

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ ՈՒ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բարայան, Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Դ. Ք. Մարտիրոսյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաջյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Յեր-Դանցիկյան (պատմ. ծառայող), Տ. Կ. Գրմոյան:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության կենտրոն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24ր, հեռ. 56-08-31

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.22.31

РАЗЛОЖЕНИЕ ОКСИ УГЛЕРОДА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

Л. М. СИМОНЯН, Е. Н. ЕРЕМИН и В. Л. СЯДУК

Московский государственный университет

Поступило 15 I 1976

Изучена кинетика реакции разложения окиси углерода в плазме тлеющего разряда. Установлено, что реакция имеет второй порядок. Внесение в плазму тлеющего разряда различных веществ (железо, медь, силикагель) приводит к увеличению общей степени превращения окиси углерода. Порядок реакции по двуокиси углерода меняется со второго на первый. Наибольшая степень превращения окиси углерода в двуокись наблюдалась на силикагеле (около 5%). Проведено изучение эмиссионных спектров разряда. Предложен механизм реакции разложения окиси углерода в плазме тлеющего разряда.

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

В работах [1—5] изучалось превращение окиси углерода в различных видах электрического разряда. В ряде работ [1—3] указывается, что в результате разложения окиси углерода наряду с углеродом и углекислым газом образуются субоксиды, причем соотношение между углеродом и кислородом в них определяется условиями проведения опытов. Наиболее полно реакция разложения окиси углерода изучена в барьерном (тихом) разряде [1, 2]. Из работ по тлеющему разряду при невысоких давлениях можно отметить [4], однако в ней не были изучены кинетика и механизм процесса.

Целью настоящей работы было изучение кинетики и механизма разложения окиси углерода в тлеющем разряде.

Опыты проводились на установке, схема которой приведена на рис. 1. Разложение окиси углерода происходило в кварцевом водоохлаждаемом реакторе 8 с диаметром центральной части 10 мм и расстоянием между электродами 50 мм. Давление в реакторе измеряли вакууметром 9. Напряжение на разрядном промежутке измеряли киловольтметром С-95, силу тока — аstaticеским миллиамперметром (класс точности 0,2). Опыты проводили при давлениях 3, 7 и 15 мм рт. ст., силе тока 75 и 150 ма. Напряжение горения разряда составляло 0,7—0,9 кв. В опытах использовали окись углерода, полученную действием нагретой до 100°C концентрированной серной кислоты на муравьиную. После очистки и сушки окись углерода набирали в сосуд 3, откуда непосредственно подавали в зону реакции.

Перед началом опыта откачивали установку, затем устанавливали заданные скорость протока газа и давление. Включив разряд, промыва-

ли установку 3-кратным объемом продуктов реакции. После этого приступали к отбору пробы, для чего газ пропускали через ловушку 12, охлаждаемую жидким азотом. Путем конденсации и последующего испарения в известный объем определяли количество образующейся двуокиси углерода. Общий расход окиси углерода определяли по изменению давления газа в емкости 3.

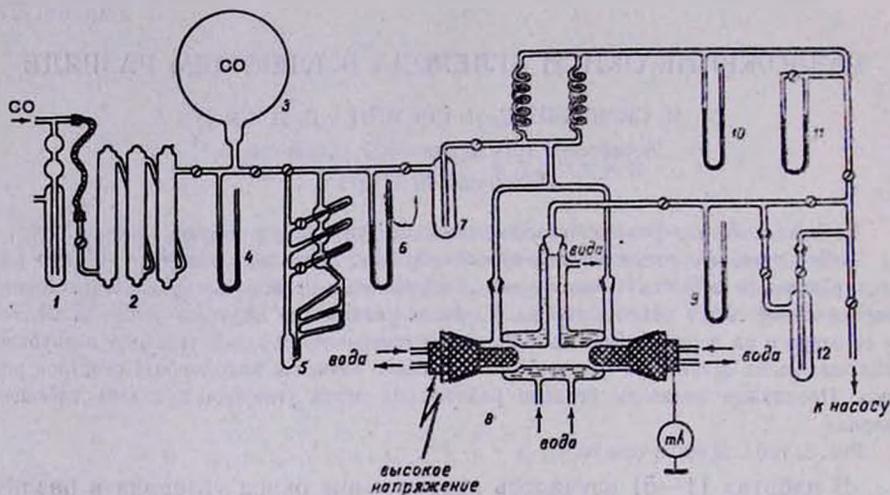


Рис. 1. Схема установки: 1 — моностат; 2 — осушительные колонки; 3 — баллон с окисью углерода; 4, 9 — манометры; 5 — реометр; 6, 10 — вакуумметры; 7, 12 — ловушки; 8 — реактор; 11 — дифференциальный манометр.

Результаты опытов представлены на рис. 2 в виде зависимостей степени превращения окиси углерода в двуокись от удельной энергии u/v , где u — мощность разряда, v — объемная скорость газа, приведенная к нормальным условиям. Из рисунка видно, что скорость разложения окиси углерода относительно велика при малых u/v , в дальнейшем происходит замедление реакции. Степень превращения окиси углерода в двуокись возрастает с увеличением удельной энергии и тока, достигая стационарного значения при $u/v = 60$ вт-час/л (рис. 2а). С уменьшением давления процент превращения окиси углерода при одном и том же значении удельной энергии возрастает, достигая стационарного значения, равного 2,2 при давлении 3 мм рт. ст., 1,6 и 1,0 при давлениях 7 и 15 мм рт. ст., соответственно (рис. 2б).

Установлено, что скорость реакции разложения окиси углерода описывается уравнением

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = K_1[\text{CO}] + K_2[\text{C}][\text{CO}_2] \quad (1)$$

где $[\text{CO}]$ — концентрация окиси углерода, $[\text{CO}_2]$ — концентрация двуокиси углерода, $[\text{C}]$ — концентрация агрегированного углерода в газовой фазе.

В качестве кинетического параметра была принята удельная энергия, используемая обычно при изучении кинетики реакций в электрических разрядах [6]. Предполагая, что количество образующегося углерода пропорционально образующейся двуокиси, его концентрацию в уравнении (I) заменяли концентрацией двуокиси углерода.

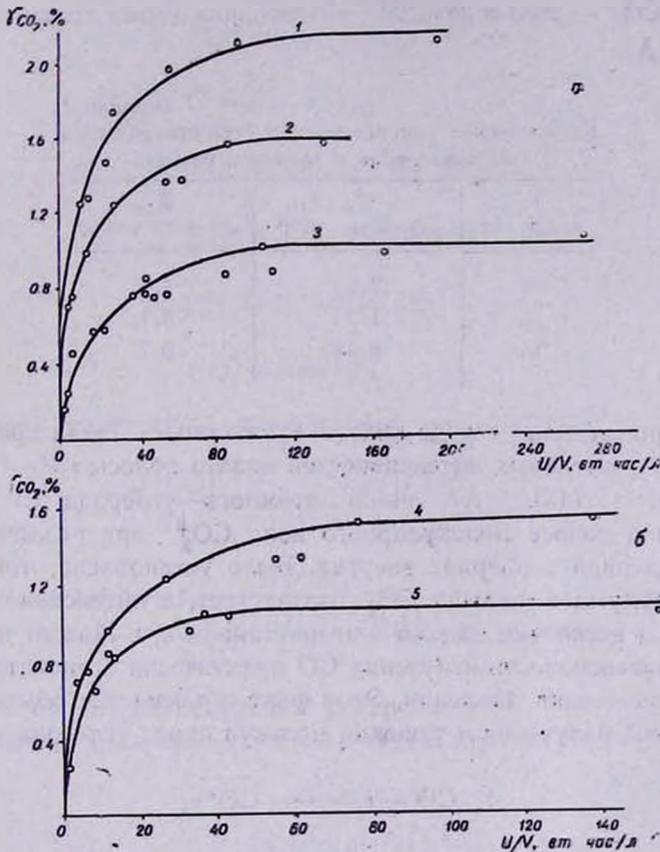


Рис. 2. Зависимость степени превращения окиси углерода в двуокись от удельной энергии. а — при токе 150 ма и давлении: 1 — 3, 2 — 7, 3 — 15 мм рт. ст.; б — при давлении 7 мм рт. ст. и токах: 4 — 150, 5 — 75 ма.

Средние значения констант K_1 и K_2 при различных давлениях и токе 150 ма приведены в табл. 1.

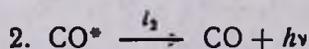
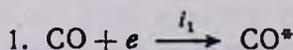
Из таблицы видно, что с увеличением давления константа K_1 уменьшается, а константа скорости обратной реакции K_2 возрастает. Можно предположить, что первичным является процесс возбуждения молекулы окиси углерода при столкновении ее с электроном, обладающим достаточным запасом энергии. С увеличением средней энергии электронов при уменьшении давления увеличивается скорость реакции разложения окиси углерода за счет увеличения вероятности возбуждения молекул.

Было проведено спектроскопическое исследование приэлектродной области тлеющего разряда по методике, описанной в [7]. В спектре излучения были обнаружены полосы электронных переходов системы Ангрема, системы Гердберга, полосы Асунди, полосы третьей положительной системы и полосы 5В для молекулы СО, кроме того, наблюдались полосы первой отрицательной системы СО⁺, полосы молекулярного иона СО₂⁺ — 2883 и 2896 Å, интенсивная линия атомного углерода СI (2478,6 Å).

Таблица 1
Кинетические константы скоростей превращения
окси углерода в тлеющем разряде

P , мм рт. ст.	K_1 , л/вт-час, 10^{-3}	K_2 , л ² /моль вт-час
3	2,2	4,8
7	1,5	8,1
15	0,94	9,7

Спектры снимали в ходе кинетического опыта. Были проведены измерения относительных интенсивностей кванта полосы $\gamma'\nu''$ —О—О системы Ангрема (4510,9 Å), линии атомного углерода СI (2478,6 Å), максимума в полосе молекулярного иона СО₂⁺ при различных значениях затраченной в разряде энергии. Было установлено, что интенсивность максимума в полосах СО₂⁺ возрастает, а интенсивности излучения СО и СI несколько падают с возрастанием u/v . Можно также отметить, что интенсивность излучения СО практически становится постоянной при увеличении давления. Этот факт объясняется обычной схемой возбуждения, излучения и тушения молекул окиси углерода



Применяя метод стационарных концентраций, получаем

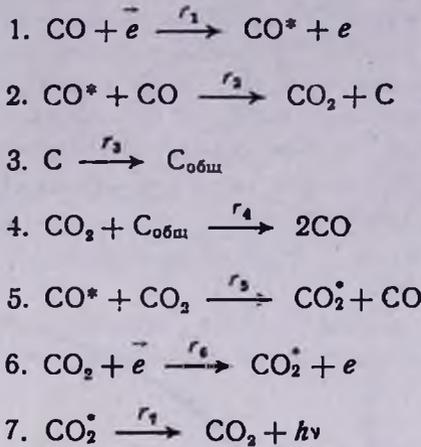
$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = -i_1[\text{CO}] - i_2[\text{CO}^*] - i_3[\text{CO}^*][\text{CO}] = 0$$

откуда

$$[\text{CO}^*] = \frac{i_1[\text{CO}]}{i_2 + i_3[\text{CO}]}$$

С ростом давления вклад реакции тушения становится, естественно, большим, и концентрация возбужденных молекул перестает зависеть от концентрации окиси углерода.

Приведенное эмпирическое уравнение (I) скорости разложения окиси углерода можно получить, предполагая следующие основные процессы, происходящие в разряде:



Применяя также метод стационарных концентраций, получим

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{-2r_1r_2[\text{CO}]^2}{r_2[\text{CO}] + r_5[\text{CO}_2]} + \frac{r_4 \left(r_6 + r_5 \frac{2r_1r_2[\text{CO}]^2}{r_2[\text{CO}] + r_5[\text{CO}_2]} \right)}{r_4[\text{C}_{\text{общ}}] + r_7} [\text{C}_{\text{общ}}] [\text{CO}_2] \quad (\text{II})$$

где $[\text{C}_{\text{общ}}]$ — общая концентрация углерода.

Сопоставляя уравнения (I) и (II) видим, что

$$K_1 = \frac{2r_1r_2[\text{CO}]}{r_2[\text{CO}] + r_5[\text{CO}_2]} \quad (\text{III})$$

$$K_2 = \frac{r_4 \left(r_6 + r_5 \frac{2r_1r_2[\text{CO}]^2}{r_2[\text{CO}] + r_5[\text{CO}_2]} \right)}{r_4[\text{C}_{\text{общ}}] + r_7} = \frac{r_4(r_6 + r_5 \cdot K_1[\text{CO}])}{r_4[\text{C}_{\text{общ}}] + r_7} \quad (\text{IV})$$

Как видно из выражения (III), уменьшение константы K_1 с увеличением давления можно объяснить уменьшением константы скорости образования возбужденных реакционноспособных молекул окиси углерода в результате уменьшения средней энергии электронов. В выражении (IV) для константы скорости обратной реакции K_2 все величины, кроме K_1 и $[\text{CO}]$, почти не зависят от давления, а уменьшение K_1 с увеличением давления в наших условиях (табл. 1) происходит медленней, чем увеличение концентрации окиси углерода, поэтому константа скорости обратной реакции с увеличением давления возрастает.

Из приведенного механизма видно, что двуокись углерода образуется в результате вторичных столкновений молекул окиси углерода. Вклад обратной реакции с участием атомного углерода невелик. Обратная реакция в основном протекает в результате взаимодействия возбужденных молекул двуокиси углерода с агрегированным углеродом.

Было изучено влияние различных веществ, внесенных в плазму разряда, на кинетику и механизм реакции разложения окиси углерода. В качестве таких веществ-катализаторов использовали железные и медные сетки, туго свернутые в рулон по диаметру внутреннего канала реактора длиной 25 мм, а также силикагель в виде гранул. Перед использованием их подвергали очистке и сушке.

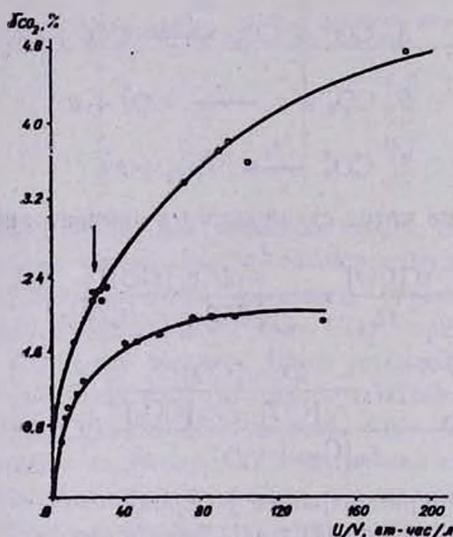


Рис. 3. Зависимость степени превращения окиси углерода в двуокись от удельной энергии при внесении в плазму разряда различных веществ. Стрелкой отмечена серия последовательных опытов с одним и тем же силикагелем при одном и том же режиме: $u/v=20 \div 25$ вт-час/л, $p=7$ мм рт. ст., $I=150$ ма. о — силикагель, ⊙ — медь, ● — железо.

Железный и медный катализаторы помещали в центральную зону разряда, силикагелем же заполняли весь объем реактора. Опыты проводили при давлении 7 мм рт. ст. и токе 150 ма. Результаты опытов представлены на рис. 3 в виде зависимостей степени превращения окиси углерода в двуокись под влиянием различных катализаторов от удельной энергии. Можно видеть, что в случае силикагеля достигается больший каталитический эффект. При наших условиях не была достигнута стационарная степень превращения окиси углерода в двуокись, что, по-видимому, можно ожидать при дальнейшем увеличении u/v .

Для выяснения влияния сажи на активность катализатора было проведено несколько опытов с одним и тем же силикагелем в выбранном режиме ($u/v=20 \div 25$ вт-час/л, $p=7$ мм рт. ст., $I=150$ ма). Превращение

окси углерода при этом составляло $2,2 \pm 0,1\%$ независимо от последовательности проведения опытов. По-видимому, на поверхности катализаторов образуются горячие точки в местах контакта с плазмой. Реакция развивается на этих горячих точках, и хотя количество агрегированного углерода в них растет, поверхность, участвующая в реакции, меняется мало. В результате степень превращения окиси углерода с ростом количества агрегированного углерода меняется мало. Это подтверждается тем, что на железе и меди с одинаковыми геометрическими поверхностями был получен один и тот же каталитический эффект.

Применение железа и меди увеличило стационарную степень превращения окиси углерода примерно в 1,3 раза, а силикагеля в 3—4 раза (рис. 3). Вероятно на разложение окиси углерода влияет не столько природа катализатора, сколько величина его поверхности, заведомо большая у силикагеля.

Были проведены кинетические расчеты. Значения констант K_1 и K_2 скорости разложения окиси углерода в присутствии катализаторов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические константы скорости превращения окиси углерода в тлеющем разряде в присутствии катализаторов

<i>P.</i> мм рт. ст.	Катализатор	K_1 , л/вт-час, 10^3	K_2 , л/вт-час
7	железо, медь	2,7	0,110
7	силикагель	2,8	0,048

Следует отметить, что применение катализаторов изменило порядок обратной реакции со второго на первый. Это значит, что скорость реакции $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ от концентрации углерода уже не зависит, что согласуется с выводами, сделанными ранее.

Из табл. 2 видно, что константа скорости прямой реакции K_1 имеет одинаковые значения для различных катализаторов. Вероятно, величина поверхности катализатора не играет роли в прямой реакции, но может существенно изменить скорость обратной реакции. Внесение веществ-катализаторов в плазму разряда увеличивает общую поверхность, особенно при внесении силикагеля, ускоряет осаждение углерода и тем самым выведение его из реакционной зоны. Только в тех местах, где плазма разряда соприкасается с поверхностью катализатора, имеет место обратная реакция, но она уже имеет первый порядок, поскольку в ней участвуют только поверхностные слои выделившегося углерода, т. е. концентрация углерода, участвующего в реакции, постоянна.

ԱՆԵԱՍՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՄԱՐՄՐՈՂ ՊԱՐՊՄԱՆ ՄԵՋ

Լ. Մ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ե. Ն. ԵՐԵՄԻՆ Ե Վ. Լ. ՍՅԱԴՈՒԿ

Ուսումնասիրված է ածխածնի օքսիդի քայքայման ունակցիայի կինետիկան մարմրող պարպման պլազմայում: Հաստատված է, որ ունակցիան երկրորդ կարգի է: Մարմրող պարպման պլազմայի մեջ մտցվող տարբեր նյութերը (երկաթ, պղինձ, սիլիկազեղ) բերում են ածխածնի օքսիդի վերափոխման աստիճանի մեծացման: Ռեակցիայի կարգն ըստ ածխածնի օքսիդի փոխվում է երկրորդից առաջինի: Ածխածնի օքսիդը երկօքսիդի վերափոխման ամենամեծ աստիճանը դիտվում է սիլիկազեղի վրա (մոտ 5%): Կատարված է պարպման էմիսիոն սպեկտրների ուսումնասիրություն: Առաջարկված է ածխածնի օքսիդի քայքայման ունակցիայի մեխանիզմ մարմրող պարպման պլազմայում:

DECOMPOSITION OF CARBON MONOXIDE IN A FADING DISCHARGE

L. M. SIMONIAN, E. N. ERYEMIN and V. L. SYADUCK

The kinetics of carbon monoxide decomposition in a fading discharge plasma has been investigated. The reaction was found to be of the second order. Introduction of various materials in the fading discharge plasma (iron, copper, silica) brings to an increase in the total conversion of carbon monoxide. The reaction became of the first order. The highest conversion of carbon monoxide into carbon dioxide was observed on silica (about 5%). The discharge emission spectra have been investigated. A mechanism for the decomposition of carbon monoxide in a fading discharge plasma has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Antono Faacitano, Sandro Meloni*, Ric. sci., Parte II, Sez. A[2] 8, 1963 (1965).
2. *S. M. Deshpande*, J. Physic. Soc. Japan, 18, 1225 (1963).
3. *Փ. Մ. Թագարտ*, Плазмохимические реакции в электрических разрядах, Атомиздат, М., 1972, стр. 221
4. *В. И. Светцов, А. И. Максимов, В. П. Густерин*, ЖФХ, 44, № 3, 814 (1970).
5. *D. E. Freeman*, J. appl. Physics, 37, 4287 (1966).
6. *Ե. Ն. Երեմин*, Элементы газовой электрохимия, М., 1968.
7. *В. Л. Сядук, Е. Н. Еремин*, ЖФХ, 49, № 4, 921 (1975).

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ДВУХВАЛЕНТНОГО ИОНА КОБАЛЬТА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА С ТРИЭТАНОЛАМИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 IX 1975

Установлено, что двухвалентный ион кобальта, образуя кинетически активный комплекс с триэтаноламином, оказывает каталитическое действие на реакцию ГПК и ТЭА. Скорость этой реакции выражается уравнением

$$W_{\text{кат}} = K_{\text{кат}} [\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{ГПК}] \cdot [\text{ТЭА}],$$

а температурная зависимость константы скорости — $K = 1,50 \cdot 10^{10} e^{\frac{-17600}{RT}}$ (в воздухе) и $K = 8,28 \cdot 10^5 e^{\frac{-8300}{RT}}$ л·моль/мин (в атмосфере азота). Показано, что эта реакция радикально-цепная.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Из работ [1—5] известно, что в водном растворе в присутствии аминоспиртов гидроперекись кумола (ГПК) расходуется двумя параллельными реакциями: каталитической и в непосредственной реакции с аминоспиртом. Купри-ион оказывает на эту реакцию каталитическое влияние, причем расход ГПК при этом увеличивается в 3 раза, а триэтанолamina — в 1,5 раза по сравнению с расходами ГПК и триэтанолamina (ТЭА) в отсутствие иона металла [6].

В настоящем исследовании показано каталитическое действие Co^{2+} (в виде CoCl_2) на кинетику реакции ГПК с ТЭА в водном растворе в интервале температур от 50 до 70°C. Начальные концентрации реагентов варьировались: для ГПК от 0,015 до 0,05, для ТЭА от 0,15 до 0,30 моль/л.

В водном растворе в присутствии только иона Co^{2+} ГПК до 80° не разлагается. В присутствии Co^{2+} стехиометрия реакции ГПК с ТЭА 2:1. Как видно из рис. 1, расход ГПК увеличивается почти в 2 раза по сравнению с расходом ГПК по реакции ГПК с ТЭА (в отсутствие Co^{2+}), причем расходы ТЭА в обеих реакциях практически одинаковы [1].

Тут могут быть два объяснения: а) или скорости расходов ГПК и ТЭА в присутствии Co^{2+} симбатно увеличиваются с соотношением ГПК к ТЭА 2:1, но тогда расходные количества ТЭА в присутствии и в отсутствие Co^{2+} должны были быть разными, а не одинаковыми, как в дан-

ном случае; б) или же увеличение скорости расхода ГПК обусловлено каталитическим действием образовавшегося комплекса Co^{2+} с ТЭА.

Экспериментальные данные говорят в пользу второго объяснения.

Действие кислорода воздуха и стабильного иминоксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила ($\text{RNO}\cdot$) показывают, что реакция ГПК с ТЭА, катализируемая двухвалентным ионом кобальта, имеет радикально-цепной характер (рис. 2) в отличие от реакций ГПК с аминами [7], хотя, по всей вероятности, цепи очень короткие.

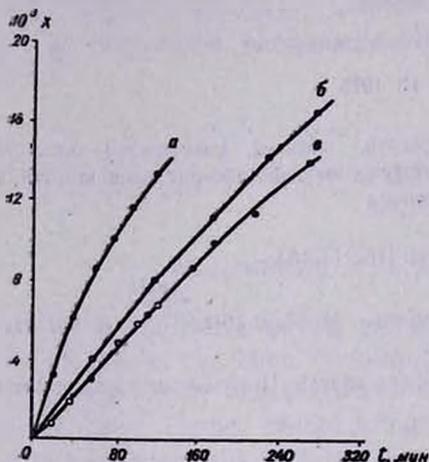


Рис. 1. Сравнение расходов ГПК и ТЭА в присутствии и отсутствии Co^{2+} при 60° . $[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭА}]_0 = 0,05$ $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-4}$ моль/л: а — расход ГПК в присутствии Co^{2+} , б — расход ГПК в отсутствие Co^{2+} , в — о — расход ТЭА в присутствии Co^{2+} , ● — расход ТЭА в отсутствие Co^{2+} .

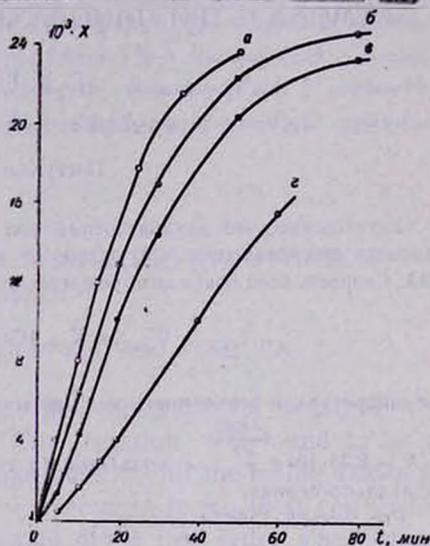


Рис. 2. Влияние кислорода воздуха и ингибитора (иминоксильного радикала) на скорость реакции ГПК—ТЭА, катализируемой Co^{2+} при 60° . $[\text{ГПК}]_0 = 0,025$, $[\text{ТЭА}]_0 = 0,2$, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-4}$ моль/л. а — в атмосфере азота, б — на воздухе, в — в присутствии ингибитора: $[\text{RNO}\cdot]_0 = 10^{-4}$ моль/л, г — в присутствии ингибитора $[\text{RNO}\cdot]_0 = 10^{-3}$ моль/л.

