

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Մ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Թառայան, Մ. Հ. Իսնիկյան (գլխ. խմբագրի), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելիքոնյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաշյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պանիկյան (պատ. քարտուղար), Ց. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян (зам. главного редактора), С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (глав. редактор), Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян, Л. Г. Мелконян, В. А. Мнацаканян, В. М. Тараян, С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), Г. А. Чухаджян

Խմբագրութան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութան, 24դ, հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24г, тел. 56-08-31

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943+547.211+536.711

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КРЕКИНГ МЕТАНА В УСЛОВИЯХ
 АДИАБАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

Г. Г. ТОРЧЯН, Ю. Ш. ГРИГОРЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 II 1975

В условиях адиабатического сжатия изучался окислительный крекинг метана при различных разбавлениях аргоном реагирующей смеси состава $\text{CH}_4:\text{O}_2=9:1$. Изучалось влияние содержания кислорода на протекание процесса. Установлено, что с повышением степени разбавления и изменением содержания кислорода в смеси меняются соотношения между выходами образовавшихся продуктов крекинга. В определенных условиях 20—25% израсходованного метана превращается в этан, этилен и другие углеводороды. Рис. 4, библиографические ссылки 5.

При окислении метана в условиях адиабатического сжатия [1] наряду с кислородсодержащими продуктами были обнаружены продукты крекинга. Они появляются в условиях, в которых выходы главных промежуточных продуктов реакции окисления метана—формальдегида и метилового спирта, достигают максимальных значений.

В настоящей работе изучены закономерности накопления продуктов окислительного крекинга метана. Опыты, как и в [1], проводились на установке адиабатического сжатия конструкции Рябинина [2]. Методика эксперимента и хроматографического анализа продуктов крекинга описана в [1]. Изучались смеси метана с кислородом в соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2=9:1$ при различных разбавлениях инертным газом—аргоном. Изучалось также влияние содержания кислорода в реагирующей смеси на протекание процесса.

Во всех случаях в продуктах реакции обнаруживаются этан, этилен, ацетилен, пропилен, водород и соединение, которое пока не идентифицировано, но, по всей вероятности, является диацетиленом.

В неразбавленной смеси с наибольшими выходами накапливается этан. Этилен, ацетилен, пропилен обнаруживаются в меньших количествах. С повышением степени сжатия (α) выход продуктов крекинга повышается и проходит через максимум. При 0,6% содержании кислорода в смеси процесс прекращается (рис. 1).

По данным [3], крекинг метана в условиях адиабатического сжатия с заметной скоростью начинает протекать при 1500—1800°K. Расчет показывает, что продукты крекинга в метан-кислородной смеси в условиях нашего эксперимента появляются при более низких температурах—1000—1150°K (в зависимости от степени разбавления смеси аргоном).

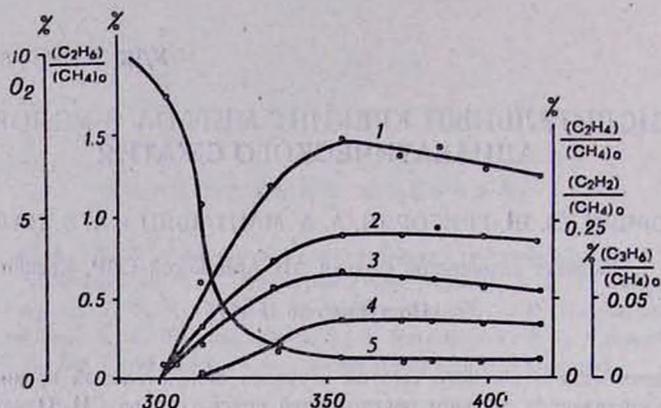


Рис. 1. Изменение выходов продуктов окислительного крекинга метана и кислорода от максимальной степени сжатия. Состав смеси: 90% CH_4 ; 10% O_2 . 1—этан, 2—этилен, 3—ацетилен, 4 — пропилен, 5 — кислород (в последующих рисунках те же обозначения).

По мере разбавления возрастает температура, при которой возникают продукты как окисления [4], так и окислительного крекинга метана. Так, если в неразбавленной смеси крекинговые продукты появляются при 996°K, то в случае 50% разбавления — при 1150°K. Максимальный выход этана по мере разбавления смеси аргоном возрастает от 1,5 (в неразбавленной смеси) до 2% на исходный метан (при 50% разбавлении инертным газом). Затем выход падает до 1% (при 80% разбавлении). Максимальный выход этилена непрерывно возрастает с разбавлением от 0,28 до 4% (рис. 2,3). С разбавлением возрастают выходы пропилена (от 0,03 до 0,3) и неидентифицированного продукта (более чем на порядок). Мало изменяется выход ацетилена, содержание которого по сравнению с другими продуктами невелико (не более 0,3). При 80% содержании аргона в смеси появляются кислородсодержащие продукты — ацетальдегид и окись пропилена, являющиеся результатом дальнейшего окисления продуктов крекинга. В случае неразбавленной смеси в продуктах обнаруживается также этиловый спирт [1].

В условиях нашего эксперимента сажеобразование наблюдалось лишь при 80% содержании аргона, начиная с максимальных степеней сжатия $\alpha = 55$.

С повышением температуры (степени сжатия), а также степени разбавления возрастает суммарный выход продуктов крекинга. Наряду с этим увеличивается отношение максимальных выходов этилена к этану.

Оценка, основанная на данных, полученных при изучении смеси, разбавленной на 20% (рис. 4), для которой производился расчет максимальной температуры при различных степенях сжатия, показывает, что энергия активации отношения выходов этилена и этана составляет 20 ккал/моль. Полученный результат свидетельствует об образовании этилена из этана, по-видимому, в результате дегидрирования последнего.

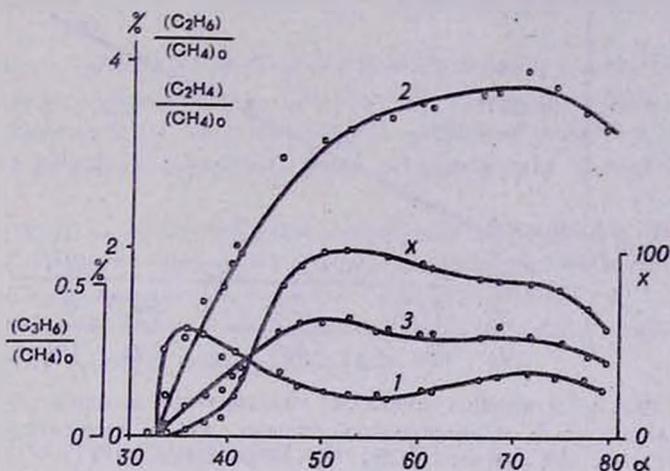


Рис. 2. Изменение выходов продуктов окислительного крекинга метана от максимальной степени сжатия. Состав смеси: Ar: CH₄: O₂ = 80, 10: 17,91: 1,99. x — идентифицированный продукт, усл. ед.

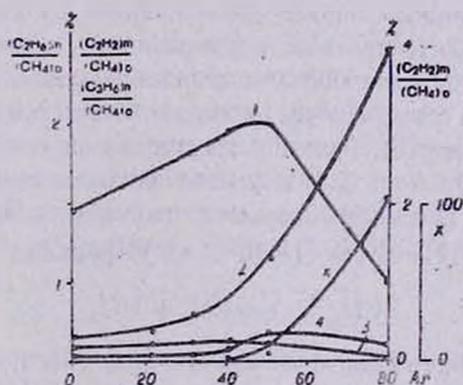


Рис. 3. Изменение максимальных выходов продуктов окислительного крекинга метана от содержания аргона в смеси.

Опыты, в которых содержание кислорода было увеличено, показывают, что крекинг-продукты начинают возникать при более низких степенях сжатия (низкие температуры), и их выходы за исключением ацетилена возрастают по сравнению со смесями, бедными кислородом.

Так, например, изменение содержания кислорода в смеси от 3 до 9% приводит к возрастанию выхода этана от 0,6 до 1,45% и этилена от 0,1 до 2%. В случае бедной кислородом смеси пропилен не обнаружен, а при богатой он достигает 0,4%.

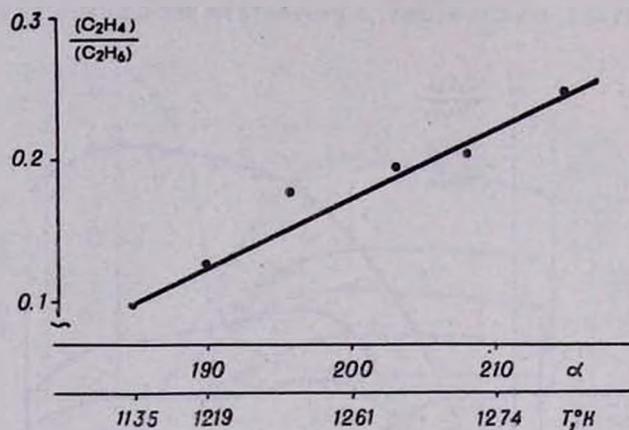
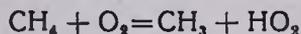


Рис. 4. Изменение отношения максимальных выходов этилена к этану от максимальной степени сжатия (температуры) для смеси: $Ag: CH_4: O_2 = 19,88: 72,108: 8,012$.

Совокупность полученных результатов позволяет заключить, что в метан-кислородных смесях возникновение крекинговых продуктов сопряжено с окислительной реакцией. Образующиеся в результате последней свободные радикалы при высоких температурах и в условиях, когда основная доля кислорода израсходована, приводят к крекинговым продуктам. Интересно, что при всех разбавлениях в ходе сжатия кислород расходуется до определенного минимального количества (0,6—1% от исходного). Вместе с тем неизрасходованной остается большая часть метана (85% от исходного). Повышение степени сжатия (т. е. температуры) практически не приводит к уменьшению этого предельного количества кислорода. Оценка показывает, что при данных концентрациях кислорода за время сжатия ($\sim 10^{-3}$ сек) реакция зарождения цепи



не будет успевать протекать, если считать, что она протекает с энергией активации, равной примерно эндотермике реакции [5] (другие реакции $CH_4 = CH_3 + H$ и $O_2 \rightarrow 2O$ будут протекать еще медленнее). Исходя из этого можно предположить, что в ходе сжатия по мере расходования кислорода на определенной стадии процесса прекращается инициирование реакции, в результате чего происходит затухание цепей и остановка реакции в условиях, когда реагенты еще не израсходованы полностью. Таким образом, путем окислительного крекинга метан может быть превращен в высшие углеводороды—этан, этилен, пропилен, выход которых

достигает нескольких процентов. В расчете на израсходованный метан суммарный выход крекингových продуктов (при разбавлении смеси на 50% аргонem) составляет 25%.

ԱԴԻԱԲԱՏ ՍԵՂՄՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ՄԵԹԱՆԻ ՏՐՈՂՈՒՄԸ
ԹԹՎԱՍՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Հ. Գ. ԹՈՐՉՅԱՆ, Յու. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ադիարատ սեղմման պայմաններում ուսումնասիրվել է մեթանի տրոհումը թթվածնի ներկայությամբ, երբ $\text{CH}_4:\text{O}_2=9:1$ բաղադրությամբ ռեակցիոն խառնուրդը նոսրացվել է արգոնի տարբեր քանակություներով: Ուսումնասիրվել է նաև թթվածնի պարունակության ազդեցությունը պրոցեսի ընթացքի վրա:

Հաստատված է, որ նոսրացման աստիճանը մեծացնելիս, ինչպես նաև խառնուրդում թթվածնի պարունակությունը փոփոխելիս, փոխվում են գոյացած կրեկինգային արգասիքների ելքերի հարաբերությունները:

Որոշակի պայմաններում ծախսված մեթանի 20—25% փոխարկվում է էթանի, էթիլենի և ուրիշ ածխաջրածինների:

OXIDATIVE CRACKING OF METHANE UNDER THE
CONDITIONS OF ADIABATIC COMPRESSION

H. G. TORCHIAN, Yu. Sh. GRIGORIAN, A. H. MANTASHIAN
and A. B. NALBANDIAN

Oxidative cracking of methane with oxygen have been studied under conditions of the adiabatic compression in the mixture $\text{CH}_4:\text{O}_2=9:1$ at different dilutions with argon. The influence of oxygen content on the rate of the process have been studied.

It has been established that the increasing of the dilution degree and oxygen content in the mixture changes the yields.

It has been shown that methane cracking in the presence of oxygen is accompanied by an oxidative reaction. Under definite conditions 20—25% of the consumed methane changes into ethane, ethylene and other high hydrocarbons.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Торчян, А. А. Мантashian, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 27, 271 (1974).
2. Ю. Н. Рябинин, ЖЭТФ, 23, 461 (1952); Ю. Н. Рябинин, Газы при больших плотностях и высоких температурах, Изд. Физматгиз, М., 1959.
3. И. Е. Волохонович, А. М. Маркевич, И. Ф. Мастеровой, В. В. Азатян, ДАН СССР, 146, 387 (1962).
4. Г. Г. Торчян, А. А. Мантashian, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 28, 443 (1975).
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.

ИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Л. Х. СИМОНЯН и А. В. ГЕВОРКЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 8 IV 1974

Исследована избирательная адсорбция макромолекулами полихлоропрена (ПХ) одного из компонентов смешанного растворителя в его бинарных смесях. Установлено, что она не может быть ответственной за несогласованность теории с экспериментом, а несоответствие в невозмущенных размерах молекул ПХ в смешанных растворителях обусловливается величиной избыточной свободной энергии смешения низкомолекулярных жидкостей между собой или параметром χ_{12} , обуславливающим вклад (возмущение) в межмолекулярные взаимодействия дальнего порядка и не исчезающим даже при условии $T = \Theta$.

Рис 4, табл. 1, библиографические ссылки 17.

Теория разбавленных растворов полимеров предсказывала независимость невозмущенных размеров макромолекул от природы растворителя. Однако результаты недавних исследований [1] свидетельствуют о том, что невозмущенные размеры или гибкость полимерной цепи существенно зависят от свойств среды. В ряде случаев, в особенности в тройных системах, может нарушаться также гауссова структура молекулярных клубков.

При исследовании гидродинамического поведения макромолекул в тройных системах необходимо учитывать, что в смешанных растворителях при неодинаковости их термодинамической природы может иметь место избирательная адсорбция полимерной молекулой одного из компонентов бинарной смеси низкомолекулярных жидкостей [2]. Это явление, вносящее определенный вклад в изменение конформаций полимерных клубков [3—6], характеризуется параметром избирательной адсорбции λ' , выражаемым следующим соотношением [2]:

$$\lambda' = \left[\left(\frac{\overline{M}_w^{\text{всм}}}{\overline{M}_w} - 1 \right) \frac{(dn/dc)_{u_1}}{(dn_0/du_1)} \right] \quad (1)$$

где $(dn/dc)_{u_1}$ — инкремент показателя преломления полимера в бинарной смеси растворителя данного состава, dn/du_1 — изменение показателя преломления смешанного растворителя в зависимости от состава, u_1 — объемная доля одного из компонентов растворителя.

Уравнение (1) можно переписать в следующем виде:

$$\lambda = \frac{z_1 V_1^*}{M_n} \quad (2)$$

где z_1 и V_1^* — число и парциальный мольный объем молекул растворителя, избирательно адсорбированных на одном полимерном клубке.

При образовании в разбавленных растворах полимеров молекулярных агрегатов (или других надмолекулярных структур), когда возможность применения светорассеяния строго ограничена, для исследования избирательной адсорбции могут быть привлечены результаты рефрактометрических измерений, что было предложено рядом авторов [7, 8]. В этом случае параметр избирательной адсорбции λ' определяется

$$\lambda' = \frac{(dn/dc)_p - (dn/dc)_{u_1}}{dn_0/du_1} \quad (3)$$

где $(dn/dc)_p$ — инкремент показателя преломления полимера при равенстве химических потенциалов низкомолекулярных компонентов в растворе и растворителе.

В настоящей статье исследовалось влияние избирательной адсорбции на конформацию макромолекул ПХ в смешанных растворителях как непосредственно в Θ -точке, так и вдали от нее сочетанием методов светорассеяния, рефрактометрии и вискозиметрии.

Были исследованы монодисперсные образцы ПХ в бинарных смесях растворителей—бензол-метилэтилкетон (МЭК) и растворитель-осадитель—толуол-*n*-октан, хлороформ-изопропанол и дихлорэтан-ацетон.

Зависимость инкремента показателя преломления $(dn/dc)_{u_1}$ ПХ в бинарных смесях растворителей от их состава приведена на рис. 1.

Типичная диаграмма Зимма для оценки $\bar{M}^{квж}$, A_2 и среднеквадратичных размеров макромолекул $(\bar{h}^2)^{1/2}$ (третьей фракции ПХ в системе бензол—МЭК) приведена на рис. 2.

На рис. 3а, б изображена зависимость изученных молекулярных характеристик ПХ— $\bar{M}^{квж}$, A_2 , λ' и $(\bar{h}^2)^{1/2}$ от состава смеси бензол—МЭК.

Согласно данным работы [9], МЭК при 25° является Θ -растворителем для молекул ПХ. Как видно из рис. 3б, значения вторых вириальных коэффициентов A_2 в случае преобладающего содержания МЭК весьма близки к нулю, соответственно и переход от термодинамически хорошего растворителя к идеальному приводит к существенному уменьшению (более чем в 2 раза) размеров молекул ПХ в растворах. Аналогичная картина наблюдалась и для остальных исследованных систем. Очевидно, что нелинейное изменение A_2 и $(\bar{h}^2)^{1/2}$ зависит от наличия избирательных взаимодействий в этих системах. На рис. 4 представлены экспериментальная и вычисленная зависимости λ' от состава смешанного растворителя для остальных систем.

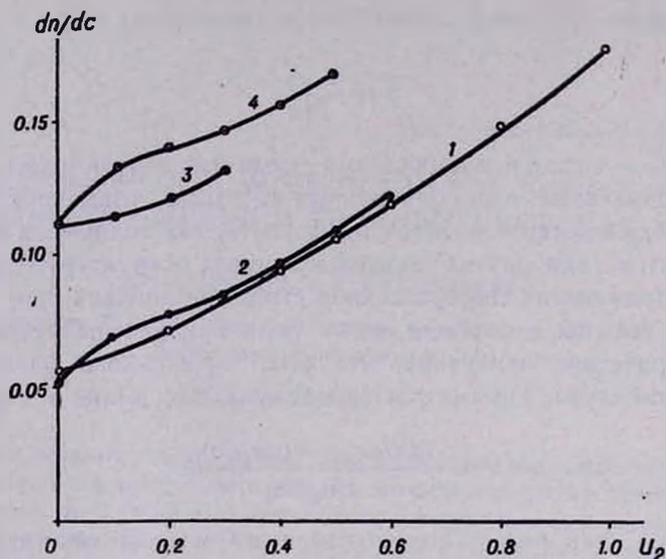


Рис. 1. Зависимость инкремента показателя преломления растворов ПХ в бинарных смесях растворителей: 1 — бензол—МЭК; 2 — хлороформ—изопропанол; 3 — толуол—*n*-октан; 4 — дихлорэтан—ацетон.

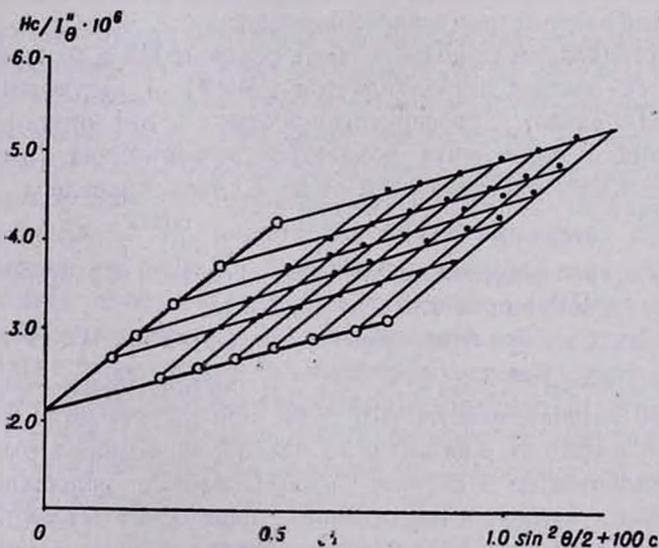


Рис. 2. Диаграмма Зими для третьей фракции ПХ в смеси бензол—МЭК при соотношении 0,8/0,2 по объему.

Зависимость $1/\overline{M}^{каж}$ от объемной доли МЭК, как следует из рис. 3, меняется криволинейно со слабой вогнутостью в сторону оси абсцисс. Из этого же рисунка видно, что во всей области вариации количества МЭК наблюдается преимущественная адсорбция бензола ($\lambda' > 0$) и при

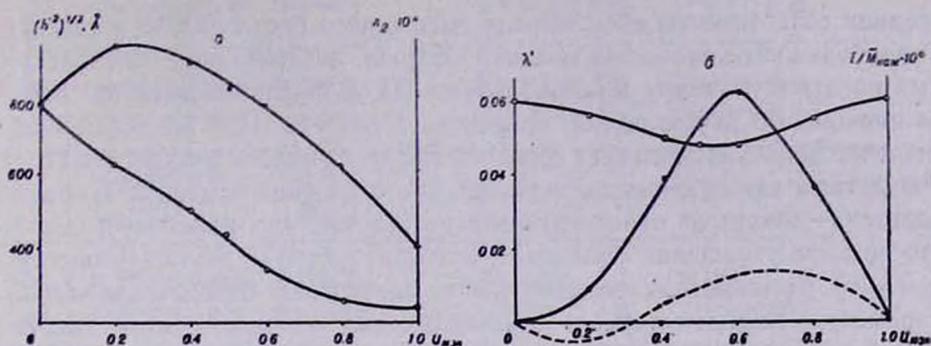


Рис. 3. Зависимость: а) коэффициента избирательной адсорбции λ' и A_2 ; б) $1/\bar{M}^{KAB}$ и $(\bar{h}^2)^{1/2}$ от состава смешанного растворителя бензол—МЭК (пунктир — вычисленная зависимость).

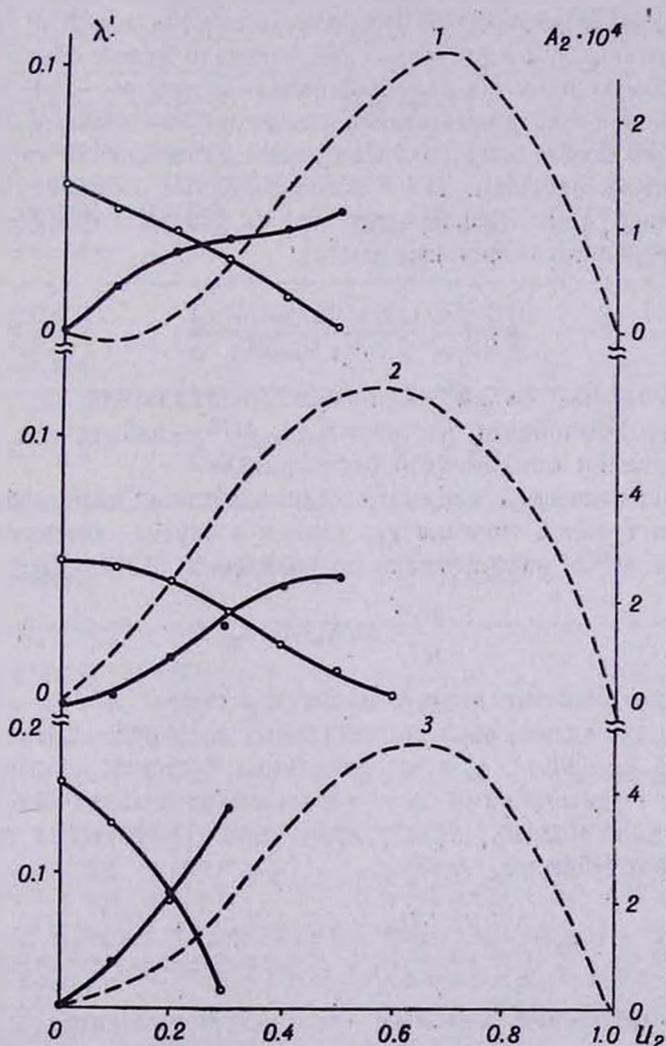


Рис. 4. Зависимость λ' и A_2 от состава смешанного растворителя: 1 — толуол-н-октан; 2 — хлороформ—изопропанол; 3 — дихлорэтан—ацетон.

средних соотношениях компонентов смешанного растворителя параметр λ' наибольший. Количество молекул бензола, избирательно сорбированных на одном сегменте макромолекулы ПХ n_s , в зависимости от состава смешанного растворителя, приведено в таблице. При вычислении n_s значение молекулярного веса сегмента ПХ принималось равным 270 [10]. Результаты аналогичных вычислений для остальных систем ПХ—растворитель—осадитель представлены в той же таблице, из которой видно, что по мере ухудшения термодинамического сродства компонентов смешанного растворителя соответственно возрастает термодинамический параметр межмолекулярного взаимодействия бинарной смеси жидкостей χ_{12} , увеличивается число избирательно сорбированных молекул растворителя на сегмент полимерной цепи. Так, для системы ПХ—хлороформ—изопропанол, где χ_{12} имеет значение 0,75 при объемной доле хлороформа 0,7, на каждые 6 звеньев цепи ПХ избирательно сорбируется одна молекула хлороформа. В этом случае степень развития такого ориентационного порядка в растворах ПХ частично может обуславливаться повышенной ассоциацией в полярной смеси хлороформ—изопропанол.

Избыточная свободная энергия смешения компонентов смешанных растворителей может быть получена также из измерений характеристической вязкости растворов ПХ с использованием соотношения [11, 12] для разности $\Delta[\eta]$ растворов полимеров (с учетом и без учета избирательной адсорбции) в бинарных смесях

$$\Delta[\eta] = \frac{1,02 \bar{V} \Phi_0 M \Delta G^E(u_2)}{N_A V_m RT} \quad (4)$$

где V_m — мольный объем смешанного растворителя, u_2 — объемная доля второго компонента растворителя, ΔG^E — избыточная свободная энергия смешения компонентов растворителя.

Термодинамический параметр взаимодействия низкомолекулярных компонентов тройной системы χ_{12} (как и в случае непосредственного определения ΔG^E) рассчитывали по уравнению [13]

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = X_1 \cdot X_2 \cdot \chi_{12} \quad (5)$$

где X_1 и X_2 — мольные доли компонентов смеси.

Для сопоставления экспериментальных значений коэффициента избирательной адсорбции λ' в исследованных системах полимер—бинарная смесь с теоретическими было использовано аналитическое выражение, полученное Ридом [14] с учетом термодинамических параметров парных взаимодействий

$$\lambda' = u_1 u_2 \bar{V} \frac{\chi_{12} l^{-1} (u_2 - u_1) + \chi_{22} - \chi_{12} (l^{-1} - 1)}{u_1 + l^{-1} u_2 - 2\chi_{12} u_1 u_2} \quad (6)$$

где l^{-1} — соотношение мольных объемов компонентов смешанного растворителя.

