և փոխարկումներ: XXVII. γ-Ամինակարագթթվի և ω-ամինանանտաթթվի պոլիկոնդենսումը յուանո-1,4-դիբրոմ-2-ալկենների հետ** 432

Իսայան Գ. Ա., Դասպարյան Ժ. Մ., Եսայան Հ. Տ. — **Ցիանուրաթթվի տրիս-γ-քլորկրտիլ ածանցայի մասին** 436

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б., Гриффитс Д. Ф.</i> — Изучение методом ЭПР радикалов, образующихся при гетерогенном распаде надуксусной кислоты	358
<i>Саркисян Э. Н., Шагоян М. Р., Тавадян Л. А.</i> — Кинетика гетерогенной рекомбинации атомов азота на поверхности кварца	364
<i>Заян Г. З., Голубков Г. В., Малхасян Р. Т., Туницкий Н. Н.</i> — О парциальных константах скорости реакции обмена в системе $He + H_2^+$	372
<i>Исаакян С. М.</i> — Гидродинамический метод определения поверхностного натяжения веществ	376
<i>Мхитарян В. Г., Никогосян М. А.</i> — Влияние циклических димеров хлоропрена на процесс окисления Fe^{2+}	381

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Бабаян Г. Г., Григорян Ж. Х., Тер-Аракелян К. А., Гамбарян С. Г.</i> — Физико-химические исследования системы из фторитратов и фторалюминатов щелочных металлов. I. Диаграмма плавкости системы $K_2YF_6-Li_3AlF_4$	385
<i>Гайбабян Д. С., Худавердян Д. Х.</i> — Анионообменное разделение рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) из растворов этанол-кислота	390

Органическая химия

<i>Мирзоян Р. Г., Мелик-Оганджанян Р. Г., Калдрикиян М. А., Ароян А. А.</i> — Масс-спектры 2- и 5-алкоксибензилзамещенных пиримидинов с различными функциональными группами в ядре пиримидина	395
<i>Агаджанян Ц. Е., Амбоян К. Л.</i> — Спектроскопическое исследование N-карбоксиангидридов α -аминокислот	401
<i>Бабаян А. Т., Гюльназарян А. Х., Аракелян Э. М., Давтян Н. М., Саакян Т. А., Мартиросян Г. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXXXIV. Синтез аммониевых солей взаимодействием 1,3-диена, брома и амина	404
<i>Довлатян В. В., Мирзоян Р. С.</i> — Синтез пестицидов. Синтез 1-оксо(1,1-диоксо)-3-хлор-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазола- Δ^2 и некоторые превращения	412
<i>Мнджоян О. Л., Казарян С. А., Алебян Г. П., Лукьяненко Н. Л., Мовсисян А. О.</i> — Аминокислоты и пептиды. X. <i>n</i> -Алкоксибензоилглицилглицины, их метиловые и этиловые эфиры	417
<i>Аракелян Э. М., Давтян Н. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Синтез и превращение β,γ -непредельных аминов. XXV. Поликонденсация вторичных аминов с 1,4-дигалоген-2-алкенами	424
<i>Месропян Э. Г., Бунятыан Ю. А., Дангян М. Т.</i> — О взаимодействии N-хлорметилпирролидона и N-хлорметилкапролактама с монозамещенными ацетоуксусными эфирами и некоторых превращениях полученных продуктов	427

Краткие сообщения

<i>Нонезян Н. Г., Мартиросян Г. Т.</i> — Синтез и превращения β,γ -непредельных аминов. XXVII. Поликонденсация γ -аминомасляной и ω -аминоэнантовой кислот с <i>транс</i> -1,4-дибром-2-алкенами	432
<i>Исаян Г. А., Гаспарян Ж. М., Есаян Г. Т.</i> — О <i>трис</i> - γ -хлоркротильном производном циануровой кислоты	436