Ввиду сложности исследуемой системы зависимость скорости реакции от концентрации реагентов, а также эффективные константы скоростей нами определялись с использованием нулевых скоростей реакции при условиях: $[\text{ГПК}]_0 = 0,015 - 0,05$, $[\text{ТЭА}]_0 = 0,15 - 0,30$, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t = 60^\circ\text{C}$.

Таким образом, с учетом данных работ [1, 7] установлено, что

$$W_{\text{сумм}}^0 = W_1^0 + W_2^0 + W_{\text{кат}}^0 = K_1 (A)_0 (P_0) + K_2 (P_0)^2 + K_{\text{кат}} (\text{Co}^{2+}) (A)_0 (P_0), \quad (1)$$

где W_1^0 — нулевая скорость непосредственной реакции между ГПК и ТЭА; W_2^0 — нулевая скорость распада димера ГПК, катализированного молекулой аминспирта; $W_{кат}^0$ — нулевая скорость распада ГПК, катализированного комплексом ТЭА— Co^{2+} .

Известно [7], что при $(A_0) \gg (P_0)$ $W_2^0 \approx 0$, тогда

$$W_{сумм}^0 = W_1^0 + W_{кат}^0 = K_{эфф}(P_0), \quad (2)$$

где

$$K_{эфф} = K_1(A_0) + K_{кат}(A_0) \cdot (Co^{2+}) = W_{сумм}^0 / (P_0) \quad (3)$$

Значение K_1 — константы скорости некатализованной реакции, известно [1]. Например, для 60° оно равняется $0,027 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. В таблице приведены значения $K_{эфф}$ и $K_{кат}$ в зависимости от исходных концентраций Co^{2+} .

Таблица

Зависимость $K_{эфф}$ и $K_{кат}$ от концентраций Co^{2+} при 60°
 $[ГПК]_0 = 0,025$, $[ТЭА]_0 = 0,2 \text{ моль/л}$

$K_{эфф}$, л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	$K_{кат} = K_{эфф} - K_{некат}$, л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	$[Co^{2+}]_0$, моль/л
0,437	0,410	$5 \cdot 10^{-4}$
0,179	0,146	$1 \cdot 10^{-4}$
0,101	0,074	$5 \cdot 10^{-5}$
0,046	0,019	$1 \cdot 10^{-5}$
0,033	0,006	$5 \cdot 10^{-6}$

Температурные зависимости констант скоростей удовлетворяют уравнению Аррениуса и выражаются следующими уравнениями:

$$K_{кат} = 1,50 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{17000}{RT}} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ (на воздухе)} \quad (4)$$

$$K_{кат} = 8,28 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{9500}{RT}} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ (в атмосфере } N_2) \quad (5)$$

Влияние кислорода на эффективную константу скорости, по-видимому, обусловлено изменением общего механизма реакции в его присутствии.

ԵՐԿԱՐԺԵՔ ԿՈՐԱԼՏ ԻՈՆԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՅԻՆ
ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԿՈՒՄՈՒԼԻ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԻ ԵՎ ՏՐԻԷՏԱՆՈԼԱՄԻՆԻ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Պարզված է, որ երկարժեք կորալտի իոնը տրիէթանոլամինի հետ առաջացնելով կինետիկորեն ակտիվ կոմպլեքս կատալիտիկ ազդեցություն է թող-

նում կումուլի հիդրոպերօքսիդ (ԿՀՊ)-արիէթանոլամին (ՏէԱ) ռեակցիայի արագության վրա, որն արտահայտում է $W_{\text{կոմ}} = K_{\text{կոմ}} [\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{ԿՀՊ}] \cdot [\text{ՏէԱ}]$ հավասարումով:

Արագության հաստատունի շերմատիճանային կախվածությունն արտահայտվում է օդում՝ $K_{\text{կոմ}} = 1,50 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{17000}{RT}} \cdot \text{լ} \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպե}^{-1}$, իսկ ազոտի

մթնոլորտում՝ $K_{\text{կոմ}} = 8,28 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{9500}{RT}} \cdot \text{լ} \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպե}^{-1}$ հավասարումներով: Ցույց է տրված, որ նշված կառավարիչիկ ռեակցիան կառիկալային շղթայական բնույթի է:

THE CATALYTIC INFLUENCE OF THE BIVALENT COBALT ION ON THE KINETICS OF THE REACTION BETWEEN CUMENE HYDROPEROXIDE AND TRIETHANOLAMINE

S. K. GRIGORIAN

It has been established that the bivalent cobalt ion has a catalytic action on the cumene hydroperoxide—triethanolamine reaction as it forms an active complex with the latter.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 225 (1964).
2. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 245 (1964).
3. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 604 (1964).
4. О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 133 (1965).
5. С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Т. Ш. Севоян, Е. Я. Варданян, Кви. и кат., 13, 784 (1972).
6. С. К. Григорян, Р. П. Мхитарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 28, 10 (1975).
7. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, Успехи химии органических перекисных соединений и автоокисления, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 171.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА НА СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ
МИЦЕЛЛ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В ВОДЕ

О. М. АЙВАЗЯН и А. А. ШАГИНЯН

Институт экспериментальной биологии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 I 1976

Исследована закономерность изменения степени диссоциации мицелл алкилсульфоната натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ от концентрации $NaCl$. Установлено, что степень диссоциации мицелл, имеющих форму вытянутого эллипсоида вращения, растет, а сплюснутого эллипсоида вращения уменьшается с увеличением концентрации электролита.

Рис. 6, табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Как известно, степень диссоциации мицелл является важным физико-химическим параметром водно-мицеллярных систем и ее определению посвящено много работ [1, 2]. Имеющиеся в литературе данные по влиянию ионной силы на степень диссоциации мицелл ионогенного дифильного вещества противоречивы. Одни показывали, что увеличение ионной силы приводит к уменьшению, а другие, наоборот, к увеличению диссоциации мицелл [1, 2]. Все это указывает на необходимость дальнейшего исследования поведения мицелл в присутствии электролита.

В данной работе исследовано влияние сложных структурных изменений мицелл, происходящих в присутствии электролита на изменение степени диссоциации мицелл анионоактивного дифильного вещества. Так как для определения степени диссоциации мицелл необходимо знать величину критической концентрации мицеллообразования (ККМ), то было исследовано также влияние концентрации электролита на ККМ.

Экспериментальная часть и обсуждение. В качестве анионоактивного дифильного вещества был использован алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ марки К-30 [3], в качестве электролита— $NaCl$ марки «х. ч.». Величины ККМ определены с помощью измерения поверхностного натяжения и удельной электропроводности водных растворов К-30.

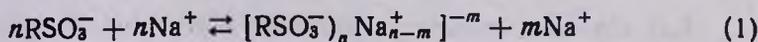
Поверхностное натяжение измерялось сталагмометрическим методом. Объем шара сталагмометра $V=3,933$ мл при 25° , радиус кончика капилляра $0,161$ см. Измерения поверхностного натяжения проводились при $25 \pm 0,1^\circ$, при которой поверхностное натяжение бидистиллированной воды $72,16$ дин/см. Соответствующие поправки в значение поверхностно-

го натяжения введены с помощью графической зависимости Харкинса—Брауна [4].

Удельная электропроводность измерялась с помощью реохордного моста марки Р-38. Постоянная ячейки, определенная в водном растворе KCl, концентрации 0,02 моль/л (удельная электропроводность 0,002732 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) при 25°, равняется $2,78 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$.

Степень диссоциации мицелл определена на основании данных электрофоретической подвижности (ЭФП) мицелл, а ЭФП — методом индикаторного микроэлектрофореза, по измерению скорости перемещения границы мицеллярного раствора с «боковой» жидкостью, в градуированной U-образной трубке [5]. В качестве «боковой» жидкости использован водный раствор NaCl с ионной силой, равной ионной силе мицеллярного раствора. Для получения видимой на глаз границы раздела между мицеллярным раствором и «боковой» жидкостью раствор окрашен роданином 6G, который из-за плохого растворения в воде локализуется главным образом в мицеллах.

Для выяснения механизма влияния ионной силы на ККМ и степень диссоциации мицелл процесс мицеллообразования представим следующим образом:



На основании закона действия масс для идеальной системы постоянной равновесия вблизи ККМ можно представить

$$K = \frac{C_M \cdot C_{\text{Na}^+}^{n-m}}{C_g^n} \quad (2)$$

где $C_M = [(\text{RSO}_3^-)_n \text{Na}_{n-m}^+]^{-m}$, $C_g = [\text{RSO}_3^-]$, $C_{\text{Na}^+} = [\text{Na}^+]$.

При $C_g \gg \text{ККМ}$ можно считать, что C_M — концентрация микрофазы (мицелл), являющаяся постоянной величиной. После некоторых преобразований из уравнения (2) получим

$$\lg C_{\text{ККМ}} = A - \left(1 - \frac{m}{n}\right) \lg C_{\text{Na}^+} \quad (3)$$

где $A = n^{-1} (\lg C_M - \lg k)$, n — число агрегации (число молекул дифиля в одной мицелле) мицелл, $\alpha = \frac{m}{n}$ — степень диссоциации мицелл.

В работах [2, 7] для определения α рекомендуется уравнение (3), однако практическое его использование затруднено из-за того, что величина A зависит от числа агрегации мицелл. На наш взгляд, наиболее удобными параметрами для определения степени диссоциации мицелл являются поверхностный заряд мицеллы, ее ЭФП и число агрегации, определению которых и посвящена настоящая работа.

Экспериментальные данные по определению ККМ методами измерения поверхностного натяжения и удельной электропроводности водно-

мицеллярных растворов приведены на рис. 1 и 2. Из рис. 1 видно, что на кривой зависимости поверхностного натяжения (σ) от логарифма концентрации К-30 ($\lg C$) имеется точка перегиба, характеризующая ККМ. При увеличении концентрации NaCl наблюдается смещение ККМ в сторону низких концентраций К-30. На рис. 2 приведена зависимость удельной электропроводности системы (χ) от концентрации К-30, полученная в присутствии разных количеств NaCl. На этих кривых также при ККМ имеются точки перегиба, и наблюдается уменьшение ККМ с ростом концентрации NaCl. Значения ККМ, полученные обоими методами, хорошо согласуются друг с другом. Кривая изменения ККМ с концентрацией NaCl приведена на рис. 3, из которого видно, что с ростом [NaCl] наблюдается уменьшение ККМ.

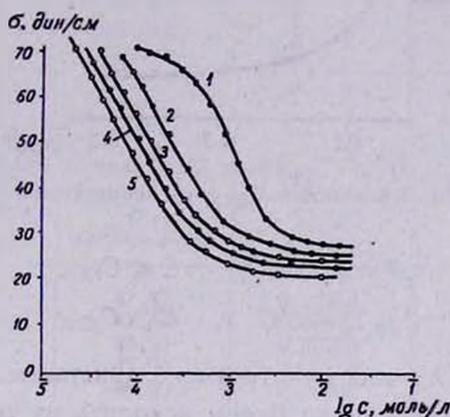


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации К-30, при разных концентрациях NaCl (моль/л): 1—0, 2—0,05, 3—0,1, 4—0,2, 5—0,3.

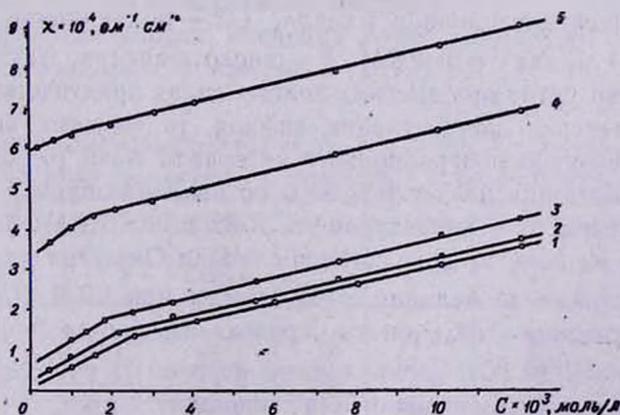


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности от концентрации К-30 при разных концентрациях NaCl (моль/л): 1—0, 2—0,0001, 3—0,0005, 4—0,001, 5—0,005.

Как видно из рис. 2, закономерность изменения электропроводности системы (χ) с концентрацией К-30 можно представить двумя прямыми линиями, пересекающимися в точке ККМ

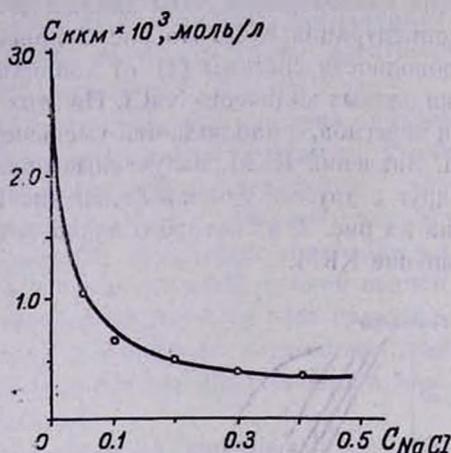


Рис. 3. Зависимость C_{KKM} от концентрации NaCl.

$$\chi = \chi_0 + kC \quad C < C_{KKM} \quad (5a)$$

$$\chi = \chi'_0 + k'C \quad C \geq C_{KKM} \quad (5b)$$

где χ_0 , χ'_0 , k и k' — соответствующие константы. Для определения степени диссоциации мицелл будем исходить из уравнения (5b), учитывая, что

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial C}\right)_T = k' = \alpha (U_+ + U_{\text{ЭФП}}^0 F) \quad (6)$$

где α — степень диссоциации мицелл, U_+ — подвижность ионов Na^+ , $U_{\text{ЭФП}}^0$ — ЭФП мицелл при ККМ, F — число Фарадея. Так как кондуктометрический метод при высоких ионных силах практически не чувствителен к изменению концентрации дифиля, то он нами был применен только для низкоконтрационного интервала NaCl ($0 \div 0,005$ моль/л). Величины постоянной k' определены по наклону прямых изменения электропроводности с концентрацией К-30 выше ККМ. Значения U_+ поправлены на ионную силу согласно теории Онзагера для 22° .

Для нахождения величин ЭФП мицелл при ККМ ($U_{\text{ЭФП}}^0$) при тех же концентрациях NaCl сняты кривые изменения ЭФП ($U_{\text{ЭФП}}$) от концентрации К-30 (C), приведенные на рис. 4, из которого видно, что уменьшение концентрации К-30 приводит к росту ЭФП, а увеличение концентрации NaCl — к уменьшению как ЭФП, так и наклона кривых $U_{\text{ЭФП}} - C$. Значения $U_{\text{ЭФП}}^0$, ККМ, k' , U_+ , а также α , полученные на основании этих величин и уравнения (6), приведены в табл. 1, из которой видно, что увеличение концентрации электролита при ее низ-

ких значениях приводит к незначительному росту степени диссоциации мицелл.

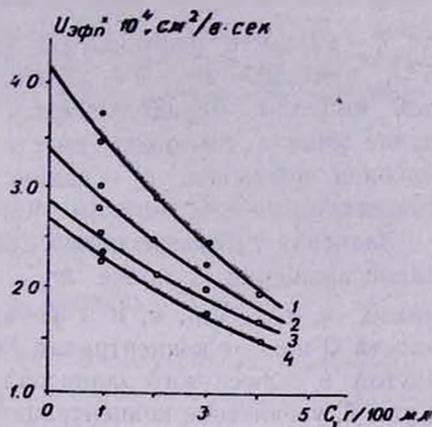


Рис. 4. Зависимость электрофоретической подвижности от концентрации К-30: при разных концентрациях NaCl (моль/л) 1 — 0, 2 — 0,05, 3 — 0,1, 4 — 0,15.

Таблица 1
Влияние концентрации NaCl на $U_{эфп}^0$, U_+ , $C_{ККМ}$, k' и α

C_{NaCl} , моль/л	$U_{эфп}^0 \times 10^4$, см ² /в.сек	U_+ , см ² /ОМ·г-экв	$C_{ККМ}$, моль/л	k'	α , %
0,0000	4,100	47,47	0,00250	22,50	25,85
0,0001	4,096	47,40	0,00225	23,00	26,45
0,0005	4,085	47,30	0,00180	23,50	27,09
0,0010	4,075	47,00	0,00150	23,30	26,99
0,0050	3,950	46,80	0,00100	23,20	27,31

Для определения степени диссоциации мицелл при высоких концентрациях электролита воспользуемся соотношением

$$\alpha = Q/n \quad (7)$$

где Q — заряд, n — число агрегации мицеллы.

Число агрегации мицелл, имеющих форму вытянутого и сплюснутого эллипсоидов вращения, приведено в табл. 2.

Таблица 2
Влияние концентрации NaCl на r_e , kr_e , Q и n [6] для мицелл, имеющих форму вытянутого и сплюснутого эллипсоида вращения

C_{NaCl} , моль/л	Для вытянутого эллипсоида				Для сплюснутого эллипсоида			
	r_e , Å	kr_e	Q , CGSEq	n	r_e , Å	kr_e	Q , CGSEq	n
0,000	24,7	1,215	23,6	95	24,7	1,215	23,6	95
0,010	25,2	1,489	25,1	102	25,0	1,480	24,9	102
0,025	25,3	1,805	26,5	105	25,8	1,841	27,4	115
0,050	25,8	2,278	29,0	112	26,7	2,359	30,8	134
0,075	26,4	2,701	31,2	118	28,0	2,867	34,6	153
0,100	27,0	3,091	33,2	129	29,2	3,349	38,2	174
0,125	27,3	3,431	34,9	135	30,3	3,809	42,1	197
0,150	28,1	3,818	37,8	146	31,3	4,260	46,1	222
0,175	28,6	4,164	40,4	153	32,6	4,739	51,1	250
0,200	29,1	4,499	43,4	163	33,8	5,218	57,0	286

Заряд мицеллы можно определить по следующему уравнению:

$$Q = 6\pi\eta r_e U_{\text{ЭФП}}^0 (1 + kr_e) \quad (8)$$

где η — вязкость растворителя (для бидистиллированной воды при 25°C, $\eta = 0,8937$ сП), k — обратная величина толщины диффузного слоя мицеллы, определяющаяся формулой Дебая-Хюккеля [6]. В случае мицелл, имеющих вместе с гидратной оболочкой форму эллипсоида вращения, r_e — радиус сферы, эквивалентной эллипсоиду вращения.

Значения r_e , рассчитанные для вытянутых и сплюснутых эллипсоидов вращения, а также kr_e , приведены в табл. 2. На основании данных η , r_e , $U_{\text{ЭФП}}^0$, k , n и формул (7) и (8) получены кривые зависимости Q и α от концентрации NaCl для мицелл, имеющих форму вытянутого и сплюснутого эллипсоидов вращения (рис. 5 и 6). Как видно из рис. 5, увеличение концентрации NaCl приводит к росту заряда независимо от формы мицеллы. В противоположность этому характер изменения степени диссоциации мицелл зависит от их формы (рис. 6).

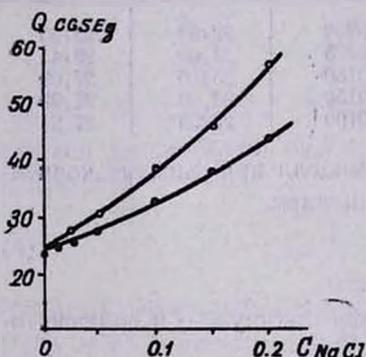


Рис. 5. Зависимость заряда мицеллы от концентрации NaCl для мицелл, имеющих форму: ● — вытянутого, ○ — сплюснутого эллипсоида вращения.

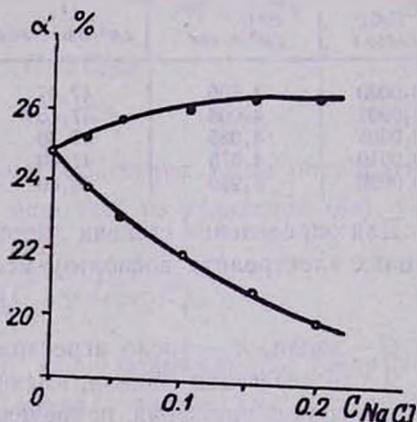


Рис. 6. Зависимость степени диссоциации мицелл от концентрации NaCl для мицелл, имеющих форму: ● — вытянутого, ○ — сплюснутого эллипсоида вращения.

Для мицелл, имеющих форму вытянутого эллипсоида вращения, α возрастает с увеличением концентрации NaCl, а для имеющих форму сплюснутого эллипсоида, наоборот, уменьшается. Такая разница в характере изменения степени диссоциации мицелл объясняется тем, что в первом случае рост заряда мицеллы, имеющий место под влиянием увеличения концентрации NaCl, превалирует над ростом ее числа агрегации, а во втором, наоборот, увеличение числа агрегации превалирует над ростом заряда мицеллы.

Таким образом, можно утверждать, что закономерность изменения степени диссоциации мицелл ионогенного дифильного вещества от концентрации электролита зависит от формы мицелл. Сопоставление данных по характеру изменения степени диссоциации мицелл К-30 с концентрацией NaCl (табл. 1 и 2) дает основание полагать, что под влиянием NaCl образуются мицеллы, имеющие форму вытянутого эллипсоида вращения.

ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՊԵՆՏԱԴԵՑԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱՏԻ ՄԻՑԵԼՆԵՐԻ ԶՐՈՒՄ ԴԻՍՈՑԻԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՎՐԱ

Օ. Մ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ Ե Ա. Ա. ՇԱՀԻՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է $C_{15}H_{31}SO_3Na$ միջին բաղադրության նատրիումի ալկիլսուլֆոնատի միցելների NaCl-ի կոնցենտրացիայից կախված դիսոցիման աստիճանի փոփոխության օրինաչափությունը:

Ցույց է տրված, որ էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայի մեծացումով պտտման ձգված էլիպսոիդի տեսք ունեցող միցելների դիսոցիման աստիճանն աճում է, իսկ պտտման սեղմված էլիպսոիդի տեսք ունեցողների՝ նվազում:

THE INFLUENCE OF ELECTROLYTES ON THE DISSOCIATION DEGREE OF SODIUM PENTADECYLSULFONATE MICELLES IN WATER

O. M. AYVAZIAN and A. A. SHAHINIAN

The influence of electrolyte concentration on the dissociation degree of sodium pentadecylsulfonate micelles in water has been investigated. An increase in the dissociation degree of prolate ellipsoidal micelles and a decrease in that of oblate ellipsoidal micelles were observed as electrolyte concentration was increased.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура, Коллоидные поверхностноактивные вещества, Изд. «Мир», М., 1966.
2. P. Mukerjee, K. J. Mysels, P. Karayan, J. Phys. Chem., 71, 4166 (1967); D. Stiger, K. J. Mysels, J. Phys. Chem., 59, 45 (1955); J. N. Phillips, K. J. Mysels, J. Phys. Chem., 59, 325 (1959); K. J. Mysels, L. H. Princen, J. Phys. Chem., 63, 1693 (1959).
3. А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 27, 904 (1974).
4. Эмульсии, под ред. Ф. Шермана, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 169.
5. О. Н. Рригороз, Руководство к практическим работам по коллоидной химии, Изд. 2-е, Изд. «Химия», М.—Л., 1964.
6. Э. А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, т. 2, ИЛ, М., 1962, стр. 783.
7. P. Debye, Ann N. J. Acad. Sci., 51, 575 (1949); L. M. Kushner, W. D. Hubbard, R. A. Parber, J. of Research NBS, 59, 113 (1957); M. F. Emerson, A. Holtzer, J. Phys. Chem., 69, 3718 (1965).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 41.123+46.33.13+669.436

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
 $PbSO_4-NaCl-PbCl_2-Na_2SO_4-H_2O$ ПРИ 25, 50° И ТЕМПЕРАТУРЕ
 КИПЕНИЯ

В. З. ГРИГОРЯН

Армянский научно-исследовательский и проектный институт
 цветной металлургии, Ереван

Поступило 26 VII 1974

Изучены растворимость и характер твердых фаз в системе $PbSO_4-NaCl-PbCl_2-Na_2SO_4-H_2O$ при 25, 50° и температуре кипения (в основном при 106°). Идентификация твердых фаз проведена методами химического, рентгенографического и кристаллооптического анализов. В этой водной системе происходит обратимая реакция $PbSO_4 + 2NaCl \rightleftharpoons PbCl_2 + Na_2SO_4$ и система становится взаимно-четверной. Другие двойные соединения или твердые растворы не обнаружены.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 3.