Термодинамические и конформационные параметры молекул ПХ в бинарных смесях растворителей

Система	U_1	V^* , см ³ /г	$\Delta[\eta]$,** см ³ /г	$\Delta G_{\text{геор.}}^E$, кал/моль	$\Delta G_{\text{эксп.}}^M$, кал/моль	$\Delta G_{\text{эксп.}}^E$, кал/моль	χ_{12}	$B \cdot 10^{21}$	$\chi_{\text{см}}^{\text{эксп}}$	$\lambda' \cdot 10^3$	n_s	$K \cdot 10^4$	a	$K_0 \cdot 10^3$	$\Delta K_0, \%$	
Бензол-метил-этилкетон	1,0	0,80	0	0	0	0	—	1,020	0,457	0	0,030	1,58	0,700	1,18	2,6	
	0,8	0,79	10	6,02	291	8	0,0845	0,812	0,465	0,89	0,027	2,34	0,665	1,23	7,0	
	0,6	0,77	13	7,82	390	10	0,0755	0,617	0,472	3,95	0,120	3,63	0,625	1,28	11,3	
	0,5	0,78	10	6,02	400	13	0,0870	0,444	0,476	5,27	0,160	5,37	0,590	1,30	13,0	
	0,4	0,79	6	3,61	385	15	0,1050	0,240	0,481	6,25	0,190	7,76	0,550	1,26	9,6	
	0,2	0,79	1	0,60	287	10	0,1050	0,100	0,488	3,63	0,110	9,55	0,526	1,25	8,8	
	0,0	0,76	0	0,	0	0	—	0	0,500	0	0	11,48	0,500	1,15	0,0	
	Хлороформ-изо-пропиловый спирт	1,0	0,79	0	0	—	—	—	1,350	0,448	0	0	1,50	0,710	1,12	-2,6
0,9		0,75	26	66,50	—	—	—	1,200	0,455	3,86	0,130	1,82	0,690	1,15	0	
0,8		0,75	32	90,00	225	80	0,81	0,750	0,471	8,60	0,290	3,31	0,630	1,18	2,6	
0,7		0,74	—	—	—	—	—	0,050	0,500	14,80	0,500	12,60	0,500	1,23	7,0	
0,6		—	—	—	292	105	0,75	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,5		—	—	—	314	115	0,78	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,4		—	—	—	253	105	0,75	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,2		—	—	—	253	75	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	
Толуол-н-октан	1,0	0,8	0	0	—	—	—	1,29	0,439	0	0	1,32	0,72	1,17	1,7	
	0,9	0,81	6	7,9	—	—	—	1,02	0,445	0,3	0,01	1,6	0,7	1,20	4,3	
	0,8	0,79	9	12,5	234	23	0,32	0,77	0,456	1,75	0,043	2,3	0,665	1,24	7,8	
	0,7	0,78	10	15,7	—	—	—	0,39	0,476	3,4	0,086	4,47	0,6	1,29	12,2	
	0,6	0,78	10	15,7	336	34	0,268	0,045	0,496	4,5	0,11	10,0	0,525	1,32	14,8	
	0,5	0,76	4	5,7	350	46	0,325	-0,256	0,517	4,6	0,11	25,1	0,44	1,34	16,5	
	0,4	0,77	—	—	364	49	0,328	-0,59	0,538	—	—	60,0	0,35	1,33	15,6	
	0,2	—	—	—	329	31	0,262	—	—	—	—	—	—	—	—	
	Дихлорэтан-ацетон	1,0	0,76	0	0	—	—	—	0,407	0,486	0	0	5,01	0,575	1,16	0,9
		0,9	0,75	2	1,55	—	—	—	0,256	0,49	1,6	0,05	8,24	0,55	1,18	2,6
0,8		0,77	6	6,45	232,5	59,5	0,65	0,165	0,494	2,8	0,09	8,32	0,525	1,20	4,3	
0,7		0,74	6	6,6	—	—	—	0,083	0,497	3,3	0,1	11,2	0,51	1,21	7,8	
0,66		0,73	6	6,6	—	—	—	0	0,5	3,8	0,12	13,1	0,5	1,26	10,0	
0,6		0,75	5	6,05	327	73	0,522	-0,105	0,505	4,7	0,15	17,0	0,47	1,27	10,4	
0,5		—	—	—	340	66,5	0,497	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,4		—	—	—	327,5	66,5	0,48	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,2		—	—	—	237,5	64,5	0,66	—	—	—	—	—	—	—	—	

* Удельный парциальный объем полимера \bar{V} определялся пикнометрически.

** Значения термодинамических параметров получены на основании измерений, проведенных для третьей фракции ПХ.

Термодинамические параметры межмолекулярного взаимодействия полимер—растворитель χ_{12} и χ_{23} определяли на основании измерений давления паров над раствором согласно уравнению

$$\ln \frac{P_i}{P_{0i}} = \ln(1 - \varphi_3) + \varphi_3 + \chi_{i3} \varphi_3^2 \quad (7)$$

($i = 1, 2$; φ_3 — объемная доля полимера), а также из графической экстраполяции зависимости $[\eta]M^{1/n}$ от $M^{1/n}$ по методу Штойкмайера—Фиксмана [15]. В пределах погрешности эксперимента совпадение результатов определения χ_{12} обоими методами удовлетворительно. В случае определения χ_{23} (имеются ввиду системы полимер—осадитель) для оценки последнего использовали [16, 17]

$$\chi(u) = X_1\chi_{13} + \chi_2\chi_{23} - X_1X_2\chi_{12} \quad (8)$$

Результаты всех этих вычислений для исследованных систем приведены в таблице. Там же приведены значения конформационных параметров K и K_0 . Как видно из таблицы, близкие значения параметра K_0 и экстраполяционных «невозмущенных размеров» наблюдаются лишь в случае однокомпонентных растворителей. Сильные межмолекулярные взаимодействия, в особенности в ассоциирующихся жидкостях, обуславливают заметное отклонение $K_0^{\text{см}}$ от $K_0^{\text{однок}}$.

ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻԱՆԵՐԸ ԵՌԱԿԻ ՄԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ

Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ Ե Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ընտրողական ադսորբցիայի երևույթը պոլիքլորապրենային լուծույթներում: Ցույց է տրված, որ ընտրողական ադսորբցիան լուծիչների խառնուրդներում չի կարող պատճառ հանդիսանալ տեսության անհամապատասխանությունը էքսպերիմենտի հետ, իսկ պոլիքլորապրենի մոլեկուլների «խտտորված» շափսերի տարբերությունը խառնուրդային լուծիչներում պայմանավորված է ազատ էներգիայի փոփոխությամբ՝ ցածրամոլեկուլյար հեղուկների խառնման դեպքում:

PREFERENTIAL INTERACTIONS OF MACROMOLECULES DISOLVED IN MIXED SOLVENTS

L. Kh. SIMONIAN and A. V. GEVORKIAN

The preferential adsorption of one of the components of mixed solvents by polychloroprene macromolecules has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Dondos, H. Benolt, J. Polym. Sci., B7, 335 (1969).
2. R. Ewart, C. Roe, P. Debye, J. McCartney, J. Chem. Phys., 14, 1687 (1946).
3. C. Strastelle, H. Benolt, J. Chem. Phys., 38, 678 (1961).
4. J. M. G. Cowle, J. Polym. Sci., C23, 267 (1968).
5. L. Moldovan, C. Strastelle, Makromol. Chem., 140, 201 (1970).
6. E. Casassa, Polym. J., 3, 517 (1972).
7. Z. Tuzar, P. Kratochvil, Coll. Czech. Chem. Comms., 32, 3358 (1967).
8. K. Okita, A. Teramoto, K. Kawakara, H. Fujita, J. Phys. Chem., 72, 278 (1968).
9. K. Hanafusa, A. Teramoto, H. Fujita, J. Phys. Chem., 70, 4004 (1966).
10. А. В. Геворкян, Канд. дисс., ЕГУ, Ереван, 1967.
11. A. Dondos, D. Petterson, J. Polym. Sci., A7(2), 209 (1969).
12. J. Pouchly, K. Solk, A. Zlony, Coll. Czech. Chem. Comms., 34, 2716 (1969).
13. B. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y. 1953.
14. B. Read, Trans. Faraday. Soc., 56, 58 (1950).
15. W. Stokmayer, M. Fixman, J. Polym. Sci., C1, 137 (1963).
16. R. Scott, J. Chem. Phys., 17, 268 (1949).
17. A. Shultz, P. Flory, J. Polym. Sci., 15, 231 (1955).

О РОЛИ СУБСТРАТНОЙ СПЕЦИФИЧНОСТИ МИЦЕЛЛ
В ПРОЦЕССЕ МИЦЕЛЛЯРНО-ЭМУЛЬСИОННОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. А. ШАГИНЯН, О. М. АЙВАЗЯН, О. А. ДЖАНИКЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Институт экспериментальной биологии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 8 I 1975

Показано, что в процессе сосолюбилизации молекулы сомономеров распределяются по гидрофильной и гидрофобной зонам мицеллы. Совпадение кривых субстратного состава гидрофобной зоны мицелл с составом сополимера дает основание полагать следующее: а) формирование макромолекул сополимера происходит в гидрофобной зоне мицеллы; б) либо сосолюбилизация мономеров в гидрофобную зону мицелл лимитирует весь процесс, либо образование макромолекул происходит групповым актом присоединения молекул мономеров, ориентированных в матрицах гидрофобной зоны мицелл.

Рис. 5, библиографические ссылки 7.

Общезвестно огромное влияние мицелл на механизмы многих органических реакций, в том числе полимеризации.

Взаимодействие субстрата с гидрофильной и гидрофобной частями ориентированных в мицеллах молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ), вероятно, является одной из главных причин ускорения или ингибирования химических реакций. Наблюдаемая в мицеллах субстратная специфичность проявляется также и в том, что при солюбилизации место локализации субстрата определяется соотношением гидрофильных и гидрофобных свойств в молекуле.

Имеющиеся литературные данные дают основание полагать существование двух зон локализации в мицеллах: а) внутренней, представляющей собой гидрофобный участок между углеводородными цепочками молекул ПАВ, где локализуются в основном неполярные и частично малополярные вещества [1], б) внешний, представляющий собой гидрофильно-гидратированный участок мицелл, где локализуются полярные компоненты системы [2]. Молекулы субстрата будут распределяться по обеим зонам локализации в зависимости от гидрофильно-гидрофобных и стерических свойств [3], при этом в мицеллах может иметь место ориентация молекул субстрата [4].

В настоящей работе исследована роль субстратной специфичности мицелл в формировании молекул сополимера. В качестве мономеров были использованы двойной ректификации метилметакрилат (ММАК), стирол (СТ) марки «ч.д.а.» и диаллилцианамид (ДАЦ), полученный по [5]. Исследование совместной солюбилизации и сополимеризации пар ММАК+ДАЦ и СТ+ДАЦ проводили в 3% растворе алкилсульфоната натрия ($C_{16}H_{31}SO_3Na$) в атмосфере азота. В качестве инициатора полимеризации был использован персульфат калия. Состав мицелл по субстрату был определен рефрактометрически, а кинетические кривые со-

солюбилизации получены по методу регистрации расхода органической фазы [6]. Состав сополимеров, выделенных при конверсиях $\sim 10\%$, был определен элементным анализом на азот. Опыты проводились при наличии избыточного количества компонентов в органической фазе при 40° , рН 9 и постоянной скорости перемешивания.

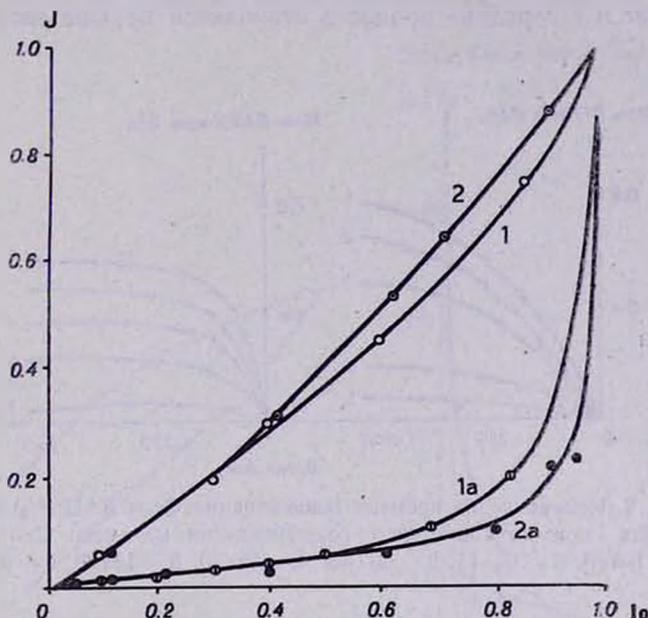


Рис. 1. Изменение субстратного состава по ДАЦ:мицелл (\bullet , 1 и \odot , 2, 2 — экспериментальные точки и расчетные кривые соответственно для ДАЦ-ММАК и ДАЦ-Ст), гидрофобной зоны мицелл (1a и 2a — расчетные кривые для ДАЦ-ММАК и ДАЦ-Ст), сополимеров (\ominus — для ДАЦ-ММАК и \bullet — ДАЦ-Ст), J — доля ДАЦ в сополимере и мицеллах, j_0 — в исходной смеси мономеров.

Зависимость содержания мицелл по субстрату от начального состава органической фазы ММАК:ДАЦ и СТ:ДАЦ с учетом их совместной растворимости в воде приведена на рис. 1. Как видно из кривых, при накоплении в мицеллах происходит конкуренция сомономеров, что указывает на существование общих зон солюбилизации. В противном случае, как показано в [7] на примере сосолюбилизации диметилазонизобензола и оранж-ОТ в водных растворах бромистого алкилпиридиния, субстратный состав мицеллы не зависит от состава исходной смеси.

О конкуренции говорят также кинетические закономерности накопления компонентов в мицеллах (рис. 2 и 3) и полученные на их основании кривые изменения доли начальной скорости солюбилизации ДАЦ (V_{0j}) в общей скорости от начального состава исходной смеси (рис. 4).

О существовании разных для компонентов зон преимущественной локализации говорят кривые изменения во времени удельных скоростей

накопления молекул ММАК, ДАЦ и СТ в мицеллах из их смеси (ММАК : ДАЦ : СТ = 30 : 30 : 40%, рис. 5). Как видим, в начале, процесса молекулы более полярного субстрата (ММАК, ДАЦ) сольбилизируются значительно быстрее молекул менее полярного субстрата (СТ). Однако по ходу процесса, несмотря на наличие в органической фазе избыточного количества всех компонентов, скорость сольбилизации ММАК и ДАЦ резко падает и в середине процесса становится меньше скорости сольбилизации СТ.

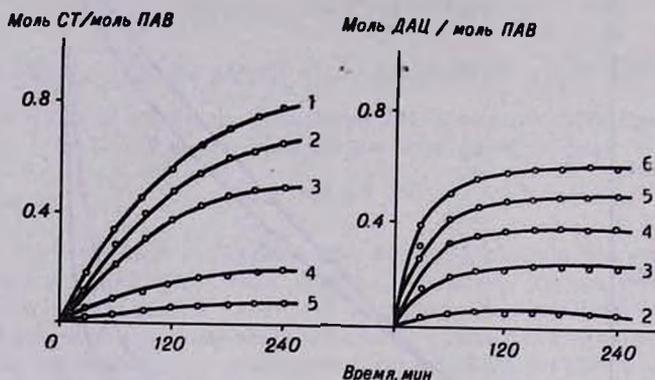


Рис. 2. Изменение во времени концентрации Ст и ДАЦ (%) в мицеллах при их совместной сольбилизации из смеси Ст—ДАЦ: 1—100:0, 2—89:11, 3—60:40, 4—30:70, 5—10:90, 6—0:100.

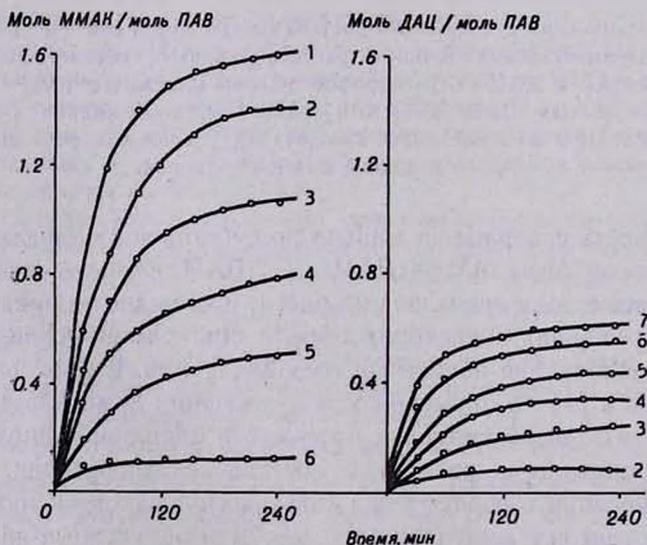


Рис. 3. Изменение во времени концентрации ММАК и ДАЦ (%) в мицеллах при их совместной сольбилизации из смеси ММАК—ДАЦ: 1—100:0, 2—90:10, 3—70:30, 4—55:45, 5—40:60, 6—13:87, 7—0:100.

Для выяснения роли субстратной специфичности мицелл в формировании молекул сополимера, несомненно, важно нахождение корреляции между субстратным составом отдельных зон локализации в мицеллах и составом сополимера, полученного мицеллярно-эмульсионным методом. Для определения субстратного состава гидрофобной зоны мицелл обозначим через α_{11} и α_{12} , α_{21} и α_{22} вероятности локализации молекул

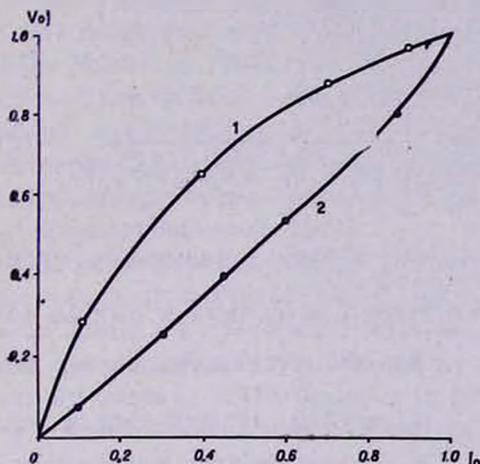


Рис. 4. Изменение доли начальной скорости накопления ДАЦ в мицеллах из смеси Ст-ДАЦ и ММАК-ДАЦ (о, ● соответствующие экспериментальные точки, 1 и 2—расчетные кривые).

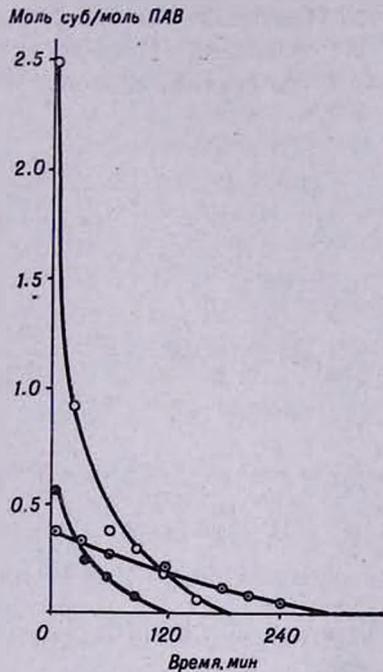


Рис. 5. Изменение во времени скорости накопления Ст (○), ДАЦ (●) и ММАК (о) $\left(\frac{\text{моль} \cdot \text{суб}}{\text{моль ПАВ} \cdot \text{мин}}\right)$ из смеси с исходным составом (%): ММАК : ДАЦ : Ст = 30 : 30 : 40.

субстрата первого и второго типа в первой (гидрофильной) и второй (гидрофобной) зонах мицелл. Если максимальное число мест локализации молекул субстрата первого и второго типа соответственно в двух зонах обозначить через j_1, j_2 и i_1, i_2 , а долю их в исходной смеси— j_0 и i_0 , то для среднего количества (j, i) и средней начальной скорости (V_{0j}, V_{i0}) проникновения молекул первого и второго типа соответственно в первую и вторую зону получим:

$$j = N \frac{\alpha_{11} j_0}{\alpha_{11} j_0 + \alpha_{12} i_0} i_1 + N \frac{\alpha_{21} j_0}{\alpha_{21} j_0 + \alpha_{22} i_0} j_2 \tag{1}$$

$$i = N \frac{\alpha_{12} i_0}{\alpha_{11} j_0 + \alpha_{12} i_0} i_1 + N \frac{\alpha_{22} i_0}{\alpha_{21} j_0 + \alpha_{22} i_0} i_2$$

$$V_{0j} = N\alpha_{11} \frac{j_0}{j_0 + i_0} j_1 + N\alpha_{21} \frac{j_0}{j_0 + i_0} j_2$$

$$V_{0i} = N\alpha_{12} \frac{i_0}{j_0 + i_0} i_1 + N\alpha_{22} \frac{i_0}{j_0 + i_0} i_2$$

где N — концентрация мицелл в системе $\alpha_{11}j_0/(a_{11}j_0 + a_{12}i_0)$, $\alpha_{21}j_0/(a_{21}j_0 + a_{22}i_0)$ и $\alpha_{12}i_0/(a_{11}j_0 + a_{12}i_0)$, $\alpha_{22}i_0/(a_{21}j_0 + a_{22}i_0)$ — доля мест в первой и второй зонах, занятых молекулами первого и второго типа.

Из уравнения (1) для средней доли компонента первого типа в мицелле и его средней скорости проникновения в мицеллы получим:

$$j = \frac{j}{j+i} = \frac{1 + \frac{j_1}{j_2} \frac{1 + k_{22} i_0/j_0}{1 + k_{11} i_0/j_0}}{1 + \frac{i_2}{j_2} \frac{i_0}{j_0} k_{22} + \frac{1 + k_{22} i_0/j_0}{1 + k_{11} i_0/j_0} \left(\frac{j_1}{j_2} + \frac{i_1}{j_2} \frac{i_0}{j_0} \right)}$$

$$v_{0j} = \frac{V_{0j}}{V_{0j} + V_{0i}} = \frac{1 + k_{21} \frac{j_2}{j_1}}{1 + k_{31} \frac{j_2}{j_1} + k_{11} \frac{i_0}{j_0} \left(\frac{i_1}{j_1} + k_{22} k_{21} \frac{i_2}{j_1} \right)} \quad (2)$$

где $k_{11} \equiv \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}$, $k_{22} \equiv \frac{\alpha_{22}}{\alpha_{21}}$ — относительная степень связывания молекул второго и первого типа соответственно по первым и вторым зонам локализации, $k_{21} \equiv \frac{\alpha_{21}}{\alpha_{22}}$ — относительная степень связывания молекул второго типа по отношению к молекулам первого типа в первой зоне.

Из уравнения (1) для средней доли компонента первого типа в гидрофобной зоне мицелл получим:

$$J = \left(1 + \frac{i_2}{j_2} k_{22} \frac{i_0}{j_0} \right)^{-1} \quad (3)$$

На основании уравнений (2) и данных по изменению субстратного состава мицеллы (рис. 1) для пар субстрата ДАЦ—ММАК, ДАЦ—СТ получим следующие величины констант сосолублизации:

ДАЦ—ММАК $k_{11} = 0,500$, $k_{22} = 1,250$, $k_{21} = 0,502$, $j_1/j_2 = 14,75$,

$$i_1/j_1 = 11,551, \quad i_1/j_2 = 22,878, \quad i_2/j_2 = 17,75.$$

ДАЦ—СТ $k_{11} = 1,081$, $k_{22} = 2,000$, $k_{21} = 0,448$, $i_1/j_1 = 0,344$,

$$i_1/j_2 = 5,008, \quad i_2/j_2 = 18,17$$

где j_1 и j_2 — максимальное число мест локализации ДАЦ в гидрофильной и гидрофобной зонах мицеллы, i_1 и i_2 — максимальное число мест локализации второго компонента (соответственно ММАК и СТ) в гидрофильной и гидрофобной зонах локализации.

Кривые субстратного состава мицелл, полученные на основании уравнения (2) и соответствующих констант, приведены на рис. 1.

Данные по изменению доли скорости проникновения молекул ДАЦ (V_{0j}) из смеси в мицеллу с изменением состава исходной органической фазы хорошо согласуются с расчетными кривыми, полученными на основании уравнения (2) и соответствующих констант.

Из величин констант сосолюбилизации видно, что молекулы ДАЦ локализируются главным образом в гидрофильной зоне мицеллы (~в 15 раз больше, чем в гидрофобной зоне). В гидрофобной зоне может локализоваться в 3 раза больше молекул стирола по сравнению с гидрофильной. Как в гидрофобной, так и в гидрофильной зонах может локализоваться одинаковое количество ММАК, почти равное количеству стирола в гидрофобной зоне мицеллы. В гидрофобной зоне, по сравнению со СТ и ММАК, может локализоваться почти в 20 раз меньше молекул ДАЦ.

На основании уравнения (3) и констант сосолюбилизации для пар ДАЦ+ММАК и ДАЦ+СТ получены расчетные кривые субстратного состава гидрофобной зоны мицеллы (кр. 1а и 2а рис. 1). На том же рисунке представлены данные по мольному содержанию ДАЦ в сополимерах ДАЦ+ММАК и ДАЦ+СТ. Как видно из кривых, наблюдается совпадение данных по составу сополимеров с субстратным составом гидрофобной зоны мицелл.

На основании полученных результатов можно полагать, что: а) процесс мицеллярно-эмульсионной сополимеризации изученных пар мономеров протекает преимущественно в гидрофобной зоне мицелл и сложна ПАВ, расположенной в пространстве, занимаемом углеводородными цепочками молекул ПАВ; б) либо сосолюбилизация является лимитирующей стадией в общем процессе сосолюбилизация+сополимеризация, либо образование макромолекул сополимера происходит не статистическим процессом присоединения молекул компонентов к активному центру, а групповым актом присоединения молекул мономеров, ориентированных в матрицах гидрофобной зоны мицелл.

ՄԻՑԵԼԻ ՍՈՒԲՏՐԱՏԻ ԿՎԱՏՄԱՄԲ ՈՒՆԵՑԱՑ ՍՊԵՑԻՖԻԿՈՒԹՅԱՆ ԴԵՐԸ ՄԻՑԵԼՅԱՐ-ԷՄՈՒԼՍԻՍԻՈՆ ԸՍՄԱՊՈՒՄԵՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Ա. Ա. ՇԱՀԻՅԱՆ, Է. Մ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Է. Ա. ԶԱՆԿՅԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Ջրում, նատրիումի ալկիլսուլֆոնատի միցելներում՝ մեթիլմետակրիլատ-դիալիցիանամիդ, ստիրոլ-դիալիցիանամիդ մոնոմերային զույգերի համատեղ սոլուբիլման, ինչպես նաև միցելյար-էմուլսիոն եղանակով սինթեզված համապոլիմերների ուսումնասիրության արդյունքներից եզրակացվել է՝

ա) որ համապոլիմերի մակրոմոլեկուլի կազմավորումը զխավորապես տեղի է ունենում միցելի հիդրոֆոր մասում.