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Hovhannissian E. A., Vartanian I. A., Nalbandian A. B., Griffiths J. F.</i> — A Study by Electron Spin Resonance Spectroscopy of Radicals Generated by the Heterogeneous Decomposition of Peracetic Acid	358
<i>Sarkissian E. N., Shahoyan M. R., Tavadian L. A.</i> — Kinetics of Heterogeneous Recombination of Nitrogen Atoms on the Surface of Quartz	364
<i>Zazian G. Z., Golubkov G. V., Malkhasian R. T., Tynitsky N. N.</i> — On the Partial Rate Constants of the Exchange Reaction in the $\text{He} + \text{H}_2^+$ System	372
<i>Isahakian S. M.</i> — A New Method for the Determination of Surface Tension at the Liquid—Solid Interface	376
<i>Mkhitarian V. G., Nikoghossian M. A.</i> — The Influence of the Dimers of Chloroprene on the Oxidation of Iron	381

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Babayan H. G., Grigorian Zh. Kh., Ter-Arakellian K. A., Ghambarian S. G.</i> — Physico-Chemical Study of the Fluoroyttriate and Fluoroaluminate Systems of Alkaline Metals. I. Fusibility Diagram of the $\text{K}_3\text{YF}_6\text{—Li}_3\text{AlF}_6$ System	385
<i>Galbakian D. S., Khudaverdian D. Kh.</i> — Anionexchange Separation of Rhenium (VII), Molybdenum (VI), Vanadium (V) and Tungsten (VI) in Ethanollic Acid Solutions	390

Organic Chemistry

<i>Mirzoyan R. H., Melik-Ohanjanian R. G., Kaldrikian M. H., Haroyan H. A.</i> — Mass-spectra of 2- and 5-Alkoxybenzyl-substituted Pyrimidines with Different Functional Groups in the Pyrimidine Nucleus	395
<i>Aghajanian Ts. Ye., Hamboyan K. L.</i> — Spectroscopic Investigation of N-Carboxyanhydrides of α -Aminoacids	401
<i>Babayan A. T., Gulnazarian A. Kh., Arakellian E. M., Davtian N. M., Sahakian T. A., Martirosian G. T.</i> — Studies of Amines and Ammonium Compounds. LXXXIV. The Synthesis of Ammonium Salts by the Interaction of a Tertiary Amine, a Diene and Bromine	404
<i>Dovlatian V. V., Mirzoyan R. S.</i> — Synthesis of Pesticides. The Synthesis of 1-Oxo(1,1-dioxo)-3-chloro-4,4-dimethyl-1,2,5-thiadiazole- Δ^2 and Its Transformations	412
<i>Mnjoyan H. L., Kazarian S. H., Halebian Gh. P., Luklanenko N. L., Movsessian A. H.</i> — Aminoacids and Peptides. X. <i>p</i> -Alkoxybenzoylglycylglycines, Their Methyl and Ethyl Esters	417
<i>Arakellian E. M., Davtian N. M., Martirosian G. T.</i> — Synthesis and Transformations of β,γ -Unsaturated Amines. XXV. Polycondensation of Secondary Amines with 1,4-Dihalogen-2-alkenes	424
<i>Mesropian E. G., Buntatian Yu. A., Dughlian M. T.</i> — The Interaction of N-Chlormethylpyrrolidone and Chlormethylcaprolactame with Monosubstituted Ethyl Esters of Acetoacetic Acids and Their Transformations	427

Short Communications

<i>Nonezian N. G., Martirosian G. T.</i> — Synthesis and Transformations of β,γ -Unsaturated Amines. XXVII. Polycondensation of γ -Aminebutyric and ω -Aminoenon Acid with <i>trans</i> -1,4-Dibromo-2-alkenes	432
<i>Isayan G. A., Gasparian Zh. M., Yessayan H. T.</i> — On the <i>thress</i> - γ -Chloro-crotoic Derivative of Cyanuric Acid	436