Выщелачивание свинца из отходов производства цветной металлургии проводится в концентрированных растворах поваренной соли при высоких температурах [1—3]. Установлено, что при этом свинец растворяется в результате обратимой реакции $PbSO_4 + 2NaCl \rightleftharpoons PbCl_2 + Na_2SO_4$.

Одновременно со свинцом переходят в раствор ионы SO_4^{2-} , накопление которых в растворе уменьшает извлечение свинца в раствор и делает невозможным повторное использование раствора поваренной соли. В литературе отсутствуют данные по количественной оценке влияния SO_4^{2-} на растворимость свинца из $PbCl_2$ и $PbSO_4$ в растворах $NaCl$. Поэтому изучение диаграммы растворимости данной системы целесообразно.

Система изучалась при 25, 50° и температуре кипения (для крепких растворов $NaCl$ и Na_2SO_4 при $106 \pm 0,5^\circ$).

Исходными веществами являлись хлористый и серноокислый натрий марки «х. ч.» и хлористый свинец, приготовленный нами.

Оксид свинца растворялся в растворе хлористого натрия, подкисленного соляной кислотой при нагревании. $PbCl_2$ выкристаллизовался охлаждением раствора. Кристаллы $PbCl_2$ отмывались от следов натрия.

Система выдерживалась при температуре кипения 6 час., при 25 и 50° — по 25 суток.

Для определения равновесного состава раствора из прозрачного раствора отбиралось 10 мл, взвешивалось, выпаривалось и сухой остаток взвешивался. Последний анализировался на Pb и SO_4 , по которым рассчитывалось содержание $PbCl_2$ и Na_2SO_4 . Содержание NaCl определялось по разности. После отбора 10 мл аликвота растворы с осадком фильтровались через взвешенный фильтр. При определении состава осадка вводилась поправка на количество компонентов жидкой фазы в соответствии с влажностью фильтра и составом раствора.

Образующиеся в системе твердые фазы изучались также кристаллооптически и рентгенографически. Результаты этих исследований хорошо совпали с описанными в литературе свойствами NaCl, $PbCl_2$, $PbSO_4$, Na_2SO_4 и показали отсутствие других фаз в осадках. Полученные данные, приведенные в табл. 1—3, пересчитаны на солевой состав.

Таблица 1

Данные по растворимости во взаимно-четверной системе $PbSO_4-NaCl-PbCl_2-Na_2SO_4-H_2O$ при 25°C

Состав фильтрага, %				Солевой состав, %			Состав осадка
Na	Pb	Cl	SO_4	NaCl	$PbCl_2$	Na_2SO_4	
—	0,76	0,26	—	—	1,02	—	$PbCl_2 + PbSO_4$
0,29	0,67	0,68	0,003	0,74	0,90	0,004	То же
0,36	0,60	0,77	0,007	0,92	0,81	0,010	"
0,46	0,56	0,92	0,009	1,18	0,76	0,013	"
0,95	0,30	1,56	0,010	2,41	0,40	0,015	"
1,70	0,17	2,67	0,020	4,30	0,23	0,03	"
3,21	0,15	5,00	—	8,16	0,20	0,15	"
5,85	0,32	8,86	0,29	14,42	0,43	0,43	"
6,99	0,38	10,53	0,51	17,14	0,51	0,76	"
8,40	0,70	12,57	0,86	20,32	0,94	1,27	"
9,83	1,03	14,39	1,49	23,15	1,38	2,21	"
11,63	1,42	15,17	2,31	24,21	1,90	3,42	$PbCl_2 + PbSO_4 + NaCl$
10,09	1,89	16,22	—	25,66	2,54	—	$PbCl_2 + NaCl$
10,08	1,86	16,05	0,18	25,40	2,50	0,27	То же
10,12	1,74	15,89	0,43	25,22	2,33	0,63	"
10,87	1,06	15,29	2,51	24,59	1,43	3,71	$PbSO_4 + NaCl$
11,10	0,76	15,18	3,00	24,59	1,02	4,43	То же
11,09	0,58	14,87	3,29	24,18	0,78	4,87	"
11,28	0,58	15,12	3,36	24,59	0,78	4,97	"
11,40	0,47	14,18	4,81	23,12	0,63	7,11	$PbSO_4 + NaCl + Na_2SO_4$
10,01	0,16	12,23	6,37	20,24	0,21	9,42	$PbSO_4 + Na_2SO_4$
10,72	0,07	11,57	6,76	19,02	0,10	10,00	То же
10,48	—	8,62	10,21	14,21	—	15,10	$\{ PbSO_4 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + Na_2SO_4 \}$
9,26	—	5,96	11,26	9,82	—	16,66	$PbSO_4 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
7,79	—	1,96	13,59	3,23	—	20,11	То же
7,13	—	—	14,88	—	—	22,01	"
11,34	—	11,89	4,85	22,90	—	7,18	"

Диаграммы растворимости строились по методу Йенеке (проекция плоскостей кристаллизации на квадрате). Вершины квадрата являются изобразительными точками чистых NaCl, $PbCl_2$, $PbSO_4$ и Na_2SO_4 , однако при этом 99,4—99,7% площади занимает поле кристаллизации $PbSO_4$. Поля кристаллизации остальных фаз становятся заметными только при

очень больших масштабах. Диаграмма нагляднее в пространственной форме построения, представленной в виде проекции тетраэдра на плоскости лучами, выходящими из вершины, обозначающей воду.

Таблица 2

Данные по растворимости во взаимно-четверной системе
 $\text{PbSO}_4\text{—NaCl—PbCl}_2\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 50°

Состав фильтрата, %				Солевой состав, %			Состав осадка
Na	Pb	Cl	SO ₄	NaCl	PbCl ₂	Na ₂ SO ₄	
—	1,30	0,45	—	—	1,75	—	PbCl ₂ + PbSO ₄
0,16	1,09	0,61	0,001	0,40	1,46	0,02	То же
0,52	0,69	1,02	0,007	1,30	0,92	0,01	·
0,95	0,37	1,59	0,02	2,40	0,50	0,03	·
2,50	0,37	3,88	0,13	6,18	0,50	0,20	·
4,94	0,61	7,61	0,28	12,20	0,82	0,42	·
7,97	1,21	12,31	0,54	19,60	1,63	0,80	·
10,59	3,28	16,39	1,42	25,18	4,40	2,10	PbCl ₂ + PbSO ₄ + NaCl
10,27	3,65	17,07	—	26,11	4,90	—	PbCl ₂ + NaCl
10,26	3,62	16,89	0,22	25,80	4,86	0,33	То же
10,20	3,62	16,55	0,55	25,24	4,86	0,82	·
10,76	2,88	16,91	0,94	25,23	4,52	1,39	·
11,00	2,69	17,09	1,12	25,64	4,26	1,65	PbSO ₄ + NaCl
11,07	2,63	17,07	1,26	25,64	4,18	1,86	То же
11,10	2,30	16,71	1,66	25,23	3,74	2,45	·
11,04	2,11	16,39	1,85	25,82	2,83	2,74	·
10,72	1,57	15,58	2,00	24,80	2,11	2,96	·
11,19	1,38	16,14	2,16	25,82	1,85	3,20	·
11,18	1,05	15,78	2,48	25,41	1,41	3,67	·
11,28	0,83	15,45	3,02	25,00	1,11	4,47	·
11,40	0,65	15,39	3,28	25,00	0,87	4,85	·
11,40	0,69	15,40	3,27	25,00	0,92	4,84	·
11,19	0,38	14,73	3,65	24,03	0,60	5,40	PbSO ₄ + NaCl + Na ₂ SO ₄
10,40	—	—	21,70	—	—	32,10	PbSO ₄ + Na ₂ SO ₄
10,58	—	2,18	19,12	3,60	—	28,28	То же
10,23	0,09	11,20	6,23	18,42	0,12	9,21	·
10,68	0,31	13,56	4,07	22,18	0,42	6,02	·
11,12	—	14,56	3,52	24,00	—	5,20	NaCl + Na ₂ SO ₄

По данному методу на чертеже откладываются весовые проценты трех компонентов раствора NaCl, Na₂SO₄ и PbCl₂ по трем направлениям, параллельным соответствующим осям. Такое построение диаграммы позволяет произвольно выбрать масштаб осей, делая чертеж более наглядным. С целью сохранения одинакового размера чертежей ось PbCl₂ увеличивали по сравнению с осью NaCl в четыре раза при 106° , в десять раз при 50° , и в двадцать раз при 25° . Масштаб оси Na₂SO₄ в два раза меньше масштаба оси NaCl (рис.).

Даже при таком увеличении оси PbCl₂ не удалось на диаграмме разграничить область его кристаллизации. Линия кристаллизации PbCl₂ проходит очень близко к линии совместной кристаллизации PbCl₂ и PbSO₄.

Как видно из рисунка, изотермы при различных температурах одинаковы как по количеству фаз, так и по форме областей кристаллизации. Поверхность насыщения на диаграмме растворимости распадается на четыре области кристаллизации, отвечающие PbSO₄,

Таблица 3

Данные по растворимости во взаимно-четверной системе $PbSO_4-NaCl-PbCl_2-Na_2SO_4-H_2O$ при 106°

Состав фильтрата, %				Солевой состав, %			Состав осадка
Na	Pb	Cl	SO ₄	NaCl	PbCl ₂	Na ₂ SO ₄	
—	2,46	0,84	—	—	3,30	—	PbCl ₂ + PbSO ₄
0,90	1,36	1,87	0,01	2,30	1,83	0,01	То же
2,97	1,36	4,41	0,16	7,33	1,83	0,24	-
6,55	2,58	10,48	0,68	15,80	3,46	1,01	-
8,80	4,99	14,59	0,93	21,23	6,70	1,38	-
10,77	9,54	19,28	0,77	26,42	12,80	1,14	PbCl ₂ + NaCl + PbSO ₄
10,67	10,03	19,89	—	27,13	19,46	—	PbCl ₂ + NaCl
10,78	9,91	19,69	0,30	27,04	13,30	0,44	То же
11,08	6,05	18,39	1,01	26,91	8,12	1,50	PbSO ₄ + NaCl
11,19	4,96	17,95	1,32	26,80	6,66	1,96	То же
11,31	4,56	17,93	1,42	27,00	6,12	2,10	-
11,46	2,55	17,27	1,73	27,03	3,42	2,56	-
11,41	2,14	16,89	1,94	26,64	2,87	2,87	PbSO ₄ + NaCl
11,55	1,83	16,69	2,35	26,48	2,46	3,48	-
11,70	1,43	16,46	2,81	26,32	1,92	4,16	-
11,94	1,09	16,34	3,18	26,32	1,46	4,70	PbSO ₄ + NaCl + Na ₂ SO ₄
9,40	—	—	19,61	—	—	29,01	PbSO ₄ + Na ₂ SO ₄
9,52	—	5,64	12,19	9,30	—	18,05	-
10,54	0,15	12,24	4,85	20,10	0,20	7,22	-
11,64	0,76	15,68	3,42	25,43	1,02	5,06	-
11,65	—	15,71	3,06	25,90	—	4,52	NaCl + Na ₂ SO ₄

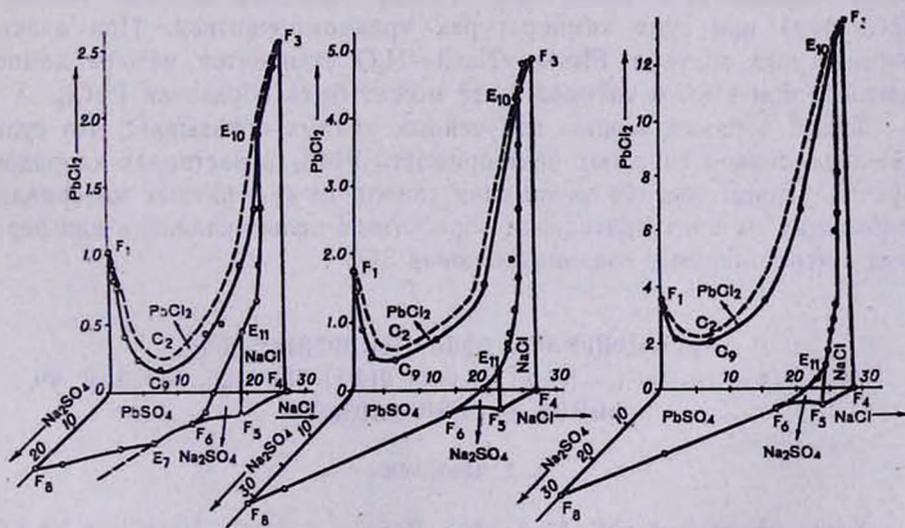


Рис. Диаграммы растворимости системы $PbSO_4-NaCl-PbCl_2-Na_2SO_4-H_2O$ при 25, 50 и $106^\circ C$.

$PbCl_2$, NaCl и Na_2SO_4 . Эти области ограничены линиями монвариантного равновесия, отвечающими кристаллизации следующих фаз: $F_1-C_2-F_3 - PbCl_2$; $F_3-F_4-F_5 - NaCl$; $F_5-F_8 - Na_2SO_4$; E_7-F_8 (при $25^\circ C$) — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и $PbSO_4$; $F_1-O-F_8 - PbSO_4$; $F_3-E_{10} - PbCl_2$ и NaCl; $E_{10}-E_{11} - NaCl$ и $PbSO_4$; $F_5-E_{11} - NaCl$ и Na_2SO_4 ; F_1-C_2-

E_{10} — $PbCl_2$ и $PbSO_4$; E_{11} — F_9 — F_8 — $PbSO_4$ и Na_2SO_4 . При 25° участок E_7 — F_8 этой линии отвечает совместной кристаллизации $PbSO_4$ и $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

На диаграмме имеются следующие неинвариантные точки, отвечающие кристаллизации: E_{10} — $PbCl_2$, $PbSO_4$ и $NaCl$; E_{11} — $PbSO_4$, $NaCl$ и Na_2SO_4 ; E_7 (при $25^\circ C$)— Na_2SO_4 , $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и $PbSO_4$. Из изотерм при 25 , 50 , 106° видно, что $NaCl$ и $PbSO_4$ являются устойчивой парой, а $PbCl_2$ и Na_2SO_4 не имеют общих точек совместной кристаллизации и представляют собой нестабильную пару. Точки тройного насыщения $NaCl + PbSO_4 + Na_2SO_4$ и $Na_2SO_4 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + PbSO_4$ являются конгруэнтно насыщенными, а тройная точка $NaCl + PbCl_2 + PbSO_4$ — неконгруэнтно насыщенной.

В концентрированных растворах $NaCl$ ($>24\%$) выделение $PbSO_4$ начинается лишь после достижения мольного соотношения SO_4/Pb около $0,2$ при 106 , $1,0$ при 50 и $5,0$ при 25° . При более низком соотношении SO_4/Pb из насыщенного раствора выделяется $PbCl_2$. Если исходить из $PbSO_4$, $NaCl$ и H_2O , то выше 50° в растворе получают эквивалентные количества Pb и SO_4 . Это соотношение можно изменить лишь снижением температуры системы ниже 50° с выделением части свинца в виде $PbCl_2$.

В системе $PbSO_4$ — $NaCl$ — H_2O при температурах выше 50° не могут образоваться $PbCl_2$ или Na_2SO_4 . Поэтому система $PbSO_4$ — $NaCl$ — H_2O при этих температурах трехкомпонентная. При низких температурах система $PbSO_4$ — $NaCl$ — H_2O становится четырехкомпонентной, при этом в твердой фазе может быть образован $PbCl_2$.

Таким образом, анализ полученных данных показывает, что сульфат-ионы сильно снижают растворимость $PbCl_2$ в растворах хлоридов. При хлоридном способе извлечения свинца из сульфатных материалов необходима их предварительная обработка с целью удаления или перевода в нерастворимое соединение ионов SO_4^{2-} .

ԱՌԻՄԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

$PbSO_4$ — $NaCl$ — $PbCl_2$ — Na_2SO_4 — H_2O ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ 25 , 50° -ՈՒՄ ԵՎ ՆՈՒՄԱՆ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՈՒՄ

Վ. Զ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Տվյալ սխեմանում ընթանում է $PbSO_4 + 2NaCl \rightleftharpoons PbCl_2 + Na_2SO_4$ դարձելի ունակցիան և այն դառնում է փոխադարձ քառակոմպոնենտ սխեմա: Այն ուսումնասիրվել է 25 , 50° -ում և հուման շերմաստիճանում:

Ստացված տվյալներով կառուցվել են իզոթերմիկ լուծելիության դիագրամները:

Ապացուցված է, որ $PbSO_4$ և $NaCl$ աղերը կայուն զույգ են, իսկ $PbCl_2$ և Na_2SO_4 աղերը՝ անկայուն: Ֆիզիկա-քիմիական անալիզի մեթոդներով կատարված հետազոտությունները ցույց են տվել, որ սխեմանում, բացի $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ բյուրեղահիդրատից, նոր այլ միացություններ չեն գոյանում:

SOLUBILITY INVESTIGATION OF THE SYSTEM
 $\text{PbSO}_4\text{--NaCl--PbCl}_2\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ AT 25, 50° AND
AT THE BOILING POINT

V. Z. GRIGORIAN

It has been found that in the above system the following equilibrium takes place: $\text{PbSO}_4 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ where the salts on the left side represent the stable pair, while these on the right the unstable one.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Д. Пономарев, Е. А. Букетов, Т. А. Кононенко, Изв. вузов, Цветная металлургия, № 6, 51 (1959).
2. D. D. Marsden, Экспресс-информация, серия Цветная металлургия, № 37, 35 (1961).
3. В. З. Григорян, Промышленность Армении, № 3, 51 (1966).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91:547.385.1:541.183.12

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭТИНИЛИРОВАНИЯ АЦЕТОНА
В СРЕДЕ ЖИДКОГО АММИАКА В ПРИСУТСТВИИ
АНИОНИТА АВ-17

М. А. ДЖРАГАЦПАНЯН, Л. А. УСТЫНЮК, А. Г. ПОГОРЕЛОВ,
Т. В. ЯНЧЕВСКАЯ и Н. Ф. КОНОНОВ

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва

Поступило 15 III 1976

Изучено влияние различных факторов на протекание процесса этинилирования ацетона в среде жидкого аммиака в присутствии ОН-формы АВ-17.

Экспериментальные данные обработаны на ЭВМ БЭСМ-6 и выведено регрессионное уравнение. Получены оптимальные области варьирования независимых переменных для получения конверсии ацетона в диметилэтинилкарбиаол не менее 85%.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 7.

Среди различных модификаций конденсации ацетиленов с карбонильными соединениями следует особо выделить проведение процесса в присутствии ионообменных смол сильноосновного характера [1, 2], в среде жидкого аммиака под давлением, выгодно отличающейся тем, что при выделении целевых продуктов отпадает необходимость в нейтрализации щелочного катализатора. Кроме того, анионит может быть использован в течение длительного времени без регенерации, а переход от лабораторных экспериментов к опытно-промышленным установкам не вызывает особых трудностей даже при 1000-кратном увеличении масштаба [3, 6].

В продолжение предыдущих исследований [4, 5] в настоящей работе изучено влияние основных условий (температура, время контакта, мольное соотношение компонентов) на конверсию ацетона в диметилэтинилкарбиаол (ДЭК) в среде жидкого аммиака в присутствии обезвоженной ОН-формы анионита АВ-17 на установке непрерывного действия.

Экспериментальная часть

Анализ реакционной смеси проводился методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (детектор по теплопроводности, колонка, трубка из нержавеющей стали длиной 1 м и внутренним диаметром 4 мм, заполненная силанизированным хроматоном N зернением 0,20—0,25 мм). Не-

подвижная фаза—апиэзон L, 15 вес. %, газ-носитель—гелий, расход газа-носителя 40 мл/мин. Продолжительность анализа при 100° 5—10 мин.

Температура (X_1) варьировалась от 20 до 50°, время контакта (X_2) от 5 до 40 мин., мольное соотношение аммиак: ацетилен (X_3) от 3:1 до 8:1 и ацетилен:ацетон (X_4) от 1:1 до 3:1, выходной параметр V — конверсия ацетона в ДЭК в %. Опыты проводились в соответствии с требованиями плана типа B_4 для четырех переменных модели второго порядка, близкого по своим свойствам к D-оптимальному, но обладающего рядом преимуществ перед известным рототабельным планом [6] (табл. 1). На основании этих данных с помощью ЭВМ БЭСМ-6 было выведено регрессионное уравнение, адекватно описывающее процесс в исследованной области варьирования переменных ($\sigma_{\text{ост}}=4$) и имеющее следующий вид:

$$Y = 88,146 + 3,352x_1 + 19,134x_2 + 2,487x_3 + 8,9x_4 + \\ + 1,854x_1^2 - 1,311x_1x_2 - 0,323x_1x_3 + 0,283x_1x_4 - 14,296x_2^2 + \\ + 0,813x_2x_3 - 3,018x_2x_4 + 0,629x_3^2 - 1,111x_3x_4 - 8,446x_4^2$$

Достоверность расчетных данных подтверждена результатами ряда внеплановых опытов (табл. 2).

Таблица 1

План проведения экспериментов и полученные результаты

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	Соотношение $\text{NH}_3 : \text{C}_2\text{H}_2$	Соотношение $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{ацетон}$	$Y, \%$
X_1	X_2	X_3	X_4	
50	40	8:1	3:1	94,72
50	40	8:1	1:1	89,00
50	40	3:1	3:1	94,20
50	40	3:1	1:1	80,25
50	5	8:1	3:1	70,20
50	5	8:1	1:1	41,75
50	5	3:1	3:1	62,20
50	5	3:1	1:1	39,65
20	40	8:1	3:1	91,69
20	40	8:1	1:1	87,80
20	40	3:1	3:1	90,50
20	40	3:1	1:1	69,80
20	5	8:1	3:1	55,70
20	5	8:1	1:1	34,20
20	5	3:1	3:1	52,30
20	5	3:1	1:1	32,25
50	22,5	5,5:1	2:1	91,30
20	22,5	5,5:1	2:1	88,70
35	40	5,5:1	2:1	91,20
35	5	5,5:1	2:1	56,50
35	22,5	8:1	2:1	89,20
35	22,5	3:1	2:1	88,35
35	22,5	5,5:1	3:1	91,40
35	22,5	5,5:1	1:1	68,00

Таблица 2

Результаты внеплановых экспериментов

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	Соотношение $\text{NH}_3 : \text{C}_2\text{H}_2$	Соотношение $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{ацетон}$	$Y, \%$
35	40	8:1	3:1	93,10
35	40	8:1	1:1	88,60
35	40	3:1	3:1	92,40
35	40	3:1	1:1	75,60
20	40	5,5:1	2:1	88,60
50	40	5,5:1	2:1	93,20
35	22,5	5,5:1	2:1	89,50
20	22,5	8:1	2:1	87,30
50	22,5	8:1	2:1	91,70
20	22,5	3:1	2:1	86,30
50	22,5	3:1	2:1	89,10
20	22,5	5,5:1	3:1	89,20
50	22,5	5,5:1	3:1	93,50
20	22,5	5,5:1	1:1	64,70
50	22,5	5,5:1	1:1	71,70
20	5	5,5:1	2:1	51,20
50	5	5,5:1	2:1	59,30
35	5	3:1	1:1	35,60
35	5	3:1	3:1	55,20
35	5	8:1	1:1	38,20
35	5	8:1	3:1	62,30

Для интерпретации полученных зависимостей был использован метод построения двумерных «разрезов» исследованной области экспериментирования с достаточно мелкими шагами по каждому фактору. Эти «разрезы» представляют собой семейство кривых, изображающих изолинии конверсии ацетона в ДЭК с выбранными уровнями в 30, 35, 40, ... 85, 90, 95, 98% в координатах X_1 — X_2 . Расчет и построение графиков выполнены на ЭВМ БЭСМ-6. Получено 25 таких «разрезов», из которых в статье приведены и подробно обсуждаются лишь 4 угловых (рис.).

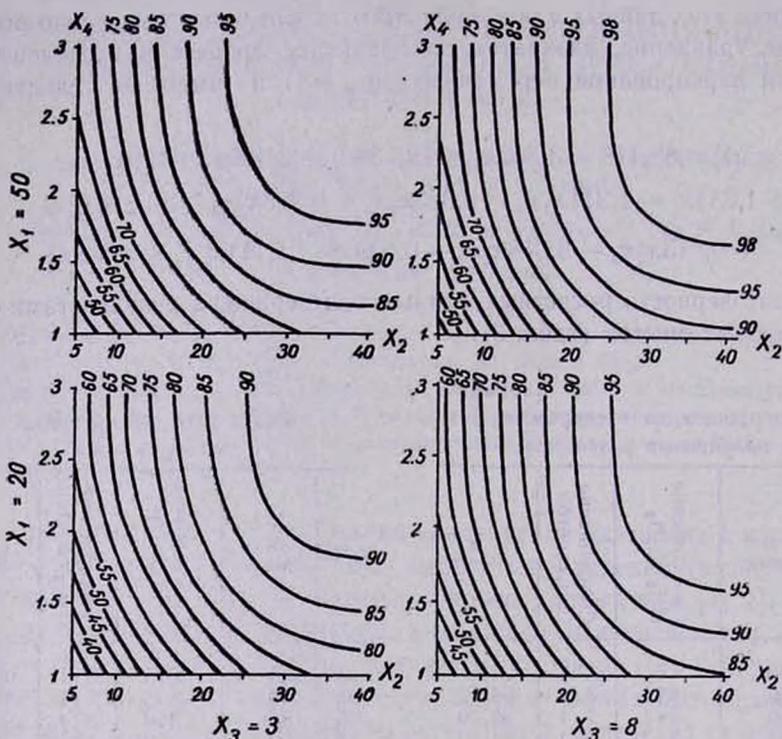


Рис. Типовые «разрезы», полученные на ЭВМ БЭСМ-6: X_1 —температура, X_2 —время контакта, X_3 —мольное соотношение аммиак:ацетилен, X_4 —мольное соотношение ацетилен:ацетон.