բ) մոնոմերների միցելի հիդրոֆոր մասում համատեղ սուլուբիլումը ողջ պրոցեսի ամենադանդաղ ստադիան է, կամ մակրոմոլեկուլները գոյանում են միցելի հիդրոֆոր մասի մատրիցաներում դասավորված մոնոմերային մոլեկուլների խմբային միացմամբ:

THE ROLE OF SUBSTRATE SPECIFICITY OF MICELLS IN THE PROCESS OF MICELLUR-EMULSION COPOLYMERIZATION

A. A. SHAHINIAN, H. M. AYVAZIAN, H. A. JANIKIAN and L. G. MELKONIAN

Cosolubilisation of monomer couples: methylmetakrilate + diallilcyanamid, styren + diallilcyanamid in the micells of $C_{15}H_{31}SO_3Na$ in water and their copolymers have been studied. It has been shown that:

a) the formation of macromoleculs of the copolymer takes place mainly in the hydrophobe zone of the micells.

b) either the process of cosolubilization of the monomers in the hydrophobe zone in the limiting stage of the whole process, of the formation of macromolecules occurs by the attachment of the monomer molecules, oriented in the matrices of the hydrophobe zone of the micells.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Riegelman, N. A. Allowala, M. K. Hrenoff, L. A. Stratt, J. Colloid. Sci., 13, 208 (1958).
2. J. C. Eriksson, G. Gillberg, Surface Chem., 1965, 148.
3. Д. А. Варданян, А. А. Шагинян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 27, 901 (1974).
4. А. А. Шагинян, Д. А. Варданян, Третья всеюзн. конференция по жидким кристаллам и их практическому использованию (тезисы), Иваново, 1974, стр. 216.
5. А. Г. Саядян, Д. М. Симонян, Арм. хим. ж., 28, 960 (1970).
6. А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 27, 904 (1974).
7. P. T. Jacobs, R. D. Geer, E. W. Anacker, J. Colloid. Sci., 39, 611 (1972).

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ АЛЬДЕГИДОВ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. Г. ХАЧАТРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

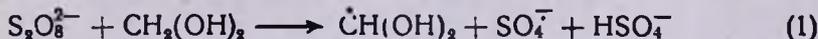
Поступило 15 IV 1974

Изучен механизм окисления альдегидов персульфатом калия в водных растворах. Методом ингибирования установлено, что иницирование цепей начинается гомолизом иона персульфата. Средняя длина цепи для реакции персульфат-ацетальдегид порядка 350 при 40°. Альдегиды являются промежуточными продуктами при окислении первичных спиртов персульфатом калия.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 11.

Согласно большинству литературных данных, альдегиды не окисляются персульфатом калия.

В работах [1—4] по окислению спиртов персульфатом карбоновые кислоты не обнаружены. Эдвардсом и сотр. [5,6] обнаружены лишь их следы. О возможности взаимодействия альдегидов и кетонов с персульфатом указано только в [7,8]. Кульбе и Сриваства [7] изучено окисление алифатических альдегидов персульфатом, катализируемое ионами Ag^+ на воздухе. Субараман и Сантапа [8] считают, что приведенный в [7] механизм недостаточно ясен. Они исследовали также окисление муравьиного и уксусного альдегидов персульфатом при температурах выше 50° и предложили радикально-цепной механизм, в котором в качестве первичного акта предполагается бимолекулярная реакция между ионом персульфата и молекулой альдегида



Согласно [6], бимолекулярный механизм первичного акта невероятен.

Таким образом, в литературе отсутствует ясность по вопросу окисления альдегидов персульфатом.

Цель настоящей работы—выяснение возможности окисления альдегидов персульфатом ниже 50° и установление его механизма.

Ранее [9, 10] было показано, что спирты окисляются персульфатом по радикально-цепному механизму с длинными кинетическими цепями уже при комнатных температурах. Было доказано, что цепь иницируется гомолизом иона персульфата, и спирт не принимает участия в этом акте. Установлено также самоингибирование при окислении первичных спиртов. Прямыми опытами было показано, что оно вызвано продуктами реакций—альдегидами.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Опыты проводились в атмосфере чистого гелия в отсутствие кислорода. Методика эксперимента описана в [9]. Одновременно определялись скорости расходования персульфата (йодометрически) и образования альдегида (полярографически). Для реакции персульфат-этанол установлено, что скорость накопления альдегида по ходу процесса все больше и больше отстает от скорости расходования персульфата (рис. 1,

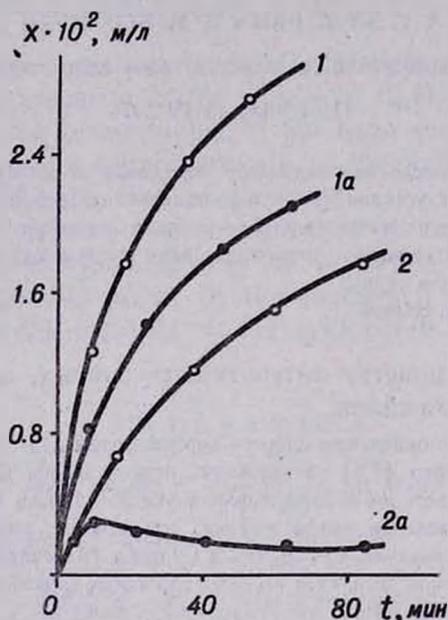


Рис. 1. Кинетические кривые: \circ — расходования персульфата и \bullet — накопления ацетальдегида в реакции $P + \text{этанол}$ при условиях: 1 — $[P] = 0,04$, $[\text{Э}] = 0,2$ м/л, 2 — $[P] = 0,02$ м/л, $[\text{Э}] = 0,02$ м/л, $t = 40^\circ\text{C}$.

кр. 1 и 1а). Оказалось, что разность в скоростях расходования персульфата и образования альдегида зависит от отношения начальных концентраций персульфата (P) и этанола (Э). Она увеличивается с увеличением $[P]_0/[ROH]_0$. При $[P]_0/[\text{Э}]_0 = 1$ кинетическая кривая образования ацетальдегида (рис. 1, кр. 2а) уже проходит через максимум. Эти факты дают основание полагать, что продукт реакции $P + \text{Э}$ — ацетальдегид, наряду с образованием также расходует, взаимодействуя с персульфатом. В действительности, в присутствии альдегида в водном растворе персульфат заметно разлагается уже при 40° (табл. 1).

Таблица 1

$[P]_0 = 0,04$ м/л. $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 0,04$ м/л. $t = 40^\circ$					
Время, мин	5	20	60	120	160
$x \cdot 10^2$, м/л	0,24	0,57	1,18	1,85	2,23

Кроме того, в продуктах реакции $P \rightarrow$ ацетальдегид хроматографически определена уксусная кислота.

При реакциях $P \rightarrow$ альдегид, как и в случае реакций персульфата со спиртами, начальная скорость реакции, начиная с некоторой концентрации альдегида, не зависит от последней. В случае ацетальдегида эта «предельная» концентрация равна 0,04 моль/л. Порядок по персульфату в этих условиях оказался равным 3/2. Если реакции $P \rightarrow$ первичные спирты протекают с самоторможением из-за образовавшихся альдегидов, то реакции $P \rightarrow$ альдегид должны протекать «нормально», т. к. продукты окисления альдегидов—карбоновые кислоты, не реагируют с персульфатом и не передают цепи. Это подтверждается тем, что карбоновые кислоты не оказывают влияния на скорость реакции персульфат+альдегид. Таким образом, кинетический закон

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_{эфф} [P]_0^{3/2} \quad (2)$$

должен сохраняться до глубоких превращений исходных веществ в продукты. Действительно, анаморфоза кинетических данных табл. 1 в координатах $1/\sqrt{P_0-x}$ и t (рис. 2) свидетельствует об этом.

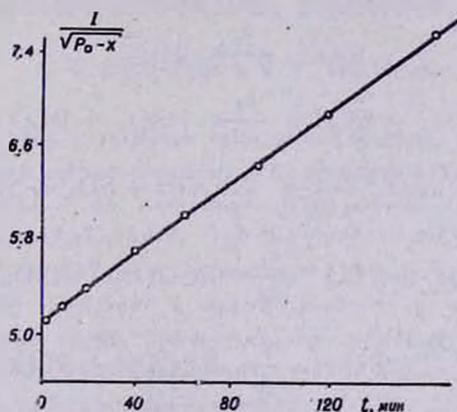


Рис. 2. Анаморфоза кинетических данных табл. 1 в координатах $1/\sqrt{P-x}$ и t (время).

Ингибирующее влияние кислорода и иминоксильного стабильного радикала (RNO) свидетельствует о том, что в присутствии альдегидов персульфат расходуется по радикально-цепному механизму.

С целью установления механизма первичного акта изучен механизм элементарного акта иницирования цепи методом ингибирования. Кинетические кривые реакции $P \rightarrow$ альдегид в присутствии ингибитора (RNO) имеют четко выраженные индукционные периоды. Сравнение значений констант иницирования реакций $P \rightarrow$ спирт и $P \rightarrow$ альдегид (А) (табл. 2) свидетельствует об идентичности механизмов иницирования цепи этих двух реакций.

Таблица 2

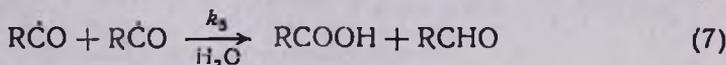
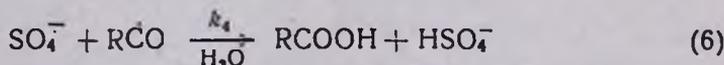
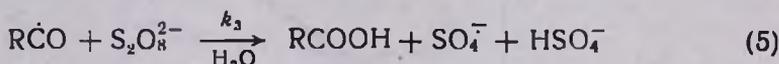
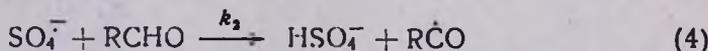
 $[P]_0 = 0,04 \text{ м/л. } [Э]_0 = [A]_0 = 0,2 \text{ м/л, } t = 40^\circ$

Реакция	$(Inh)^* \cdot 10^3, \text{ м/л}$	$\tau, \text{ мин}$	$W_{ин} \cdot 10^7, \text{ м/л} \cdot \text{мин}$	$k_{ин} \cdot 10^3, \text{ мин}$
P + этанол	2	16	12,5	3,1
	5	43	11,6	2,9
P + ацетальдегид	2	16	12,5	3,1
	3	24	12,5	3,1

* $[Inh]_0$ — начальная концентрация ингибитора, τ — индукционный период, $W_{ин}$ и $k_{ин}$ — скорость и константа скорости иницирования.

Следовательно, первичным актом реакции P+альдегид является гомолиз иона персульфата без участия в нем молекулы альдегида. Из данных скоростей роста и иницирования цепи рассчитана средняя длина кинетической цепи реакции P+ацетальдегид. Она оказалась равной ~ 350 при 40° . Эта величина в несколько раз меньше длины цепи реакции P+этанол.

Таким образом, для окисления альдегидов персульфатом калия в водных растворах можно предложить следующую кинетическую схему:



Основываясь на том, что кислород ингибирует эту реакцию, а мин-окисильные свободные радикалы избирательно атакуют свободную валентность у атома углерода [11], можно утверждать, что образуется именно радикал $\dot{R}CO$.

Из этой схемы для скорости расходования персульфата при «больших» концентрациях альдегида и $v \gg 1$ следует уравнение

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_5}} [P]_0^{1/2} \quad (8)$$

при $W_7 \gg W_6$. Уравнение (8) идентично с (2), в котором

$$k_{3\phi\phi} = k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_5}}$$

Из вышесказанного можно прийти к следующим заключениям.

1. В отсутствие кислорода продуктами окисления первичных спиртов персульфатом являются альдегиды, которые при наличии в системе избытка персульфата окисляются до соответствующих карбоновых кислот. При наличии большего избытка спирта в реакционной среде альдегиды практически не окисляются. Авторами работ [1—6] не установлено окисление альдегидов потому, что ими взят десяти- и даже стократный избыток спирта.

2. Отсутствие данных о возможности окисления альдегидов персульфатом при низких температурах в указанных работах объясняется еще и тем, что реакционные растворы плохо очищены от растворенного кислорода.

3. Предположение Субарамана и Сантапа о бимолекулярном механизме первичного акта (1) реакции $P + \text{алдегид}$ неверно. Эта реакция начинается гомолизом иона персульфата даже при температурах значительно ниже 50° .

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՏԱՏՈՎ
ԱԼԴԵԻԶԻԳՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Գրականության մեջ գոյություն ունի այն կարծիքը, թե ալդեհիդները չեն օքսիդանում կալիումի պերսուլֆատով: Մեր կողմից ցույց է տրված, որ այդ ռեակցիաներն ընթանում են ռադիկալա-շղթայական մեխանիզմով արդեն սենյակային շերմաստիճաններում: Օդի թթվածինն ունի արգելակող ազդեցություն: Ինհիբիցման մեթոդով հաստատված է, որ շղթաները հարուցվում են պերսուլֆատ իոնի հոմոլիզով և ալդեհիդի մոլեկուլը մասնակցություն չունի դրանում: Շղթայի միջին երկարությունը պերսուլֆատ-քացախալդեհիդ ռեակցիայի համար 40°C -ում հավասար է ~ 350 : Ալդեհիդները հանդիսանում են առաջնային ալկոհոլների պերսուլֆատով օքսիդացման միջանկյալ արգասիքներ:

ON THE MECHANISM OF OXIDATION OF ALDEHYDES
BY POTASSIUM PERSULFATE IN AQUEOUS SOLUTIONS

A. G. KHACHATRIAN and N. M. BEYLERIAN

The oxidation mechanism of aldehydes by potassium persulfate in aqueous solutions has been studied. At room temperature the reaction proceeds by chain-radical mechanism. It has been established that chains are initiated by homolysis of persulfate ion and the aldehyde molecule takes no part in it.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *P. Bartlett, J. Cotman, J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1419 (1949).
2. *I. Kollhoff, E. Meehan, E. Carr, J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1439 (1953).
3. *B. Stehlik, F. Fiala, Chemicke zvesti*, 2, 97 (1966).
4. *F. Greenspan, H. Woodborn, J. Am. Chem. Soc.*, 76, 6345 (1954).
5. *J. Edwards, A. Gallopo, J. Mc. Isaac, J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3891 (1966).
6. *J. Mc. Isaac, J. Edwards, J. Org. Chem.*, 34, 2565 (1969).
7. *K. Khulbe, S. Srivastava, Proc. Nat. Acad. Sci., India*, 20, 117 (1961).
8. *L. Subbaraman, M. Santapri, Z. phys. Chem.*, 48, 172 (1966).
9. *А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж.*, 23, 485 (1970).
10. *О. А. Чалтыкян, А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, Кип. и кат.*, 12, 1049 (1971).
11. *М. С. Хлоплянкина, А. Л. Буначенко, М. Б. Нейман, А. Г. Васильева, Кип. и кат.*, 6, 349 (1965)

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБМЕНА ГАЛОГЕНА
 В АЛЛИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДАХ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ
 ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА

А. Г. МУРАДЯН, Н. М. МОРЛЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Ереванский завод химреактивов
 Ереванский государственный университет

Поступило 10 I 1975

Изучен обмен галогенами при обратимой реакции $AX_1 + X_2^- \rightleftharpoons AX_2 + X_1^-$ в отсутствие и присутствии Cu^{2+} . Определены термодинамические величины (ΔG , ΔH и ΔS) для этих реакций.

Табл. 4, библиограф. ссылок 1.

В сообщении [1] показано, что обмен галогена в аллильных галогенидах



катализируется ионами Cu^{2+} и суммарные начальные скорости (W_{Σ}) прямой и обратной реакций выражаются уравнениями

$$W_{\Sigma(пр)}^0 = (k'_{некат} + k'_{кат} [Cu^{2+}]_0) [ACl]_0 [HBr]_0 \quad (2)$$

$$W_{\Sigma(обр)}^0 = (k''_{некат} + k''_{кат} [Cu^{2+}]_0) [ABr]_0 [HCl]_0 \quad (2')$$

Установлено также, что эти реакции обратимые, и при неглубоких превращениях реагентов наступает равновесие.

Целью настоящей работы являлось количественное изучение термодинамики процесса. В частности, приводятся результаты расчетов термодинамических величин:

$$\Delta G = -4,575 T \lg K_p \quad (3)$$

где K_p — константа равновесия; ΔH определяется из разности энергий активации прямой и обратной реакций и

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (4)$$

Учитывая, что в принципе равновесие наступает при $t = \infty$, его условием является $W_{\Sigma(t \rightarrow \infty)} = W_{-\Sigma(t \rightarrow \infty)}$, откуда для суммарного процесса константа равновесия будет

$$K_p = \frac{[A\text{Br}]_p [H\text{Cl}]_p}{[A\text{Cl}]_p [H\text{Br}]_p} = \frac{k'_{\text{некат}} + k'_{\text{кат}} [\text{Cu}^{2+}]_0}{k^*_{\text{некат}} + k^*_{\text{кат}} [\text{Cu}^{2+}]_0} \quad (5)$$

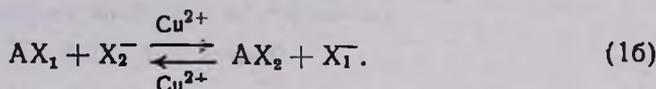
где A — аллил.

Из (5) следует, что для расчета константы равновесия можно пользоваться либо равновесными концентрациями реагентов, либо кинетическими величинами $k'_{\text{пр}}$ и $k^*_{\text{обр}}$.

Как уже сообщалось [1], параллельно с каталитическим галоидным обменом имеет место и некаталитический обмен, т. е. реакция (1) протекает независимо от наличия ионов Cu^{2+} , в результате чего наблюдаются два равновесия:



и



На основании кинетических данных получаются два уравнения:

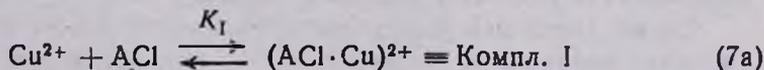
$$\frac{k'_{\text{некат}}}{k^*_{\text{некат}}} = K'_p \quad (6a)$$

и

$$\frac{k'_{\text{кат}}}{k^*_{\text{кат}}} = K''_p \quad (6b)$$

K_p — некоторая эффективная величина, характеризующая константу равновесия суммарного процесса.

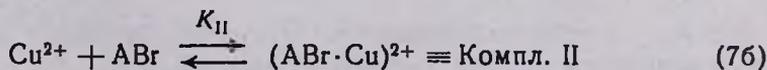
Обращает на себя внимание концентрация катализатора в уравнении (5). Здесь возникает вопрос, насколько верно введение начальной концентрации катализатора в общее выражение равновесия. Наши предварительные опыты показали, что между аллилгалогенидом и Cu^{2+} образуется комплекс, участвующий в реакции обмена. Следовательно, в среде протекают следующие быстрые реакции:



где

$$K_I = [\text{Компл. I}] / [\text{Cu}^{2+}]_p [\text{A}\text{Cl}]_p$$

и



где

$$K_{II} = [\text{Компл. II}] / [\text{Cu}^{2+}]_p [\text{A}\text{Br}]_p$$

Легко показать, что при $\tau = 0$

$$[\text{Cu}^{2+}]_p = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_0}{1 + K_I [\text{A}\text{X}]_0} \quad (8)$$

Для начальных скоростей прямой и обратной реакций, катализированных ионами Cu^{2+} , имеем

$$W_{\text{кат}}^0 = k_{\text{кат}}^0 [\text{Компл. I}]_I [\text{HBr}]_0 = k_{\text{кат}}^0 K_I [\text{Cu}^{2+}]_p [\text{ACl}]_p [\text{HBr}]_p \quad (9)$$

$$W_{-\text{кат}}^0 = k_{-\text{кат}}^0 [\text{Компл. II}]_II [\text{HCl}]_0 = k_{-\text{кат}}^0 K_{II} [\text{Cu}^{2+}]_p [\text{ABr}]_p [\text{HCl}]_p$$

Подставляя (8) в (9), получаем

$$W_{\text{кат}}^0 = k_{\text{кат}}^0 K_I [\text{Cu}^{2+}]_0 \frac{[\text{ACl}]_0}{1 + K_I [\text{ACl}]_0} [\text{HBr}]_0 \quad (10)$$

$$W_{-\text{кат}}^0 = k_{-\text{кат}}^0 K_{II} [\text{Cu}^{2+}]_0 \frac{[\text{ABr}]_0}{1 + K_{II} [\text{ABr}]_0} [\text{HCl}]_0$$

Из данных, приведенных нами в [1], следует, что

$$W_{\text{кат}}^0 \sim [\text{ACl}]_0.$$

Следовательно, можно полагать, что

$$I \gg K_I [\text{AX}]_0, \quad (11)$$

в момент равновесия

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{2+}]_0 &= [\text{Cu}^{2+}]_p + [\text{Компл. I}] + [\text{Компл. II}] = \\ &= [\text{Cu}^{2+}]_p \{1 + K_I [\text{ACl}]_p + K_{II} [\text{ABr}]_p\}. \end{aligned}$$

На основании неравенства (11) можно утверждать, что в (5), действительно, вместо $[\text{Cu}^{2+}]_p$ можно писать $[\text{Cu}^{2+}]_0$.

При сравнении (10) с (2) и (2') получаем

$$k_{\text{кат}}^I = k_{\text{кат}}^0 \cdot K_I, \quad k_{\text{кат}}^{II} = k_{-\text{кат}}^0 \cdot K_{II} \quad \text{и} \quad K_p = \frac{k_{\text{кат}}^0 \cdot k_1}{k_{-\text{кат}}^0 \cdot K_{II}} = \frac{k_{\text{кат}}^I}{k_{\text{кат}}^{II}} \quad (12)$$

В табл. 1 представлены значения констант скоростей (k_i).

Таблица 1

Константа скорости, k_i , мин^{-1}	Температура, °K			
	288,8	298,5	306,3	312,0
$k_{\text{некат}}$	0,42	0,76	1,40	2,90
$k_{-\text{некат}}$	1,23	1,09	2,30	2,60
$k_{\text{кат}}$	6,55	9,00	16,00	22,70
$k_{-\text{кат}}$	8,42	7,20	6,40	6,00

Применяя уравнение Аррениуса, можно пользоваться температурной зависимостью отдельных констант. В этом случае для K_p^I и K_p^{II} получается

$$K'_p = \frac{k_{\text{некат}}}{k_{-\text{некат}}} = \frac{(PZ)_{\text{некат}} \exp(-E_{\text{некат}}/RT)}{(PZ)_{-\text{некат}} \exp(-E_{-\text{некат}}/RT)}$$

(13)

$$K''_p = \frac{k_{\text{кат}}}{k_{-\text{кат}}} = \frac{(PZ)_{\text{кат}} \cdot \exp(-E_{\text{кат}}/RT)}{(PZ)_{-\text{кат}} \cdot \exp(-E_{-\text{кат}}/RT)}$$

и

Ниже приведены усредненные значения

$$PZ_{\text{некат}} = 4,87 \cdot 10^{10}, \quad PZ_{\text{кат}} = 4,84 \cdot 10^8,$$

$$PZ_{-\text{некат}} = 4,68 \cdot 10^{12}, \quad PZ_{-\text{кат}} = 4,67 \cdot 10^7.$$

В табл. 2 представлены значения K'_p и K''_p при различных температурах.

Таблица 2

$T, ^\circ\text{C}$	15,8	25,5	33,8	39,8
K'_p	1,94	1,60	1,374	1,220
K''_p	4,05	4,14	4,315	4,406

Как отмечалось, зависимость константы равновесия процесса от констант скоростей реакции выражается уравнением (5) и имеет следующие численные значения:

$T, ^\circ\text{C}$	15,8	25,5	33,8	39,8
$K_{p \text{ сумм}}$	0,41	0,50	0,79	1,23

Дополнительно суммарную константу равновесия $K_{p \text{ сумм}}$ можно определить с помощью левой части уравнения (5). В табл. 3 приводятся результаты расчетов $K_{p \text{ сумм}}$ по уравнению (5) для прямого процесса.

Таблица 3

$[\text{HBr}]_0 = 7,15 \text{ моль/л}$ $[\text{ACl}]_0 = 2,46 \text{ моль/л}$

$T, ^\circ\text{C}$	20,0	25,0	30,2	37,5
$[\text{ABr}]_p, \text{ моль/л}$	1,38	1,53	1,66	1,89
$[\text{ACl}]_p, \text{ моль/л}$	1,08	0,93	0,80	0,63
$[\text{HCl}]_p, \text{ моль/л}$	1,38	1,53	1,66	1,83
$[\text{HBr}]_p, \text{ моль/л}$	5,77	5,62	5,49	5,32
$K_{p \text{ сумм}}$	0,30	0,44	0,63	1,00

Отметим, что аналогичные данные получаются при использовании равновесных концентраций обратного процесса. При сравнении данных $K_{p \text{ сумм}}$ из расчетного метода и кинетических параметров наблюдаются некоторые расхождения. На наш взгляд, более верны данные, получен-

ные из кинетических параметров, потому что в условиях гетерогенности системы определение равновесных концентраций дает некоторые погрешности.

Определение термодинамических величин производится по формулам (3) и (4) (табл. 4).

$$\Delta H = \Delta \lg k / \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = -4,575. \quad \text{tg } \alpha = -10,92 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta G^0 = -4,575 \cdot T \cdot \lg K_p \text{ сумм}, \quad \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}.$$

Таблица 4

$\Delta H = -10920 \text{ ккал/моль}$				
$T, ^\circ\text{C}$	20	25,0	30,2	37,5
$\Delta G_0 \text{ ккал/моль}$	+695	+477	+277,4	-12,2
$\Delta S \text{ ккал/моль, } ^\circ\text{C}$	-8,92	-8,04	-7,24	-6,14

Из этих данных следует, что целесообразнее проводить процесс обмена галогена при температурах выше 31°C , т. к. в этих условиях $\Delta G < 0$.

**ԱԼԼԻ ԶԱԼՈԳԵՆԻԳԵՆԵՐՈՒՄ ԶԱԼՈԳԵՆԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՓՈՆԱՆԱԿՄԱՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱ: ՊՐՈՑԵՍԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Հ. Գ. ՄՈՒՐԱԴԻԱՆ, Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է $AX_1 + X_2 \rightleftharpoons AX_2 + X_1$ դարձելի ռեակցիայում հատկապես փոխանակման կինետիկան, ինչպես երկարժեք պղնձի իոնի ներկայությամբ, այնպես էլ վերջինիս բացակայության պայմաններում: Որոշված է այդ ռեակցիաների ΔG , ΔH և ΔS թերմոդինամիկական մեծությունները:

**THE KINETICS OF CATALYTIC HALOGEN EXCHANGE
IN ALLYL HALOIDS**

II. THERMODYNAMICAL STUDIES OF THE PROCESS

H. G. MOURADIAN, N. M. MORLIAN, N. M. BEYLERIAN
and Sh. H. BADANIAN

The halogen exchange in the reaction $AX_1 + A_2 \rightleftharpoons AX_2 + X_1$ in the absence of Cu^{2+} has been studied. The thermodynamical values ΔS , ΔH and ΔG have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Мурадян, Н. М. Морлян, Н. М. Бейлерян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 772, (1975).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.811/814:456.56

О ВЛИЯНИИ ОКИСИ МЕДИ НА СПЕКАЕМОСТЬ SnO_2 .

Дж. А. ГЕДАКЯН, К. А. КОСТАНЯН, Л. Г. УНАНЯН и Л. Т. ГРИГОРЯН

Поступило 28 VI 1974

Исследовано спекание двуокиси олова в присутствии металлической меди или ее окислов до 1400° . Установлено отсутствие химического взаимодействия между оксидами меди и олова. Сделана попытка объяснить механизм спекания по закономерностям активированного спекания. Определены оптимальная концентрация активатора и оптимальная температура обжига изделий из SnO_2 .

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Перспективность двуокиси олова в качестве основы электродов электростекловаренных печей общеизвестна [1,2]. Однако плохая спекаемость чистой SnO_2 [3] заставляет изыскивать различные возможности для получения высокоплотных материалов. Наиболее эффективно введение в SnO_2 при спекании незначительных концентраций окислов различных металлов. Установлено, что эффективность примесных окислов в значительной степени обуславливается присутствием окиси меди [1], обеспечивающей в сочетании с другими оксидами получение материала с плотностью, близкой к теоретической [4]. Однако механизм спекания двуокиси олова в присутствии примесных окислов, в том числе и окиси меди, изучен недостаточно. Не исследованы также богатые оловом области системы $\text{SnO}_2\text{—CuO}$.

В настоящей работе методами дериватографии (ОД-102) и dilatометрии (ДКВ) исследован процесс обжига SnO_2 , содержащей примеси Cu , Cu_2O и CuO , с целью выяснения механизма влияния окиси меди на спекаемость SnO_2 , а также целесообразности введения ионов меди в той или иной форме. Изучено также влияние температуры обжига на плотность чистой и легированной окисью меди SnO_2 .

Параллельно для сравнения исследовались смеси $\text{Cu—Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO—Al}_2\text{O}_3$. Поведение чистых окислов олова, алюминия и меди при нагревании на воздухе нами было исследовано ранее [5,6].

Применялись порошкообразная медь и окислы марки «ч.д.а.». Окиси олова и алюминия заранее прокаливались на воздухе при 1200° 2 часа. Гранулометрический состав исходных веществ приведен в табл. 1.

Таблица 1

Гранулометрический состав порошков

Порошок	Распределение по размерам частиц (мм), масс. %								
	0,63	0,63÷ 0,32	0,32÷ 0,20	0,20÷ 0,10	0,10÷ 0,08	0,08÷ 0,063	0,063÷ 0,05	0,05÷ 0,04	0,04
SnO ₂	0,04	0,45	0,75	2,46	7,45	12,34	9,26	16,30	49,95
Cu	4,54	14,74	11,40	25,18	5,81	11,15	9,25	10,23	7,76
Cu ₂ O	0,16	0,31	0,63	6,00	2,45	7,00	5,40	8,82	69,10
CuO	0,06	17,00	11,42	15,4	7,32	12,00	11,94	17,20	7,63

В качестве инертного вещества в дериватографических опытах использовалась прокаленная при 1200° двуокись олова. Образцы для дилатометрических испытаний, а также для определения изменения плотности в зависимости от температуры обжига, изготовлялись сухим прессованием под давлением 1000 кг/см² в виде параллелепипедов размерами 10×10×50 мм. Дилатограммы снимались в ступенчато-изотермическом режиме: нагрев—50 град/10 мин, выдержка—10 мин. Фазовый состав продуктов обжига проверялся рентгенофазовым анализом (УРС-50-ИМ).

Дериватографические исследования проводились в широкой области концентраций металлической меди и ее окислов в SnO₂ и Al₂O₃ (0,5—10,0 масс. %). Дериватограммы практически оказались идентичными, что указывает на независимость механизма влияния примесей от их концентрации. В качестве примера на рис. 1 приведены дериватограммы SnO₂ и Al₂O₃, содержащих 5 масс. % Cu, Cu₂O или CuO. Первые два максимума на кривых 3а и 3б отвечают процессу окисления металлической меди. Он протекает двустадийно, причем степень окисления в первой стадии составляет около 5% от веса меди. Можно полагать, что в этой стадии происходят образование и рост закисной пленки на поверхности частиц металлической меди. Окисление закиси меди протекает одностадийно. Его температурные границы совпадают с границами второй стадии окисления металлической меди. Конечным продуктом обеих реакций является окись меди. Сравнительно небольшая скорость и широкие температурные границы указывают на диффузионный характер процессов окисления металлической меди и ее закиси. Небольшое повышение веса образцов, содержащих CuO, при нагревании до 1000° объясняется наличием примесной закиси меди в исходной окиси, что было подтверждено рентгенофазовым анализом.

Участки дериватограмм в интервале 1010—1090° отвечают термическому разложению окиси меди. Продуктами этого разложения являются кристаллическая закись меди и газообразный кислород. Сравнительно низкая степень разложения CuO в смесях с Al₂O₃ (табл. 2) объясняется образованием алюмината меди [7]. Форма кривых выше 1090° отвечает вторичному окислению закиси меди с образованием расплава состава Cu₅O₃ [6].

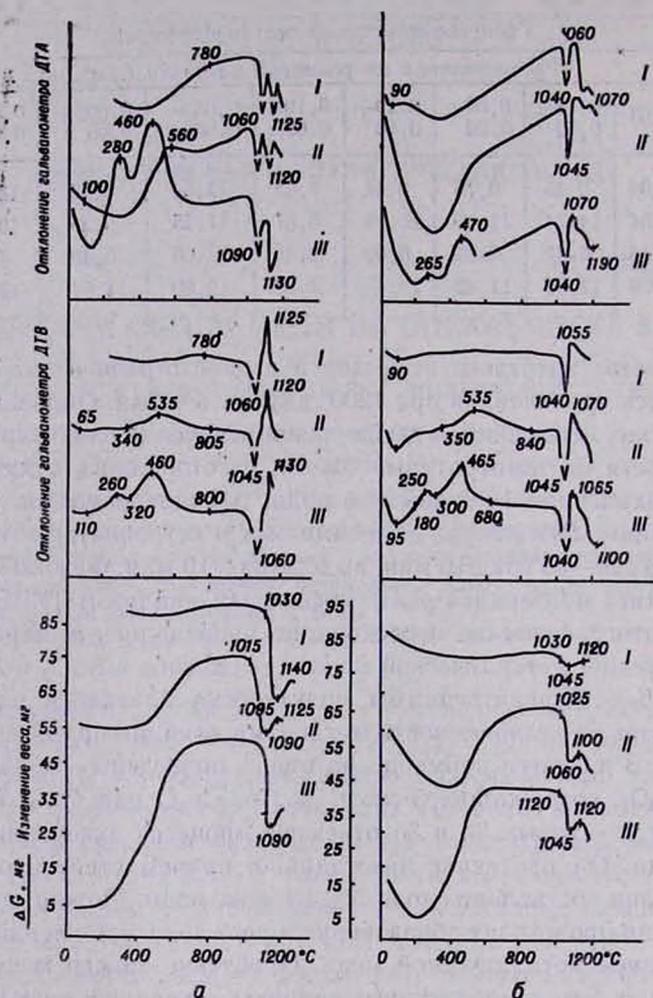


Рис. 1. Дерива \varnothing граммы исследованных образцов. а — I — 7% CuO в SnO₂; II — 5% Cu₂O в SnO₂; III — 5% Cu в SnO₂. б — I — 5% CuO в Al₂O₃; II — 5% Cu₂O в Al₂O₃; III — 5% Cu в Al₂O₃.

Таким образом, дериватографические исследования установили отсутствие химического взаимодействия двуокиси олова с металлической медью или ее оксидами вплоть до 1200°, а также отсутствие образования твердых растворов. Эти выводы были подтверждены результатами рентгенофазовых исследований продуктов обжига. В этих условиях сравнительно высокая термическая инертность CuO делает ее предпочтительной для применения в качестве интенсификатора процесса обжига изделий из SnO₂.

Дилатометрические исследования показали, что температура начала усадки образцов, обусловленная их спеканием, по мере увеличения концентрации CuO до 1% резко падает с 1085 до 815°, а затем, вплоть до эквивалентной концентрации (34,5 масс%), остается практически постоян-

Таблица 2

Условия и результаты дериватографических опытов

Рис., кривые	Состав образца, масс. %	Навеска, мг	Нагрев, град/мин	Глубина окис. Cu или Cu ₂ O* до CuO, %	Глубина разлож. CuO до Cu ₂ O, %	Глубина вторичн. окисл. Cu ₂ O до Cu ₂ O ₃ , %
1а	I CuO—7, SnO ₂ —93	3481	5,0	5,8	100,0	82
	II Cu ₂ O—5, SnO ₂ —95	3600	5,7	99,4	100,0	82
	III Cu—5, SnO ₂ —95	3811	5,6	100,0	100,0	85
1б	I CuO—5, Al ₂ O ₃ —95	1659	5,7	7,3	47,0	100
	II Cu ₂ O—5, Al ₂ O ₃ —95	1680	5,6	100,0	64,0	92
	III Cu—5, Al ₂ O ₃ —95	1476	5,4	96,5	49,0	85

* В опытах 1а—I и 1б—I указано содержание Cu₂O в исходной окиси меди.

ной (рис. 2). Резкое снижение температуры спекания в области незначительных концентраций CuO и дальнейшее ее постоянство в условиях отсутствия химического взаимодействия или образования твердых растворов между окислами меди и олова указывает на активационный характер процесса спекания SnO₂ в присутствии CuO. Действительно, поскольку процессы поверхностной диффузии, а следовательно, и интенсивность спекания зависят только от наличия, а не толщины поверхностной пленки активатора вокруг частичек основного компонента, то при активированном спекании следует ожидать зависимость спекания от концентрации лишь в пределах концентрации активатора, недостаточной для образования этой пленки.

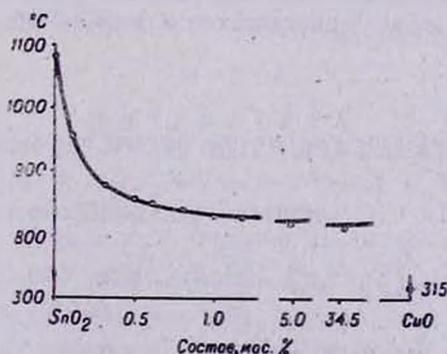


Рис. 2. Изменение температуры начала усадки образцов в системе SnO₂—CuO.

Можно полагать, что в отсутствие жидкой фазы при 850—900° активация частичек SnO₂ в присутствии окиси меди происходит по механизму твердофазного припекаания взаимно нерастворимых тел [8]. На этом

этапе плотность образца повышается незначительно (рис. 3, кр. 2)*. В интервале $900-1150^\circ$ в результате образования закиси меди, а затем расплава Cu_2O диффузионные процессы на поверхности раздела фаз прогрессируют и плотность интенсивно повышается. После образования жидкой фазы температурная зависимость диффузии уменьшается, что приводит к незначительному изменению плотности с повышением температуры. Плотность образца из чистой окиси олова (рис. 3, кр. 1) начинает расти только при температурах обжига, превышающих 1100° , и проходит через максимум, наблюдаемый при 1350° . Последнее объясняется возгонкой SnO_2 выше 1350° . Максимальное повышение плотности образцов из чистой и легированной окиси олова по сравнению с плотностью необожженного образца составляет 2,1 и 23,3%, соответственно.

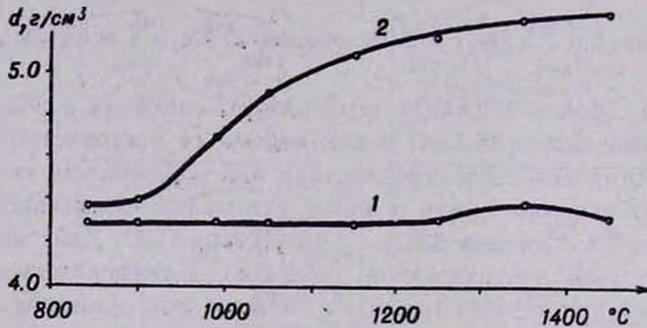


Рис. 3. Зависимость плотности образцов от температуры обжига.
1 — SnO_2 ; 2 — 1% CuO в SnO_2 .

На основе наших исследований в качестве оптимальной концентрации CuO , необходимой для улучшения спекаемости окиси олова, можно рекомендовать 1,0 масс. % в качестве оптимальной температуры обжига— 1350° .

SnO_2 -ի ԹԻՄՄԱՆ ՎՐԱ ՊՂՆՁԻ ՕՔՍԻԴԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ձ. Ա. ԳՅՈՂԱԿՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Լ. Ը. ԶՈՒՆԱՆՅԱՆ և Լ. Բ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Դերիվատոգրաֆիական, դիատոմետրիական, ռենտգենաչափական եղանակներով, ինչպես նաև տարբեր ջերմաստիճաններում թրծված նմուշների խտության չափման ճանապարհով ուսումնասիրված է մետաղական պղնձի և նրա օքսիդների ազդեցությունն անագի օքսիդի կիզման ունակության վրա: Պարզված է, որ պղնձի և նրա ենթօքսիդի ազդեցությունը վերջին հաշվով հանգում է պղնձի օքսիդի ազդեցությանը, քանի որ 850 -ից 1000° -ի միջակայքում, անկախ անագի օքսիդի ներկայությունից, նրանք փոխազդում են օդի թթված-

* Обжиг образцов из чистой (рис. 3, кр. 1) и легированной (1,0% CuO , рис. 3, кр. 2) окиси олова проводился в муфельной печи с карборундовыми нагревателями с выдержкой 2 часа при необходимой температуре.

նի հետ, վերածվելով պղնձի օքսիդի: Զերմաստիճանի հետագա բարձրացումը բերում է պղնձի օքսիդի քայքայմանը մինչև ենթօքսիդ, որն իր հերթին 1150°-ից սկսած օքսիդանում է, վերածվելով Cu₅O₃ բաղադրության հեղուկ օքսիդի: Պղնձի և նրա օքսիդների վերափոխություններն անագի օքսիդի ներկայությամբ ընթանում են առանց վերջինիս հետ քիմիական փոխազդեցության: Այդ պայմաններում պղնձի օքսիդի ազդեցությունն անագի օքսիդի թրծման վրա, որն արտահայտվում է թրծման սկզբնական շերմաստիճանի նվազմամբ (1085-ից մինչև 815°) և խտության բարձրացմամբ (4,2-ից մինչև 5,2 գ/սմ³), բացատրվում է անագի օքսիդի մասնիկների շուրջը պղնձի օքսիդի բարակ, մածուցիկ թաղանթի գոյացմամբ, որը նպաստում է մասնիկների վերադասավորմանը, նրանց բյուրեղային ցանցի թերությունների մեծացմանը և վերջին հաշվով թրծման աստիճանի բարձրացմանը: 1200°-ից բարձր, շրտորհիվ հեղուկ Cu₅O₃-ի գոյացման, անագի օքսիդի թրծումն ընթանում է հեղուկ ֆազի ներկայությամբ:

Որոշված է պղնձի օքսիդի օպտիմալ կոնցենտրացիան (1,0 կգ. %) և նրանով լեղիրացված անագի օքսիդի թրծման օպտիմալ շերմաստիճանը (1350°):

THE MECHANISM OF THE INFLUENCE OF COPPER OXIDE ON THE SINTERING OF SnO₂

J. A. GEODAKIAN, K. A. KOSTANIAN, L. H. HUNANIAN
and L. T. GRIGORIAN

Using the methods derivatography, dilatometry, radiography and the density measurements the influence of metallic copper and its oxides on the sintering of tin oxide has been studied. The optimal concentration of CuO and optimal SnO₂ earthen ware fire temperature is determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Plunmat, M. Lanpain, F. Tonssaint, *Vetro a silicati*, 11, 5 (1967).
2. V. Stisser, *Glastechnische Berichte*, 42, 457 (1969).
3. Н. И. Воронин, Р. С. Чуркова, Е. П. Федорова, *Тр. Всесоюз. института проектных работ огнеупорной промышленности*, вып. 40, Л., 1968, стр. 3.
4. К. А. Костанян, Л. Т. Григорян, Л. А. Мкртчян, Р. С. Фармазян, *Авт. свид. № 392043*, кл. СОЧ в 35/04, *Бюлл. изобр. № 32* (1973), стр. 46.
5. К. А. Костанян, Дж. А. Геодакян, С. А. Бабаян, Л. Г. Унанян, *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, 9, 1377 (1973).
6. К. А. Костанян, Дж. А. Геодакян, С. А. Бабаян, Л. Г. Унанян, *ДАН СССР*, 211, 1118 (1973).
7. S. K. Misra, *J. Am. Ceram. Soc.*, 279, 281 (1955).
8. Я. Е. Гегузин, *Физика спекания*, Изд. «Наука», М., 1967, стр. 106.

ОСНОВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ КАК АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

I. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА МЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ

Е. Н. ОВСЕПЯН и Л. А. МЕХАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 III 1975

Исследовано взаимодействие $Mn(VII)$ с тиазиновым красителем—метиленовым голубым (МГ). Установлен окислительно-восстановительный характер взаимодействия. Определено стехиометрическое отношение Mn к МГ. Найдены оптимальные условия амперометрического определения марганца МГ. Область диффузионного тока 0,2—0,8 а, кислотность 0,5—6 н по серной кислоте. Изучено влияние посторонних ионов и разработана методика амперометрического определения марганца. Метод проверен на стандартных образцах стали.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 4.

Литературные данные о применении тиазиновых красителей как титруемых реагентов ограничены [1—3]. Между тем, как показали наши исследования, растворы их очень устойчивы во времени (в течение 6 и более месяцев) и могут быть применены как оксидиметрические и редуктометрические рабочие растворы.

В данной работе приведены результаты амперометрического определения марганца метиленовым голубым.

С целью выяснения характера и механизма реакции исследования проводили амперометрическим и потенциометрическим методами.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Раствор $Mn(VII)$ готовился растворением $KMnO_4$ в дистиллированной воде и последующим определением титра раствора по оксалату натрия марки «х.ч.».

Раствор метиленового голубого приготовлен по точной навеске, титр раствора установлен также титриметрически [4].

При амперометрическом титровании $Mn(VII)$ метиленовым голубым была использована собранная амперометрическая установка. Исследования проводили с применением вращающегося платинового микроэлектрода и графитового электрода. Электродом сравнения служил меркуриодидный электрод. Титрование велось при комнатной температуре.

На вольт-амперных кривых растворов $Mn(VII)$ на фоне серной кислоты (различной концентрации) наблюдается четко выраженная область диффузионного тока в интервале напряжения 0,2—0,8 в. Электродные реакции для метиленового голубого при этом не наблюдаются. Поэтому титрование проводилось по току восстановления $Mn(VII)$. Результаты титрования, приведенные на рис. 1, показывают, что эквивалентная точка как на платиновом, так и на графитовом электродах отмечается четким перегибом кривой, соответствующей мольным отношениям $Mn(VII)$: $MГ=5:1$.

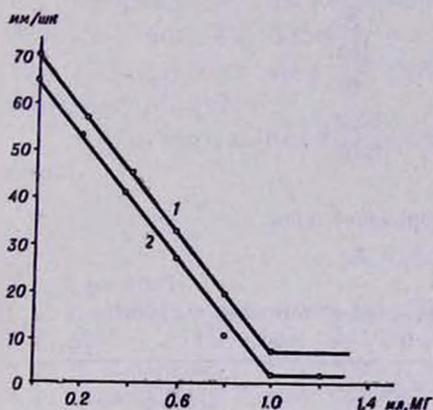


Рис. 1. Кривые титрования $Mn(VII)$ метиленовым голубым на платиновом (1) и графитовом (2) электродах.

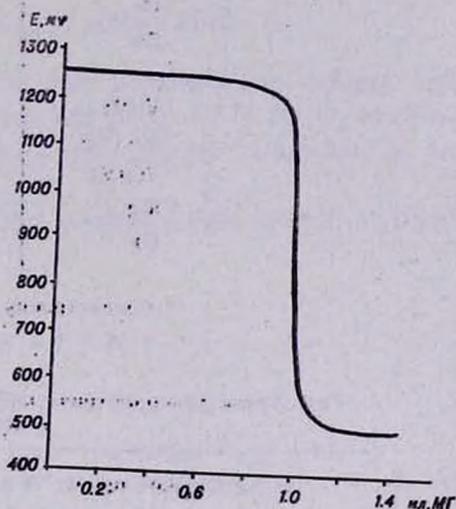


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования $Mn(VII)$ метиленовым голубым.

Аналогичные данные получаются в интервале кислотности 0,5—6 n по серной кислоте. Взаимодействие $MГ$ с $Mn(VII)$ исследовалось также потенциометрическим методом. Применение платинового индикаторного электрода подтверждает окислительно-восстановительный характер реакции. Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что скачок потенциала соответствует также мольному отношению $Mn(VII)$: $MГ=5:1$.

Установлено, что $MГ$ $Mn(VII)$ окисляется необратимо, а $Mn(VII)$ восстанавливается до $Mn(IV)$, $[Mn(SO_4)_2]$. Прямая пропорциональность между диффузионным током и концентрацией Mn наблюдается в интервале концентраций $5,8 \cdot 10^{-4}$ — $5,8 \cdot 10^{-6}$ M . Изучено также поведение некоторых ионов, обычно сопутствующих марганцу в условиях амперометрического определения марганца (табл. 1).

Как видно из табл. 1, определение осуществимо на платиновом электроде в присутствии больших количеств Fe , Al , Cd , Ni , Zn , Co , Mo , Ca , а на графитовом электроде определению мешают Fe , Cr . Разработанный метод применен на стандартных образцах стали (табл. 2).

Таблица 1

Допустимые концентрации посторонних ионов при определении марганца МГ
 $[Mn] = 10^{-5} M$

И о н	[Ион]*/[Mn(VII)]
Cr (VI)	100
Fe (III)	2000
Cd	1000
Ni	2000
Zn	2000
Co	2000
V (V)	60
Mo (VI)	100
Ti (IV)	80
Mg	2000
Ca	2000

* Концентрация постороннего иона.

Таблица 2

Результаты амперометрического определения марганца в сталях,
 $\alpha = 0,95, n = 6$

Наименование пробы	Содержание Mn, %	Найдено Mn, %
Сталь № 337 (хромоникелемолибденованадиевая)	0,619	0,618 \pm 0,015
Сталь № 130 (нитром)	0,68	0,898 \pm 0,024

Ход анализа. 1 г стали обрабатывают 15 мл конц. H_2SO_4 или смесью HCl и HNO_3 при умеренном нагревании. После растворения пробы добавляют 10 мл H_2SO_4 , 5 мл H_3PO_4 и выпаривают до паров SO_3 , окисляют $(NH_4)_2S_2O_8$, объем доводят до 200 мл. Затем к аликвотной части раствора приливают 10 мл 5 н H_2SO_4 , объем доводят до 25 мл и титруют раствором МГ при напряжении 0,6 в.

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ
 ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

Ե. Ն. ՉՈՎՍԵՓՅԱՆ և Լ. Ա. ՄԵԽԱԿՅԱՆ

Հետազոտված է Mn (VII) փոխազդեցությունը թիազինային ներկանյութ՝ մեթիլենային կապույտի հետ և հաստատված է այդ փոխազդեցության օքսիդա-վերականգնման բնույթը: Որոշված է Mn և մեթիլենային կապույտի փոխազդեցության ստեխիոմետրիան:

Հաստատված են մեթիլենային կապույտի և Mn-ի ամպերաչափական սխորման օպտիմալ պայմանները. դիֆուզիոն հոսանքի մարզը 0,2—0,8 վ, թթվայնությունը 0,5—6N ըստ ծծմբական թթվի:

Ուսումնասիրված է կողմնակի իոնների ազդեցությունը և մշակված է Mn (VII) ամպերաչափական որոշման եղանակ, որը ստուգված է Mn-ի ստանդարտ նմուշների վրա:

THE BASIC ORGANIC DYES AS AMPEROMETRIC REAGENTS

E. N. HOVSEPIAN and L. A. MECHAKIAN

Mn(VII) can be determined by the amperometric method with methylen blue. The titration was carried out in 0,5—6 N H_2SO_4 medium. The determination may be realized in the $5,8 \cdot 10^{-4}$ — $5,8 \cdot 10^{-6}$ M solutions of Mn(VII).

It has been shown that Mn(VII) and methylen blue react in 5 : 1 mol. ratio.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. Leufwein, Z anal. Chem. 120, 233 (1940).
2. E. Hibbert, J. Soc. Chem. Ind., 28, 189 (1909).
3. Н. Н. Кузнецова, Т. А. Николаева, М. Г. Ярцев, Изв. Вузов, IX, 5 (1966).
4. Г. Э. Фриц-Давид, Бланже, Основные процессы синтеза красителей, ИЛ, 1957, стр. 346

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.373

ХИМИЯ ДИЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

VII. ПОЛУЧЕНИЕ 2-АЛКОКСИМЕТИЛ-3-МЕТИЛБУТАДИЕНОВ-1,3

Э. Е. КАПЛЯН, Р. Х. АЙВАПЕТЯН, А. А. НАЗАРЯН и Г. М. МКРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 23 VII 1974

Разработан удобный способ получения 2-алкоксиметил-3-метилбутадиенов-1,3 присоединением алкилхлорметиловых эфиров к 1-хлор-3-метилбутену-2 с последующим нагреванием смеси полученных эфиров с КОН.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

Ранее была показана возможность получения 2-алкоксиметил-3-метилбутадиенов-1,3 (I) присоединением алкилхлорметиловых эфиров к 1-алкокси-3-метилбутенам-2 с последующим дегидрохлорированием и расщеплением образующихся простых эфиров [1]. Однако из-за сложности протекания указанных процессов получить этим путем диеновый эфир I с удовлетворительным выходом не удается.

В настоящей работе приводятся данные по разработке более доступного и удобного метода получения 2-алкоксиметил-3-метилбутадиенов-1,3 путем присоединения алкилхлорметиловых эфиров к 1-хлор-3-метилбутену-2 (II) с последующим дегидрохлорированием получающихся хлорсодержащих эфиров.

Взаимодействие алкилхлорметиловых эфиров с хлоридом II при $-5 \div -10^\circ$ в присутствии безводного хлористого цинка привело к смеси продуктов I (а-в), III—V (а-в), состоящей в основном из продукта присоединения IV и III, образующегося в результате атаки карбокатиона $(ROCH_2)^+$ по положению 2 1-хлор-3-метилбутена-2 с одновременным выбросом протона из метильной группы.

согласно ГЖХ, с эталонным образцом [2], 98,5 г фракции, кипящей при 60—90°/6,5 мм, и 36 г высококипящих продуктов. Фракция, кипящая при 60—90°/6,5 мм, согласно ГЖХ, содержит 2,9 г (3%) диенового эфира Iб, 23,6 г (24%) IIIб, 64 г (65%) IVб, 7,9 г (8%) Vб. Общий выход эфиров 54,9%. Повторным фракционированием на лабораторной колонке из вышеуказанной смеси эфиров выделены фракции, кипящие при 59—61°/6,5 мм и 85—86°/6,5 мм. Фракция, кипящая при 59—61°/6,5 мм, по ГЖХ, содержит только эфиры IIIб и Vб. Найдено %: Cl 21,2. C₈H₁₅ClO. Вычислено %: Cl 21,84. В ИК спектре имеются полосы поглощения в областях 1654 ($>C=CH_2$) 1671 см⁻¹ ($>C=C<$), 2,7 г смеси хлороэфиров IIIб и Vб (в соотношении 75:25 по ГЖХ), 1,8 г едкого кали и 2 мл этилового спирта перемешивались на водяной бане 2,5 часа. К смеси прибавлялась вода, масляный слой экстрагировался эфиром. После сушивания над MgSO₄ фракционированием выделено 0,84 г (40,1%) диенового эфира Iб (т. кип. 55—57°/30 мм, n_D^{20} 1,4510), идентичного, по ГЖХ, с эталонным образцом [1], и 0,56 г (19,6%) 1-этокси-2-этоксиметил-3-метилбутана-2 (VIб) (т. кип. 65—68°/8 мм, n_D^{20} 1,4400 [2]), содержащего, по ГЖХ, 10% 4-этокси-3-этоксиметил-2-метилбутана-1 (VIIб). VIб и VIIб идентичны с эталонными соединениями [12].