Характерной особенностью полученных «разрезов» является незначительное увеличение конверсии ацетона в ДЭК с изменением избытка ацетилена (X_4) выше 100% и заметное повышение конверсии при увеличении времени контакта (X_2), особенно в начальные 20—25 мин. При повышении температуры скорость реакции и степень использования ацетилена возрастают, причем для получения сравнимых результатов при прочих равных условиях количество вводимого в систему ацетилена может быть снижено на 20—25% от максимального значения. Совершенно аналогичным образом действует увеличение количества жидкого аммиака.

Анализ уравнения регрессии свидетельствует о наличии сложных взаимодействий в изучаемой системе, поэтому однозначная трактовка совместного влияния отдельных факторов весьма затруднительна. Однако не вызывает сомнения, что наилучшие результаты находятся в верхнем правом углу четырехугольника приводимых «разрезов». В то же время очевидно, что с техно-экономической точки зрения условия проведения процесса этинилирования в этом случае далеки от оптимальных, поскольку максимальная конверсия достигается за счет применения большого избытка аммиака и ацетилена, что влечет за собой значительный расход холода на стадиях приготовления исходной смеси и регенерации аммиака и ацетилена. По нашему мнению, поиск оптимального режима следует вести в направлении снижения количества аммиака и времени контакта, задаваясь определенной степенью превращения ацетона в ДЭК. Это привело нас к следующему выбору: температура реакции 35—40°, время контакта 20—25 мин., мольное соотношение аммиак:ацетилен и ацетилен:ацетон от 5:1 до 5,5:1 и от 1,5:1 до 1,8:1, соответственно. В этих условиях конверсия ацетона в ДЭК составляет не менее 85%.

По кинетическим кривым процесса, построенным на основании экспериментальных данных, была определена энергия активации реакции этинилирования ацетона ($E_{акт}$), которая после усреднения величин, полученных для разных режимов проведения реакции, оказалась равной ~ 2 ккал/моль. Интересно отметить, что энергия активации процесса этинилирования кетонов в среде жидкого аммиака в присутствии гомогенных катализаторов в сравнимых условиях составляет 8—10 ккал/моль [7]. Наблюдаемое снижение величины $E_{акт}$ при замене гомогенных катализаторов гетерогенными может быть связано с усилением основных свойств катализатора и наличием строго фиксированных в матрице активных четвертичных аммониевых групп. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что в сравнимых условиях конверсия ацетона в ДЭК при проведении реакции в присутствии анионита всегда заметно выше, чем при использовании гомогенных катализаторов.

По предварительным данным, обезвоженная ОН-форма анионита АВ-17 в указанном режиме может быть использована в течение не менее 3 недель без заметного снижения каталитической активности.

ՀԵՂՈՒԿ ԱՄՈՆԻԱԿԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԱՎ-17 ԱՆԻՈՆԱՓՈՒՆԱՆԱԿԻՉ
ԽԵԺԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԱՑԵՏՈՆԻ ԷԹԻՆԻԼԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. Ա. ԶՐԱՂԱՑՊԱՆՅԱՆ, Լ. Ա. ՈՒՍՏԻՆՅՈՒԿ, Ա. Գ. ՊՈԳՈՐԵԼՈՎ,
Տ. Վ. ՑԱՆՁԵՎՍԿԱՅԱ Է Ե. Յ. ԿՈՆՈՆՈՎ

Օգտագործելով փորձի մասթեմատիկական մշակման B_4 տիպի երկրորդ կարգի շորս փոփոխականներով մոդելն ուսումնասիրված է հեղուկ ամոնիակի միջավայրում անիոնափոխանակիչ խեժի ներկայությամբ ացետոնի

էթինիլացման պրոցեսը: Ստացված են պրոցեսի իրականացման օպտիմալ պայմանները:

INVESTIGATION OF THE ETHYNYLATION REACTION OF KETONES IN THE PRESENCE OF THE ION-EXCHANGE RESIN AB-17 IN LIQUID AMMONIA

M. A. JRAGHATSPANIAN, L. A. USTINYUK, A. G. POGORELOV,
T. V. YANCHEVSKAYA and N. F. KONONOV

The ethynylation reaction of acetone in the presence of the ion-exchange resin AB-17 in liquid ammonia was investigated using a mathematical treatment of a B_4 type model with four variables of the second order. Conditions were found where conversion of acetone into dimethylethynyl carbinol was more than 85%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. K. Frantz, Пат. США, 3105098 (1963); [С. А., 60, 1589 (1966)].
2. H. Pasedach, K. Bitter, W. Franche, W. Hoffmann, Пат. ФРГ, 2018971 (1971); [С. А., 76, 24211 (1972)].
3. Н. Г. Полянский, Катализ ионитами, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 5.
4. Л. А. Устынюк, С. А. Акимов, Б. П. Гусев, Н. Ф. Кононов, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2347.
5. М. А. Джрагацпанян, Л. А. Устынюк, Н. Ф. Кононов, Арм. хим. ж., 29, 612 (1976).
6. Сб. «Новые идеи планирования эксперимента», под ред. В. В. Налшмова, Изд. «Наука», М., 1969, стр. 140.
7. В. Ф. Кучеров, А. И. Кузьмичев, В. Н. Писаренко, Л. А. Устынюк, Б. П. Гусев, Н. Ф. Кононов, Этинилирование кетонов в среде жидкого аммиака, Тезисы V Всесоюзной конференции по химии азетилена, 28—30 октября 1975 г., Изд. Мецниперба, Тбилиси, 1975.

УДК 547.551+547.322+541.128.1

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXVIII. С-АЛКИЛИРОВАНИЕ N,N-ДИАЛКИЛАНИЛИНОВ
 ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫМИ ГАЛОГЕНИДАМИ

М. Г. ВОСКАНЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН, А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

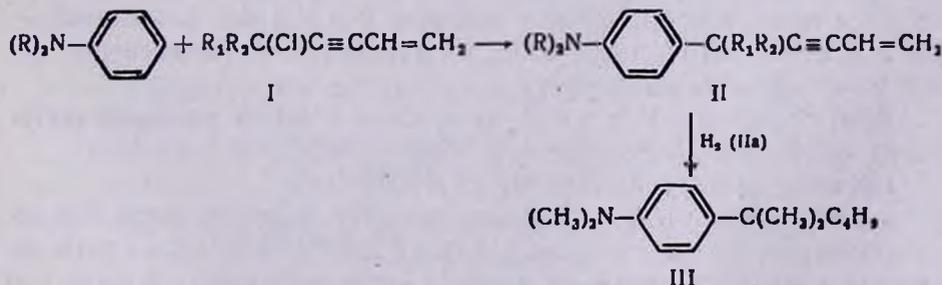
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 II 1976

Получены *para*-алкенил-N,N-диалкиланилины взаимодействием ениновых хлоридов с диалкиланилинами.

Табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Неомотря на многочисленные данные, касающиеся замещения галогена вторичными аминами в винилацетиленовых системах [1], вопрос о вовлечении в эту реакцию третичных аминов до сих пор остается почти открытым. Известно лишь [2], что триметиламин с некоторыми ениновыми хлоридами по аналогии со вторичными аминами дает четвертичные аммониевые соли кумуленовой структуры. Для того чтобы каким-то образом восполнить этот пробел, нами была проведена реакция между хлоридами I и диалкиланилинами. Оказалось, что взаимодействие, протекающее при комнатной температуре, приводит не к ожидаемым анилиновым солям, а к замещенным N,N-диалкиланилинам II, т. е. протекает не N-, а C-алкенилирование в *para*-положение исходного анилина



IIa. R=R₁=R₂=CH₃; IIб. R=R₂=CH₃, R₁=C₂H₅;

IIв. R=CH₃, R₁=H, R₂=C₂H₅; IIг. R=C₂H₅, R₁=R₂=CH₃.

Интересно, что продукты реакции выделяются с удовлетворительными выходами лишь при добавке к реакционной смеси порошкообразной и однохлористой меди. В этих условиях следовало ожидать протекания реакции дегалоконденсации хлоридов I с образованием непре-

дельных углеводородов аналогично [3]. Однако в нейтральном экстракте (экс. часть), кроме непрореагировавших хлоридов, никаких других продуктов не было обнаружено.

Строение индивидуальных по ГЖХ соединений II доказано как гидрированием в III (в случае IIa), так ИК и ЯМР спектрами. В ИК спектрах имеются полосы незамещенной винильной группы (910—920, 980—995, 1605—1620, 3085—3125 см^{-1}), дизамещенной тройной связи (2220—2230 см^{-1}), а также ароматич. кольца (1540—1560 см^{-1}). В ЯМР спектре соединения IIa обнаружены сигналы метильных групп при атоме азота $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ и у четвертичного атома углерода $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, проявляющиеся в виде синглетов в областях 2,9 и 1,64 м. д. Винильные протоны образуют мультиплет с центром при 5,6 м. д., четыре ароматических протона—группу линий с центром 7 м. д., напоминающую квартет АВ системы, что характерно для *para*-дизамещенного бензола.

На основе имеющихся экспериментальных данных трудно ответить на вопрос, являются ли полученные *para*-алкенинил-*N,N*-диалкиланилины II результатом непосредственного алкилирования диалкиланилинов ениновыми хлоридами, поскольку возможно также, что они образуются путем перегруппировки промежуточных солей аналогично известным перегруппировкам *N*-алкил(алкенил)анилинов в *para*-замещенные анилины [4]. Более предпочтительным на наш взгляд является первый вариант, т. к. во втором случае трудно найти более или менее приемлемое объяснение столь большой неустойчивости предполагаемых анилиновых солей.

Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование проводилось на приборе Хром-4 с катарометром, колонка стальная 2 м × 3 мм, наполнитель — 5% апиезона L и 15% твина-85 на хроматоне N-AW. Газ-носитель—гелий, $V=60\text{--}80$ мл/мин.

ЯМР спектр снимался в CCl_4 на приборе «Varian» с рабочей частотой 60 мГц. Внутренним стандартом служил ГМДС.

ИК спектры были сняты на UR-10 и ИКС-14А.

para-Алкенинил-*N,N*-диалкиланилины (II). Смесь 0,2 моля *N,N*-диалкиланилина, 0,1 моля хлорида I, 0,12 г Cu, 0,9 г CuCl , 1,8 мл воды запаивали в ампуле в атмосфере азота, а затем встряхивали 6 суток при комнатной температуре. Далее ампулу вскрывали и содержимое подкисляли разбавленной соляной кислотой и экстрагировали несколько раз эфиром (нейтральный экстракт). Из водной части органические основания высаливали поташом и извлекали эфиром (основной экстракт). Из нейтрального экстракта после удаления эфира были выделены непрореагировавшие хлориды, а из основного экстракта наряду с исходными *N,N*-диалкиланилинами соединение II (таб.).

Таблица

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	N, %	
					найдено	вычислено
IIa	37.1	128—130/2	1,5645	1,0092	6,90	6,56
IIб	22,0	144—146/3	1,5585	0,9560	6,23	6,25
IIв	22,0	145—146/3	1,5535	0,9800	5,87	6,25
IIг	16.6	145—147/3	1,5615	1,0166	5,85	5,81

4-(1,1-Диметиламил)-N,N-диметиланилин (III). 3 г IIa в 20 мл абс. спирта встряхивали в атмосфере водорода в присутствии окиси платины (по Адамсу). После поглощения рассчитанного количества водорода смесь отфильтровали и перегнали. Выделено 2,8 г (90,7%) III, т. кип. 120—122°/4 мм, n_D^{20} 1,5200, d_4^{20} 0,9082. Найдено %: С 80,80; Н 11,87; N 7,5. $C_{15}H_{26}N$. Вычислено %: С 81,16; Н 12,05; N 6,79.

ՀԱԳԵՅԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

XXXVIII. N,N-ԴԻԱԿԻԼԱՆԻԼԻՆՆԵՐԻ C-ԱԿԻԼԱՑՈՒՄԸ ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՀԱՌԳԵՆԻԴՆԵՐՈՎ

Մ. Գ. ՈՅԿԱՆՅԱՆ, Փ. Ա. ՉՈՐԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ԽՐԻՄՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ներկային ընդհանրության և N,N-դիալկիլանիլինների փոխազդմամբ պղնձի կատալիզատորի ներկայությամբ ստացված են պարա-ալկենիլի տեղակալված N,N-դիալկիլանիլիններ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXVIII. C-ALKYLATION OF N,N-DIALKYLAMINES WITH VINYL PROPARGYL HALIDES

M. G. VOSKANIAN, Zh. A. CHOBANIAN, A. P. KHRIMIAN
and Sh. H. BADANIAN

p-Alkenyl-substituted N,N-dialkylanilines have been obtained by the interaction of enynic chlorides with N,N-dialkylanilines in the presence of copper catalyts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. A. Vartanian, Sh. O. Badanian, IUPAC Abstracts of Congress, Lectures and Scientific papers, London, 1963, 226; Angew. Chem., 75, 1034 (1963); С. А. Варта­нян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964); С. А. Варта­нян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 3, 1967 (1967); Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 804 (1970).
2. С. А. Варта­нян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, 21, 170 (1968).
3. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Арм. хим. ж., 27, 852, 939 (1974).
4. Manfred K. Eberhard, J. Org. Chem., 37, 3649 (1972); G. Chuchani, V. Rodriguez-Uzcanga, Tetrah., 22, 2665 (1966); H. J. Hansen, Hans Schmid, Helv. Chem., 56, 105 (1973); M. J. T. Robinson, Stuart M. Rosenfeld, Tetrah. Lett., 17, 1431 (1957).

ХЛОРИРОВАНИЕ 3,4- И 1,4-ДИХЛОРБУТЕНОВ
В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

С. К. АКОПЯН, Ю. А. КОТИКЯН, С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 14 XI 1975

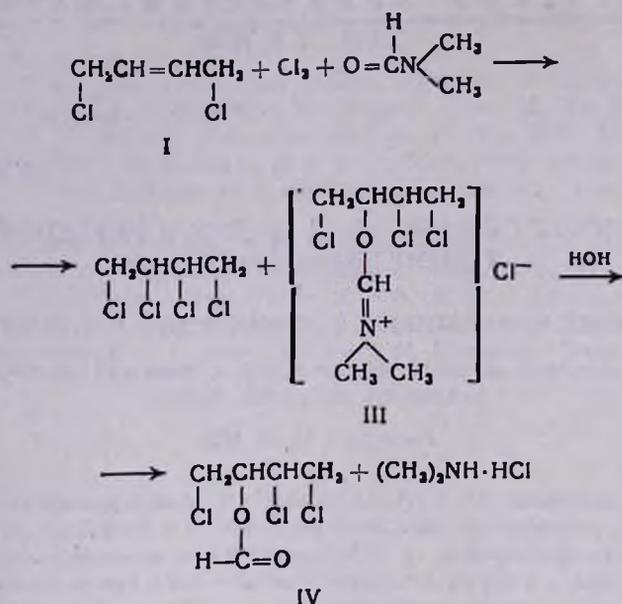
Изучено хлорирование 3,4- и 1,4-дихлорбутенов в диметилформамиде (ДМФА). Показано, что при хлорировании *транс*-1,4-дихлор-2-бутена в ДМФА образуются кристаллический 1,2,3,4-тетрахлорбутан и *N,N*-диметил(2,3-дихлор-1-хлорметилпропоксиметил)иммонийхлорид, а в случае 3,4-дихлор-1-бутена — смесь кристаллического и жидкого тетрахлорбутанов, а также смесь иммонийхлоридов. Полученные иммониевые хлориды были превращены в соответствующие трихлорформилбутаны.

Библ. ссылок 5.

Известно, что при хлорировании *транс*-1,4-дихлор-2-бутена в четыреххлористом углероде или хлористом метиле имеет место одновременное *цис*- и *транс*-присоединение по кратной связи с образованием смеси жидкого и кристаллического изомеров 1,2,3,4-тетрахлорбутана [1]. Так как последний является исходным для синтеза 2,3-дихлорбутандиена-1,3, было интересно разработать способ получения кристаллического тетрахлорбутана.

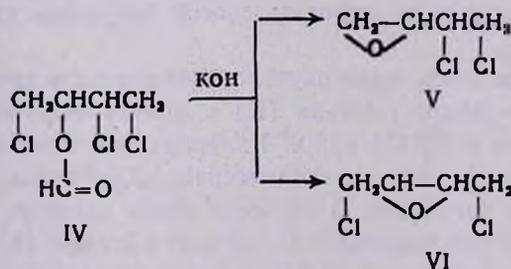
С этой целью нами было изучено хлорирование *транс*-1,4-дихлор-2-бутена (I) и 3,4-дихлор-1-бутена (II) в диметилформамиде (ДМФА). Было найдено, что в ДМФА при 0° I хлорируется легче, чем II, причем I образует исключительно кристаллический 1,2,3,4-тетрахлорбутан с выходом 70%, в то время как II образует смесь жидкого и кристаллического изомеров в соотношении 1:1 с общим выходом 41—45%. Хлорирование эквимольной смеси I и II также приводит к смеси жидкого и кристаллического изомеров, но уже в соотношении 1:3 с общим выходом 55—60%.

Поскольку реакция протекает по электрофильному механизму, го не исключалось образование в ДМФА иммонийхлоридов [2]. Действительно, при хлорировании I при $-5 \div 0^\circ$, кроме кристаллического тетрахлорбутана, образуется также около 28% *N,N*-диметил(2,3-дихлор-1-хлорметилпропоксиметил)иммонийхлорида (III).

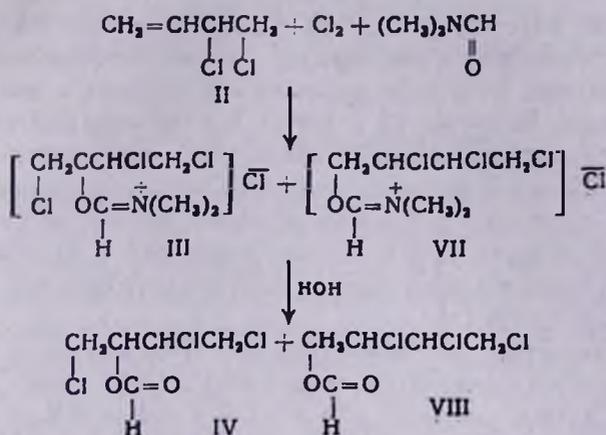


Из-за большой гигроскопичности иммонийхлорид III нами не выделен в чистом виде, а под действием воды превращен в соответствующий 1,2,4-трихлор-3-формилбутан (IV). Разложение иммониевой соли III ацетоном и спиртом также ведет к образованию IV.

Строение полученного формиата, кроме элементного анализа и физико-химических методов (ГЖХ, ИКС), было доказано превращением его в соответствующие окиси [3, 4].

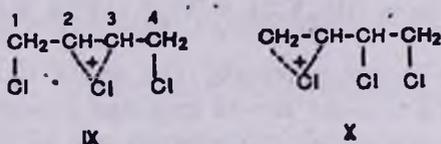


Аналогично при хлорировании 3,4-дихлор-1-бутена наряду с основным продуктом реакции — 1,2,3,4-тетрахлорбутаном, была выделена с 33% выходом смесь N,N-диметил(2,3,4-трихлорбутоксиметил)иммонийхлорида (VII) и N,N-диметил(2,3-дихлор-1-хлорметилпропoxиметил)иммонийхлорида (III):



Гидролиз полученной смеси привел к смеси 1,2,4-трихлор-3-формилбутана (IV) и 1,2,3-трихлор-4-формилбутана (VIII) в соотношении 1:0,8. Последние аналогично IV были превращены в соответствующие окиси V и VI.

Исключительное образование кристаллического тетрахлорбутана при хлорировании *транс*-1,4-дихлор-2-бутена и образование смеси тетрахлорбутанов при хлорировании 3,4-дихлор-1-бутена можно представить схемой, включающей промежуточное образование хлорониевых катионов IX и X.



Не трудно заметить, что атака хлора или молекулы ДМФА на C_2 или C_3 хлорония IX возможна лишь с тыльной стороны, что должно привести к исключительному образованию кристаллического тетрахлорбутана и иммонийхлорида III. В случае же хлорониевого катиона X атака аниона хлора на C_1 или C_2 должна привести к смеси жидкого и кристаллического тетрахлорбутанов, атака молекулы ДМФА — к смеси иммонийхлоридов III и VII, что и получается в действительности.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводилась на приборе «Цвет» (модель 4-67) с катарометром, газ-носитель — гелий. В зависимости от характера веществ использовались различные насадки: а) 10% апиезон-твин-80 на целите 545, б) 15% карбовакса на хроматоне NAW—HMDS. ИК спектры были сняты на спектрометре ИКС-14.

Хлорирование дихлорбутенов

а) *Хлорирование 1,4-дихлор-2-бутена*. Через раствор 41,3 г (0,33 моля) *транс*-1,4-дихлор-2-бутена в 73 г (1 моль) сухого ДМФА при -5° в

течение 45—60 мин. пропустили 23 г (0,33 моля) сухого хлора. Реакционную смесь разбавили абс. эфиром до полного осаждения соли. Последнюю отделили, 2—3 раза промыли абс. эфиром и высушили в вакуум-эксикаторе. Получено 25 г (28%) N,N-диметил(2,3-дихлор-1-хлорметилпропоксиметилен)иммонийхлорида (III), температуру плавления которого не удалось определить из-за большой гигроскопичности. Эфирный раствор несколько раз промыли водой, высушили над сульфатом магния, после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 43,8 г (69,7%) кристаллического 1,2,3,4-тетрахлорбутана с т. кип. $130^{\circ}/40$ мм, n_D^{20} 1,4815 [1].

б) Хлорирование 3,4-дихлор-1-бутена. В аналогичных условиях из 40 г (0,32 моля) 3,4-дихлор-1-бутена и 22,3 г (0,32 моля) хлора в 70 г (0,95 моля) ДМФА получено 28,1 г (33%) смеси N,N-диметил(2,3-дихлор-1-хлорметилпропоксиметилен)иммонийхлорида (III) и N,N-диметил(2,3,4-трихлорбутоксиметилен)иммонийхлорида (VII), а также 25,8 г (41%) смеси жидкого и кристаллического 1,2,3,4-тетрахлорбутанов в соотношении 1:1. Температура кипения жидкого изомера $110^{\circ}/40$ мм, n_D^{20} 1,5003 [5].

в) Хлорирование смеси 3,4- и 1,4-дихлорбутенов. Из 80 г (0,64 моля) смеси, состоящей из 46,4 г (57,7%) 3,4-дихлор-1-бутена (II) и 33,6 г (42,3%) 1,4-дихлор-2-бутена (I) в 140 г (1,91 моля) ДМФА, и 45,44 г (0,64 моля) хлора получено 65,2 г (53%) смеси жидкого и кристаллического 1,2,3,4-тетрахлорбутанов в соотношении 1:3 (ГЖХ), 58,2 г (32%) смеси иммонийхлоридов (III, VII) и 9,7 г (12%) непрореагировавшего 3,4-дихлор-1-бутена.

Взаимодействие иммонийхлорида III с водой. К 18,7 г (0,068 моля) иммонийхлорида III в течение 10—15 мин. при перемешивании прикапали 80 мл воды. Перемешивание продолжали еще 15 мин. Образовавшийся органический слой отделили, водный 2 раза экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промыли водой, высушили над сульфатом магния, после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 16,5 г (98%) 1,2,4-трихлор-3-формилбутана (IV) с т. кип. 125 — $128^{\circ}/25$ мм, n_D^{20} 1,4933, d_4^{20} 1,3962. Найдено %: С 29,32; Н 3,26; Cl 52,16. $C_5H_7O_2Cl_3$. Вычислено %: С 29,19; Н 3,40; Cl 51,82.

ИК спектр, cm^{-1} : ν_{max} 1745 (C=O).

Взаимодействие иммонийхлорида III с ацетоном. К 16,4 г (0,06 моля) иммонийхлорида III прикапали 100 мл ацетона в течение 15 мин. Сначала соль растворилась, а затем при слабом разогревании начали выпадать белые кристаллы солянокислого диметиламина, которые отфильтровали. После отгонки ацетона остаток промыли водой, высушили над сульфатом магния и перегнали. Получили 11,9 г (96%) 1,2,4-трихлор-3-формилбутана (IV) с т. кип. 125 — $128^{\circ}/25$ мм, n_D^{20} 1,4933.