Фракция, кипящая при 85—86°/6,5 мм, представляет собой соединение IVб (чистота 95%), n_D^{20} 1,4558, d_4^{20} 1,0526. Найдено %: Cl 35,3. C₈H₁₆Cl₂O. Вычислено %: Cl 35,7. Смесь 6 г эфира IVб, 5,04 г едкого кали и 5,04 г этилового спирта перемешивалась при нагревании на водяной бане 2,5 часа. После обычной обработки фракционированием выделено 3,4 г (67,0%) 1-этокси-2-этоксиметил-3-метилбутана-2 (VI) (т. кип. 58—59°/6 мм, n_D^{20} 1,4407), идентичного, согласно ГЖХ, с эталонным образцом [2].

Аналогично реакцией хлорида II с метилхлорметилловым эфиром получено 90 г смеси Ia, IIIa—Va, кипящей при 45—90°/45—27 мм, содержащей, по ГЖХ, 15% Ia, 6% IIIa, 72% IVa и 7% Va (общий выход 54,1%), а с пропилхлорметилловым эфиром—106 г смеси Ib, IIIb—Vb, кипящей при 65—92°/7 мм, содержащей 9% Ib, 35% IIIb, 27% IVb и 29% Vb (общий выход 58,6%).

2-Алкоксиметил-3-метилбутадиены-1,3. Смесь эфиров I а-в, III—V а-в, полученных в предыдущем опыте, перемешивалась в круглодонной колбе с елочным дефлегматором при 60—70 мм с избытком едкого кали, смешанного с зернышками пемзы (20% от веса едкого кали), в присутствии 1% стабилизатора—неозона D. Наблюдается экзотермическая реакция, температура смеси поднимается до 110°. Перемешивание продолжалось при 110—130° до прекращения отгонки продуктов реакции (2 часа). Отгонявшееся масло отделялось от воды, сушилось над MgSO₄ и фракционировкой выделялся соответствующий 2-алкоксиметил-3-метилбутадиен-1,3 в чистом виде, по ГЖХ (табл.).

Таблица

2-Аллоксиметил-3-метилбутадienes-1,3

R ₂	Полученный диеновый эфир I (а-в)	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	В [1]	
					Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰
CH ₃ (а)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	33,56	47—49,47	1,4505	47—49/46	1,4500
C ₂ H ₅ (б)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	39,1	55—57/30	1,4510	55—57/30	1,4510
C ₃ H ₇ (в)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7 \end{array}$	37,26	66—67/23	1,4533	66—67,23	1,4555

Դիենների եվ նրանց ալոքսիմետիլների ֆիզիկ.

VII. 2-Ալկոքսիմետիլ-3-մեթիլ-1,3-բութադիենների ստացումը

Է. Ե. ՂԱՓԱՆՅԱՆ, Ռ. Խ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ա. ՆԱԶԱՐՅԱՆ և Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ

Ալկիլքլորմեթիլեթերների միացումը 1-քլոր-3-մեթիլ-2-բուտենին անջուր ցինկի քլորիդի ներկայությամբ բերում է 4-քլոր-3-ալկոքսիմեթիլ-2-մեթիլ-1-բուտենի, 1,3-դիքլոր-2-ալկոքսիմեթիլ-3-մեթիլբուտանների և նրանց մասնակի դեհիդրոքլորացման արգասիքների՝ 2-ալկոքսիմեթիլ-3-մեթիլ-1,3-բուտադիենների և 1-քլոր-2-ալկոքսիմեթիլ-3-մեթիլ-2-բուտենների առաջացման: Սինթեզված միացությունների խառնուրդը տաքացնելով փոշի կալիումի հիդրօքսիդի հետ ստացվել են 2-ալկոքսիմեթիլ-3-մեթիլ-1,3-բուտադիեններ 60—63% ընդհանուր ելքով:

THE CHEMISTRY OF DIENES AND THEIR DERIVATIVES

VII. ADDITION OF ALKYLCHLOROMETHYL ETHERS TO 1-CHLORO-3-METHYLBUTENE-2

E. Ye. KAPLANIAN, R. Kh. HAIRAPETIAN, A. A. NAZARIAN and G. M. MKRIAN

The addition of alkylchloromethyl ethers to 1-chloro-3-methylbutene-2 in the presence of zinc chloride produces a mixture of 4-chloro-3-alkoxymethyl-1,2-methylbutenes-1, 1,3-dichloro-2-alkoxymethyl-3-methylbutanes and their partially dehydrochlorinated products—2-alkoxymethyl-3-methylbutadienes-1,3 and 1-chloro-2-alkoxymethyl-3-methylbutenes-2. After heating the resulting ether mixtures with KOH 2-alkoxymethyl-3-methyl-3-methylbutadienes-1,3 are formed in 60,2—64% yield.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Е. Каплян, А. А. Погосян, Н. Ц. Татевосян, А. А. Назарян, Г. М. Мкрян, ЖОрХ, 10, 1842 (1974).
2. Т. М. Мкрян, Э. Е. Каплян, С. П. Пир-Будагян, А. А. Назарян, Арм. хим. ж., 26, 473 (1973).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ

СХІ. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В
 2,2-ДИАЛКИЛ-4-ЗАМЕЩЕННЫЕ СОЛИ ИЗОИНДОЛИНИЯ
 И БЕНЗИЗОИНДОЛИНИЯ

А. Т. БАБАЯН, С. Т. КОЧАРЯН, Т. Л. РАЗИНА, В. С. ВОСКАНЯН
 и С. М. ОГАНДЖАНЫ

Институт органической химии АН Армянской ССР. Ереван

Поступило 2 IV 1975

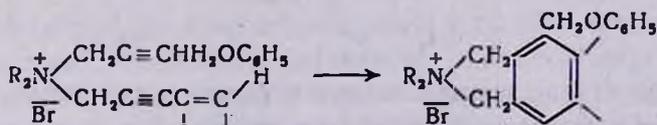
Изучена катализируемая основанием внутримолекулярная циклизация аммониевых солей, содержащих 3-замещенную аллильную или пропаргильную группу.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

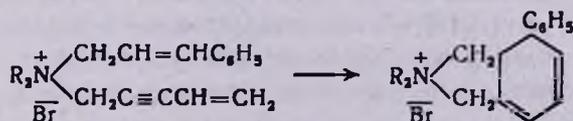
Как известно [1—3], катализируемая основанием внутримолекулярная циклизация присуща аммониевым солям, содержащим наряду с 3-алкенил(арил)пропаргильной группой аллильного или пропаргильного типа.

Представляло интерес изучение влияния заместителя в группах, участвующих в циклизации, а также природы алкильных групп аммониевого катиона на циклизацию. С этой целью были синтезированы и подвергнуты циклизации бромистые соли I—X.

Как и следовало ожидать, все эти соли в присутствии каталитического количества едкого кали циклизуются с образованием солей 2,2-диалкил-4-феноксиметилизоиндолина, 2,2-диалкил-4-фенокси(бутокси)-метилбензизоиндолина



и 2,2-диалкил-4-фенилдигидроизоиндолина



Результаты приведены в табл. 1 и 2.

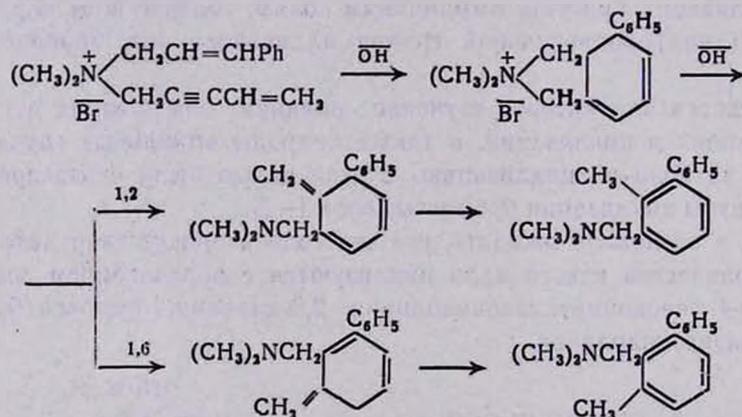
Для сравнения в табл. 1 приводятся также результаты циклизации ранее изученных бромистых солей диметилпропаргил (3-винилпропаргил)- (XI) и диметил (2-бутинил) (3-винилпропаргил) аммония (XII).

Следует отметить, что циклизация солей I—X происходит экзотермично, лишь в случае XI требуется 20-час. нагревание при 40° [4]. По-видимому, алкильный заместитель пропаргильной группы в положении 3 оказывает неблагоприятное влияние на циклизацию. Определенное влияние на выход продукта циклизации оказывают также алкильные группы у азота. Так, при переходе от метильных аналогов I, III к диэтильным II, IV выходы циклических продуктов понижаются на 15—20% (табл. 1), что, по-видимому, связано с большей подверженностью диэтильных аналогов осмолению в щелочной среде.

Результаты циклизации солей I—VII свидетельствуют о зависимости выходов продуктов циклизации и от природы диенового фрагмента. Так, в связи с осмоляемостью в щелочной среде солей, содержащих 3-алкенилпропаргильную группу, выход продукта циклизации составляет 50—80%, в то время как в случае солей, содержащих 3-фенилпропаргильную группу, выход почти количественный.

На примере солей VIII—X показано, что в качестве катализатора с успехом можно применять также триэтиламин (табл. 2).

Строение продуктов циклизации подтверждено спектральными данными, а в случае VIIIa также циклизацией-расщеплением соли VIII, с образованием смеси замещенных диметилбензиламинов по схеме



В ИК спектре изомерных аминов найдены характерные поглощения монозамещенного и тризамещенного ароматических колец.

Соли I—VII получены взаимодействием соответствующих 3-алкенил (фенил)пропаргилбромидов с диалкилфенокси (бутокси) метилпропаргиламинами, а соли VIII—X—взаимодействием 3-фенилаллилбромида с соответствующими диалкил (3-винилпропаргил) аминами.

Соединения, синтезированные впервые, приведены в табл. 3.

Экспериментальная часть

Общее описание. а) К 40—50% водному раствору (0,01 моля) испытуемой соли добавляется 0,5 мл 5 н раствора едкого кали. Охлаждением водой не допускается повышение температуры реакционной смеси выше 40°. Побочные продукты реакции экстрагируются эфиром. Водный слой нейтрализуется и выпаривается досуха. Продукт циклизации извлекается абсолютным спиртом и перекристаллизовывается из смеси спирта с ацетоном. В эфирном экстракте титрованием определяется количество амина, образовавшегося в результате расщепления соли (табл. 1).

Таблица 1

Результаты циклизации солей I—VII в соли изоиндолина (Ia—IVa) и бензоиндолина (Va—VIIa)

Исходная соль	Соединение	R ₂	X	Продукт циклизации	Соединение	Выход, %
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C} \quad \text{C}=\text{C}-\text{X} \end{array} \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$	I	(CH ₃) ₂	H	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_2\text{C} \\ \\ \text{R}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C}_6\text{H}_4\text{X} \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$	Ia	80
	II	(C ₂ H ₅) ₂	H		IIa	60
	III	(CH ₃) ₂	CH ₃		IIIa	65
	IV	(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃		IVa	50
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OX} \\ \\ \text{R}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C} \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$	V	(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OX} \\ \\ \text{R}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$	Va	95
	VI	(C ₂ H ₅) ₂	C ₆ H ₅		VIa	90
	VII	(C ₂ H ₅) ₂	C ₄ H ₉		VIIa	89
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C} \quad \text{CH}_2^* \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C} \quad \text{C}=\text{C}-\text{H} \end{array} \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$	XI	(CH ₃) ₂	H	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$	XIa	85
	XII	(CH ₃) ₂	CH ₃		XIIa	81

* Соли приведены для сравнения [4, 5].

б) К смеси 0,01 моля испытуемой соли, 3 мл воды и тройного мольного количества триэтиламина добавляется этиловый спирт до образования гомогенного раствора. Смесь нагревается на кипящей водяной бане 20 час, после чего отгоняются растворитель и триэтиламин. Полученный циклический продукт перекристаллизовывается из смеси спирта с ацетоном (табл. 2).

Циклизация-расщепление бромистого диметил(3-фенилаллил)(3-винилпропаргил)аммония (VIII). К раствору 35,5 г соли в 35 мл воды добавляется 2 г КОН в 8 мл воды. После окончания экзотермичной реакции к содержимому колбы добавляется еще 17,5 г КОН в 66 мл воды и нагревается на масляной бане 4 часа при 125—130°. Реакционная смесь и отгон экстрагируются эфиром. Перегонкой получено 13 г (52%) ди-

Таблица 2

Результаты циклизации солей VIII—X в присутствии каталитического количества едкого кали и 3-кратного мольного количества триэтиламина

Исходная соль	Соединение	R ₂	Применяемое основание	Продукт циклизации	Соединение	Выход, %
	VIII	(CH ₃) ₂	KOH (C ₂ H ₅) ₃ N		VIIIa	71 82
	IX	(C ₂ H ₅) ₂	KOH (C ₂ H ₅) ₃ N		IXa	77 79
	X	(CH ₃) ₃	KOH (C ₂ H ₅) ₃ N		Xa	94 73

Таблица 3

Соединения, синтезированные впервые

Соединение	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹ (УФ спектр, нм)
		N	Br	N	Br	
I	95	4,18	24,2	4,70	23,9	790, 1180, 1595, 2240 (260)
II	83—85	3,74	22,4	3,9	22,1	782, 1192, 1604, 2250 (265)
III	102	3,92	22,4	4,02	22,98	780, 1180, 1600, 2223 (265)
IV	109—111	4,08	22,0	3,72	21,27	785, 1180, 1600, 2230 (265)
V	109—110	3,08	21,55	3,64	20,83	780, 1180, 1595, 2235 (240, 265)
VI	93—95	3,60	20,03	3,39	19,42	1190, 1595, 2240 (240)
VII	97	3,44	19,64	3,57	20,4	786, 1157, 2253 (240)
VIII	—	4,43	26,61	4,57	26,12	745, 770, 1480, 1530, 1570, 1635, 2245 (255)
IX	105—106	4,51	23,37	4,19	23,95	760, 780, 935, 960, 980, 1580, 1635, 2240 (255)
X	135—137	4,54	23,40	4,04	23,12	720, 765, 920, 970, 990, 1570, 1590, 1635, 2240 (255)
Ia	142	4,60	24,5	4,70	23,9	690, 770, 1242, 1600 (260)
IIa	185—186	3,77	23,00	3,90	22,1	690, 1230, 1595 (265)
IIIa	113—115	4,59	23,30	4,02	22,98	690, 750, 1223, 1595 (270)
IVa	132—133	3,54	21,67	3,90	22,10	700, 760, 1223, 1595 (270)
Va	213—214	3,45	21,04	3,64	20,83	700, 750, 1595 (230, 280)
VIa	224—225	3,47	19,80	3,39	19,42	690, 750, 1240, 1600 (230, 230)
VIIa	117—119	3,45	19,70	3,57	20,41	720, 770, 1300, 1619 (225, 275)
VIIIa	210—212	4,21	26,06	4,57	26,12	710, 760, 1590, 1630, 3020, 3040, 3050 (235)
IXa	142—144	4,29	24,35	4,19	23,95	710, 760, 770, 1560, 1570, 1630, 3020, 3060 (235)
Xa	250	4,58	23,00	4,04	23,12	710, 760, 1560, 1570, 1590, 1630, 3035, 3085 (235)

метил (2-метил-3-фенилбензил)- и диметил (2-метил-6-фенилбензил) амина с т. кип. 130—140°/5 мм, n_D^{20} 1,5700. Найдено %: С 85,34; Н 8,44; N 6,22. $C_{19}H_{19}N$. Вычислено %: С 84,86; Н 8,51; N 6,38. ИК спектр, cm^{-1} : 1490, 1580, 1600, 3030, 3065 (ароматическое кольцо), 710, 770, 760, 1802, 1880, 1945 (монозамещенное ароматическое кольцо), 790 (трехзамещенное ароматическое кольцо). По данным ГЖХ, содержание изомерных аминов в смеси составляет 12 и 88%.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХІ. ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՆԵՐՄՈԼԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼԱՑՈՒՄ, ՈՐԸ ԲԵՐՈՒՄ Է
2,2-ԴԻԱԿԻԼ-4-ՑԵՂԱԿԱՎԱՅ ԻՉՈՒՆԴՈՒՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԵՎ ԲԵՆԶԻԶՈՒՆԻՈՒՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ս. Տ. ԳՈՉԱՐՅԱՆ, Տ. Լ. ՌԱԶԻՆԱ, Ո. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Ս. Մ. ՕՀԱՆՋԱՆՅԱՆ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է ենինային խմբերի հետ մեկտեղ 3-ֆենօքսի(բուտօքսի)մեթիլպրոպարգիլ կամ 3-ֆենիլալիլ խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի ներմոլեկուլային ցիկլացմանը: Բոլոր աղերը (I—X) կատալիտիկ քանակությամբ հիմքի ազդեցությամբ ցիկլանում են, առաջացնելով 2,2-դիալկիլ-ֆենօքսիմեթիլիզոինդոլինիումային, 2,2-դիալկիլ-4-ֆենօքսի(բուտօքսի)մեթիլբենզիլիզոինդոլինիումային և 2,2-դիալկիլ-4-ֆենիլիզոինդոլինիումային աղեր:

Աղերի ցիկլացման արդյունքների համեմատությամբ երևում է, որ ցիկլիկ պրոպարգիլիկ բլքերի վրա որոշակի ազդեցություն են թողնում դիենոֆիլ խմբի 3 դիրքում գտնվող տեղակալիչները, ազոտի մոտ գտնվող ալկիլ խմբերը, ինչպես նաև դիենային խումբը:

Ցույց է տրված, որ ցիկլացման ուսակցիայի համար որպես կատալիզատոր հաջողությամբ կարելի է օգտագործել նաև տրիէթիլամինը:

STUDIES OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXI. THE FORMATION OF ISOINDOLINIUM AND BENZISOINDOLINIUM SALTS VIA THE INTRAMOLECULAR CICLYZATION OF AMMONIUM SALTS

A. T. BABAYAN, S. T. KOCHARIAN, T. L. RAZINA,
V. S. VOSKANIAN and S. M. OHANJANIAN

It has been shown that the intramolecular ciclyzation of ammonium salts containing 3-phenoxyethyl(butoxyethyl) propargylic or 3-phenylallylic groups with 3-alkenyl(aryl)propargylic compounds in the presence of catalytic amounts of potassium hydroxide leads to the formation of salts of 2,2-dialkyl-4-phenoxyethylzoindolium, 2,2-dialkyl-4-phenoxy(butoxy)methylbenzisoindolium and 2,2-dialkyl-4-phenylidihydroisoindolium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 19, 678 (1966).
2. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, Эл. О. Чухаджян, Ф. С. Киноян, Арм. хим. ж., 23, 149 (1970).
3. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобанян, ЖОрХ, 7, 2253 (1971).
4. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, Т. Л. Разина, В. С. Восканян, Арм. хим. ж., 27, 213 (1974).
5. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, ЖОрХ, 8, 1161 (1970).

УДК 542.924+547.333.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХІV. ПЕРЕГРУППИРОВКА-РАСЩЕПЛЕНИЕ ДИАЛКИЛАЛЛИЛ-
 (2-БРОМЭТИЛ)АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Дж. В. ГРИГОРЯН, С. Т. КОЧАРЯН, П. С. ЧОБАНЯН,
 З. А. КАЛДРИКЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 IV 1975

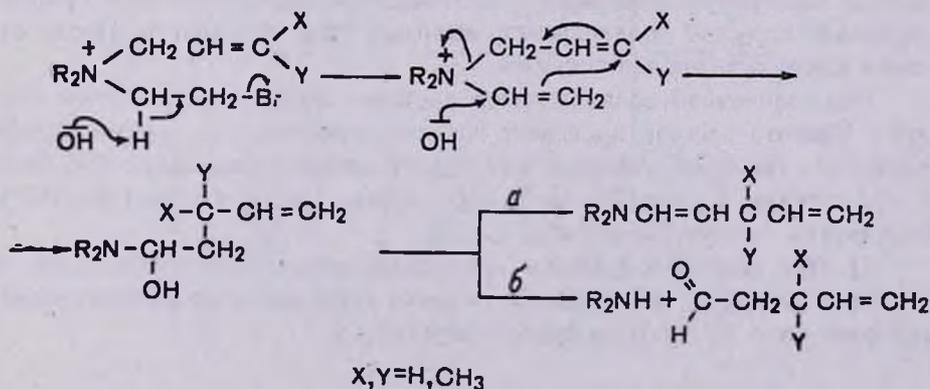
Показано, что в перегруппировке-расщеплении аммониевых солей в качестве потенциальной винильной может быть использована β-бромэтильная группа.

Установлено, что природа алкильных групп аммониевого катиона не оказывает заметного влияния на суммарный выход енамина и альдегида, однако сильно сказывается на их мольном соотношении.

Табл. 2, библи. ссылок 2.

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с β,γ-непредельной группой потенциальную α,β-непредельную группу, в водно-щелочной среде легко подвергаются перегруппировке-расщеплению с образованием диалкиламина и альдегида или соответствующего енамина [1,2]. Реакция эта представляется схемой, включающей промежуточное образование диалкилаллиленаммониевой соли с последующим внутримолекулярным углеродалкилированием в результате α-нуклеофильной атаки гидроксильным ионом.

Настоящее сообщение посвящено изучению влияния природы алкильных групп на перегруппировку-расщепление солей, содержащих в качестве потенциальной винильной группы 2-бромэтильную.



Результаты перегруппировки-расщепления солей диметил(1)-, диэтил(II) аллил(2-бромэтил) аммония, аллил(2-бромэтил) пиперидиния(III), морфолина(IV), диметил(2-бутенил)(2-бромэтил) аммония(V), диметил(VI)-, диэтил(VII)-(3-метил-2-бутенил)(2-бромэтил) аммония и (3-метил-2-бутенил)(2-бромэтил) пиперидиния(VIII) приведены в табл. 1, из которой видно, что природа алкильных групп не оказывает существенного влияния на суммарный выход продуктов перегруппировки-расщепления, в то время как на соотношение выходов енамина и альдегида оказывает заметное влияние. Так, в продуктах расщепления соли I енамин не обнаружен, а при переходе от соли II к III и IV выход енамина заметно повышается. В зависимости от числа алкильных заместителей в аллильной группе в качестве безазотистого продукта реакции удается выделить либо свободный альдегид, либо продукт кротоновой конденсации. Так, при перегруппировке-расщеплении солей I—IV образуется лишь продукт кротоновой конденсации, соли V—смесь, а солей VI—VIII—только свободный альдегид.

Перегруппировка-расщепление проведена также при температуре 90—95°. Результаты приведены в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что β -хлорэтильная группа может быть успешно заменена β -бромэтильной. Сопоставление этих данных свидетельствует об отсутствии необходимости в нагревании. В табл. 2 приводятся константы енаминов, описываемых впервые.

Экспериментальная часть

Получение четвертичных аммониевых солей. Исходные аммониевые соли получают взаимодействием третичного амина с 5-кратным мольным количеством 1,2-дибромэтана. Соль отфильтровывается и промывается эфиром. Данные приведены в табл. 1.

Перегруппировка-расщепление аммониевых солей.

а) *При комнатной температуре.* Водный раствор испытуемой соли и 2,5-кратное мольное количество 25% едкого кали оставляются при комнатной температуре в течение суток, после чего экстрагируются эфиром. Эфирный экстракт подкисляется, эфирный слой отделяется. После отгонки эфира остаток перегоняется.

Подщелочением солянокислого раствора выделяется аминный продукт. Чистота аминов проверена хроматографически на хроматографе «Хром-31» (колонка—твердая фаза целит, неподвижная фаза 15% твин и 5% опиезон, $l=1$ м, $V_{He}=40-50$ мл/мин, $d=5,5$ мм, $t=170-180^\circ$). Результаты приведены в табл. 1 и 2.

б) *При нагревании.* Опыты проведены аналогично предыдущему с той лишь разницей, что реакционная смесь нагревается на кипящей водяной бане 1 час. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты перегруппировки-расщепления диалкилаллил(2-бромэтил)аммониевых солей под действием водного раствора КОН при 20–22 и 90–95°

Структурная формула	Исходная аммониевая соль				Продукты реакции, выход, %						
	соединение	R ₂	т. пл., °С	Br, %		спамин		альдегид (продукт прог. конденсации альдегида)		R ₂ NH	
				найдено	вычислено	20–22°	90–95°	20–22°	90–95°	20–22°	90–95°
$\begin{array}{l} R_2\overset{+}{N} \\ \\ Br \end{array} \begin{array}{l} CH_2CH=CH_2 \\ CH_2CH_2Br \end{array}$	I	(CH ₃) ₂	175–177	29,29	29,30	—	—	— (80)	— (58)	53	69
	II	(C ₂ H ₅) ₂	121	26,71	26,58	38	—	— (60)	— (—)	56	—
	III	(CH ₂) ₅	161	25,67	25,54	60	—	— (37)	— (—)	31	—
	IV		108	25,49	25,40	61	—	— (20)	— (—)	11	—
$\begin{array}{l} R_2\overset{+}{N} \\ \\ Br \end{array} \begin{array}{l} CH_2CH=CHCH_3 \\ CH_2CH_2Br \end{array}$	V	(CH ₃) ₂	96–97	28,01	27,85	28	21	19 (16)	17 (28)	40	41
$\begin{array}{l} R_2\overset{+}{N} \\ \\ Br \end{array} \begin{array}{l} CH_2CH=C(CH_3)_2 \\ CH_2CH_2Br \end{array}$	VI	(CH ₃) ₂	103–105	26,30	26,58	28	—	62 (—)	70 (—)	63	75
	VII	(C ₂ H ₅) ₂	125–126	24,53	24,31	65	—	22 (—)	— (—)	19	—
	VIII	(CH ₂) ₅	158	23,09	23,46	60	—	5 (—)	— (—)	6	—

Таблица 2

Физические константы и данные элементного анализа полученных снампов

Структурная формула	R ₂	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона, °С	ИК спектр, см ⁻¹
				С	Н	Н	С	Н	Н		
R ₂ NCH=CHCH ₂ CH=CH ₂	(C ₂ H ₅) ₂	126—129/680	1,4501	77,29	11,96	10,41	77,70	12,23	10,07	118—120	1640, 3090
	(CH ₃) ₂	134—136/680	1,4515	79,64	11,43	9,64	79,56	11,25	9,27	118—120	1678, 3090
		95—98/19	1,4832	70,71	9,60	9,37	70,52	9,80	9,15	118—120	1645, 3090
R ₂ NCH=CHC(CH ₃) ₂ CH=CH ₂	(C ₂ H ₅) ₂	54—55/53	1,4384	79,21	12,37	8,35	79,00	12,57	8,38	110	1640, 3090
	(CH ₃) ₂	119—120/21	1,4869	80,62	11,49	7,39	80,44	11,73	7,82	110	1640, 3090

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄՈՆԻՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХІV. ԴԻԱԿԻԼԻԼ(2-ԲՐՈՄԵԹԻԼ)ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎԵՐԱԵՄԲԱՎՈՐՄԱՆ-
-ՃԵՂՔՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ

Ջ. Վ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Ս. Տ. ՔՈՉԱՐԻԱՆ, Փ. Ս. ՉՈԲԱՆԻԱՆ, Զ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿԻԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի վրա ալիլի խմբերի ազդեցության ուսումնասիրության այնպիսի շրջանում, որտեղ ամոնիումային աղերում, որոնք որպես պոտենցիալ վինիլային խումբ պարունակում են β-բրոմէթիլ խումբը,

Այդ նպատակով սինթեզվել և վերախմբավորման-ճեղքման են ենթարկվել դիմեթիլ-, դիէթիլալիլ (2-բրոմէթիլ)ամոնիումի, ալիլ (2-բրոմէթիլ)պիպերիդինիումի, -մորֆոլինիումի, դիմեթիլ(2-բրոմէթիլ)(2-բրոմէթիլ)ամոնիումի, դիմեթիլ-, դիէթիլ-(3-մեթիլ-2-բրոմէթիլ)(2-բրոմէթիլ)ամոնիումի և (3-մեթիլ-2-բրոմէթիլ)(2-բրոմէթիլ)պիպերիդինիումի բրոմիդները:

Ցույց է տրված, որ ամոնիումային կատիոնի ալիլի խմբերը նկատելիորեն չեն ազդում ռեակցիայի արդասիրենների ելքերի վրա: Ցույց է տրված նաև, որ β-քլորէթիլ խումբը կարող է փոխարինվել β-բրոմէթիլով:

INVESTIGATION IN THE FIELD OF AMINS AND
AMMONIUM COMPOUNDS

СХІV. THE REARRANGEMENT-CLEAVAGE OF DIALKYLALLYL
(2-BROMOETHYL)AMMONIUM SALTS

J. V. GRIGORIAN, S. T. KOCHARIAN. P. S. CHOBANIAN,
Z. H. KALDRİKIAN and A. T. BABAYAN

The rearrangement-cleavage of ammonium salts containing β-bromoethyl group has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, ДАН Арм. ССР, 35, 173 (1962).
2. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ЖОХ, 34, 416 (1964).

СИНТЕЗ 3-МЕТИЛ-4-ЗАМЕЩЕННЫХ 4,4-ДИКАРБЭТОКСИ-
 БУТАНАЛЕЙ

М. Г. ЗАЛИНЯН, Л. О. РОСТОМЯН, В. С. АРУТЮНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский завод химреактивов
 Ереванский государственный университет

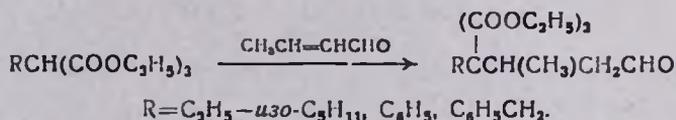
Поступило 16 XII 1974

Конденсацией этиловых эфиров замещенных малоновых кислот с кротоновым альдегидом в присутствии алкоголятов синтезированы 3-метил-4-замещенные 4,4-дикарбэтоксипутаналы.

Табл. 1, библиографических ссылок 17.

Замещенные дикарбэтоксипутаналы благодаря полифункциональности и высокой реакционной способности находят широкое применение в тонком органическом синтезе [1—8]. Однако получение замещенных бутаналей конденсацией малоновых эфиров с ненасыщенными альдегидами сравнительно хорошо изучено лишь с акролеином [9—17].

В настоящей работе с целью получения 3-метил-4-замещенных 4,4-дикарбэтоксипутаналей изучена конденсация кротонового альдегида с алкил (арил) малоновыми эфирами.



Показано, что лучшим конденсирующим агентом является этилат натрия. Разработаны оптимальные условия конденсации, обеспечивающие высокие выходы (60—84%) продукта, а именно, соотношение реагентов—кротоновый альдегид : малоновый эфир : этилат натрия, 1:1:0,13—0,15, температура 55—60°, продолжительность 2—4 часа.

Экспериментальная часть

3-Метил-4 замещенные 4,4-дикарбэтоксипутаналы. К смеси 1 моля диэтилового эфира замещенной малоновой кислоты и 70 г (1 моля) свежеперегнанного кротонового альдегида при перемешивании прибавляют этилат натрия, приготовленный из 150 мл абс. спирта и 3 г натрия, с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 40—45°. Смесь нагревают при 55—60° 2—2,5 часа, нейтрализуют ледя-

ной уксусной кислотой и под низким давлением (30—50 мм) отгоняют спирт. Остаток прибавляют к 500 мл воды, маслянистый слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. После сушки и отгонки эфира остаток дважды перегоняют в вакууме. Данные приведены в таблице.

Таблица

3-Метил-4-замещенные 4,4-дикарбэтоксидбутаналы

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	С, %		Н, %		2,4-ДФГ*, т. пл., °С
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	
C ₂ H ₅	77,5	124—125/5	1,4445	1,0500	60,60	60,77	8,27	8,50	117—117,5
C ₃ H ₇	74,4	125—127/5	1,4470	1,0380	61,65	61,76	9,0	8,60	102—102,5
C ₄ H ₉	70,0	133—135/5	1,4475	1,0240	62,78	62,90	9,02	9,09	108
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	65,6	130—131/5	1,4460	1,0260	62,65	62,90	9,04	9,09	100,5—101
C ₅ H ₁₁	80,0	138—140/5	1,4478	1,0110	63,80	64,0	9,15	9,30	107—107,5
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	69,5	135—137/5	1,4472	1,0100	63,78	64,0	9,01	9,30	112,5—113,5
C ₆ H ₅	84,0	150—142/5	1,5010	1,1200	66,48	66,6	7,00	7,10	136—137
C ₆ H ₅ CH ₃	60,8	155—157/7	1,5040	1,1100	67,30	67,5	7,25	7,50	109—110

* 2,4-Динитрофенилгидразон.

3-ՄԵԹԻԼ-4-ՏԵՂԱԿԱԿԱԿԱՆ 4,4-ԴԻԿԱՐԲԵՏՈՒՍԻԲՈՒՏԱՆԱԿՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Մ. Գ. ԶԱԼԻՆԻԱՆ, Լ. Օ. ՌՈՍՏՈՄԻԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆԻԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴԻԱՆ

Տեղակալված մալոնաթթուների էսթերների և կրոտոնալդեհիդի կոնդենսումով ալկոհոլատների ներկայությամբ սինթեզված են 3-մեթիլ-4-տեղակալված 4,4-դիկարբեթոքսիբուտանալներ:

SYNTHESIS OF 3-METHYL-4-SUBSTITUTED 4,4-DICARBETHOXYBUTANALS

M. G. ZALINIAN, L. O. ROSTOMIAN, V. S. HARUTYUNIAN
and M. T. DANGHIAN

3-Methyl-4-substituted-4,4-dicarbetoxybutanals have been obtained by condensation of diethylesters substituted malonic acids with croton aldehyd in the presence of alcoholate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ам. пат. 2523747 (1950); [С. А. 45, 5719 (1951)].
2. Ам. пат. 2551566 (1951); [С. А. 46, 133 (1952)].
3. Ам. пат. 2523745 (1950); [С. А. 45, 5718 (1951)].
4. *G. Van, Zyl. E. E. Tamelen, G. D. Zuidema*, J. Am. Chem. Soc., 73, 1715 (1951).
5. Ам. пат. 2523743 (1950); [С. А. 45, 5718 (1951)].
6. Ам. пат. 3274212 (1966); РЖХим 11Н365П (1968).
7. *H. Rinderknecht, C. Wlamann*, J. Am. Chem. Soc., 72, 2236 (1950).
8. *A. Lernor, J. Case, R. Heinzelman*, J. Am. Chem. Soc., 71, 6084 (1959).
9. *D. F. Warner, O. A. Moe*, J. Am. Chem. Soc., 70, 2763 (1948).
10. Ам. пат. 2575375 (1951); [С. А. 46, 5081 (1952)].
11. Ам. пат. 2523746 (1950); [С. А. 45, 5719 (1951)].
12. *D. T. Warner, O. A. Moe*, J. Am. Chem. Soc., 70, 3470 (1948).
13. Ам. пат. 2540053 (1951); [С. А. 45, 5720 (1951)].
14. Ам. пат. 2546960 (1951); [С. А. 45, 8036 (1951)].
15. Ам. пат. 2532047 (1950); [С. А. 45, 2971 (1951)].
16. Ам. пат. 2532048 (1950); [С. А. 45, 2971 (1951)].
17. *О. А. Саркисян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян*, Арм. хим. ж., 24, 130 (1970).

С-АЛКИЛИРОВАНИЕ N,N-ДИЭТИЛАЦЕТАМИДА И
 N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНА ИЗОПРЕНОМ

Г. Г. СУКИАСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и
 Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 11 II 1975

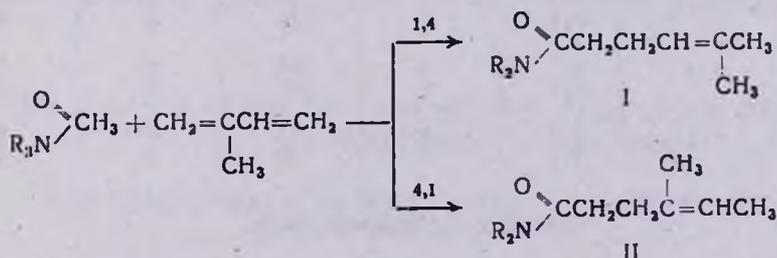
Изучено С-алкилирование N,N-диэтилацетамида (I) и N-метилпирролидона (II) изопреном в присутствии каталитических количеств металлического натрия. Показано, что в результате реакций образуются соответствующие моно- и диалкилированные продукты. Методом ГЖХ установлено, что имеет место как 1,4-, так и 4,1-присоединение, причем в смеси преобладает продукт 1,4-присоединения.

Табл. 2, библиографические ссылки 3.

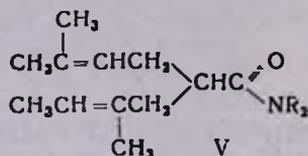
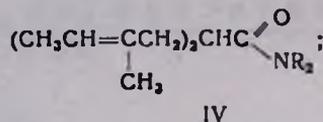
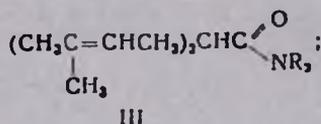
Недавно было показано, что в присутствии каталитических количеств натрия I и II гладко алкилируются стиролом, образуя соответствующие моно-, ди- и триалкилированные продукты [1]. Настоящая статья посвящена алкилированию вышеуказанных амидов изопреном.

Установлено, что при взаимодействии I и II с изопреном в присутствии каталитических количеств натрия имеет место образование продуктов моно- и диалкилирования. Данные приведены в табл. 1.

На основании данных по алкилированию алкилароматических соединений [2] и N-алкилальдиминов [3] изопреном можно было предположить, что при алкилировании амидов кислот будет иметь место как 1,4-, так и 4,1-присоединение



И действительно, данные ГЖХ свидетельствуют о том, что продукты моноалкилирования являются смесью изомеров 1,4- и 4,1-присоединения в соотношении 1,5:1. В соответствии с этим продукты диалкилирования должны представлять собой смесь трех изомеров



Образование продуктов 1,2- и 4,3-присоединения представляется маловероятным из-за относительной стабильности первичных карбанионов по сравнению со вторичными и третичными. Отсутствие их в продуктах реакции нами доказано на основании данных ИК спектров алкилированных амидов кислот, в которых отсутствуют поглощения, характерные для концевой винильной группы.

ГЖХ диалкилированных продуктов показывает, что в действительности имеет место образование III—V в соотношении 2,9:1,3:1 для I и 3,4:1,4:1 для II.

Взаимодействие I и II с изопреном

Таблица 1

Амид	Соотношение амид:изопрен	К-во натрия, г	Продолжительность реакции, часы	Температура реакции, °С	Продукт моноалкилирования, %	Продукт диалкилирования, %
I	3:1	0,3	3	80	31	16
		0,7	3	80	30	21
	1:1	0,7	1	80	16	15
		0,7	2	80	24	23
		0,7	3	80	23	25
		0,7	3	80	23	25
	1:2	0,7	3	60	42	8
		0,5	5	60	30	19
II	2:1	0,7	3	90	45	22
		1,1	5	90	57	13
	1:1	0,6	3	70	40	9
		0,8	5	70	32	9
	1:2	0,7	3	90	66	9
		0,9	5	110	85	4
	1:3	1,0	3	70	38	9
		1,2	5	90	63	8

Экспериментальная часть

Общее описание алкилирования I и II изопреном. Смесь 0,1—0,3 моля I или II, 0,1—0,3 моля изопрена, 0,3—1,8 г натрия, 0,05 г неозона Д при перемешивании нагревалась 3—5 час. Перегонкой выделены продукты реакции. Данные приведены в табл. 1 и 2. ГЖХ полученных соединений

проводилась на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, твердая фаза—ПДЭГС 10% на хроматоне Н, длина колонки 2 м, температура колонки 160—180°).

Таблица 2

Соединение	Т. кип., °C/ мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	N, %	
				вычислено	найдено
	98—99/2	0,9082	1,4662	7,65	8,45
	195—196/2	0,9160	1,4900	5,6	6,4
	112—113/2	0,9620	1,4927	8,38	8,2
	199—200/2	—	—	5,96	5,22

N,N-ԴԻԷԹԻԼԱՑԵՏԱՄԻԴԻ ԵՎ N-ՄԵԹԻԼՊԻՐՈԼԻԴՈՆԻ C-ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԻԶՈՊՐԵՆՈՎ

Գ. Գ. ՍՈՒԲԻԱՍՅԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼՇԱՍՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N,N-դիէթիլացետամիդի և N-մեթիլպիրոլիդոնի C-ալկիլումը իզոպրենով կատալիտիկ քանակությամբ նատրիումի ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի արդյունքում առաջանում են համապատասխան մոնո- և դիալկիլված արգասիքներ: Գազահեղուկային ջրումատազրաֆիայի մեթոդով հաստատված է, որ տեղի է ունենում 1,4- և 4,1-միացում, ընդ որում խառնուրդում գերակշռում է 1,4-միացման արգասիքը:

THE C-ALKYLATION OF N,N-DIETHYL ACETAMIDE AND N-METHYL PYRROLIDONE BY ISOPRENE

G. G. SYKIASSIAN, A. Ts. MALCHASSIAN, E. A. GRIGORIAN and G. T. MARTIROSIAN

The reaction of C-alkylation of N,N-diethyl acetamide (I) and N-methyl pyrrolidone (II) in the presence of catalytic amounts of metallic sodium has been studied.

It has been shown that corresponding mono- and dialkylated products have been obtained. It has been found that both 1,4- and 4,1-addition is taking place the product of 1,4, addition dominating in the mixture.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).
2. H. Pines, N. Sih, J. Org. Chem., 30, 280 (1965).
3. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, Арм. хим. ж., 26, 569 (1973).

УДК 547.841+547.333.2+541.69

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОДИОКСАНА

Х. НЕКОТОРЫЕ N-АРИЛАЛКИЛАМИНОПРОИЗВОДНЫЕ
 (1,4-БЕНЗОДИОКСАН-2)-3-АМИНО-2-ПРОПАНОЛА

Э. А. МАРКАРЯН, С. О. ВАРТАНЯН, О. М. АВАҚЯН и А. С. ЦАТИНЯН

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

Поступило 3 XII 1974

С целью изучения биологических свойств взаимодействием (1,4-бензодиоксан-2)-3-амино-2-пропанола (IV) с хлорангидридами арилалкилкарбоновых кислот получены амиды V, восстановленные алюмогидридом лития (АГЛ) в амины I.

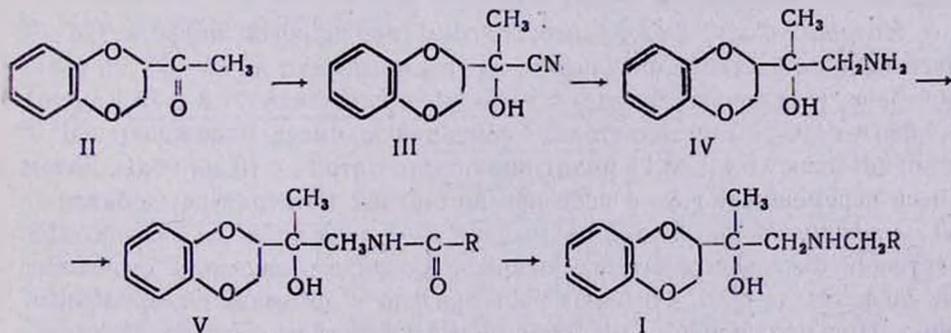
Исследованы адренолитическое и симпатолитическое действия гидрохлоридов конечных аминов.

Табл. 2, библиографические ссылки 3.

Ранее исследованные N-замещенные арилалкиламинопроизводные 1,4-бензодиоксан-2-аминоэтанола проявили четкое симпатолитическое и адренолитическое действия [1,2].

В продолжение этих исследований с целью изучения биологических свойств синтезированы N-замещенные производные (1,4-бензодиоксан-2)-3-амино-2-пропанола (I), содержащие в α-положении к кольцу бензодиоксана как метильную, так и гидроксильную группы.

Синтез I осуществлен согласно схеме



где R=CH(CH₃)₂; CH₂C₆H₅; CH₂CH₂C₆H₅; CH(C₆H₅)₂; 3,4(CH₂O)₂C₆H₃;
 3,4(CH₂O)₂C₆H₃CH₂; 3,4(CH₂O)₂C₆H₃CH₂CH₂

Взаимодействием кетона II с насыщенным раствором предварительно нагретого до 50° бисульфита натрия получается соответствующее би-

сульфитное производное, которое под действием цианида натрия при 0° переходит в соответствующий оксинитрил III с выходом 81%. Выход не превышает 25—30% при проведении реакции без предварительного нагревания бисульфита натрия.

Восстановлением оксинитрила III АГЛ в абс. эфире (1,4-бензодиоксан-2)-3-амино-2-пропанол (IV) получается с 30% выходом. При замене эфира тетрагидрофураном с целью повышения температуры реакционной среды выход IV повышается до 70%.

Взаимодействием IV с хлорангидридами замещенной бензойной, фенил- и дифенилуксусных и пропионовых кислот получены амиды IV, восстановленные АГЛ в среде абс. бензола в N-замещенные арилалкиламинопроизводные (1,4-бензодиоксан-2)-3-амино-2-пропанола.

Данные ИК спектров, анализа и ТСХ на силуфоловой пластинке подтверждают строение и чистоту полученных веществ.

В ИК спектре III имеется узкая полоса поглощения в области 3400 (ОН) и 2250 (СN); в ИК спектре V в области 1640 (—NH—C—), а в ИК

спектре I в области 3210—3500 см^{-1} (ассоциированные NH и OH группы).

Фармакологические исследования показали, что полученные соединения оказывают значительное и длительное симпатолитическое действие. Наиболее активными оказались дифенилэтиловый, а также фенилпропиловый радикалы. Они блокируют реакцию органа на электрическое раздражение на 90—95%.

Изученные соединения проявляют умеренное кратковременное блокирующее влияние на адренорецепторы.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на приборе UR-20. 1,4-Бензодиоксан-2-метилкетон синтезирован по [3].

Нитрил-2-окси-, 2-(1,4-бензодиоксан-2)пропионовой кислоты. 24 мл насыщенного раствора бисульфита натрия нагревают до 45—50° на водяной бане. Выключают баню и по каплям прибавляют 77,8 г (0,1 моля) 1,4-бензодиоксан-2-метилкетона. Реакционную смесь охлаждают до 0° и прикапывают 5,4 г (0,11 моля) цианистого натрия в 10 мл воды. Затем смесь перемешивают 3—4 часа при комнатной температуре, добавляют 30 мл эфира. Эфирный слой промывают 2—3 раза по 20 мл насыщенных растворов бисульфита натрия, поваренной соли, а также воды, сушат над бисульфатом натрия, отгоняют растворитель и добавляют петролейный эфир. При охлаждении выпадают белые кристаллы. Перекристаллизацию проводят из смеси бензол-петролейный эфир (1:2). Выход 15,9 г (81,4%), т. пл. 85—86°. Найдено %: С 64,08; Н 5,11; N 6,55. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 64,42; Н 5,40; N 6,82. ТСХ, $R_{f_1} = 0,25$, $R_{f_2} = 0,71$, окись алюминия II степени активности, подвижная фаза—бензол-эфир (1:3), проявитель—пары йода.

(1,4-Бензодioxсан-2-)-3-амино-2-пропанол (IV). К 7,6 г (0,2 моля) АГЛ в 150 мл сухого тетрагидрофурана медленно прикапывают 19,5 г (0,1 моля) оксинитрила III в 100 мл сухого тетрагидрофурана. Реакционную смесь кипятят 18—20 час. При охлаждении прикапывают 25—30 мл воды, фильтруют. Осадок промывают тетрагидрофураном, сушат над сернистым натрием. Отгоняют растворитель, перегоняют в вакууме. После перегонки вещество кристаллизуется, т. пл. 55°. Хроматография на силуфоловой пластинке выявила 2 пятна. Подвижная фаза—бутанол-уксусная кислота—вода (4:5:1) (табл. 1).

Таблица 1

А м и н ы I

R	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %		R _f	Т. пл. гидро-хлорида, °С
		N	Cl	N	Cl		
H*	55,2	5,51	14,09	5,69	14,44	0,51; 0,70	120—121
(CH ₃) ₂ CH	61,3	5,03	12,59	4,86	12,33	0,30; 0,59	165—166
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	69,9	4,27	10,31	4,06	10,29	0,45; 0,75	125—126
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ CH ₂	68,9	3,51	9,42	3,84	9,75	0,50; 0,83	147—148
3,4(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	70,1	3,84	9,01	3,54	8,98	0,39; 0,70	118—120
3,4(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₂	62,3	4,00	8,86	3,41	8,66	0,27; 0,83	129—130
3,4(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	65,1	3,43	8,51	3,30	8,37	0,37; 0,88	134—135
(C ₆ H ₅) ₂ CH—CH ₂	68,2	3,48	8,59	3,28	8,33	0,32; 0,88	176—177

* Найдено %: С 53,51; Н 6,42. Вычислено %: С 53,76; Н 6,56.

Амиды V. К раствору 0,01 моля амина и 0,011 моля пиридина в 70 мл абс. бензола прикапывают 0,01 моля хлорангидрида соответствующей кислоты в 30 мл абс. бензола. Смесь кипятят 10—12 час., охлаждают, промывают 3% раствором HCl, затем 5% раствором соды. Отгоняют растворитель, остаток перекристаллизовывают из смеси эфир—ацетон (1:1) (табл. 2). Хроматография на силуфоловой пластинке проведена в системе бензол—ацетон (8:1).

Таблица 2

А м и д ы V

R	Выход, %	N, %		Т. пл., °С	R _f
		найденно	вычислено		
C ₆ H ₅ CH ₂ *	90,1	4,11	4,30	112—113	0,25; 0,49
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	89,7	3,95	4,10	128—129	0,31; 0,52
3,4(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	85,4	3,45	3,74	114—115	0,43; 0,70
3,4(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	80,1	3,48	3,61	120—121	0,51; 0,72
3,4(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₂	87,2	3,69	3,48	131—132	0,29; 0,62
(C ₆ H ₅) ₂ CH	82,3	3,58	3,46	121—122	0,39; 0,56

* Найдено %: С 69,28; Н 6,38. Вычислено %: С 69,70; Н 6,46.

Амины I. К 0,02 моля АГЛ в 30 мл абс бензола при перемешивании прикапывают 0,01 моля амида в 80 мл абс. бензола. Смесь кипятят с обратным холодильником 10—12 час. и при охлаждении разлагают 10—15 мл воды, осадок отсасывают и промывают бензолом. Фильтрат сушат, отгоняют растворитель. Амины I—тягучие маслообразные, быстро карбонизирующиеся на воздухе вещества, охарактеризованы в виде гидрохлоридов. Гидрохлориды перекристаллизованы из смеси эфир—спирт, 3:1.

Чистота аминов подтверждена хроматографированием на силуфоловой пластинке в системе бутанол—уксусная кислота—вода (4:5:1). Обнаружены два пятна, соответствующие диастереоизомерам.

Данные аминов I приведены в табл. 1.

1,4-ԲԵՆԶՈՂԻՌՈՔՍԱՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

X. (1,4-ԲԵՆԶՈՂԻՌՈՔՍԱՆ-2)-2-ԱՄԻՆԱԳՐՈՊԱՆՈՒԻ ՄԻ ՔԱՆԻ
N-ԱՐԻԼԱԿԻԼԱՄԻՆԱՍՏԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ, Ս. Օ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ղ. Մ. ԱՎԱԳՅԱՆ և Ա. Ս. ԾԱՏԻՆՅԱՆ

(1,4-Բենզոզոլորսան-2)-ամինապրոպանոլի և արիլալկիլկարբոնաթթուների քլորանհիդրիդների փոխազդմամբ ստացված են ամիններ, որոնք վերականգնված են մինչև համապատասխան ամիններ:

Ուսումնասիրված է վերջնական ամինների հիդրոքլորիդների ադրենոլիտիկ և սիմպատոլիտիկ ակտիվությունը:

DERIVATIVES OF BENZODIOXANES

X. SOME N-ARYLALKYLAMINE DERIVATIVES
OF (1,4-BENZODIOXAN-2)-3-AMINO-2-PROPANOL

E. A. MARKARIAN, S. O. VARTANIAN, H. M. AVAKIAN and A. S. TSATINIAN

By the interaction of (1,4-benzodioxan-2)-3-amino-2-propanol with chloranhydrides of arylalkyl carbonic acids amides have been obtained which have been reduced by LiAlH_4 to the corresponding amines. Hydrochlorides of these amines display sympatholytic activity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, С. О. Вартамян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Арм. хим. ж., 28, 323 (1975).
2. Э. А. Маркарян, С. О. Вартамян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Арм. хим. ж., 25, 1017 (1972).
3. S. Kille, Бельг. пат. 634,853 (1964); [С. А., 63, 9958 (1951)].

ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДА В РАСТВОРЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Ж. А. КАЗАРЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН и А. Г. САЯДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 4 III 1975

Исследована привитая сополимеризация диаллилцианамидом в растворе поливинилхлорида (ПВХ) в присутствии инициаторов—перекиси бензонла и гидроперекиси кумола. Показано, что получен привитый сополимер поливинилхлорид-диаллилцианамид. Найдена закономерность изменения скорости прививки от концентраций мономера, инициатора, полимера. Термомеханическими и механическими исследованиями доказано увеличение температуры размягчения на 30—40° по сравнению с ПВХ и значительное увеличение относительного удлинения при разрыве.

Рис. 4, табл. 1, библиографический список 3.

Гомополимеризация и совместная полимеризация диаллилцианамидом (ДАЦ) протекают с образованием циклов [1,2], присутствие которых в макромолекулярной цепочке приводит к значительной термостойкости полученных продуктов вследствие увеличения термодинамической жесткости цепи. Этот эффект особенно осязаем при сополимеризации ДАЦ с мономерами винилового ряда, гомополимеры которых обладают довольно большой термодинамической гибкостью даже при содержании полярных заместителей.

Небольшое содержание ДАЦ в сополимере (до 10—15%) приводит к значительному повышению температуры стеклования по сравнению с гомополимером сомономера. Однако при статистической сополимеризации с участием аллильных соединений наблюдаются уменьшение молекулярного веса сополимера и скорости сополимеризации, что объясняется передачей цепи через α -водород аллильной группы с образованием пассивных радикалов. Этого недостатка лишен способ привитой сополимеризации.

В настоящей работе приведены результаты исследования по прививке поли-ДАЦ цепей к ПВХ по свободно-радикальному механизму. Сущностью этого метода является полимеризация ДАЦ в присутствии ПВХ. При этом активация ПВХ осуществляется как взаимодействием радикалов-инициаторов с цепями ПВХ, так и передачей цепи на ПВХ гомополимерными макрорадикалами поли-ДАЦ.