Взаимодействие смеси иммонийхлоридов III и VII с водой. В аналогичных условиях из 28,1 г (0,082 моля) смеси иммонийхлоридов III и VII получено 22,1 г (99%) смеси 1,2,3-трихлор-4-формилбутана (VIII) и 1,2,4-трихлор-3-формилбутана (IV) в соотношении 0,8:1 с т. кип. 125 —

132°/25 мм, n_D^{20} 1,4913. Найдено %: С 28,75; Н 3,34; Cl 51,48. $C_5H_7O_2Cl_3$. Вычислено %: С 29,19; Н 3,40; Cl 51,82. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{max} 1745 (C=O).

Получение дихлорэпоксидбутанов

а) Из 1,2,4-трихлор-3-формилбутана. К 40 мл 14% раствора едкого кали и при комнатной температуре в течение 10 мин. прикапали 10,27 г (0,05 моля) 1,2,4-трихлор-3-формилбутана (IV). Смесь перемешивали 20—25 мин., затем экстрагировали эфиром. Эфирный раствор высушили над сульфатом магния. Перегонкой получили 5,9 г (84%) смеси (ГЖХ), состоящей из 44,4% 3,4-дихлор-1,2-эпоксидбутана (V) (т. кип. 78—80°/35 мм, n_D^{20} 1,4825, d_4^{20} 1,3350. Найдено %: С 33,88; Н 3,97; Cl 51,13. $C_4H_6OCl_2$. Вычислено %: С 34,04; Н 4,25; Cl 50,35) и 55,6% 1,4-дихлор-2,3-эпоксидбутана (VI) (т. кип. 80°/25 мм, n_D^{20} 1,4800, d_4^{20} 1,3203 [3]).

б) Из смеси 1,2,4-трихлор-3-формилбутана (IV) и 1,2,3-трихлор-4-формилбутана (VIII). В аналогичных условиях из 19,1 г (0,093 моля) смеси 1,2,4-трихлор-3-формилбутана (IV) и 1,2,3-трихлор-4-формилбутана (VIII) в соотношении 1:0,8 и 100 мл 14% раствора едкого кали получено 10,91 г (80%) смеси, состоящей из 55% 1,4-дихлор-2,3-эпоксидбутана (VI) и 45% 3,4-дихлор-1,2-эпоксидбутана (V).

3,4- եւ 1,4-դիքլորբուտենների քլորացումը դիմեթիլ-

Ս. Կ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԿՈՏԻԿՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱԿՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 3,4- և 1,4-դիքլորբուտենների քլորացումը դիմեթիլ-ֆորմամիդում: Ցույց է տրված, որ տրանս-1,4-դիքլոր-2-բուտենի քլորացման ժամանակ առաջանում են բյուրեղական 1,2,3,4-տետրաքլորբուտան (70%) և իմոնիտամային աղ (28%): 3,4-դիքլորբուտենի քլորացման արդյունքում ստացվում են բյուրեղական և հեղուկ տետրաքլորբուտանների խառնուրդ 1:1 հարաբերությամբ (50%), ինչպես նաև իմոնիտամային աղերի խառնուրդ: Ատացված իմոնիտամային աղերը ջրի հետ փոխազդեցիկ չլինելով են համապատասխան ֆորմիլածանցյալների, որոնց քիմիական կառույցը հաստատվել է հայտնի օքսիմիացությունների միջոցով:

CHLORINATION OF 3,4- AND 1,4-DICHLOROBUTENES IN DIMETHYLFORMAMIDE

S. K. HAKOPIAN, Yu. A. KOTIKIAN, S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSIAN

Chlorination of the title compounds in dimethylformamide has been investigated. It was shown that in the case of *trans*-1,4-dichlorobuten-2 crystalline 1,2,3,4-tetrachlorobutane and N,N-dimethyl(2,3-dichloro-1-

chloromethylpropoxymethylene)Immonium chloride are formed in yields of 70 and 28%, respectively, while chlorination of 3,4-dichlorobuten-1 lead to the formation of a mixture of crystalline and liquid tetrachlorobutanes and of Immonium chlorides as well. The latter were transformed into the corresponding trichloroformyl butanes whose structure was proved by means of converting them into the known oxides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Shonida Kiyonori*, Chem. Lett., 1973, № 8, 897—900; РЖХим ЗЖ60, 1974.
2. *A. Roocker, P. Radzinski*, Bull. Soc. Chim. Belges, 79, 531 (1970).
3. *М. С. Малиновский, В. Г. Дрюк, В. И. Авраменко*, ЖОрХ, 4, 1725 (1968).
4. *E. Hawkins*, Англ. пат., № 864880 (1961), РЖХим, 1962, 7Л65.
5. *В. А. Некрасова*, Работы по химии членов Крымского отд. ВХО им. Д. И. Менделеева, Симферополь, Крымиздат, 1961, стр. 197.

ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛА

VII. СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ИМИДАЗОЛИНА

А. А. АРОЯН, Р. А. АРОЯН, Л. А. КЦОЯН и М. А. ИРАДЯН

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

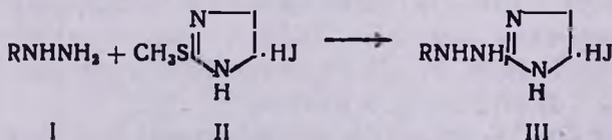
Поступило 9 XII 1975

Синтезированы замещенные 2-гидразино-2-имидазолины реакцией йодгидрата 2-метилтио-2-имидазолина с фенилгидразином, 4-метоксибензилгидразином, гидразидом 4-метоксибензойной кислоты и гидразидом ацетофенона. Исследовано взаимодействие йодгидрата 2-гидразино-2-имидазолина с 4-алкоксибензальдегидами и 4-алкокси(3-хлор-, 3-нитро)ацетофенонами.

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Имидазолины, содержащие арильные, алкильные и другие радикалы в положении 2, проявляют различное физиологическое действие. Некоторые из них применяются в практической медицине как гипотензивные, спазмолитические и антигистаминные средства [1—3]. Не меньший фармакологический интерес представляют замещенные 2-амино-2-имидазолины, обычно получаемые взаимодействием йодгидрата 2-метилтио-2-имидазолина (II) с аминами [4, 5].

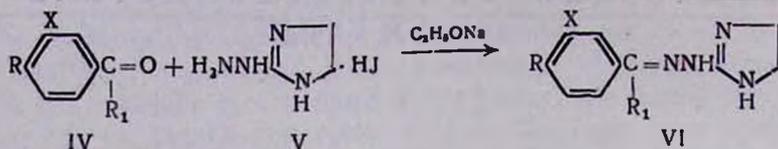
Нами проверена возможность синтеза замещенных 2-гидразино-2-имидазолинов по аналогичной схеме. Для этого меркаптопроизводное II введено во взаимодействие с производными гидразина—фенилгидразином, 4-метоксибензилгидразином, гидразидом 4-метоксибензойной кислоты и гидразидом ацетофенона. Реакция проведена в абсолютном метаноле. В качестве среды можно применять и высшие спирты [6].



R = C₆H₅; 4-CH₃OC₆H₄CH₂; 4-CH₃OC₆H₄CO.

Взаимодействие II с гидразидом ацетофенона [7] приводит к йодгидрату VI (R = H, X = H, R₁ = CH₃).

Гидразоны VI были получены нами также взаимодействием ароматических альдегидов и кетонов IV с V в присутствии эквимольного количества этилата натрия.



В отсутствие этилата натрия образуются йодгидраты VI с высокими выходами.

Попытка получить гидразидопроизводное взаимодействием эфиров 4-алкоксибензойных кислот с V оказалась безуспешной.

Исследована гипотензивная активность синтезированных веществ. Производные гидразина III и гидразоны VI в дозе 0,1 мг/кг не оказывают влияния на артериальное давление крыс. Исключение составляют гидрохлориды 2-(N'-4-пропоксибензилденгидразино)-2-имидазолина и 2-[α, α -(4-этокси-, 4-пропокси-3-хлор)фенилэтиленгидразино]-2-имидазолина, вызывающие умеренное, но длительное повышение артериального давления. Исползованный в качестве контроля клонидин—гидрохлорид 2-(2,6-дихлорфениламино)-2-имидазолина, в дозе 0,1 мг/кг вызывает выраженное и длительное понижение артериального давления.

Экспериментальная часть

Молекулярные веса определены на масс-спектрометре МХ-1303 при энергии ионизации 30 эв и температуре на 20—30° ниже т. пл. образца.

Подгидрат 2-(N'-фенилгидразино)-2-имидазолина. Смесь 2,4 г (0,01 моля) II, 1,3 г (0,012 моля) фенилгидразина и 20 мл абс. метанола кипятили 4—5 час. После охлаждения добавили 15 мл абс. эфира. Выпавший осадок отфильтровали. Выход 1,6 г (52,6%), т. пл. 193—194°. Найдено %: С 35,90; Н 4,21; N 18,31. М 176 (масс-спектрометрически). $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_4$. Вычислено %: С 35,54; Н 4,31; N 18,42.

Подгидрат 2-(N'-4-метоксибензилгидразино)-2-имидазолина. Смесь 2,4 г (0,01 моля) II, 1,8 г (0,012 моля) 4-метоксибензилгидразина [8] и 20 мл абс. этанола кипятили 5—6 час. После охлаждения добавили 15 мл абс. эфира и смесь оставили на ночь в холодильнике. Выпавший осадок отфильтровали. Выход 1 г (28,7%), т. пл. 165—166°. Найдено %: С 38,20; Н 5,12; N 16,05. М 220 (масс-спектрометрически). $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено %: С 37,94; Н 4,92; N 16,09.

Подгидрат 2-(N'-4-метоксибензоилгидразино)-2-имидазолина. Смесь 3,7 г (0,015 моля) II, 1,7 г (0,01 моля) гидразида 4-метоксибензойной кислоты и 20 мл абс. метанола кипятили 8—10 час. Метанол отогнали и добавили абс. ацетон. Выпавший осадок непрореагировавшего II отфильтровали. Большую часть ацетона отогнали и добавили абс. эфир. Йодгидрат выделяется в виде масла. Выход 1,6 г (44,2%). Найдено %: С 36,61; Н 4,31 N 15,20. М 234 (масс-спектрометрически). $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено %: С 36,48; Н 4,17; N 15,47.

Гидразоны VI

R	R ₁	X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида, °C	R _f
					C	H	N	C	H	N		
H	CH ₃	H	82,4	176—177	64,99	6,89	27,61	65,32	6,98	27,70	251—252	0,37
CH ₃ O	H	H	72,7	198—199	60,75	6,18	25,57	60,53	6,47	25,67	227—228	0,27
C ₂ H ₅ O	H	H	70,2	170—171	62,32	6,70	24,25	62,05	6,94	24,12	207—208	0,30
C ₃ H ₇ O	H	H	68,1	181—182	63,14	7,10	22,43	63,39	7,37	22,75	190—191	0,33
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ O	H	H	70,8	185—186	63,22	7,43	22,49	63,39	7,37	22,75	144—145	0,32
C ₄ H ₉ O	H	H	69,7	183—185	64,39	7,51	21,30	64,59	7,74	21,52	182—183	0,34
<i>изо</i> -C ₄ H ₉ O	H	H	70,3	165—167	64,80	7,45	21,76	64,59	7,74	21,52	189—190	0,38
CH ₃ O	CH ₃	H	67,2	193—194	61,72	7,25	24,38	62,05	6,94	24,12	270—271	0,38
C ₂ H ₅ O	CH ₃	H	66,7	204—205	63,27	7,35	22,75	63,39	7,36	22,75	238—239	0,42
C ₃ H ₇ O	CH ₃	H	80,8	187—188	64,76	7,84	21,29	64,59	7,74	21,52	212—213	0,38
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ O	CH ₃	H	65,2	170—171	64,27	7,45	21,81	64,59	7,74	21,52	199—200	0,40
C ₄ H ₉ O	CH ₃	H	80,0	186—187	65,46	8,30	20,70	65,66	8,08	20,42	215—217	0,47
<i>изо</i> -C ₄ H ₉ O	CH ₃	H	73,2	159—160	65,90	8,01	20,70	65,66	8,08	20,42	204—205	0,46
CH ₃ O	CH ₃	Cl	80,5	234—235	53,84	5,73	21,22	54,03	5,67	21,01	265—266	0,31
C ₂ H ₅ O	CH ₃	Cl	68,0	200—201	55,90	6,40	20,21	55,61	6,10	19,96	261—262	0,34
C ₃ H ₇ O	CH ₃	Cl	75,8	190—191	57,04	6,70	19,30	57,04	6,50	19,01	266—267	0,43
C ₄ H ₉ O	CH ₃	Cl	65,0	176—177	58,10	6,58	17,95	58,34	6,85	18,14	243—244	0,46
2-C ₃ H ₇ O	H	5-Br	60,2	185—186	48,27	5,51	17,45	48,01	5,27	17,23	228—229	0,35
CH ₃ O	H	CH ₃ O	77,2	206—207	57,82	6,23	22,62	58,05	6,50	22,57	241—242	0,31
H	CH ₃	NO ₂	65,5	208—209	53,68	5,23	27,99	53,43	5,30	28,33	252—253	0,41**
CH ₃ O	CH ₃	NO ₂	62,1	237—238	52,02	5,81	25,29	51,98	5,45	25,23	256—257	0,40**
C ₂ H ₅ O	CH ₃	NO ₂	70,3	245—246	53,40	5,79	24,34	53,60	5,88	24,04	250—251	0,43**
C ₃ H ₇ O	CH ₃	NO ₂	76,2	233—234	55,26	6,03	23,16	55,07	6,27	22,94	258—259	0,46**
C ₄ H ₉ O	CH ₃	NO ₂	78,3	229—230	56,60	6,39	21,65	56,41	6,63	21,93	245—246	0,48**

* ТСХ на окиси алюминия II степени активности, в системе *n*-гексан—этанол, 8:1.** В системе *n*-гексан—этанол, 4:1.

2-Имидазолинилгидразоны 4-алкоксибензальдегидов и 4-алкокси-(3-хлор-3-нитро)ацетофенонов (VI). К этилату натрия, приготовленному из 0,23 г (0,01 г-ат) натрия и 10 мл абс. этанола, добавили 2,3 г (0,01 моля) V [9] и затем при перемешивании прикапывали 0,01 моля IV. Смесь нагревали на водяной бане 1 час и оставили на ночь. Выпавший осадок отфильтровали и промыли на фильтре водой. Перекристаллизовали VI из диметилформамида (табл.). ИК спектр VI ($R=C_2H_5O$, $X=H$, $R_1=H$), cm^{-1} : ν_{NH} 3170, 3460; $\nu_{C=N}$ 1650; ν_{C-C} 1590, 1610; $\nu_{C=O}$ 1060. М ($R=CH_2O$, $X=H$, $R_1=CH_3$) 232 (масс-спектрометрически).

Иодгидрат 2-(α,α -фенилэтилиденгидразино)-2-имидазолина. А. Смесь 2,3 г (0,01 моля) V, 1,2 г (0,01 моля) ацетофенона и 10 мл абс. этанола кипятили 2 часа. Выпавший осадок отфильтровали. Выход 3 г (90,9%), т. пл. 273—274°. Найдено %: С 40,10; Н 5,42; N 16,66. $C_{11}H_{15}N_4$. Вычислено %: С 40,02; Н 4,58; N 16,97.

Б. Смесь 2,4 г (0,01 моля) II, 1,6 г (0,012 моля) гидразона ацетофенона и 15 мл абс. этанола кипятили 3 часа и оставили на ночь. Выпавший осадок отфильтровали и кипятили в абс. ацетоне. Оставшиеся кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе. Выход 2,1 г (63,6%).

ԻՄԻԴԱԶՈՒԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

VII. 2-ԻՄԻԴԱԶՈՒԻՆԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ն. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ, Հ. Հ. ՀԱՐՈՅԱՆ, Լ. Ա. ԿՏՈՅԱՆ և Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ

Սինթեզված են տեղակալված 2-հիդրազինո-2-իմիդազոլիններ 2-մեթիլ-իմիդազոլինի յոդջրածնական աղի ռեակցիայով ֆենիլհիդրազինի, 4-մեթօքսիբենզիլհիդրազինի, 4-մեթօքսիբենզոյկաթնային թթվի հիդրազիդի և ացետոնֆենոնի հիդրազոնի հետ:

Հետազոտված է 2-հիդրազինո-2-իմիդազոլինի փոխազդեցությունը 4-ալկօքսիբենզալդեհիդների և 4-ալկօքսի(3-քլոր-, 3-նիտրո)ացետոնֆենոնների հետ:

IMIDAZOLE DERIVATIVES

VII. SYNTHESIS OF NEW 2-IMIDAZOLINE DERIVATIVES

H. A. HAROYAN, H. H. HAROYAN, L. A. KTSOYAN and M. A. IRADIAN

Substituted 2-hydrazino-2-imidazolines have been synthesised by the interaction of 2-methylthio-2-imidazoline hydriodide with phenylhydrazine, 4-methoxybenzylhydrazine, 4-methoxybenzoic acid hydrazide and acetophenone hydrazone.

The reaction of 2-hydrazino-2-imidazoline hydriodide with 4-alkoxybenzaldehydes, 4-alkoxy-3-chloro and 4-alkoxy-3-nitroacetophenones has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *W. Hoefke, W. Kobinger, Arzneimittel-Forsch.*, 16 (8), 1038 (1966).
2. *J. Lusster, Rev. Can. biol.*, 5, 462 (1946); [C. A., 41, 810b (1947)].
3. *R. Meler, K. Bucher, Schweiz. Med. Wochenschr.*, 76, 294 (1946).
4. *S. R. Asplnall, E. J. Bianco, J. Am. Chem. Soc.*, 73, 602 (1951).
5. *B. Adcock, A. Lawson, J. Chem. Soc.*, 1965, 474.
6. Пат. США, 3.480.630 (1969); [C. A., 75, 129810s (1971)].
7. *G. Lock, K. Stach, Ber.*, 77B, 293 (1944).
8. *А. А. Ароян, Н. С. Ирадян, Арм. хим. ж.*, 24, 338 (1971).
9. *M. Brugger, F. Korte, Ann.*, 764, 112 (1972).

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРАЗИДОВ
 4-АЛКОКСИФЕНИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Т. Р. ОВСЕПЯН, А. Х. АВЕТИСЯН, А. А. АРОЯН,
 С. Г. КАРАГЕЗЯН и В. Г. САРАФЯН

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

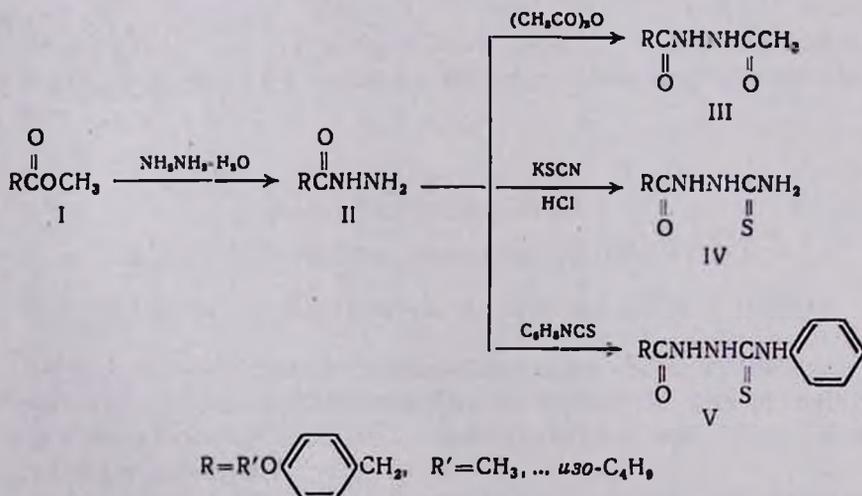
Поступило 30 XII 1975

Для испытания противотуберкулезных свойств синтезирован ряд гидразидов 4-алкоксифенилуксусных кислот и изучены некоторые их превращения, приводящие к N'-ацетилгидразидам и замещенным тиосемикарбазидам.

Табл. 2, библиографические ссылки 3.

При синтезе новых возможных антимикробных веществ необходимо, чтобы в их структуре имелись группировки, способные вступать во взаимодействие с жизненно важными веществами бактериальной клетки, например, амино или гидразиновые остатки, комплексообразующие группировки, потенциальные меркаптогруппы и др. [1]. С этой точки зрения получение гидразидов 4-алкоксифенилуксусных кислот и некоторые их превращения, приводящие к упомянутым группировкам в структуре, представляют определенный интерес.

Синтез гидразидов II и их превращения осуществлены по схеме



Исходные метиловые эфиры 4-алкоксифенилуксусных кислот I [2] вводились в реакцию с избытком гидрата гидразина. Выход гидразидов

4-алкоксифенилуксусных кислот II — 85—87%. Из спиртовых растворов гидразидов II обработкой насыщенным эфирным раствором хлористого водорода были осаждены их гидрохлориды.

Структуры соединений II и III подтверждены наличием характеристических поглощений в ИК спектрах.

Взаимодействие гидразидов II с роданистым калием и фенилизотиоцианатом привело к замещенным тиосемикарбазидам.

В первом случае реакция идет в присутствии концентрированной соляной кислоты при нагревании в метаноле. Почти с количественными выходами образуются тиосемикарбазида V часовым кипячением и соответствующих веществ в этаноле. В масс-спектрах соединений IV и V ($R=CH_3$) присутствуют пики молекулярных ионов и характеристических фрагментов, подтверждающие их структуры.

Изучена противотуберкулезная активность гидразидов 4-алкоксифенилуксусных кислот и ацетогидразидов 4-алкоксифенилуксусных кислот (12 соединений) на жидкой синтетической основе Сотона с добавлением и без добавления лошадиной сыворотки описанным ранее методом 2-кратных серийных разведений [3]. Использовались три штамма микобактерий — *Myc. Academia*, *Myc. Smegma* и *Myc. Fortultum*. Препараты не обладают туберкулоостатической активностью.

Экспериментальная часть

ТСХ проведена на пластинках силуфол УФ-254, проявление ультрафиолетом, парами йода.

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 30 эв и температуре напуска на 30—40° ниже т. пл. веществ.

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в твердом состоянии в таблетках с бромистым калием.

Гидразиды 4-алкоксифенилуксусных кислот (II). Смесь 0,03 моля I и 1,5 г (0,045 моля) гидрата гидразина кипятили 6—8 час. По охлаждении кристаллический гидразид фильтровали и перекристаллизовали из этанола. Система ТСХ: метанол—эфир, 1:1 (табл. 1). ИК спектр II ($R=CH_3$), cm^{-1} : ν_{NH_2} 3220, 3310; $\nu_{NH-амид}$ 3360; ν_{CONH} 1650; ν_{NH} 1625.

N'-Ацетогидразиды 4-алкоксифенилуксусных кислот (III). 0,01 моля II с 5,1 г (0,05 моля) уксусного ангидрида нагревали на водяной бане 3 часа. После охлаждения прилили 5 мл этанола, образовавшийся осадок отфильтровали и перекристаллизовали из метанола. Система ТСХ метанол—эфир, 1:1 (табл. 1). ИК спектр III ($R=CH_3$), cm^{-1} : ν_{NH} 3220, 1520; ν_{CONH} 1650; $\nu_{C=C}$ 1600.

1-(4-Алкоксифенилацето)тиосемикарбазида (IV). К суспензии 0,013 моля II, 1,75 г (0,018 моля) роданистого калия в 25 мл этанола прилили 1,5 мл соляной кислоты (d 1,198) и нагревали на водяной бане 1 час. За-

тем выпарили досуха, прилили 100 мл холодной воды, кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из 50% этанола. Система ТСХ: ацетон—бензол, 1:1 (табл. 2). ИК спектр IV ($R=CH_3$), cm^{-1} : ν_{-CONH-} 1665; ν_{-NH-} 3345, 1530; ν_{-C-S} 1135.

Таблица 1

Гидразиды II и ацетогидразиды III

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	C, %		H, %		N, %		R _f
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	H	86,4	129—130	59,85	59,98	6,95	6,71	15,63	15,54	0,81
C ₂ H ₅	H	82,5	122—123	61,71	61,83	7,13	7,26	14,30	14,42	0,80
C ₃ H ₇	H	86,2	117—118	63,59	63,43	7,85	7,74	13,21	13,45	0,79
изо-C ₃ H ₇	H	82,4	89—90	63,57	63,43	7,74	7,74	13,33	13,45	0,76
C ₄ H ₉	H	89,7	127—128	64,59	64,84	8,30	8,16	12,41	12,60	0,78
изо-C ₄ H ₉	H	88,4	109—110	64,90	64,84	4,46	8,16	12,32	12,60	0,77
CH ₃	COCH ₃	56,4	162—163	59,71	59,44	6,32	6,35	12,47	12,60	0,79
C ₂ H ₅	COCH ₃	62,5	181—183	61,22	61,00	7,01	6,82	11,75	11,85	0,78
C ₃ H ₇	COCH ₃	66,2	186—187	62,58	62,38	7,42	7,21	10,93	11,19	0,77
изо-C ₃ H ₇	COCH ₃	62,4	180—182	62,53	62,38	7,11	7,21	11,11	11,19	0,74
C ₄ H ₉	COCH ₃	49,7	184—185	63,67	63,61	7,49	7,63	10,81	10,59	0,76
изо-C ₄ H ₉	COCH ₃	58,4	155—156	64,44	63,61	7,88	7,63	10,72	10,59	0,75

Таблица 2

Тиосемикарбазиды IV и V

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	N, %		S, %		R _f
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	H	71,8	211—213	17,30	17,56	13,47	13,40	0,83
C ₂ H ₅	H	59,9	182—183	16,75	16,58	12,50	12,66	0,84
C ₃ H ₇	H	66,9	176—177	15,56	15,71	11,92	11,99	0,85
изо-C ₃ H ₇	H	70,6	149—151	15,95	15,71	11,86	11,99	0,81
C ₄ H ₉	H	68,4	160—161	14,99	14,93	11,32	11,40	0,87
изо-C ₄ H ₉	H	64,8	158—159	14,81	14,93	11,51	11,40	0,82
CH ₃	C ₆ H ₅	98,9	162—163	13,21	13,32	9,89	10,13	0,84
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	97,8	182—183	12,75	12,75	9,85	9,73	0,85
C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	99,3	158—159	12,35	12,22	9,43	9,33	0,89
изо-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	95,7	165—166	12,06	12,22	9,38	9,33	0,90
C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	98,3	146—148	11,68	11,75	8,84	8,97	0,93
изо-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	96,8	137—139	11,76	11,75	8,84	8,97	0,92

1-(4-Алкоксифенилацето)-4-фенилтиосемикарбазиды (V). 0,01 моля II и 1,35 г (0,01 моля) фенилизотиоцианата растворили в 15 мл этанола и кипятили один час. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из метанола. Система ТСХ: ацетон—бензол, 1:1 (табл. 2).

**4-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼՔԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՀԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

Բ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա. Խ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ, Ս. Գ. ԿԱՐԱԳՅՈՋՅԱՆ
Լ Վ. Գ. ՍԱՐԱՅՅԱՆ

Սինթեզված են 4-ալկօքսիֆենիլքացախաթթուների մի շարք հիդրազիդների և հետազոտված են նրանց մի քանի փոխարկումները, որոնք բերել են N'-ացետիլհիդրազիդների և փոխարկված թիոսեմիկարբազիդների Ուսումնասիրված են վերջինների հակատուբերկոլոզային հատկությունները:

**SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF
4-ALKOXYPHENYLACETIC ACID HYDRAZIDES**

T. R. HOVSEPIAN, A. KH. AVETISSIAN, H. A. HAROYAN,
S. G. KARAGYOZIAN and V. G. SARAFIAN

A series of 4-alkoxyphenylacetic acid hydrazides have been synthesized with the purpose of investigating their antituberculous properties. Besides, an investigation of their transformations leading to N'-acetylhydrazides and substituted thiosemicarbazides has been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Н. Шукина, ЖВХО, 10, 637 (1965).
2. А. А. Ароян, В. В. Дарбинян, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 16, 59 (1963).
3. «Методы экспериментальной химиотерапии», под ред. Т. Н. Першина, Медгиз, М., 1971, стр. 509.

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

VII. НЕКОТОРЫЕ N-АРИЛАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫЕ 3-ФЕНИЛ-3-ОКСИФЕНИЛ-ПРОПИЛАМИНЫ

Э. А. МАРҚАРЯН и Р. С. БАЛАЯН

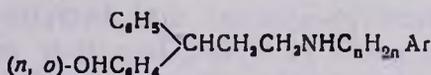
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 IV 1976

Конденсацией хлорангидридов 3-оксифенил-3-фенилпропионовых кислот с диметоксифенилэтил-, 3,3-дифенилпропил-, 4-фенил-2-бутил- и 4,4-дифенил-2-бутиламинами получены амиды, которые восстановлением алюмогидридом лития переведены в амины.

Табл. 2, библиографические ссылки 8.

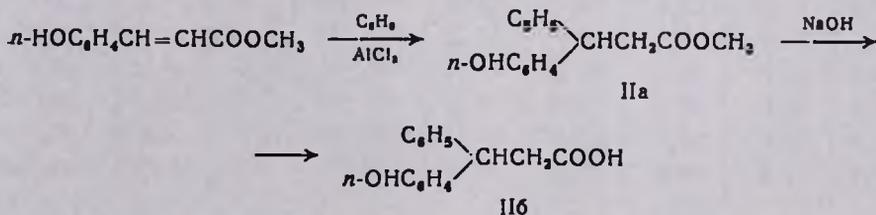
С целью дальнейшего изучения связи между строением и биологической активностью производных арилалкиламинов [1—3] нами осуществлен синтез соединений I, содержащих гидроксильную группу в ароматическом ядре.



I

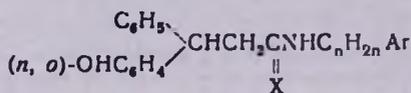
Можно было ожидать, что наличие гидроксильной группы окажет значительное влияние на биологическую активность благодаря изменению адсорбируемости молекулы на рецепторном участке. Кроме того, экспериментально доказано превращение коронтина в организме в оксипроизводное [4].

Конденсацией метилового эфира *n*-оксикоричной кислоты [5] с бензолом в присутствии треххлористого алюминия в среде сероуглерода (ввиду малой растворимости эфира в нитробензоле) нами получен метиловый эфир 3-*n*-оксифенил-3-фенилпропионовой кислоты IIa, омылением которого выделена соответствующая кислота IIб [6].



IIa и IIб обнаруживают в ИК спектре поглощения в области 2500—2700 см^{-1} , характерные для оксикислот [7], и в области 1700 см^{-1} для карбонильного кислорода.

Конденсацией хлорангидридов IIб и 3-*о*-оксифенил-3-фенилпропионовой кислоты [8] с диметоксифенилэтил-, 3,3-дифенилпропил-, 4-фенил-2-бутил- и 4,4-дифенил-2-бутиламинами получены амиды III, восстановленные в амины I.



I. X = H₂, III. X = O

Чистота амидов проверена ТСХ, строение подтверждено ИК спектрами. Амины I, являющиеся маслообразными веществами, охарактеризованы в виде гидрохлоридов. ИК спектры I обнаруживают ассоциированную полосу поглощения аминной и гидроксильной групп, которая сохраняется при снятии спектров с разбавлением, что говорит о наличии внутримолекулярной водородной связи.

Гидрохлориды аминов I обладают выраженным коронарорасширяющим действием.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. ТСХ кислот проводилась на силуфоловых пластинках, а III и I — в тонком слое окиси алюминия II степени активности.

*Метилловый эфир 3-*п*-оксифенил-3-фенилпропионовой кислоты (IIa).* К 9,3 г (0,07 моля) треххлористого алюминия в 100 мл бензола при температуре 10—15° прибавляли 10 г (0,056 моля) метилового эфира *п*-оксикоричной кислоты и добавляли 50 мл сероуглерода. Раствор нагревали 8 час. при 45—50°, затем при охлаждении разлагали 25 г льда и добавляли разбавленный раствор соляной кислоты (1:1) до растворения образовавшегося осадка. Водный слой экстрагировали эфиром 2—3 раза по 50 мл. Экстракт высушивали над сернокислым натрием, остаток после отгонки растворителя перегоняли в вакууме. Выход IIa 7 г (50%). Т. кип. 160—162°/3 мм. Найдено %: С 75,29; Н 6,40. С₁₆H₁₆O₃. Вычислено %: С 75,00; Н 6,25.

*3-*п*-Оксифенил-3-фенилпропионовая кислота (IIб).* К 9,0 г (0,03 моля) IIa прибавляли 3,2 г (0,08 моля) едкого натра в 16 мл воды. Смесь кипятили 4 часа, затем разбавляли водой и осаждали кислоту разбавленным раствором соляной кислоты (1:1). Выход IIa 6,4 г (76,3%). Т. пл. 150—151° (из смеси спирт—вода). R_f 0,46 (подвижная фаза—бензол:ацетон, 1:1).

*Амиды *N*-арилалкил-3-*о*,*п*-оксифенил-3-фенилпропионовых кислот (III).* Смесь 4,5 г (0,018 моля) IIб, 3-*о*-оксифенил-3-фенилпропионовой кислоты, 1,3 мл хлористого тионила и 150 мл абс. бензола кипятили

6 час. После отгонки растворителя к полученному хлорангидриду прибавляли по 0,018 моля соответствующего амина и пиридина в бензоле. Смесь перемешивали при комнатной температуре полчаса и кипятили 4 часа на песочной бане, затем охлаждали, промывали 5% раствором соляной кислоты и водой. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывали из абс. бензола (табл. 1). Амиды III выявили одно пятно с R_f 0,5—0,7 (подвижная фаза—бензол:ацетон, 4:1).

Таблица 1

А м и д ы III

Положение ОН-группы	C_nH_{2n}	Ag	Выход, %	Т. пл., °C	С, %		Н, %		N, %	
					найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено
<i>орто</i>	CH_2CH_2	$C_6H_5(OCH_3)_2$	76,8	114—116	74,35	74,05	6,50	6,70	3,63	3,45
.	$CH(CH_3)CH_2$	$CH(C_6H_5)_2$	74,9	134—136	83,00	82,81	6,94	6,94	3,09	3,11
.	$CH(CH_3)CH_2CH_2$	C_6H_5	70,3	маслообр.	80,40	80,40	7,45	7,28	3,91	3,74
<i>пара</i>	CH_2CH_2	$C_6H_5(OCH_3)_2$	94,3	92—95	74,30	74,05	6,70	6,70	3,62	3,45
.	CH_2CH_2	$CH(C_6H_5)_2$	96,3	112—115	83,00	82,73	6,70	6,70	3,02	3,21
.	$CH(CH_3)CH_2$	$CH(C_6H_5)_2$	95,2	140—142	82,55	82,81	7,30	6,94	3,31	3,11
.	$CH(CH_3)CH_2CH_2$	C_6H_5	72,9	маслообр.	80,35	80,40	7,50	7,28	3,25	3,74

N-Арилалкил-3-*о*,*п*-оксифенил-3-фенилпропиламины (I). К раствору 0,2 моля АГЛ в 200—250 мл абс. эфира прибавляли раствор 0,1 моля III в абс. эфире. Смесь нагревали 6—8 час., охлаждали, разлагали 10 мл воды. Осадок на фильтре промывали эфиром. После отгонки растворителя остаток переводили в гидрохлорид. Последние перекристаллизовывали из спирта (табл. 2). R_f 0,3—0,4 (подвижная фаза—хлороформ).

Таблица 2

Гидрохлориды аминов I

Положение ОН-группы	C_nH_{2n}	Ag	Выход, %	Т. пл., °C	N, %		Cl, %	
					найденно	вычислено	найденно	вычислено
<i>орто</i>	CH_2CH_2	$C_6H_5(OCH_3)_2$	50,6	115—116	3,20	3,27	8,40	8,28
.	$CH(CH_3)CH_2$	$CH(C_6H_5)_2$	48,5	116—119	2,98	2,90	7,60	7,35
.	$CH(CH_3)CH_2CH_2$	C_6H_5	43,9	85—88	3,75	3,53	9,05	8,95
<i>пара</i>	CH_2CH_2	$C_6H_5(OCH_3)_2$	41,8	172—175	3,16	3,27	8,50	8,28
.	CH_2CH_2	$CH(C_6H_5)_2$	40,4	108—110	2,91	3,05	8,00	7,71
.	$CH(CH_3)CH_2$	$CH(C_6H_5)_2$	42,3	98—100	3,10	2,90	7,26	7,35
.	$CH(CH_3)CH_2CH_2$	C_6H_5	40,9	110—112	3,45	3,53	8,65	8,95

ԱՐԻԼԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

VII. ՄԻ ՔԱՆԱ N-ԱՐԻԼԱԿԻԼՏԵՂԱԿԱԿԱՍ 3-ՖԵՆԻԼ-3-ՕՔՍԻՖԵՆԻԼՊՐՈՊԻԼԱՄԻՆՆԵՐ

Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Լ Ռ. Ս. ԲԱԼԱՅԱՆ

3-Ֆենիլ-3-օքսիֆենիլպրոպիոնաթթուների քլորանհիդրիդների և դիմեթ-օքսիֆենիլէթիլ-, 3,3-դիֆենիլպրոպիլ-, 4-ֆենիլ-2-բուտիլ- և 4,4-դիֆենիլ-2-բուտիլամինների կոնդենսացումով ստացված են համապատասխան ամիդները, որոնք լիթիումի ալյումոհիդրիդով վերականգնվել են մինչև երկրորդային ամիններ:

DERIVATIVES OF ARYLALKYLAMINES

VII. N-ARYLALKYL-SUBSTITUTED 3-PHENYL-3-HYDROXYPHENYLPROPYLAMINES

E. A. MARKARIAN and R. S. BALAYAN

The corresponding amides have been obtained by condensation of 3-hydroxyphenyl-3-phenylpropionic acid chloride with dimethoxyphenylethyl, 3,3-diphenylpropyl and 4,4-diphenylisobutylamines, which were then reduced with lithium aluminum hydride to the corresponding secondary amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Г. А. Хоренян, Р. С. Балаян, Ж. С. Арустамян, Арм. хим. ж., 24, 703 (1971).
2. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, А. В. Казарян, Арм. хим. ж., 22, 325 (1969).
3. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Арм. хим. ж., 24, 791 (1971).
4. M. Volz, *Arz. Forsch.*, 21, 1320 (1971).
5. V. Konek, *Ber.*, 51, 857 (1918).
6. C. Liebermann, *Ber.*, 24, 2582 (1891).
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М., 1957, стр. 198.
8. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, Заявка на авт. свид. СССР 2037194/04 (положительное решение от 27.XI.1975).

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

I. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДА С ВИНИЛХЛОРИДОМ

А. Г. САЯДЯН, О. А. ДЖАНИКЯН и В. А. МИРЗОЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 23 XII 1975

Радикальной сополимеризацией винилхлорида с диаллилцианамидом получен сополимер винилхлорида, содержащий в главной цепи цианпиперидиновые звенья. Рассчитаны относительные активности мономеров.

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

Было показано, что сополимеризация винилацетата с диаллилцианамидом (ДАЦ) приводит к образованию сополимера винилацетата, содержащего в полимерной цепи цианпиперидиновые звенья. Сополимеры, полученные в массе или растворе, не отличаются высокими физико-механическими показателями [1], в то время как сополимер, полученный эмульсионной полимеризацией, имеет более высокие физико-механические свойства, чем поливинилацетат [2, 3].

В настоящей работе в качестве винилового сополимера для полимеризации с ДАЦ взят винилхлорид (ВХ).

Экспериментальная часть

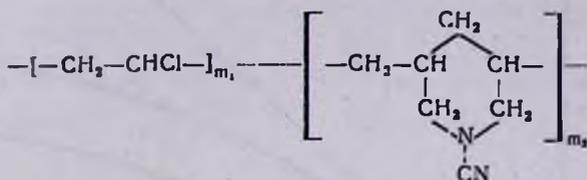
ДАЦ синтезировали по методике [4], перед использованием сушили над хлористым кальцием и перегоняли под вакуумом (n_D^{20} 1,4648). Промышленный ВХ использовали после сушки пропусканием в виде газа через хлоркальциевую колонку.

Методика эксперимента. В ампулу, помещенную в жидкий азот, под током газообразного азота конденсировали ВХ. Определив количество ВХ при комнатной температуре, добавляли при охлаждении соответствующие количества ДАЦ и инициатора—динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК). Содержимое подвергали дегазации под вакуумом последовательным замораживанием и оттаиванием с промежуточным эвакуированием. Ампулу запаивали и помещали в ультратермостат. По истечении установленного времени образовавшийся сополимер осаждали этиловым спиртом. В случае образования комков полимер переосаждали из раствора в дихлорэтаноле, промывали этиловым спиртом и сушили в вакуум-термостате при 40°. Состав сополимера определяли по со-

держанию хлора. Вязкость растворов сополимеров измеряли вискозиметром Уббелюде.

Результаты и их обсуждение

В ИК спектре сополимера с содержанием 40 мол. % ДАЦ отсутствуют частоты поглощения, соответствующие аллильной двойной связи (1640 и 3070 см^{-1}). Насыщенный характер полимера при отсутствии поперечных сшивок указывает на вхождение звеньев ДАЦ в сополимерную цепь исключительно в виде циклов



Изучена зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при значениях конверсии до 10%. Из кривой состава сополимера (рис. 1) видно, что в пределах содержания ДАЦ 0—40 мол. % состав сополимера близок к азеотропному. Методом Майо и Льюиса определены относительные активности сомономеров, оказавшиеся равными $r_{\text{ВХ}} = 0,68 \pm 0,05$ и $r_{\text{ДАЦ}} = 0,44 \pm 0,05$.

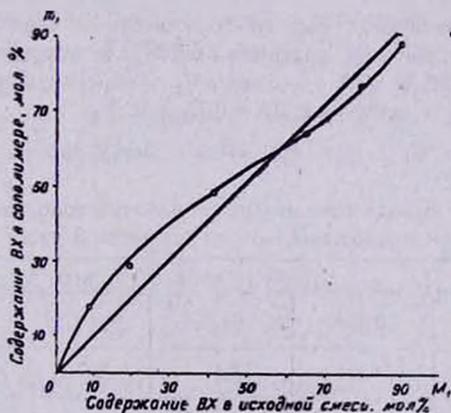


Рис. 1. Кривая состава сополимера ВХ-ДАЦ.

На рис. 2 приведена зависимость глубины конверсии от продолжительности сополимеризации и состава мономеров при 60° и концентрации ДАК 0,75 мол. %. Как видно из рисунка, ДАЦ значительно ингибирует сополимеризацию, причем тем сильнее, чем больше его содержание в исходной смеси. Аналогичная картина наблюдается в интервале температур $50\text{--}70^\circ$ при концентрации ДАК 0,25—1 мол. % (табл. 1). Судя по характеристическим вязкостям, с увеличением содержания ДАЦ

в исходной смеси уменьшается молекулярный вес сополимера (табл. 2). Обрыв кинетической и материальной цепи следует, очевидно, приписать аллильным группам ДАЦ, способным участвовать в передаче цепи с образованием нового пассивного радикала. Сам ДАЦ имеет малую склонность к гомополимеризации, степень его полимеризации не превышает 7—8 [5].

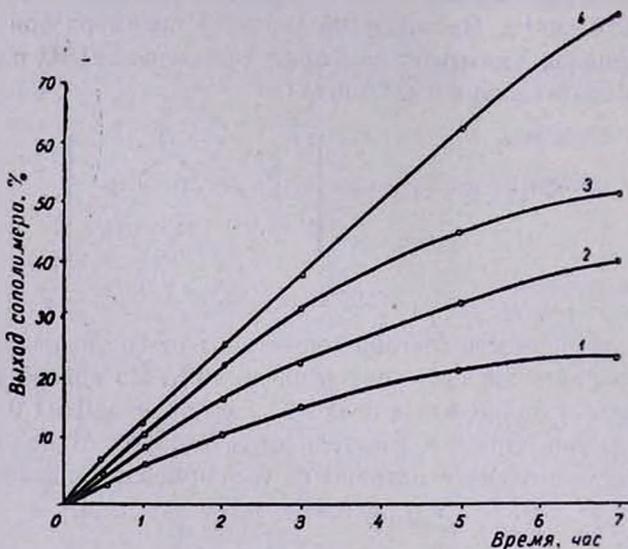


Рис. 2. Зависимость выхода сополимера от продолжительности процесса при содержании ДАЦ в исходной смеси: 1 — 20, 2 — 15, 3 — 10, 4 — 5 мол. %. Температура 60°, концентрация ДАК 0,75 мол. %.

Таблица 1

Зависимость выхода сополимера от условий сополимеризации при продолжительности процесса 3 часа

Содержание ДАЦ в мономерной смеси, мол. %	Концентрация ДАК, мол. %					
	0,25			1,00		
	60°	60°	60°	50°	60°	70°
0	92,5	96,0	97,0	—	97,0	—
5	20,5	33,4	37,8	13,4	40,0	66,8
10	17,1	28,6	32,8	8,8	36,5	46,7
15	7,9	14,0	22,0	7,5	26,4	34,9
20	6,7	12,3	15,6	6,1	19,0	27,5

Термомеханические испытания образцов сополимеров показали, что они не отличаются высокими физико-механическими свойствами по сравнению с поливинилхлоридом. Как и в случае сополимера винилацетат-ДАЦ, термические и механические показатели понижаются с увели-

чением звеньев ДАЦ в сополимере. Так, например, при содержании 6 мол. % циклических звеньев в сополимере, разрывная прочность пленок уменьшается вдвое, а температура стеклования на 10° . Судя по предыдущим работам [2, 3], образования сополимера ВХ—ДАЦ с высокими физико-механическими свойствами можно ожидать при полимеризации в эмульсионной системе.

Таблица 2

Зависимость характеристической вязкости от состава сополимера, полученного при 60° , концентрации ДАК—0,75 мол. % и продолжительности сополимеризации 7 час.

Содержание звеньев ДАЦ в сополимере, мол. %	0	6,0	11,7	17,5	22,1
$[\eta]$ в ТГФ при 20° , dl/g	0,64	0,41	0,25	0,17	0,14

ԴԻԱԼԻԿՅԻԱՆԱՄԻԴԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼԱՑԻՆ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ. I.

Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ, Հ. Հ. ՋԱՆԻԿՅԱՆ և Վ. Ա. ՄԻՐՉՈՅԱՆ

Վինիլքլորիդի և դիալիլցիանամիդի (ԴԱՑ) համատեղ ռադիկալային պոլիմերացումով ստացված է պոլիմերային շղթայում ցիանպիրիդինային օղակներ պարունակող պոլիվինիլքլորիդ: Որոշված են մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունները ($r_{VC} = 0,68$ և $r_{DAC} = 0,44$), ծույց է տրված, որ ելային մոնոմերային խառնուրդում ԴԱՑ-ի պարունակության մեծացումը բերում է պրոցեսի արագության, համապոլիմերի ելքի և պոլիմերացման աստիճանի փոքրացման:

CYCLIC COPOLYMERIZATION OF DIALLYLCYANAMIDE WITH VINYL MONOMERS. I.

H. G. SAYADIAN, H. H. JANIKIAN and V. A. MIRZOYAN

Polyvinyl chlorides containing cyanopiperidine rings in the polymer chain have been obtained by radical copolymerization of vinyl chloride (VC) and diallylcyanamide (DAC). The relative activities of monomers have been determined ($r_{VC} = 0,68$ and $r_{DAC} = 0,44$). It has been shown that an increase in the DAC component in the initial mixture of monomers brings to a decrease of reaction rate, copolymer yield and polymerisation degree.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, Д. А. Симонян, Арм. хим. ж., 21, 1041 (1968).
2. А. Г. Саядян, Д. А. Симонян, Арм. хим. ж., 22, 699 (1969).
3. Д. А. Симонян, А. Г. Саядян, Пласт. массы, 9, 10 (1971).
4. А. Г. Саядян, Д. С. Симонян, Э. Б. Сафарян, Авт. свид. № 278681. Бюл. изобр. № 26 (1970).
5. U. Tsuruoka, Y. Iwakura, J. Pol. Sci., A-1, 6, 85 (1968).

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИЕНОВ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Ж. И. АБРАМЯН и В. А. МАТОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 20 VIII 1975

Исследовано взаимодействие ряда галогенсодержащих диенов с комплексами переходных металлов в гомогенных растворах. Установлено, что при этом образуются низкомолекулярные полимеры, характеристическая вязкость которых изменяется от 0,034 до 0,1. Выход 50—80 вес. %.

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Комплексы $AlCl_3$ с солями переходных металлов обладают высокой стереоспецифичностью при полимеризации бутадиена. В зависимости от соединения переходного металла получены стереорегулярные полимеры с высоким содержанием 1,4-*цис*- или 1,4-*транс*-звеньев [1]. При полимеризации изопрена в присутствии комплекса $AlCl_3$ с $CoCl_2$ образуются полимеры нестереорегулярной структуры [2]. Полимеризация галогенсодержащих диенов на подобных катализаторах не изучалась.

Настоящее сообщение посвящено исследованию взаимодействия некоторых галогензамещенных диенов с комплексами, полученными из $AlCl_3$ и солей переходных металлов.

Результаты и их обсуждение

В первой серии опытов были исследованы превращения хлоропрена (ХП) в бензольном растворе комплексов $AlCl_3$ с MCl_2 (где $M=Co, Ni, Cu, Pd, Ti$ и Mo). В качестве продукта реакции был получен низкомолекулярный полимер (табл.), молекулярный вес которого, вычисленный по формуле $[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,7}$, составляет 4000—8000. Было установлено [3], что наиболее активны комплексы Co и Ni , комплекс Mo оказался совершенно инертным, в случае же комплексов Cu, Pd и Ti выход низкомолекулярных продуктов не превышает 30%. По этой причине дальнейшие исследования проводились только в присутствии комплексов Co и Ni .