Экспериментальная часть

Для прививки был использован ПВХ японского образца с $M = 75000$, очищенный перед прививкой от стабилизатора растворением в тетрагидрофуране и осаждением водой. Для проверки возможности активации цепей ПВХ инициатором и определения минимальной концентрации ПВХ, выше которой можно не опасаться деструкции основных цепей ПВХ, были поставлены опыты по деструкции ПВХ при разных концентрациях полимера. Было установлено, что при содержании полимера ниже 4 вес. % при нагревании в тетрагидрофуране в присутствии перекиси бензоила происходит деструкция. Поэтому опыты по прививке проводились при концентрациях ПВХ 5 вес. % и выше. Прививка проводилась в круглодонной трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, термометром и мешалкой. После загрузки колбы раствором прививаемого полимера (в качестве растворителя использовался тетрагидрофуран), мономером и инициатором [использовались два инициатора — перекись бензоила (ПБ) и гидроперекись кумола (ГПК)], реакция продолжалась 20 час. при 60° . При этом, естественно, неизбежно образование гомополимера ДАЦ. Продукты полимеризации были выделены из раствора в тетрагидрофуране осаждением водой и сушкой до постоянного веса. Состав сополимера был установлен элементарным анализом на содержание хлора и азота и данными ИК спектров. В спектрах имелось поглощение при 2210 см^{-1} , соответствующее группе $\text{C}\equiv\text{N}$ в ДАЦ. Спектры были сняты при одинаковых толщинах пленок образцов. Для убеждения в отсутствие примесей гомополимера поли-ДАЦ в сополимере в условиях прививки была осуществлена гомополимеризация ДАЦ при тех же температуре и концентрациях ДАЦ и инициатора. Добавление воды к реакционной смеси не привело к осаждению поли-ДАЦ, что исключает возможность совместного осаждения.

Результаты и их обсуждение

Исследована зависимость состава привитого сополимера от концентраций полимера, мономера и инициатора. Полученные результаты приведены в таблице (содержание ДАЦ в сополимерах рассчитано по ИК спектрам).

В спектрах как ДАЦ, так и сополимеров имеется полоса при 2210 см^{-1} , что доказывает наличие прививки.

Были исследованы вязкости растворов ПВХ и привитого сополимера с содержанием 23,8 и 24,4% ДАЦ в тетрагидрофуране в вискозиметре с висязчим слоем типа Убеллоде. Характеристические вязкости $[\eta]$ для ПВХ и двух образцов сополимеров соответственно равны 0,8, 0,85, 0,87, т. е. наблюдается небольшое увеличение $[\eta]$ для сополимеров. Незначительное увеличение $[\eta]$ было установлено многими авторами для привитых сополимеров при наличии частых, но коротких боковых цепей. В нашем случае это объяснение тоже возможно, поскольку японскими авторами [3] доказано образование олигомеров (до 7—8 мономерных звень-

св в цепи) при полимеризации ДАЦ. Таким образом, при привитой сополимеризации ДАЦ на ПВХ получается сополимер с частыми, но короткими цепями поли-ДАЦ, привитыми на длинные цепочки ПВХ.

Таблица

Весовое отношение П/М	Инициатор концентрации по мономеру, вес. %	Концентрация полимера, вес. %	Содержание ДАЦ в сополимере по ИК спектрам, вес. %
1:2	ПБ-1	2,5	11,7
1:2	ПБ-2	2,5	17,6
1:2	ПБ-3	2,5	18,3
1:2	ПБ-5	4,0	14,4
1:2	ГПК-1	5,0	1,0
1:2	ГПК-2	5,0	17,0
1:3	ГПК-2	5,0	20,2
1:5	ГПК-2	5,0	22,1
1:5	ГПК-2	5,0	23,8
1:10	ГПК-2	5,0	12,7
1:2	ПБ-2	5,0	24,4
1:5	ПБ-2	5,0	15,9
1:5	ПБ-2	5,0	11,5
1:2	ПБ-2	5,0	10,2
1:2	ПБ-2	1,5	4,0
1:2	ПБ-2	10,0	17,2

Примечание: ПБ — перекись бензоила, ГПК — гидроперекись кумола, $T=60^\circ$, продолжительность реакции 20 час.

Так как с увеличением концентрации прививаемого полимера создаются благоприятные условия для передачи цепи на полимер и взаимодействия радикалов инициатора с полимером, естественно было ожидать увеличение степени прививки с увеличением концентрации полимера в растворе. Действительно, это подтверждается опытом (рис. 1). Если относительно степени и эффективности прививки все исследователи единодушны в том, что эти параметры симбатно меняются с концентрацией полимера, то нельзя то же самое сказать о влиянии концентраций мономера и инициатора. Построенная на основе данных таблицы зависимость содержания ДАЦ в сополимере от концентрации мономера приведена на рис. 2, а от концентрации инициатора — на рис. 3. Причина прохождения зависимости степени прививки от концентрации мономера через максимум не вполне ясна. Возможным объяснением, по нашему мнению, может быть усиление передачи цепи через мономер при больших концентрациях последнего. В пользу такого предположения говорит факт дегративной передачи цепи через мономер при полимеризации аллильных соединений.

Были сняты термомеханические кривые некоторых образцов со полимеров (на приборе Цетлина конструкции ИОХ АН СССР) с высоким содержанием ДАЦ при постоянной нагрузке $0,66 \text{ кг/см}^2$ (рис. 4). Для сравнения на этом же рисунке приведена термомеханическая кривая исходного ПВХ*.

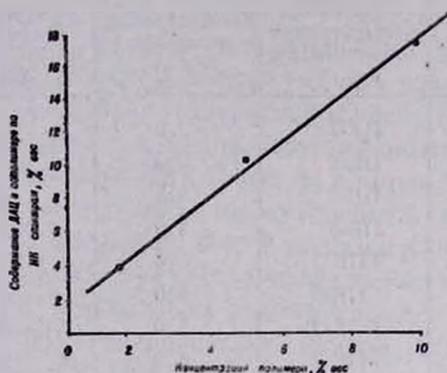


Рис. 1. Зависимость содержания ДАЦ в привитом сополимере от концентрации ПВХ в тетрагидрофуране.

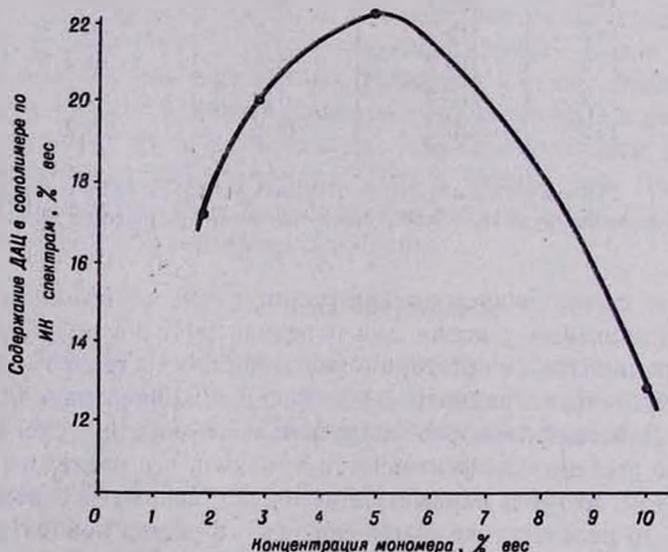


Рис. 2. Зависимость содержания ДАЦ в привитом сополимере от концентрации мономера.

Кроме того, были проведены физико-механические испытания образцов на предел прочности при растяжении и относительное удлинение в

* Примечание: значение температуры размягчения ПВХ, полученное на приборе Цетлина, не совпадает с литературными данными. Однако нашей целью являлось получение не абсолютного, а относительного значения температуры размягчения.

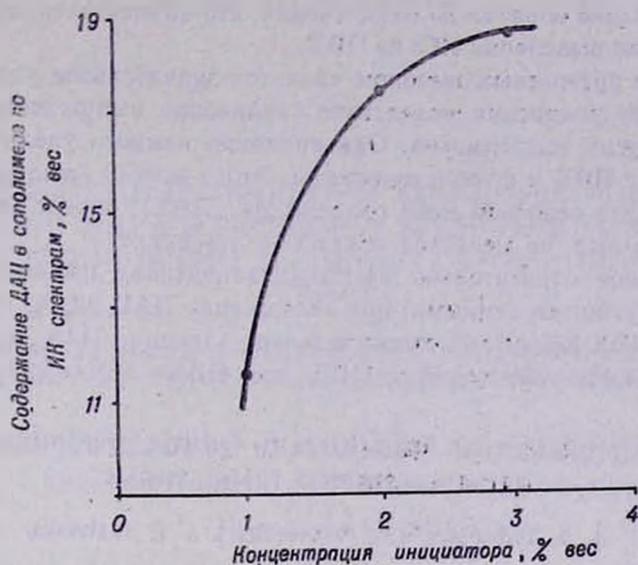


Рис. 3. Зависимость содержания ДАЦ в привитом сополимере от концентрации инициатора.

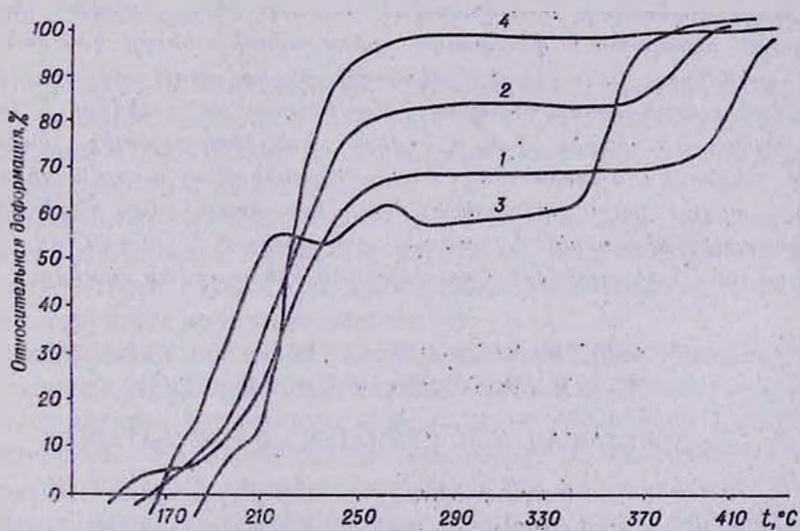


Рис. 4. Термомеханические кривые ПВХ и привитых сополимеров. 1—ПВХ, 2—ДАЦ 14,5%, 3—ДАЦ 23,6%, 4—ДАЦ 24,4%.

момент разрыва. Как показывает рис. 4, основным результатом прививки является увеличение температуры размягчения (при данной нагрузке на 30—40°) с переходом высокоэластического состояния в область более высоких деформаций, вплоть до полной потери этого состояния и перехода в вязкотекучее состояние для образца с содержанием ДАЦ в 24,4 %. Кроме того, при средних содержаниях ДАЦ наблюдается неко-

торое набухание образца до размягчения, что объясняется, по-видимому, затруднением выделения HCl из ПВХ.

Другим интересным выводом является значительное увеличение относительного удлинения вследствие увеличения вынужденной эластичности привитых сополимеров. Одновременно немного увеличивается по сравнению с ПВХ и предел прочности. Этого можно было ожидать, поскольку состав основной цепи сополимера (ПВХ), определяющий прочность на разрыв, не меняется вследствие прививки.

Сказанное относительно физико-механических свойств иллюстрируется следующими данными: при содержании ДАЦ 22,3% предел прочности для ПВХ 336 кг/см², относительное удлинение 114%, при содержании ДАЦ 24,4%—350 кг/см² и 110%, для ПВХ—320 кг/см² и 25%.

ԴԻԱԼԻՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻԴԻ ԼՈՒՄՈՒՅՑՈՒՄ

ժ. Ա. ԿԱԶԱՐՅԱՆ, Վ. Հ. ԴԱՆԵԼՅԱՆ և Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիալիցիանամիդի պատվաստված համապոլիմերացումը պոլիվինիլքլորիդի լուծույթում բենզոլիլի պերօքսիդի և կոմոլի հիդրոպերօքսիդի ներկայությամբ: Յույց է տրված, որ ստացվում է պոլիվինիլքլորիդ-դիալիցիանամիդի պատվաստված համապոլիմեր: Գտնված են պատվաստման արագության փոփոխման օրինաչափությունները կախված մոնոմերի, պոլիմերի և հարուցիչի կոնցենտրացիաներից: Հաստատված է, որ պատվաստման արագությունը փոխվում է համեմատական պոլիմերի և հարուցիչի կոնցենտրացիաներին, իսկ մոնոմերի կոնցենտրացիայից կախվածությունն անցնում է մաքսիմումով: Թերմոմեխանիկական ուսումնասիրությամբ ցույց է տրված, որ պատվաստված պոլիմերի փափկեցման ջերմաստիճանը էլային պոլիվինիլքլորիդի նկատմամբ բարձրանում է 30—40°-ով, նշանակալի աճում է նաև պոլիմերի հարաբերական երկարացման արժեքը:

GRAFT POLYMERIZATION OF DIALLYLCYANAMIDE IN POLYVINYLCHLORIDE SOLUTION

Zh. A. KAZARIAN, V. H. DANIELIAN and H. G. SAYADIAN

By free-radical polymerization of diallylcyanamide in polyvinylchloride solution graft copolymer polyvinylchloride—diallylcyanamide has been obtained. The rate of the reaction polymerization degree of the product and also the thermodynamical properties, the mechanical strength and the solution viscosity of the graft copolymers have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. O. Brace, J. Pol. Sci., 8, A-1 2091 (1970).
2. C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 79, 5771 (1957); G. B. Butler, R. J. Angelo J. Am. Chem. Soc., 79, 3128 (1957).
3. K. Uno, K. Tsuruoko, J. Iwakura, J. Polymer. Sci., 6 A-1, 85 (1968).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 АКРИЛОНИТРИЛА В РАСТВОРАХ МОДИФИЦИРОВАННОГО
 ПИПЕРИДИНОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ ПОЛИВИНИЛОВОГО
 СПИРТА

III. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА
 МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ—АКРИЛОНИТРИЛ

Ж. А. КАЗАРЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН и А. Г. САЯДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 4 III 1975

Выяснен механизм привитой сополимеризации акрилонитрила в водных растворах с модифицированным поливиниловым спиртом (МПВС), содержащим в полимерной цепи пиперидиновые кольца. Рассчитана частота прививки, определена константа передачи цепи на полимер (C_p).

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

В предыдущем сообщении [1] было показано, что при радикальной сополимеризации акрилонитрила (АН) в водных растворах с МПВС, содержащим в полимерной цепи пиперидиновые звенья происходит образование привитого сополимера.

В настоящей работе мы попытались выяснить механизм образования привитого сополимера МПВС-АН, рассчитать частоту прививки для одного конкретного случая, определить константу передачи цепи на полимер и структуру привитого сополимера.

Для изучения механизма инициирования привитой сополимеризации определяется характер функциональных групп в макромолекуле МПВС, наиболее активно участвующих в реакции полимеризации. Структурную характеристику МПВС можно сделать, исходя из литературных данных [2, 3]. МПВС, по сравнению с обычным ПВС, имеет довольно сложную структуру. Кроме гидроксильных групп, видное место занимают и кватернизованные хлористым водородом аминогруппы, имеющие полосы поглощения при 3200 см^{-1} в ИК спектре.

С целью определения наиболее активных в реакции с инициатором функциональных групп в макромолекуле МПВС нами проводились дополнительные исследования прививки при рН среды от 3 до 7 (постепенным варьированием NaOH). Эти опыты показали полное отсутствие образования привитого сополимера, т. е. отсутствие образования активных центров у гидроксильных групп. Полученные данные дают основание

полагать, что прививка АН на МПВС имеет место у аминогруппы пиперидинового вена.

Для доказательства этого предположения в качестве исследуемого объекта был взят циклический полидиаллилзамин (ПДАА), полученный гидролизом циклического полидиаллилцианамиды [4] в 1,5% водном растворе HCl. Полученный полимер был выделен из раствора осаждением ацетоном и сушкой в вакууме. По данным ИК спектра и элементного анализа было установлено, что часть янтрильных групп гидролизована до амида (табл.).

Водный раствор ПДАА был подвергнут сополимеризации с акрилонитрилом по [1]. Состав сополимера, определенный весовым методом и элементным анализом, приведен в таблице.

Таблица

Название образца	N, %		Состав привитого сополимера	
	найдено	вычислено	ПДАА	ПАН
Исходный ПДАА	10,5	14,5	—	—
Привитый сополимер после экстракции	—	22,6	23,8	76,2

Подтверждением предположения [1] об образовании привитого сополимера за счет замещения водорода аминогруппы пиперидиновых колец может служить также резкое уменьшение интенсивности полосы поглощения при 3200 см^{-1} в ИК спектре.

Одной из важных характеристик привитых сополимеров является среднестатистическая частота прививки, вычисляемая по формуле

$$Q = \frac{1}{n/m} \bar{P} \quad [5]$$

где Q —расстояние между привитыми боковыми ветвями, выраженное числом элементарных звеньев АН, \bar{P} —степень полимеризации АН (в данном случае равная 628), n/m —число элементарных n/m звеньев ПАН, приходящееся на одно элементарное звено МПВС. Определенное из данных элементного анализа, равно 0,668, следовательно, $Q=940$. В общем случае, т. к. \bar{P} колеблется от 378 до 660, Q колеблется от 568 до 1000.

Для прививочной полимеризации важна и константа передачи цепи на полимер. Величина C_p , определенная из зависимости $\frac{1}{\bar{X}_n}$ от $\frac{[P]}{[M]}$ при 70° при постоянной концентрации АН (4 вес. %) и концентрации инициатора—персульфата аммония 1% по отношению к АН, составляет $0,6 \cdot 10^{-4}$.

Для определения структуры сополимеров на основе МПВС нами были изучены рентгенограммы исходного МПВС и полученных образцов с

содержанием пиперидиновых колец 14,6%, с разным содержанием ПАН при соотношениях П/М 5:5, 8:4, 5:15, снятые в камере Дебая. Рентгеноструктурный анализ привитых сополимеров показал, что упорядоченность их структуры возрастает по мере увеличения длины привитых боковых цепей. Рентгенограммы показывают, что исходный МПВС имеет аморфную структуру, а привитый сополимер—кристаллическую.

ՊԻՊԵՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՕՂԱԿՆԵՐՈՎ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏԻ
ԼՈՒՍՈՒՅԹՈՒՄ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ
ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

II. ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏ-ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ
ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Ժ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Վ. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ և Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ

Պարզաբանված է մոդիֆիկացված պոլիվինիլսպիրտի շրային լուծույթում ակրիլոնիտրիլի պատվաստված համապոլիմերացման ռեակցիայի մեխանիզմը: Մի կոնկրետ դեպքի համար հաշվված է պատվաստման հաճախականությունը և որոշված է պոլիմերի վրա շղթայի փոխանցման հաստատունը (C_p):

GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRYLE IN SOLUTIONS
OF POLYVINYLALCOHOL MODIFIED BY PIPERIDINE RINGS

II. MECHANISM OF FORMATION OF MODIFIED POLYVINYL-
ALCOHOL-ACRYLONITRYLE GRAFT COPOLYMER

Zh. A. KAZARIAN, V. H. DANIELIAN and H. G. SAYADIAN

The mechanism of graft copolymerization of acrylonitrile in water solutions of modified polyvinylalcohol has been studied.

The frequency of grafting has been calculated and the chain-transfer coefficient determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. А. Казарян, В. А. Даниелян, А. Г. Саядян, Арм. хим. ж., 28, 618 (1975).
2. J. F. Voeks, J. Polymer. Sci., 18, 123 (1955).
3. J. Mori, J. Minoura, M. Imoto, Макромол. Chem., 24, 205 (1957).
4. С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, А. Д. Джагалян, А. В. Мушегян, Высокомол. соед., 5, 854 (1963).
5. Н. А. Платэ, Канд. дисс., М., 1961.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127+543 852.6

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ α -АЛКИЛ- γ -ВАЛЕРОЛАКТОНОВ

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

Ереванский государственный университет
 Поступило 9 II 1975

Нами было изучено взаимодействие α -алкил- γ -валеролактонов с алюмогидридом лития (АГЛ), приводящее к 2-алкил(арил)пентандиолам-1,4 [1].

В настоящей работе изучена кинетика этой реакции в интервале температур 20—45°C. Известно, что при исследовании реакций восстановления комплексными гидридами кинетические определения затруднены ввиду их быстрого протекания [2].

Нами было установлено, что гидрирование α -алкил- γ -валеролактонов АГЛ в растворах тетрагидрофурана или диэтилового эфира протекает очень быстро—за 5—10 мин., образуется 60—67% продукта. Для проведения кинетических исследований в качестве растворителя был выбран дибутиловый эфир, в котором реакция протекает с измеримой скоростью. За скоростью реакции следили методом ГЖХ.

Взятые из реактора пробы обрабатывались 3М раствором серной кислоты, после чего из верхнего органического слоя бралась проба.

Исследования проводились на хроматографе ХЛ-69, размер колонки 2000×5 мм, твердый носитель, хроматон N, неподвижная фаза SE-301, газ-носитель—гелий (60 мл/мин), ток через катарометр 110 ма, температура колонки 150—160°. Все измерения, связанные с вариациями концентраций и температур проведены на примере α -бутил- γ -валеролактона. Рис. 1 показывает зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации LiAlH₄ (ЛАН). Из рис. 1 и 2 следует, что скорость начального периода реакции описывается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = K[\text{ЛАН}],$$

где (ЛАН)—начальная концентрация алюмогидрида лития. Построен график в координатах $\lg \frac{c_0}{c_0-x}$ — время, где c_0-x — текущая концентрация исходного вещества (моль/л), и вычислены константы скорости реакции при различных температурах.

Данные приведены в таблице.

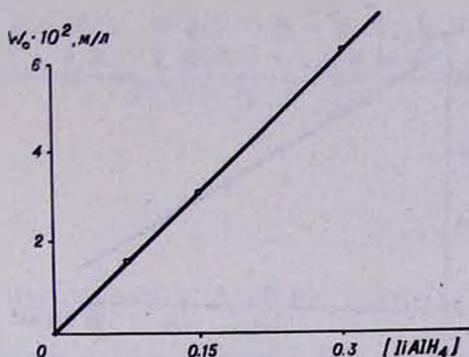


Рис. 1. Зависимость начальной концентрации алюмогидрида лития от концентрации лактона при 25°.

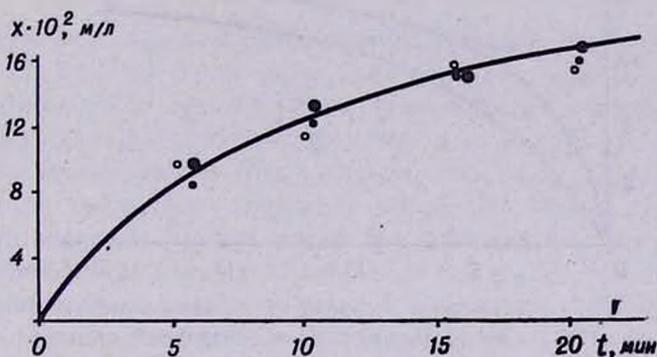


Рис. 2. Влияние начальной концентрации лактона (м/л) на скорость реакции: ● — 0,15, ○ — 0,45, ⊙ — 0,6, $[ЛАН] = 0,15 \text{ м/л}$.

Таблица				
$T, ^\circ\text{K}$	293	298	308	318
$K \cdot 10^3$	2,76	3,68	8,05	11,27
$2 + \lg K$	0,44	0,56	0,90	1,05

Полученные значения констант скоростей при различных температурах удовлетворяют уравнению Аррениуса (рис. 3). Вычисленное значение эффективной энергии активации процесса составляет $11,8 \pm \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$. Из рис. 3 вытекает, что при всех температурах скорость реакции описывается одним и тем же кинетическим уравнением, т. е. изменение температуры не влияет на механизм реакции.

При замене бутильного радикала в α -положении исходного лактона на этильный скорость реакции при 25° увеличивается примерно в 1,16 раз (рис. 4).

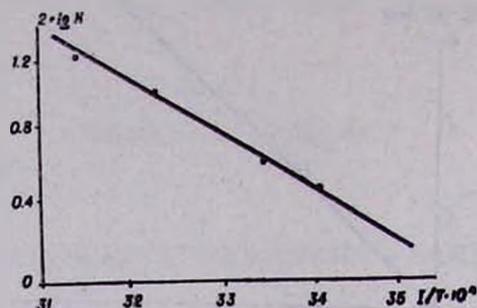
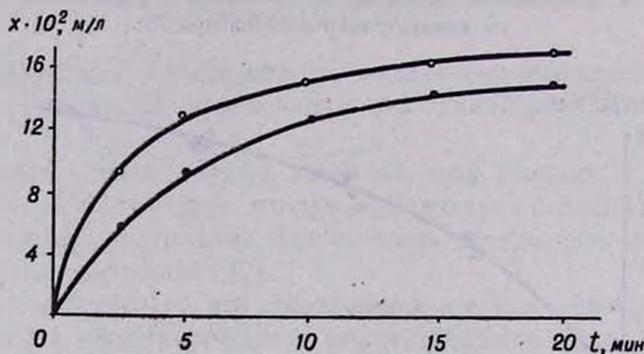


Рис. 3. Зависимость скорости реакции от температуры.

Рис. 4. Влияние заместителя в α -положении лактона на скорость реакции при 25°: 1 — бутильный радикал, 2 — этильный радикал.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аракелян С. В., Акопян С. М., Дангян М. Т., Уч. зап. ЕГУ. № 1, стр. 134 (1974).
2. Р. Хайош, Комплексные гидриды в органической химии, Изд. «Химия», 1971, стр. 419.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ГЛИЦЕРИНА

Н. М. АРАКЕЛЯН

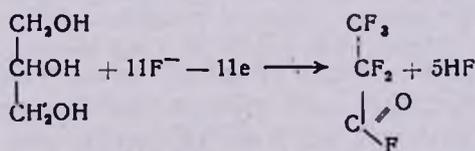
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 III 1975

Известно, что при электрохимическом фторировании спиртов [1] и гликолей [2] получаются фторангидриды соответствующих перфторкарбоновых кислот. В настоящей работе описываются возможности синтеза фторангидридов перфторкарбоновых кислот из глицерина.

Опыты проводились в электролизере, описанном нами в [2,3]. Анодом служили никелевые пластинки марки Н-1. После обезвоживания фтористого водорода [3] в электролизер добавлялся глицерин и проводилось электрофторирование в различных условиях. Температура обратного холодильника поддерживалась около -14° . Продукты электролиза, состоящие из фторангидридов перфторкислот и фреонов, проходили через обратный холодильник. Первые улавливались в сосудах с водой, где гидролизировались в кислоты и после соответствующей обработки [4] выделялись в виде натриевых солей. Фреоны конденсировались в ловушке, охлаждаемой смесью сухого льда и ацетона (-80°).

Реакция электрофторирования глицерина представляется схемой



В продуктах электролиза обнаружен также фторангидрид перфторуксусной кислоты в количестве 10—12% от всего продукта.

В ИК спектре обнаружены характерные частоты поглощения 1650—1685 ($\text{C}=\text{O}$), 1160—1230 cm^{-1} ($\text{C}-\text{F}$), $\text{C}-\text{H}$ связи не обнаружено.

По хроматографическим данным, низкокипящие продукты представляли собой смесь шести фреонов, строение которых нами не изучено.

В таблице приведены данные, отображающие оптимальные условия процесса электрофторирования глицерина при концентрации исходного соединения 5 об. % и количестве электричества 30 а·час.

При концентрациях исходного соединения ниже и выше 5 об. % во фтористом водороде выходы фторпродуктов значительно снижаются.