Как видно из таблицы, из всех исследованных диенов получают желто-коричневые низковязкие полимеры, хорошо растворяющиеся в обычных органических растворителях, бромлирующиеся в растворе CCl_4 при комнатной температуре. Они сохраняют свою вязкость в течение

длительного времени (проверено до 1 года) без введения стабилизаторов, в отличие от низкомолекулярных полимеров, полученных в присутствии радикальных инициаторов и различных регуляторов (сера, меркаптан).

ИК спектры полимеров в основном совпадают со спектрами образцов, полученных в эмульсии радикальной полимеризацией [4], однако за исключением спектров ТХБД обнаруживаются и полосы, присущие ароматическому ядру. Наличие последних может быть результатом алкилирования растворителя полимерной цепью. Наличие ароматической группы в полимерной цепи, по-видимому, и обуславливает устойчивость продуктов.

Полученные низковязкие продукты превращения галогендиенов могут быть использованы в качестве жидких каучуков, основ для различных клеевых композиций, жидких прокладок и диэлектриков.

Следует отметить, что в литературе [1, 2] имеются сведения об образовании низкомолекулярных полимеров бутадиена в присутствии комплексов $AlCl_3$ с MX_2 . По мнению авторов, низкомолекулярный полибутадиен является результатом катионной полимеризации, инициированной $AlCl_3$, присутствующим в свободном виде в растворах катализаторов.

Известно, что $AlCl_3$ практически не вызывает полимеризации галогендиенов в использованных нами областях концентрации [5]. В работе [6] упоминается, что под действием $AlCl_3$ образуется нерастворимый высокомолекулярный полихлоропрен, однако не указаны условия реакции, в частности, концентрация $AlCl_3$ и температура.

К сожалению, систематические данные о полимеризации изучаемых нами мономеров в присутствии катализаторов практически отсутствуют, что сильно затрудняет выяснение причин их поведения в процессах каталитической полимеризации.

Экспериментальная часть

Все мономеры использовались в высушенном и свежеперегнанном виде.

Катализаторы получали по [7], концентрация определялась по металлу [8] и составляла в случае $CoCl_2 \cdot 2AlCl_3$ 11,2 ммоль/л, в случае же $NiCl_2 \cdot 2AlCl_3$ — 5—7 ммоль/л.

Полимеризацию проводили в трехтрубном реакторе, снабженном мешалкой, термометром и капельной воронкой. В предварительно продутую сухим азотом колбу приливали раствор катализатора, хранимый в сосуде Шленка. По окончании опытов к смеси приливали 10% раствор HCl в изопропиловом спирте и отделяли выделившийся вязкий продукт. Последний 2-кратно переосаждали метанолом из бензольного раствора и сушили в вакуум-сушилке при 40° до постоянного веса.

Результаты опытов, проведенных с участием мономеров, содержащих стабилизатор, практически аналогичны нестабилизированным мономерам.

ИК спектры сняты на спектрофотометре ИКС-22.

Таблица

Полимеризация галогенсодержащих диенов (25°, 1 час, 50 мл растворителя, 14 мл раствора катализатора в бензоле)

Мономер	Кол-во мо- номера, z	Катализатор	Растворитель	Выход, вес. %	С, %		Н, %		Cl, %		[η] в C ₆ H ₆ при 20°, дл/г
					найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	
2-Хлорбутадиен	20	CoCl ₂ ·2AlCl ₃	бензол	52	57,7	54,2	7,3	5,6	34	40	0,062
"	20	NiCl ₂ ·2AlCl ₃	хлорбензол	60	56,8	54,2	6,8	5,6	36	40	0,065
2-Бромбутадиен	15	CoCl ₂ ·2AlCl ₃	бензол	50	33,5	36,1	3,5	3,7	62	60,1*	0,067
2,3-Дихлорбутадиен	27	" "	"	65	38,1	39,12	2,9	3,2	60	57,7	0,050
"	15	" "	хлорбензол	58	38,0	39,12	3,0	3,2	58,2	57,7	0,035
"	15	NiCl ₂ ·2AlCl ₃	"	56	38,1	39,12	2,7	3,2	58	57,7	0,040
1,1,2-Трихлорбутадиен	20	CoCl ₂ ·2AlCl ₃	бензол	80	31,2	30,4	2,1	1,9	64	67,7	0,042
2-Метил-3-хлорбутадиен	10	" "	хлорбензол	50	59,1	58,5	7,0	6,8	34	34,6	0,110

* % Вг.

ՀԱԼՈԳԵՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ 1,3-ԴԻԵՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Ժ. Ի. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ և Վ. Ա. ՄԱԹՈՍՅԱՆ

Հետազոտված է հալոգեն պարունակող մի շարք 1,3-դիենների փոխադրեցությունը փոփոխական վալենտականության մետաղների կոմպլեքսների հետ համոգեն լուծույթներում: Հաստատված է, որ այդ դեպքում առաջանում են ցածրամոլեկուլյար պոլիմերներ, որոնց բնութագրական մածուցիկությունները փոփոխվում են 0,034-ից մինչև 0,1, իսկ ելքերը կազմում են 50-ից 80%:

POLYMERIZATION OF SOME 1,3-HALODIENES

G. A. CHUKHAJIAN, Zh. I. ABRAHAMIAN and V. A. MATOSSIAN

The interaction of some 1,3-halodienes in the presence of complexes of the transition metals in homogeneous solutions was investigated.

It was established that in this case polymers with low molecular weight are formed whose characteristic viscosities changed from 0,034 up to 0,1.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, Изд. «Наука», М., 1968.
2. В. С. Бырихин, Н. Н. Лузина, В. А. Тверской, Н. П. Федоров, М. О. Васышак, А. Н. Праведникова, Высокомолекулярные соединения, 18А, 665 (1975).
3. Գ. Ա. Կուխաճյան, Զ. Ի. Աբրահյան, Վ. Ա. Մատոսյան, Վ. Գ. Գրիգորյան, Ն. Գ. Կարապետյան, Авт. свид. СССР, № 471024, 21.1.1975.
4. I. T. Maunard, W. E. Mochel, J. Polym. Sci., 13, 251 (1954).
5. Գ. Ս. Կոլեսնիկով, Ա. Ս. Սյուրյուն, Թ. Ա. Սոբոլևա, Վ. Ա. Երշովա, Высокомолекулярные соединения, 2, 1266 (1960).
6. M. Iwamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1721 (1967).
7. C. Allegra, G. T. Casagrande, A. Immlizzi, L. Parri, G. Vitulli, J. Am. Chem. Soc., 92, 289 (1970).
8. X. Գ. Շարլո, Методы аналитической химии, Изд. «Химия», М., 1965.

УДК 678.674:6.01.53

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ХЛОРАНГИДРИДА
 2-ДИФЕНИЛАМИНО-4,6-ДИГЛИЦИЛ-S-ТРИАЗИНА
 И 2,2-ДИ(4-ОКСИФЕНИЛ)ПРОПАНА

В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ, И. А. АСАТУРЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

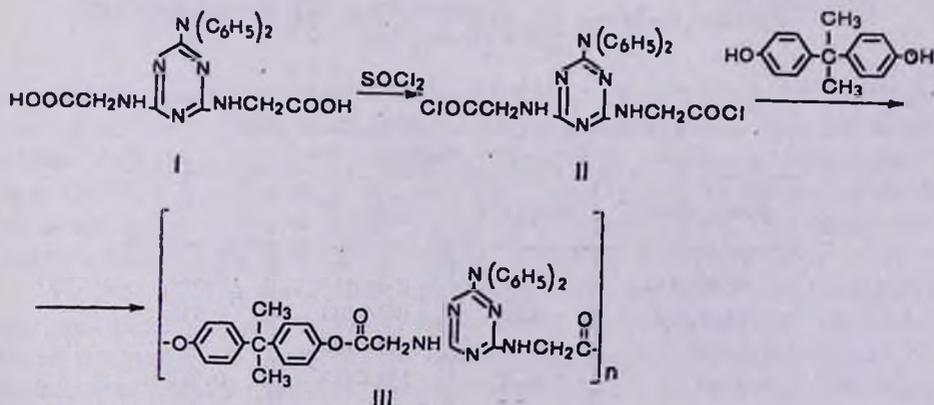
Поступило 9 II 1976

Осуществлен синтез хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина (I). Изучены межфазная поликонденсация I и 2,2-ди(4-оксифенил)пропана, а также низкотемпературная и высокотемпературная поликонденсации в растворителе. Показано, что полиарилаты с лучшими физико-химическими свойствами получают высокотемпературной поликонденсацией в растворителе в присутствии магния.

Рис. 1, табл. 7, библиографические ссылки 9.

В продолжение работ по получению полимеров с триазиновым циклом в полимерной цепи нами синтезирован в разработанных ранее условиях [1] полиарилат на основе 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина и 2,2-ди(4-оксифенил)пропана (диана). Однако, как и следовало ожидать, в этих условиях получился низкомолекулярный полиарилат с характеристической вязкостью ($[\eta]$) в диметилформамиде (ДМФА) при 20°, равной 0,056 дл/г, и т. пл. 80—95°. Поэтому представлялось интересным разработать оптимальные условия для синтеза полиарилатов на основе указанной дикислоты и бис-фенолов.

В связи с сравнительно малой реакционной способностью гидроксильных групп в дикислоте нами синтезирован хлорангидрид 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина взаимодействием дикислоты с избытком хлористого тионила в хлороформе в присутствии пиридина и исследована поликонденсация полученного хлорангидрида и диана по схеме



Получение полиарилатов осуществляли методом межфазной поликонденсации, а также низкотемпературной и высокотемпературной поликонденсациями в растворителе. Межфазную поликонденсацию осуществляли взаимодействием II с дианом в системе органический растворитель—вода, при этом изучено влияние количества щелочи, катализатора и типа органического растворителя на выходы, температуру плавления и $[\eta]$ полимеров. Как видно из табл. 1, оптимальным является количество щелочи в избытке, равном 25%.

Таблица 1

Зависимость выхода и $[\eta]$ полимера от количества избытка натра при межфазной поликонденсации II с дианом. Концентрация исходных компонентов 0,1 моль/л, скорость перемешивания 1200 об/мин, продолжительность реакции 20 мин., температура 25°

Избыток NaOH, %	Выход, %	Т. пл., °С	$[\eta]$, дл/г
0	36,0	95--105	—
20	52,8	120—130	0,073
25	48,8	140—145	0,106
50	35,8	140—155	0,077

Межфазная поликонденсация катализируется третичными аминами [2]. При изучении влияния добавок третичных аминов на межфазную поликонденсацию II с дианом лучшим катализатором оказался триэтиламин (табл. 2), а лучшей органической фазой — хлороформ (табл. 3).

Таблица 2

Межфазная поликонденсация II с дианом в присутствии третичных аминов (2% от II)

Катализатор	Выход, %	Т. пл., °С	$[\eta]$, дл/г
Триэтиламин	55,1	105—115	0,114
Пиридин	26,9	105—115	—
N,N-Дипиридин	41,0	100—115	0,105

Таблица 3

Межфазная поликонденсация II с дианом в различных растворителях

Растворитель	Выход, %	Т. пл., °С	$[\eta]$, дл/г
Хлороформ	55,1	105—115	0,114
Дихлорэтан	48,9	100—135	0,119
Диоксан	35,8	90—100	—
Ацетон	45,8	100—110	0,087

В последнее время благодаря применению третичных аминов поликонденсацию хлорангидридов дикарбоновых кислот с бис-фенолами в растворе стали успешно осуществлять при сравнительно низких (0—50°) температурах [3, 4]. Низкотемпературную поликонденсацию проводили прибавлением раствора II с триэтиламином к бис-фенолу. Температуры плавления полученных полиарилатов составляли 100—130°. Как видно из рисунка, оптимальная температура реакции 45°. При низкотемпературной поликонденсации в растворителе хлорангидридов дикарбоновых кислот с бис-фенолами продолжительность реакции (τ) также оказывает определенное значение. Из табл. 4 видно, что наибольший выход полимера наблюдается при проведении реакции до 30 мин. При низкотемпературной поликонденсации увеличение концентрации реагентов от 0,1 до 0,3 моль/л привело к увеличению $[\eta]$ до 0,116 дл/г, но выход полимера понизился до 26%, поэтому увеличение концентрации не имеет смысла.

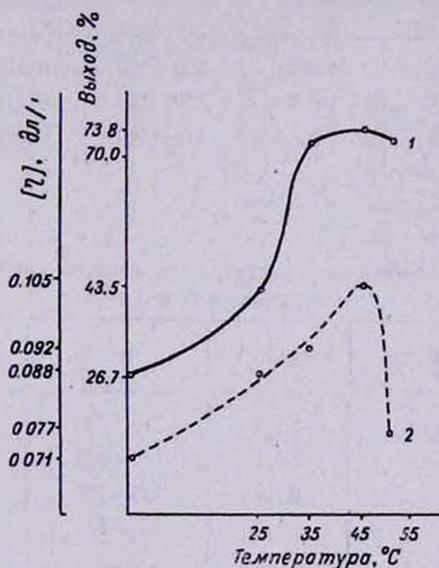


Рис. Зависимость $[\eta]$ и выхода полиарилата II и диана от температуры.

Продолжительность перемешивания 10 мин. 1 — выход полимера, %.
2 — $[\eta]$ полимера, дЛ/г, 20°С.

Низкотемпературную поликонденсацию в растворителе целесообразнее проводить в среде галлоидпроизводных углеводородов. При введении амина в сферу реакции совместно с II полимер с максимальным выходом (86,1%) получается в дихлорэтано (табл. 5), а изменение порядка введения амина в сферу реакции (введение его совместно с дианом) приводит к увеличению выхода полимера до 93,6%, что согласуется с [3].

Поскольку при высокотемпературной поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с бис-фенолами в среде неполярных растворителей хлористый водород весьма быстро удаляется из сферы реакции, то равновесие сильно сдвинуто вправо [5] и процесс будет неравновесным.

Высокотемпературную поликонденсацию II с дианом осуществляли взаимодействием исходных компонентов в среде дитоллилметана в токе азота. В литературе имеется указание на то, что диан выше 180° может разлагаться, если он не подвергся еще этерификации [6]. Поэтому мы нагревали исходные реагенты 3 часа при $160-175^{\circ}$, а затем постепенно повышали температуру до 220° . Как видно из данных табл. 6, оптимальным τ является 11 час., хотя и дальнейшее увеличение τ (до 15 час.) дает некоторое повышение $[\eta]$, но при этом образуется до 18% полимера, не растворимого в ДМФА.

Таблица 4

Влияние продолжительности реакции на выход и $[\eta]$ полимера при низкотемпературной поликонденсации II и диана

τ , мин	Выход, %	Т. пл., $^{\circ}\text{C}$	$[\eta]$, д/г
10	73,8	110—120	0,105
30	74,9	110—130	0,115
60	64,7	115—140	0,100

Таблица 5

Влияние типа растворителя на выход и $[\eta]$ полиарилата II и диана

Растворитель	Выход, %	Т. пл., $^{\circ}\text{C}$	$[\eta]$, д/г
Хлороформ	73,8	110—120	0,105
Дихлорэтан	86,1	115—125	0,109
Ацетон	60,2	125—140	0,118
Дноксан	46,6	125—135	0,105

Таблица 6

Влияние продолжительности реакции высокотемпературной поликонденсации II с дианом. Концентрация исходных компонентов 0,6 моль/л

τ , час	Выход, %	Т. пл., $^{\circ}\text{C}$	$[\eta]$, д/г
7	75,8	185—200	0,098
11	76,8	195—210	0,121
15	46,9*	235—245	0,132

* Выход указан на растворимый продукт.

Обычно высокотемпературную поликонденсацию проводят в отсутствие катализатора. Однако стремление улучшить этот процесс обусловило опробовать в нем ряд веществ в качестве катализаторов [7]. Нами было изучено влияние различных добавок на процесс поликонденсации в течение 11 час. Установлено, что заметное каталитическое действие оказали лишь MgO и Mg (табл. 7). Причем при использовании порошкообразного магния в качестве катализатора несмотря на более мягкие условия реакции (3 часа при 150—170° и 7 час. при 180—200°) во всех случаях наблюдалось повышение значения $[\eta]$ и т. пл. полимеров (табл. 7). Оптимальным количеством добавки магния является 7% от общего веса.

Таблица 7

Влияние некоторых добавок на процесс высокотемпературной поликонденсации II с дианом.

Концентрация исходных компонентов 0,6 моль/л

Катализатор	Колич. кат., % общ. веса	Выход полимера, %	т. пл., °C	$[\eta]$, дл/г
MgO	2	72,8	225—235	0,143
Co(CH ₃ COO) ₂	2	74,9	210—230	0,119
Ce(NO ₃) ₃	2	87,7	200—215	0,127
Mg	3	60,6	240—250	0,129
Mg	7	71,1	240—255	0,158
Mg	20	66,3	245—255	0,141

При использовании в качестве реакционной среды декалина и тетралина (10 час. при 150—200° и Mg 7%) наблюдалось понижение значения $[\eta]$ и температур плавления полимеров. Поэтому дитолилметан является лучшей реакционной средой.

Шнелль [8] указал, что поликарбонаты, полученные поликонденсацией на границе раздела фаз, обладают худшими механическими свойствами сравнительно с поликарбонатами того же молекулярного веса, но полученными в расплаве или растворе. Как видно из данных наших исследований, эти же выводы применимы и в случае наших полимеров. Синтезированные разными методами полиарилаты имели близкие значения $[\eta]$, но температуры плавления в случае высокотемпературной поликонденсации были почти в 2 раза выше, сравнительно с полиарилатами, полученными двумя другими методами.

Лучшим методом синтеза полиарилатов на основе II и диана оказался метод высокотемпературной поликонденсации в дитолилметане в присутствии 7% порошкообразного магния в течение 10 час. при 150—200°.

Экспериментальная часть

Исходный 2-дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триазин (I) синтезировали по методу [1]. 2,2-ди(4-Оксифенил)пропан (диан) — технический продукт, очищали 3-кратной перекристаллизацией из толуола с активированным углем и имел т. пл. 152—153°.

*Хлорангидрид 2-дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триазина (II)*. Смесь 10 г (0,025 моля) I, 49,38 г (0,415 моля) свежеперегнанного хлористого тионила в 30 мл сухого хлороформа и 1—2 капель пиридина кипятили 8 час., охладили и прикатали при постоянном перемешивании к петролейному эфиру. Выпавшие хлопья отфильтровали, промыли петролейным эфиром и повторно переосадили петролейным эфиром из хлороформного раствора, вновь промыли петролейным эфиром и высушили в вакууме при 60°. Получено 9,85 г (90%) II, светло-желтый порошок, разлагающийся выше 290°. Найдено %: С 52,60; Н 3,41; N 19,38; Cl 16,89. $C_{19}H_{16}Cl_2N_6O_2$. Вычислено %: С 52,91; Н 3,74; N 19,48; Cl 16,44. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=N-сопр.}$ и фенил 1500, 1530, 1580; $\nu_{C=O}$ 1755, 1770 и моно-фенил 770.

Межфазная поликонденсация. К 0,1 М водно-щелочного раствора 0,5292 г диана при перемешивании 1200 об/мин при 25° быстро прибавили 0,1 М раствор 1 г II и 0,02 г триэтиламина (2% от веса II) в хлороформе или дихлорэтане. Перемешивали еще 20 мин. при этой температуре, отделили хлороформный раствор полимера и высадили петролейным эфиром. Выпавшие хлопья отфильтровали, растворили в ДМФА и повторно высадили водой, снова отфильтровали, промыли водой и высушили в вакууме при 20° до постоянного веса. Полимер — желтый порошок, растворимый в обычных органических растворителях.

Низкотемпературная поликонденсация в растворителе. К 0,1 М раствору 0,5292 г диана и 0,4692 г свежеприготовленного триэтиламина [9] в дихлорэтане при 45° и перемешивании 1000 об/мин быстро прибавили 1 г II, перемешивали еще 30 мин. и охладили. Дальнейшую обработку полимера проводили как и при межфазной поликонденсации. Полимер — темно-желтый порошок, растворимый в обычных органических растворителях.

Высокотемпературная поликонденсация в растворителе. В поликонденсационную пробирку поместили 1 г II, 0,5292 г диана, 0,1070 г порошкообразного магния и 4,3 мл свежеперегнанного дитоллилметана. Прогрели пробирку током сухого азота и в нем нагревали реакцию массу 3 часа при 150—170° и 7 час. при 180—200°. После охлаждения добавили петролейный эфир, полимер отфильтровали, промыли петролейным эфиром, растворили в ДМФА, отфильтровали от магния и высадили водой. Отфильтровали выпавшие хлопья, высушили, повторно растворили в диоксане и высадили петролейным эфиром. Вновь отфильтровали и высушили в вакууме при 60° до постоянного веса. Полимер — светло-коричневый порошок, растворимый в диоксане, ДМФА, мало растворимый в

хлороформе, спирте и ацетоне, не растворимый в воде и ароматических углеводородах.

Выходы, т. пл. и $[\eta]$ определяли для образцов дважды переосажденных полимеров. Характеристическую вязкость определяли в вискозиметре Уббелоде при 20° в диметилформамидных растворах полимеров. Т. пл. полимеров определяли обычным способом в капиллярах.

2-ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆՈ-4,6-ԴԻԳԼԻՑԻԼ-S-ՏՐԻԱԶԻՆԻ ՔԼՈՐԱՆԶԻԴԻԴԻ
ԵՎ 2,2-ԴԻ(4-ՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)ՊՐՈՊԱՆԻ ՊՈԼԻԿՈՆԴԵՆՍԱՑՄԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ, Ի. Հ. ԱՍԱՏՈՒՐԻԱՆ և Գ. Մ. ՊՈԳՈՍԻԱՆ

Իրականացված է 2-դիֆենիլամինո-4,6-դիգլիցիլ-S-տրիազինի քլորան-
հիդրիդի և 2,2-դի(4-օքսիֆենիլ)պրոպանի միջֆազ պոլիկոնդենսացումը լու-
ծույթում: Յույց է տրված, որ ֆիզիկա-քիմիական լավ հատկություններով
օժտված պոլիմերներ ստացվում են բարձրչեղմաստիճանային պոլիկոնդեն-
սացմամբ լուծույթում մագնեզիումի ներկայությամբ:

INVESTIGATION OF 2-DIPHENYLAMINO-4,6-DIGLYCYL-S-TRIAZINE
CONDENSATION WITH 2,2-DI(4-HYDROXYPHENYL)PROPANE

V. N. ZAPLISHNI, I. H. ASSATURIAN and G. M. POGHOSSIAN

Synthesis of 2-diphenylamino-4,6-diglycyl-s-triazine acid chloride has been realised. Interphase polycondensation of the latter with 2,2-di-(4-hydroxyphenyl)propane, as well as low temperature and high temperature polycondensations in solution have been investigated. It has been shown that polymers with better physical and chemical properties are obtained in case of high temperature polycondensations in solution and in the presence of magnesium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Заплишний, И. А. Асатурян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 505 (1976).
2. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Коровина, Высокомол. соед., 5, 1603 (1963).
3. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Э. И. Федин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия хим., 1967, 1620.
4. P. W. Morgan, J. Polymer Sci., 2A, 437 (1964); С. А. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, Высокомол. соед., 9Б, 522 (1967).
5. J. N. Norris, E. V. Fasse, M. Standt, J. Am. Chem. Soc., 57, 1415 (1935); P. С. Велличкова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. С. Ениколопов, В. А. Васнев, ДАН СССР, 174, 1091 (1967).
6. A. J. Thompson, K. B. Goldblum, Plastic, 23, 122 (1958).
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Ю. В. Миронов, Высокомол. соед., 3, 66 (1961); M. M. Matzner, R. P. Kurkju, R. J. Cotter, R. Barclay, J. Polymer Sci., 9, 3295, 3309 (1965).
8. H. Schnell, Angew. chem., 68, 633 (1956).
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Высокомол. соед., 10, II, 1329 (1968).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.183.2+62—404.5+661.683

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЬЮ ОСАДКА $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$ И НАСЫЩЕННЫМ РАСТВОРОМ МЕТАСИЛИКАТА ЦИНКА

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

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов ВНИИ ИРЕА

Поступило 30 VII 1975

Исследование гетерогенного изотопного обмена в силикатных системах является начальной стадией изучения более общей проблемы явления микроизоморфизма. Результаты таких исследований могут быть использованы в синтезе особо чистых силикатов и анализе генезиса и морфологии микропримесей в силикатах. С этой точки зрения интересным объектом являются гидрометасиликаты, в частности гидрометасиликат цинка.

Гидрометасиликат цинка в настоящее время широко применяется в производстве полупроводниковых материалов, катализаторов, а также как один из компонентов шихты при варке некоторых специальных видов стекол.