Таблица

Плотность тока, a/dm^2	К-во фтор-продукта, г	Выход по веществу, %	Выход по току, %
1,5	1,0	10,0	5,5
2,0	1,2	12,0	6,6
2,8	2,0	20,0	11,0
3,5	0,8	8,0	4,4

В изучаемом интервале параметров оптимальными условиями процесса электрофторирования глицерина с получением перфторкарбонных кислот следует считать концентрацию исходного вещества 5 об. %, плотность тока 2,8 a/dm^2 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Nagase, H. Baba, R. Kojima, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 29 (1963).
2. Н. М. Аракелян, С. Е. Исабекян, Арм. хим. ж., 24, 679 (1971).
3. Э. А. Айказян, Н. М. Аракелян, С. Е. Исабекян, Арм. хим. ж., 25, 927 (1972).
4. A. L. Henne, C. W. Trott, J. Am. Chem. Soc., 69, 1820 (1947).

МЕДНОАММИАЧНЫЙ КОМПЛЕКС ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

С. Н. АВАКЯН, Г. А. ИСАЯН, Г. Т. ЕСАЯН, Ж. М. ГАСПАРЯН
Р. О. БАГДАСАРЯН и А. А. БАБАЯНКироваканский химический комбинат им. А. Мясникяна
Ереванский государственный университет
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 III 1975

В литературе описан ряд металламмиачных солей (Cu, Ni, Zn, Ag) циануровой кислоты [1—3], получаемых обычно взаимодействием аммиачного раствора циануровой кислоты с солью соответствующего металла. Эта реакция предложена для качественного микроопределения ряда металлов (Ba, Ra, Te, Cu, Cd, Zn) по форме кристаллов образовавшейся металламмиачной соли [4].

Из выделенных и охарактеризованных металламмиачных циануратов наиболее подробно изучены соли $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 \cdot n\text{NH}_3$. Было показано, что в зависимости от количества и концентрации аммиака при его взаимодействии с циануровой кислотой в присутствии медного купороса образуются соли с $n=2,3,4$; последняя ($n=4$) уже при комнатной температуре легко выделяет молекулу аммиака [2].

Условия образования этих солей подробно изучил Бенрат. Им же было показано, что соли бедные и более богатые аммиаком ($n=1, n=6$) не образуются [3].

В 1962 г. был опубликован патент о получении медноаммиачного цианурата ($n=2$) взаимодействием аммиачного раствора циануровой кислоты с медным купоросом и его применения в качестве фунгицида [5].

В дальнейшем на Кироваканском хим. комбинате был разработан новый, непрерывный способ получения медноаммиачного цианурата взаимодействием аммиака меди с циануратом аммония в водной среде [6]. Кроме непрерывности последний способ имеет то преимущество, что в результате реакции не образуются побочных продуктов.

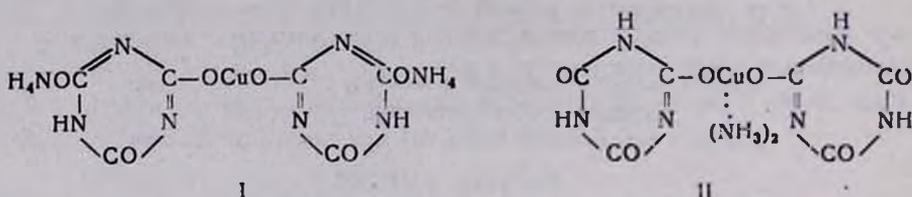
Учитывая практическое значение медноаммиачных циануратов, мы поставили перед собой задачу ближе исследовать эти соединения, в первую очередь соль состава $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Проводились спектральное и термогравиметрическое исследования этого соединения.

Образцы медноаммиачного цианурата для исследования были приготовлены двумя способами: а) по данным патента [5], б) взаимодействием циануровой кислоты с водным раствором медного купороса в аммиаке при умеренном нагревании.

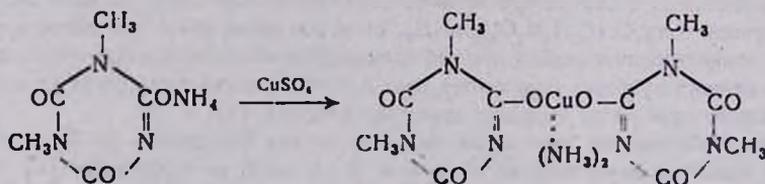
а) К раствору 2 г циануровой кислоты в 200 мл 0,5 н аммиака при комнатной температуре прибавляют 22 мл раствора медного купороса, содержащего 8,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл раствора. Осадок сушат при 65—70°. Выход 2,2 г. Найдено %: С 20,74; Н 2,70; N 32,06; Cu 18,04. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_6\text{Cu}$. Вычислено %: С 20,37; Н 2,85; N 31,68; Cu 17,96.

б) К смеси 200 мл 0,5 н аммиака и 22 мл того же раствора медного купороса, что и в (а), при 60° прибавляют нагретый до 60° раствор 2 г циануровой кислоты в 100 мл воды. Выход 2,4 г. Найдено %: С 20,46; Н 2,60; N 31,74; Cu 18,37.

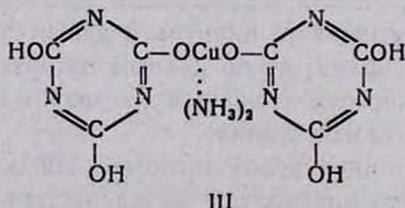
Судя по цвету (персиково-красный) и по данным элементного анализа, в обоих случаях получен один и тот же продукт. Его строение можно представить в виде двойной соли (I) или комплекса (II)



В пользу строения II имеются следующие доводы. Цианурат аммония—неустойчивое соединение, разлагающееся медленно при комнатной температуре, быстро—при нагревании до 100° [7]. В литературе описано получение из аммиачной соли N,N' -диметилизотиоцианурата медноаммиачной соли, которая, очевидно, может существовать только в виде комплекса [8].



Данные ИК спектров подтверждают комплексный характер медноаммиачного цианурата. Обнаружена полоса поглощения в области 3343 см^{-1} , показывающая смещение полосы, относящейся к валентным колебаниям $N-H$, в область меньших частот (3420 см^{-1} для $N-H$ в NH_3) [9], что свидетельствует об участии этой группы в комплексообразовании [10]. Полоса в области 1733 см^{-1} ($C=O$) и отсутствие поглощения, характерного для OH группы, отрицающее таутомерное с II строение III, подтверждают строение II.



Обнаруженные полосы в области 1629 и 1601 см^{-1} (сопряженные двойные связи) следует отнести к группе $=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ цикла*.

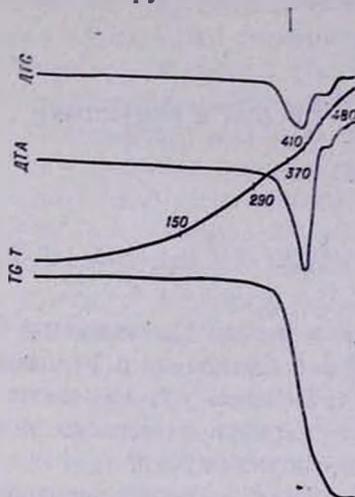


Рис. Кривая нагревания медноаммиачного цианурата $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Определение кривых нагревания проводилось с помощью саморегистрирующего прибора—дериватографа «МОМ», с применением платин-платинородиевых термопар**. Приведенная на рисунке кривая нагревания медноаммиачного цианурата $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ характеризуется тремя эндотермическими эффектами: при 290 — 320 , 410 и 480° . Первый из них, как видно из гравитационной кривой, связан с потерей веса. В интервале этих температур происходит отщепление молекулы аммиака (без плавления) с образованием $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2$. Два других эффекта характеризуют полное разложение комплекса.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. Wöhler, Ann., 62, 241 (1847).
2. Ad. Claus, O. Putensen, J. pr. [2], 38, 20S (1888).
3. A. Benrath, Z. anorg. Chem., 151, 1, 231 (1926).
4. G. Deniges, Bull. trav. Soc. pharm. Bordeaux, 83, 57 (1945); [C. A., 40, 3069 (1946)].
5. J.-L. Pomot, E. Luzarreta, R. Becatne, англ. пат. 907800 (1926); [C. A., 58, 3841 (1963)]; франц. пат. 141116 (1965).
6. С. Х. Оганян, М. С. Туманян, Л. С. Дурнев, Г. А. Исаян, И. Ф. Бучнев, Р. О. Багдасарян, С. М. Пашинян, В. И. Заграничный. Авт. свид. СССР 320166 (1971).
7. A. Hantzsch, Ber., 39, 139 (1906).
8. H. Ley, F. Werner, Ber., 46, 4040 (1913).
9. К. Накамото, ИК спектры орг. и коорд. соединений, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 124.
10. К. В. Запунная, Г. Г. Скорцова, Э. В. Степанова, Н. Н. Чипанина, ЖОХ, 37, 571 (1967).

* ИК спектры сняты в ИОХ АН Арм. ССР под руководством Ф. С. Киноян на спектрофотометре UR-10; образцы готовили на вазелиновом масле в виде прессованных пластинок с бромистым каллем.

** Термогравиметрическое исследование проводилось на кафедре общей и неорганической химии Ереванского государственного университета Мкртчяном Р. Т.

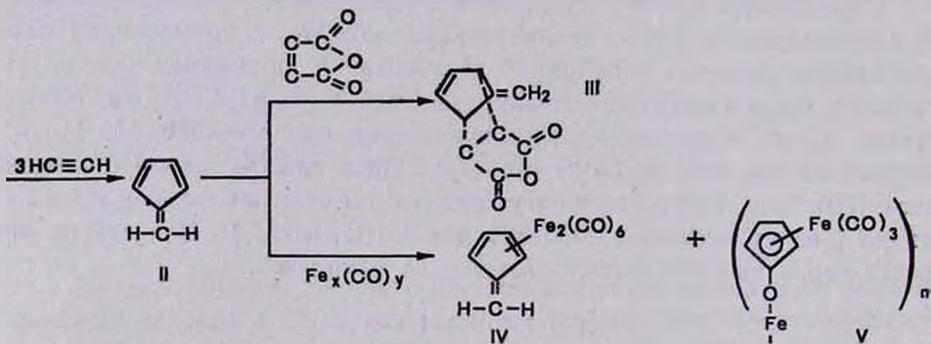
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.314.2:547.212

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ ФУЛЬВЕНА ИЗ АЦЕТИЛЕНА

Ранее было сообщено, что ацетат палладия вызывает циклическую тримеризацию замещенных ацетиленов в фульвены [1] вместо обычной тримеризации в бензолы. Попытка тримеризовать ацетилен в этих условиях привела к образованию черного нерастворимого полимера, внешне напоминающего обычный полиацетилен.

В более мягких условиях, в строго инертной среде под влиянием $\text{Pd}(\text{AlCl}_4)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (I) нам удалось осуществить циклическую тримеризацию ацетилена в фульвен



X=1, 3; Y=5, 12

Красно-коричневый раствор I (50 мл, 7,5 ммоль/л) в бензоле, хлорбензоле или циклогексане чернеет при пропускании ацетилена (6 л/час) в течение 1—3 час. при 20—40°. Осажденное из фильтрата гексаном или петролейным эфиром темно-бордовое масло быстро, даже в азотной камере, превращается в черный нерастворимый полимер (30% на пропущенный ацетилен).

УФ (265 нм) и ИК (742, 1180, 1217, 1461, 1511, 1557, 1698, 1728 см⁻¹) спектры темно-бордового продукта указывают на наличие фульвена и его олигомеров [2]. Образовавшийся фульвен в момент получения улавливался реакцией его с малеиновым ангидридом или связыванием в комплекс с карбонилами железа.

а) В 50 мл бензольного раствора 1 (7,5 ммоль/л), содержащего малеиновый ангидрид (0,01 моля), при комнатной температуре пропускался ацетилен (6 л/час) в течение 3 час. После удаления растворителя

остаток—желтое маслянистое вещество, перекристаллизовался из петролейного эфира. Т. пл. 83—84° [3] соответствует описанному в литературе аддукту фульвена с малиновым ангидридом.

б) В 50 мл хлорбензольного раствора I (7,5 ммоль/л) при 30° в течение 3 час. пропускался ацетилен и одновременно прикапывалось 10 мл бензольного раствора $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (0,004 моль/мл). Реакционная смесь отфильтровывалась от осадка, фильтрат хроматографировался на Al_2O_3 . Смесью бензол—петролейный эфир (1:1) вымывается красновато-коричневая жидкость, из которой выделен светло-коричневый порошок (0,5 г), т. пл. 62—65° (с разл.). Элементный анализ, ИК спектр (отчетливо выделяются 3 характерные полосы CO группы: 1972, 1988, 2040 см^{-1}) и температура плавления указывают на комплекс фульвена с карбонилем $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [4]. Выход (в пересчете на $\text{Fe}(\text{CO})_5$) 20%. Из осадка реакционной смеси промыванием большим количеством метанола и осаждением эфиром выделен другой трудно растворимый комплекс фульвена с карбонилем железа V (1,5 г) коричневого цвета, имеющий, согласно литературным данным, полимерную структуру [5].

Аналогичные комплексы IV и V были выделены и при применении $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ вместо $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (толуол 50 мл. I 0,1 г, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 0,01 моля, C_2H_2 6 л/час, 20°, 3 часа). Выход растворимого продукта (IV) составляет 50—60%, V — 25—30% (на $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$). Общий выход фульвена 90—95%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. М. Тонян, В. А. Матосян, ЖОрХ, 10, 1994 (1974).
2. D. Meuche, M. Neuenschwander, H. Schalleger, V. H. Schlunegger, *Helv. Chim. Acta*, 47, 1211 (1964).
3. I. Thiec, et I. Wlemann, *Bull. soc. chim. France*, 23, 177 (1956).
4. Э. Фишер, Г. Вебер, π -комплексы металлов, Изд. «Мир», М., 1968.
5. E. Weiss, W. Hubel, R. Merenyl, *Chem. Ber.*, 95, 1155 (1962).

Г. А. ЧУХАДЖЯН,
Ж. И. АБРАМЯН,
Г. М. ТОНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 29 IV 1975

ԸՆՊԻՏՈՒՄ ԵՎ ՖԻԳՐԱԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻԿ

Քոռչյան Հ. Գ., Դրիգորյան Յու. Շ., Մանրաշյան Ա. Հ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ազդարատ սեղման պայմաններում մեթանի տրոհումը թթվածնի ներկայությամբ 857

Սիմոնյան Լ. Խ., Գևորգյան Ա. Վ. — Մակրոմոլեկուլների ընտրողական փոխազդեցությունները և կոնֆորմացիաները եռակի սխառեմներում 863

Շահինյան Ա. Ա., Այվազյան Հ. Մ., Ջանիկյան Հ. Ա., Մեյրնյոյս Լ. Գ. — Միջերի սուբստրատի նկատմամբ ունեցած սպեցիֆիկության դերը միջկայար-էմուլսիոն համապոլիմերացման պրոցեսում 870

Խաչատրյան Ա. Գ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Ջրային լուծույթներում կալիումի սերտուլֆատով ալգեհիդրների օրսիդացման մեխանիզմի մասին 877

Մուրադյան Հ. Գ., Մորյան Ն. Մ., Բեյլերյան Ն. Մ., Բաղանյան Շ. Հ. — Ալիլ հալոգենիդներում հալոգենի կատալիտիկ փոխանակման ռեակցիայի կինետիկա: Պրոցեսի թերմոդինամիկական ուսումնասիրությունը 883

ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ԱՆՎԱՅԻՆ ԲԻՄԻԿ

Գյուղայան Ջ. Ա., Կոստանյան Կ. Ա., Հունանյան Լ. Հ., Դրիգորյան Լ. Թ. — SnO₂-ի թթվածան փրակները օքսիդի ազդեցությունը 888

Հովսեփյան Ե. Ն., Մեխակյան Լ. Ա. — Հիմնային օրգանական ներհանյութերը որպես ամպերաչափական ռեակտիվներ 894

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻԿ

Ղափլանյան Է. Ե., Հալապետյան Ռ. Խ., Նազարյան Ա. Ա., Սկրյան Գ. Մ. — Դինների և նրանց ածանցյալների քիմիա: VII. 2-Ալկոքսիմեթիլ-3-մեթիլ-1,3-բուտադիենների ստացում 908

Բաբայան Ա. Թ., Գոշարյան Ս. Տ., Ռազինա Տ. Լ., Ոսկանյան Ռ. Ս., Օհանջանյան Ս. Մ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CXI. Ամոնիումային աղերի ներմոլեկուլային ցիկլացումը, որը բերում է 2,2-դիալիլ-4-տեղակայված իզոնիդրոլիումային և ռենդիզոնիդրոլիումային աղերի 903

Դրիգորյան Ջ. Վ., Գոշարյան Ս. Տ., Զոբանյան Փ. Ս., Կալդրիկյան Ջ. Հ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CXIV. Դիալիլալիլ(2-բրոմեթիլ)ամոնիումային աղերի վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիան 909

Ջալիլյան Մ. Գ., Ռոստոմյան Լ. Օ., Հարությունյան Վ. Ս., Դանդյան Մ. Տ. — 3-Մեթիլ-4-տեղակայված 4,4-դիկարբեթօքսիբուտանոլների սինթեզ 914

Սուբիասյան Գ. Գ., Մալխասյան Ա. Յ., Դրիգորյան Է. Ա., Մադրիբոսյան Գ. Թ. — N,N-դիէթիլացետամիդի և N-մեթիլպիրոլիդոնի C-ալկիլումը իզոպրենոլի Մարգարյան Ա. Վ., Վարդանյան Ս. Օ., Ավազյան Հ. Մ., Մառիկյան Ա. Ս. — 1,4-Բենզոդիոքսանի ածանցյալներ: X. (1,4-Բենզոդիոքսան-3)-2-ամինապրուպանոլի մի քանի N-արիլալիլամինաածանցյալներ 921

Ղազարյան Ժ. Ա., Դանիելյան Վ. Հ., Սալադյան Հ. Գ. — Դիալիլցիանամիդի պատվաստված համապոլիմերացումը պոլիվինիլթրիդի լուծույթում 925

Ղազարյան Ժ. Ա., Դանիելյան Վ. Հ., Սալադյան Հ. Գ. — Գիպերդիմային օդակներով մոդիֆիկացված պոլիվինիլսպիրտի լուծույթում ակրիլոնիտրիլի պատվաստված համապոլիմերացման ուսումնասիրում: II. Մոդիֆիկացված պոլիվինիլսպիրտ—ակրիլոնիտրիլ պատվաստված համապոլիմերի առաջացման մեխանիզմը 931

Կարճ հաղորդումներ

Հակոբյան Ս. Մ., Առաքելյան Ս. Վ., Գանդյան Մ. Տ. — <i>α-Ալիլիլ-β-γ-վալերոլակտոնների վերականգնման սեպակրիայի կինետիկան</i>	934
Առաքելյան Ն. Մ. — <i>Գլիցերինի էլեկտրաբաթման ֆառադոսկոպիա</i>	937
Ավաղյան Ս. Ն., Իսայան Գ. Ա., Սսայան Հ. Տ., Գասպարյան ժ. Մ., Բաղդասարյան Ռ. Հ., Բաբայան Ա. Հ. — <i>Ցիանուրաթթվի պղինձամոնիակային կոմպլեքսը</i>	939

Նամակներ լուսագրությամբ

Չոխաջյան Գ. Ա., Արրանմանյան ժ. Ի., Տոնյան Գ. Մ. — <i>Ֆուլիկենի ուղիղ սինթեզը աղետրինից</i>	942
--	-----

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Торчян Г. Г., Григорян Ю. Ш., Мантасян А. А., Налбандян А. Б.</i> — Окислительный крекинг метана в условиях адиабатического сжатия	857
<i>Симонян Л. Х., Геворкян А. В.</i> — Избирательность взаимодействия и конформации макромолекул в тройных системах	862
<i>Шагинян А. А., Айвазян О. М., Джакикян О. А., Мелконян Л. Г.</i> — О роли субстратной специфичности мицелл в процессе мицеллярно-эмульсионной сополимеризации	870
<i>Хачатрян А. Г., Бейлерян Н. М.</i> — О механизме окисления альдегидов персульфатом калия в водных растворах	877
<i>Мурадян А. Г., Морлян Н. М., Бейлерян Н. М., Бадамян Ш. О.</i> — Кинетика каталитического обмена галогена в аллильных галогенидах. Термодинамическое изучение процесса	883

Неорганическая и аналитическая химия

<i>ԳեճաԿյան Ժ. Ա., Կոստանյան Կ. Ա., Սսայան Լ. Գ., Գրիգորյան Լ. Դ.</i> — О влиянии окиси меди на спексаемость SnO ₂	888
<i>Օսեպյան Ե. Ն., Մեխակյան Լ. Ա.</i> — Основные органические красители как амперометрические реагенты	894

Органическая химия

<i>Կապլանյան Զ. Ե., Այրապետյան Բ. Խ., Նազարյան Կ. Ա., Մկրչյան Գ. Մ.</i> — Химия диенов и их производных. VII. Получение 2-алкоксиметил-3-метилбутадиенов-1,3	898
<i>Բաբայան Կ. Կ., Կոչարյան Կ. Կ., Րազմիկյան Կ. Կ., Վոսկանյան Կ. Ս., Օգանձյանյան Կ. Ս.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХІ. Внутримолекулярная циклизация аммониевых солей в 2,2-диалкил-4-замещенные соли изондолина и бензоизондолина	903
<i>Գրիգորյան Ժ. Վ., Կոչարյան Կ. Կ., Չոբանյան Կ. Ս., Կալճրիկյան Զ. Ա., Բաբայան Կ. Կ.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХІV. Перегруппировка—расщепление диалкилаллил(2-бромэтил)-аммониевых солей	909
<i>Հալվանյան Կ. Կ., Րոստոմյան Լ. Օ., Արստյանյան Կ. Ս., Դանյան Կ. Կ.</i> — Синтез 3-метил-4-замещенных 4,4-дихлорэтоксипутаналей	914
<i>Տուկասյան Կ. Կ., Մալխասյան Կ. Ս., Գրիգորյան Զ. Ա., Մարտիրոսյան Կ. Կ.</i> — С-алкилирование N,N-диэтилпетамида и N-метилпирролидона изопреном	917

<i>Маркарян Э. А., Вартанян С. О., Авакян О. М., Цатинян А. С.</i> — Производные бензодиоксана. X. Некоторые N-арилалкиламинопроизводные (1,4-бензодиоксан-2)-3-амино-2-пропанола	921
<i>Казарян Ж. А., Даниелян В. А., Саядян А. Г.</i> — Привитая сополимеризация диаллилцианамида в растворе поливинилхлорида	925
<i>Казарян Ж. А., Даниелян В. А., Саядян А. Г.</i> — Исследование привитой сополимеризации акрилонитрила в растворах модифицированного пиперидиновыми звеньями поливинилового спирта. II. Изучение механизма образования привитого сополимера модифицированный поливиниловый спирт — акрилонитрил	931

Краткие сообщения

<i>Акопян С. М., Аракелян С. В., Дангян М. Т.</i> — Кинетика реакции восстановления α -алкил- γ -валеролактонов	934
<i>Аракелян Н. М.</i> — Электрохимическое фторирование глицерина	937
<i>Авакян С. Н., Исаян Г. А., Есаян Г. Т., Гаспарян Ж. М., Багдасарян Р. О., Бабаян А. А.</i> — Медноаммиачный комплекс циануровой кислоты	939

Письма в редакцию

<i>Чухаджян Г. А., Абрамян Ж. И., Тонян Г. М.</i> — Прямой синтез фульвена из ацетилен	942
--	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Torchian H. G., Grigorian Yu. Sh., Mantashian A. H., Natbandian A. B.</i> — Oxidative Cracking of Methane under the Conditions of Adiabatic Compression	857
<i>Simonian L. Kh., Gevorkian A. V.</i> — Preferential Interactions of Macromolecules Dissolved in Mixed Solvents	862
<i>Shahinian A. A., Ayvazian H. M., Jantkian H. A., Melkonian L. G.</i> — The Role of Substrate Specificity of Micells in the Process of Micellar-Emulsion Copolymerisation	870
<i>Khachatryan A. G., Beylerian N. M.</i> — On the Mechanism of Oxidation of Aldehydes by Potassium Persulfate in Aqueous Solutions	877
<i>Mouradian H. G., Morlian N. M., Beylerian N. M., Badanian Sh. H.</i> — The Kinetics of Catalytic Halogen Exchange in Allyl Haloids. II. Thermodynamical Studies of the Process	883

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Geodakian J. A., Kostanian K. A., Hunanian L. H., Grigorian L. T.</i> — The Mechanism of the Influence of Copper Oxide on the Sintering of SnO ₂	888
<i>Hovsepian E. N., Mechakian L. A.</i> — The Basic Organic Dyes as Amperometric Reagents	894

Organic Chemistry

<i>Kaplanian E. Ye., Halrapetian R. Kh., Nazarian A. A., Mkrtian G. M.</i> — The Chemistry of Dienes and Their Derivatives. VII. Addition of Alkylchloromethyl Ethers to 1-Chloro-3-methylbutene-2	898
--	-----

<i>Babayan A. T., Kochartan S. T., Razina T. L., Voskanian V. S., Ohanjanian S. M.</i> — Studies of Amines and Ammonium Compounds. CXI. The Formation of Isoindolinium and Benzisoindolinium Salts via the Intramolecular Cyclization of Ammonium Salts	903
<i>Grtgorian J. V., Kochartan S. T., Chobanian P. S., Kaldrikian Z. H., Babayan A. T.</i> — Investigation in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXIV. The Rearrangement—Cleavage of Dialkylallyl-(2-bromoethyl)ammonium Salts	909
<i>Zaltnian M. G., Rostomian L. O., Harutyunian V. S., Danghtian M. T.</i> — Synthesis of 3-Methyl-4-substituted 4,4-Dicarbethoxybutanals	914
<i>Syklassian G. G., Malchassian A. Ts., Grtgorian E. A., Martirosian G. T.</i> — The C-Alkylation of N,N-Diethyl Acetamide and N-Methyl Pyrrolidone by Isoprene	917
<i>Markarian E. A., Vartanian S. O., Avakian H. M., Tsatnlian A. S.</i> — Derivatives of Benzodioxanes. X. Some N-Arylalkylamine Derivatives of (1,4-Benzodioxan-2)-3-amino-2-propanol	921
<i>Kazartan Zh. A., Daniellian V. H., Sayadlan H. G.</i> — Graft Polymerization of Diallylcyanamide in Polyvinylchloride Solution	925
<i>Kazartan Zh. A., Daniellian V. H., Sayadlan H. G.</i> — Graft Copolymerization of Acrylonitrile in Solutions of Polyvinylalcohol Modified by Piperidine Rings. II. Mechanism of Formation of Modified Polyvinylalcohol—Acrylonitrile Graft Copolymer	931

Short Communications

<i>Hakopian S. M., Arakellian S. V., Danghtian M. T.</i> — Kinetics of the Reduction α -Alkyl- γ -valerolactons	934
<i>Arakellian N. M.</i> — Electrochemical Fluorination of Glycerin	937
<i>Avakian S. N., Isayan G. A., Yessayan H. T., Gasparian Zh. M., Baghdasarian R. H., Babayan A. H.</i> — Copper Ammoniacal Complex Cyanuric Acids	939

Letters to the Editor

<i>Chukhajian G. A., Abramian J. I., Tontian G. M.</i> — The Direct Synthesis Fulvene of Acetylene	942
--	-----