Кинетика изотопного обмена радиоактивного раствора $ZnSiO_3$ со стабилизированным в течение 20 дней неактивным осадком $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$ исследовалась по методике, описанной нами ранее [1], с помощью радиоактивного изотопа цинка Zn^{65} .

Активный раствор $ZnCl_2$ в количестве $\sim 0,2$ мл микропипеткой вводился в термостатируемый в течение 30 мин. насыщенный раствор $ZnSiO_3$ (рН 8,3, $V=50$ мл, $t=20$ и 30° , $G=2$ г, $n=1000$ об/мин), которым заливался осадок $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$. Предварительно из сосуда было отобрано $\sim 0,1$ мл раствора для определения начальной активности в имп/мин·г. По истечении 10 сек. отбиралась первая проба, через определенные промежутки времени — остальные. По описанной ранее методике [2] определялась удельная активность образцов и подсчитывался процент обмена.

Во второй серии опытов исследовалась кинетика изотопного обмена цинка из насыщенных растворов со стабилизированным осадком $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$ в присутствии его переменных количеств ($t=20^\circ$, $V=50$ мл, $G=2$ г, $0,49 \leq C_{Zn} \leq 1,92$ г/100 мл). Ионы Zn^{2+} вводились в гомогенную систему в виде безводной соли $ZnCl_2$.

Кривые, представленные на рис. 1 и 2, обрабатывались с помощью кинетического уравнения [3]

$$X_{\tau} = K_1 X_0 / K_1 + K_2 [1 - \exp] - (K_1 + K_2) \tau]_Z \quad (1)$$

где X_{τ} — количество обменивающегося иона в твердой фазе в момент времени τ , %, X_0 — концентрация радиоактивного изотопа в растворе при $\tau = 0$, K_1 и K_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций.

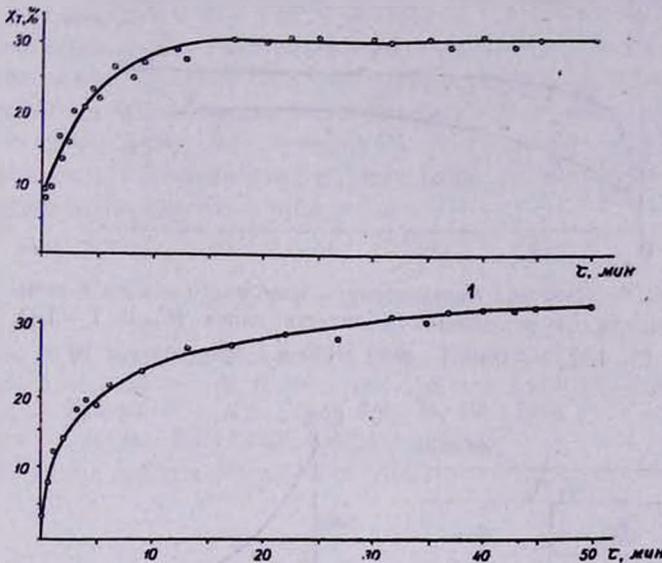


Рис. 1. Кинетика изотопного обмена цинка Zn^{65} при температуре: 1—20, 2—30°.

Исходя из значений $X_{\tau \infty}$ и K_1 (рис. 1, табл.) по формуле $X_{\tau \infty} = K_1 X_p \tau$ была произведена оценка среднего времени пребывания ионов Zn^{2+} в сорбированном состоянии τ_c в момент равновесия ($\tau_{c20} \approx 13$ мин., $\tau_{c30} \approx 6$ мин.). Значение τ_c свидетельствует о том, что увеличение температуры ускоряет установление изотопного равновесия в системе ($\tau_{c20} \approx 32$ мин., $\tau_{c30} \approx 17$ мин.) (рис. 1).

Такие высокие скорости миграции ионов Zn^{2+} в твердой фазе и установление динамического равновесия в системе не могут быть объяснены перекристаллизацией осадка, т. к. поверхность в указанном интервале времени остается постоянной ($S = 1,5 \cdot 10^6$ см²/г). Ускорение изотопного обмена, по-видимому, связано с участием в обменной реакции структурной воды и воды насыщенного раствора.

Количественная оценка предельного значения емкости поверхностного слоя осадка $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$ относительно ионов Zn^{2+} , способных к изотопному обмену, показала, что

$$NZ_{п\tau} / NZ_{пp} (0,024) \ll N'Z_{п\tau} / N'Z_{пp} (0,48), \quad (2)$$

где $NZ_{п\tau}$, $N'Z_{п\tau}$, $NZ_{пp}$, $N'Z_{пp}$ — число стабильных и радиоактивных изотопов цинка в твердой фазе и растворе, соответственно.

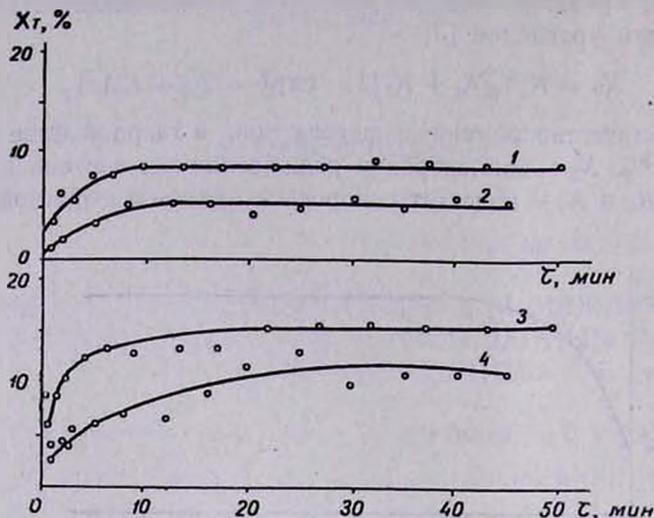


Рис. 2. Кинетика гетерогенного изотопного обмена в зависимости от переменных количеств цинка (C_{Zn}): 1—1,44, 2—1,92, 3—0,49, 4—0,96 г/100 мл. Температура 20°.

Таблица

const	$t, ^\circ\text{C}$	
	20°	30°
K	0,481	0,429
K'	0,116	0,235
K_1	0,038	0,071
K_2	0,079	0,164

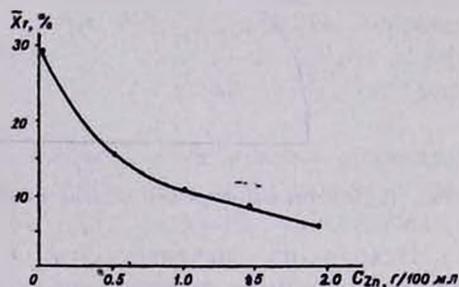


Рис. 3. Зависимость обменной способности твердой фазы (X_r) от концентрации цинка в насыщенном растворе ($t=20^\circ$).

Отсюда можно заключить, что в изотопном обмене участвуют ионы Zn^{2+} не только поверхностного, но и глублежащих слоев осадка. При анализе возможных механизмов обмена было показано, что диффузия ионов цинка не в состоянии обеспечить быстрое установление изотопного равновесия в системе, т. к. коэффициент диффузии D_{Zn} в твердой фазе является чрезвычайно малой величиной порядка $10^{-9} - 10^{-12}$ $\text{см}^2/\text{сек}$ [4]. Принятие второго механизма основано на признании лимитирующей роли обмена структурной воды осадка с молекулами воды равновесного раствора. Структурная вода, размещенная в тетраэдрических пустотах осадка $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$, вследствие поляризационного действия ионов растворителя может легко обмениваться с раствором, обнажая глубокие слои поверхности осадка и создавая условия для обмена дополнительных количеств ионов цинка. В силу исключительной ее ла-

бильности [5] могут облегчиться процесс гетерогенного поверхностного обмена и диффузия обменивающихся ионов Zn^{2+} в глубь твердой фазы. С помощью значений кинетических констант, представленных в таблице, по уравнению Аррениуса $[E=4,57 \cdot T_1 T_2 (\lg K_1 - \lg K_2) / T_1 - T_2]$ была подсчитана энергия активации обмена ($E=12,4$ ккал/моль).

Присутствие в насыщенном растворе $ZnSiO_3$ ионов, общих с твердой фазой, существенно изменяет обменную способность примеси Zn и время достижения изотопного равновесия в системе (рис. 2). Твердая фаза проявляет как сорбционную, так и обменную способность, причем последняя находится в обратной зависимости от концентрации микрокомпонента в растворе (рис. 3). При увеличении содержания одноименного иона в растворе соответственно увеличивается число ионов цинка на поверхности твердой фазы. Это приводит к уменьшению степени воздействия динамического обмена структурной воды на обменные реакции и усилению роли поверхностных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, Радиохимия, 12, 3 (1970).
2. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 210 (1968).
3. J. Kolthoff, S. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc., 58, 116 (1936).
4. А. Полесницкий, А. Мурын, ДАН СССР, 2, 46, 254 (1954).
5. S. Hunt, H. Taubb, J. Chem. Phys., 19, 602 (1952).

МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРОПРЕНА В ВОЗДУХЕ

А. Г. СУКИАСЯН, К. Т. ГЕОДАКЯН, Г. С. ХЗАНЯН и О. С. БЕРУДЖАНИЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 15 VII 1974

Количественное определение токсических веществ в атмосферном воздухе является одной из важнейших задач современной аналитической химии и представляет большой практический интерес. В частности, определение хлоропрена в воздухе рабочих помещений производства «Наирит» и в атмосфере, прилегающей к производству, имеет важное значение.

Существующие методы определения хлоропрена в атмосферном воздухе трудоемки и малочувствительны [1, 2]. Другие работы [3—6] посвящены определению суммарного содержания хлорорганики.

Экспериментальная часть

Методика. Для увеличения чувствительности хроматографического метода применялся метод предварительного накопления хлоропрена в обогатительной колонке охлаждением и десорбцией хлоропрена нагреванием с лодачей на хроматографическую колонку.

Обогатительная и хроматографическая колонки заполнялись диатомитовым кирпичом* (фракция 0,25—0,315), пропитанным 20% трикрезилфосфата.

Индикация компонентов осуществлялась ионизационно-пламенным детектором. Количественное определение хлоропрена производилось по заранее построенному графику. Работа производилась на отечественном хроматографе «Цвет-1» с обогатительной приставкой.

Основные параметры и режимы опыта

1. Длина обогатительной U-образной колонки 20 см, внутренний диаметр 0,3 см.

* Твердый носитель приготавливался нами.

2. Длина аналитической хроматографической колонки 2 м.
3. Рабочая температура хроматографической колонки 70°C.
4. Сопротивление входное ДИП 10⁹ ом.
5. Скорость газа (мл/мин): азота 60, водорода 60, воздуха 400.
6. Масштаб регистрации 1:10 или 1:3.
7. Температура охлаждающей смеси — 80°.
8. Температура десорбции 100°.
9. Продолжительность предварительного охлаждения обогатительной колонки 5 мин.

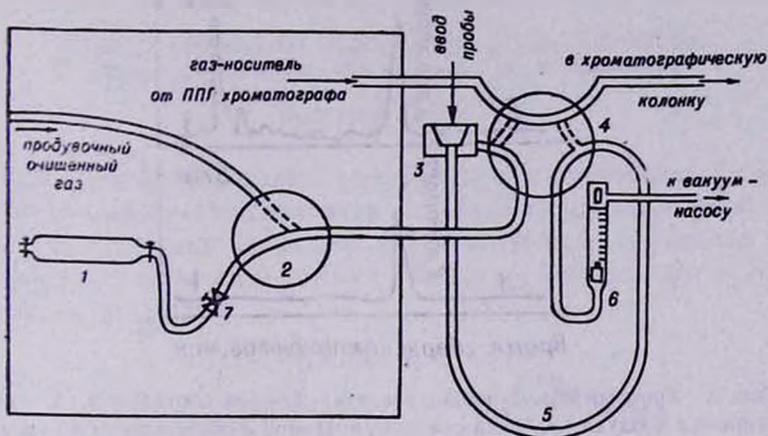


Рис. 1. Схема установки обогащения хлоропрена: 1 — стеклянный баллон отбора пробы (3 л), 2, 4 — краны газовые, 3 — дозатор, 5 — колонка обогатительная, 6 — измеритель расхода, 7 — вентиль тонкой регулировки.

10. Продолжительность протягивания анализируемой пробы воздуха 1 мин.
 11. Продолжительность десорбции 2 мин.
 12. Скорость протягивания пробы воздуха через обогатительную колонку 1,2 л/мин, продолжительность анализа 15 мин.
- Схема установки обогащения хлоропрена показана на рис. 1.

Проверка правильности выбора условий улавливания и состава обогатительной колонки

Для проверки полноты улавливания хлоропрена, находящегося в воздухе, пропущенном через обогатительную колонку, шприцем подавались кратные количества газа хлоропрена в линию анализируемого газа при протягивании комнатного воздуха. Площади пиков увеличивались в соответствии с кратным увеличением концентрации хлоропрена.

Для этой же цели готовилась смесь известной концентрации газообразного хлоропрена с воздухом. Одно и то же количество этой смеси шприцем подавалось через испаритель прямо в хроматографическую колонку и анализировалось по вышеуказанной методике.

Маленькое увеличение площади пика хлоропрена во второй хроматограмме обусловлено, по-видимому, дополнительным количеством хлоропрена, находящегося в комнатном воздухе (рис. 2).

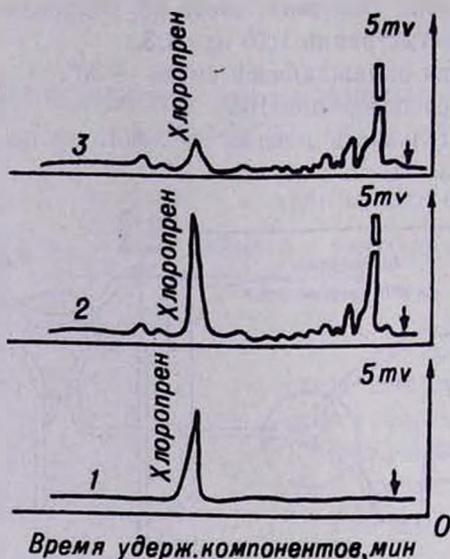


Рис. 2. Хроматограммы пробы воздуха: 1 — без обогащения, 2 — смешанной с воздухом рабочей комнаты, поданной с обогащением в колонку, 3 — рабочей комнаты, поданной с обогащением в колонку.

Для выявления мешающего действия некоторых компонентов атмосферного воздуха, в котором определяется хлоропрен (ацетилен, моновинилацетилен, ацетальдегид, уксусная кислота, бензол, выхлопные газы), снимались хроматограммы этих веществ. Время удерживания этих компонентов и хлоропрена не совпадает. Водяные пары на хроматограмме не проявляются. При необходимости каждый из проявившихся компонентов можно определить в отдельности.

На основе проведенных исследований рекомендуется быстрый и чувствительный метод определения хлоропрена в атмосферном воздухе производства и производственных помещений при содержании хлоропрена не ниже $0,005 \text{ мг/м}^3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Д. Бабина, Тезисы докл. IV Всес. конференции по промсанитарии, Изд. АМН СССР, 1965, стр. 42.
2. А. Х. Амбарцумян, М. К. Поркшеян, А. Н. Восканян, Р. С. Авакян, Армянский ИНТИ, информационный листок № 9, 1973.
3. С. Ф. Яворовская, Хим. пром., № 4, 355 (1959).
4. J. C. Gage, Analyst, 84, 509 (1959).
5. S. Kunglg, Chlmia, 13, 84 (1959).
6. A. Berton, Compt. rend., 245, 1317 (1957).

320). Отклонение от этого правила в случае диаллил(3-нитро-4-оксибензил)изоцианурата (бромное число 400,5) объясняется известным положительным влиянием фенольной гидроксильной группы на электрофильную реакцию бромирования бензольного кольца, в данном случае по свободному орто-положению к гидроксилу.

Смешанные изоцианураты как, например, моноаллилди(β-оксиэтил)-изоцианурат предложено получить одновременным действием на натриевую соль циануровой кислоты двух хлоридов в соответствующем мольном соотношении в апротонном растворителе [4]. Исходя из этого нами сделана попытка получить диаллилбензил- и аллилдибензилизозианураты взаимодействием тринатриевой соли циануровой кислоты с хлористым аллилом и хлористым бензилом в мольных соотношениях 1:2:1; 1:1,5:1,5 и 1:1:2. Однако во всех случаях (даже при избытке хлористого аллила) получена смесь продуктов, в которых преобладает трибензилпроизводное.

Экспериментальная часть

Исходные замещенные бензилхлориды получены хлорметилированием соответствующих производных бензола [5].

Индивидуальность и чистота синтезированных соединений проверена ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (детектор—катарометр, колонка—силиконовое масло Е-30, газ-носитель—водород, 50 мл/мин, температура 140°).

Таблица

Диаллилбензилизозианураты									
R	R'	Выход, %	Т. пл., °С*	Найдено, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
H	H	91	68—69	—	—	—	—	—	—
CH ₂ O	H	50	**	62,12	5,53	12,66	62,02	5,81	12,76
C ₂ H ₅ O	H	91	102	62,58	6,00	12,55	62,98	6,16	12,24
HO	NO ₂	72	86	53,30	4,68	16,19	53,34	4,47	15,59
CH ₂ O	NO ₂	80	99	54,33	5,20	15,24	54,57	4,81	14,96

* После 2-кратной перекристаллизации из этанола.

** Т. кип. 240—242°/5 мм; n_D^{20} 1,5150.

Диаллилбензилизозианураты. Смесь 11,6 г (0,05 моля) натриевой соли диаллилизозианурата [6], 0,3 г порошкообразного едкого натра, 0,05 моля замещенного бензилхлорида и 20 мл свежеперегнанного ДМФА нагревали при 95—96° 5—6 час. После охлаждения осадок отфильтровывали, отгоняли растворитель при небольшом вакууме (водоструйный насос) и остаток обрабатывали разбавленным раствором вод-

ного аммиака. Кристаллический продукт реакции перекристаллизовывали из этанола. Жидкий (получен только в случае *п*-метоксibenзилхлорида) перегоняли в вакууме. В случае незамещенного бензилхлорида для получения максимального выхода изоцианурата брали 100% избыток хлорида и реакцию вели при 120° 6 час.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, Н. А. Айрапетян, Г. А. Исян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян, Арм. хим. ж., 27, 163 (1974).
2. Э. Илил, Сб. «Пространственные эффекты в органической химии», ИЛ, М., 1960, стр. 65; P. Bivort, P. J. C. Flerens, Bull. Soc. Chim. Belges, 65, 994 (1956).
3. Н. Д. Черонис, Т. С. Маа, Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 339.
4. Spence Chemical Co, англ. пат. 961624 (1964); [С. А., 62, 575 (1965)].
5. Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, В. А. Мушегян, Арм. хим. ж., 19, 53 (1966); Общий практикум по органической химии, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 317.
6. Л. И. Човник, Э. Н. Пазенко, К. А. Корнев, К. А. Хоменкова, ЖОрХ, 1, 1742 (1965).

УДК 547.314.3'361.2:542.943.66.097.7

ИНГИБИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНА АРАЛКИЛАМИНОСОЕДИНЕНИЯМИ

Н. Г. КАРАПЕТЯН, А. Н. ЛЮБИМОВА, Э. А. ГРИГОРЯН, М. А. ОСИПОВА,
А. С. ТАРХАНЫАН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 29 XI 1974

В данной работе приводятся результаты исследования антиокислительного действия для ДВА новой группы аралкиламиносоединений [1]: N-β-фенилэтиланилина, N-β-фенилэтил(*м, о, л*)-толуидинов, N-β-фенилэтиланизида и N-β-фенилэтил-*п*-аминофенола.

Экспериментальная часть

В опытах использовался 50% раствор ДВА в бензоле. За меру стабилизирующего действия была выбрана поглощаемость кислорода исследуемыми растворами в статических условиях на установке, изображенной на рис. 1. Процесс поглощения кислорода растворами проводился при 50° и общем давлении в системе 680 мм рт. ст. (кислорода 400 мм, дивинилацетилена и бензола 280 мм).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Было установлено, что из всей серии вышеуказанных алифато-ароматических аминов практический интерес представляют только N-β-фенилэтил-*п*-аминофенол и N-β-фенилэтил-*п*-анизидин (рис. 2).

Определенный интерес представляло изучение действия анизида и *п*-аминофенола на окисление дивинилацетилена. Как видно из рис. 2, блокирование фенольного гидроксила CH_3 группой значительно ослабляет эффект ингибирования. *п*-Аминофенол как ингибитор более чем в 3 раза активнее, чем древесно-смоляной антиокислитель (АО), применяемый в настоящее время в производстве винилацетилена. Однако из-за плохой растворимости в бензоле, толуоле и других рабочих средах в производстве винилацетилена он не может иметь практического значения.

Известно, что вторичные ароматические или алифато-ароматические амины являются более эффективными ингибиторами окислительных процессов, чем первичные амины. Особенно это видно на примере

N-β-фенилэтил-*l*-аниидина, который является хорошим ингибитором окисления каучуков и резин [2].

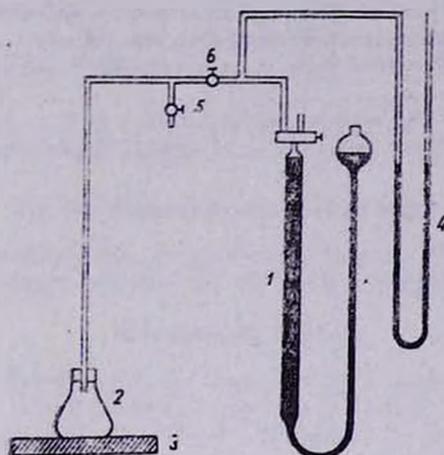


Рис. 1. Схема установки по определению антиокислительного действия веществ.

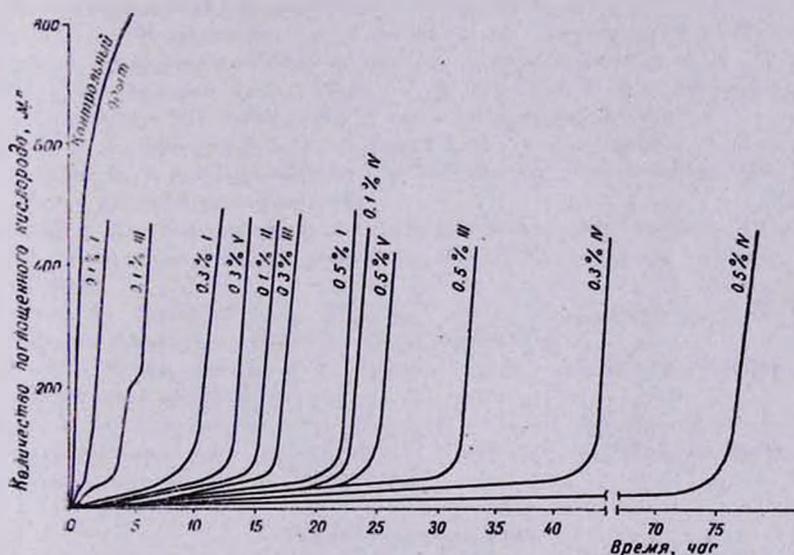


Рис. 2. Кривые поглощения кислорода исследуемыми веществами: I — *l*-аниидин, II — *l*-аминофенол, III — *N*-β-фенилэтил-*l*-аниидин, IV — *N*-β-фенилэтил-*l*-аминофенол, V — древесно-смоляной антиокислитель (АО).

Еще более высокое антиокислительное действие проявляет *N*-β-фенилэтил-*l*-аминофенол. Индукционный период растворов, содержащих 0,1, 0,3 и 0,5 вес. % этого соединения, составляет 20, 40, 70 час., соответственно.

Для сравнения следует отметить, что ингибирующее действие АО примерно в 4 раза слабее действия *N*-β-фенилэтил-*l*-аминофенола.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1 Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Е. А. Сарумян, Арм. хим. ж., 27, 229 (1974).
- 2 Г. Ф. Бебих, А. Е. Гринберг, Синтез и исследование эффективности стабилизаторов для полимерных материалов, Тамбов, 1964, стр. 184.

Ըճգեանուր և ֆիզիկական քիմիա

Սիմոնյան Լ. Մ., Երեմից Ե. Ն., Սյադուկ Վ. Լ. — Ածխածնի օքսիդի քայքայումը մարմրոց պարպման մեջ 655

Դրիգորյան Ս. Կ. — Երկաթի քլորիդի կոբալտի կատալիտիկ ազդեցութիւնը ջրային միջավայրում կոմպլեքս հիդրոպերօքսիդի և արէէթանոլամիէնի առկայեցիկ կիսնատիկայի վրա 663

Այվազյան Օ. Մ., Շահիճյան Ա. Ա. — Էլեկտրոլիտի ազդեցութիւնը նատրիումի պինտադեցիլատւֆոնատի միջեւներէ ջրում դիսոսման աստիճանի վրա 667

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Դրիգորյան Վ. Զ. — Լուծելիութիւնն ուսումնասիրութիւնը $PbSO_4-NaCl-PbCl_2-Na_2SO_4-H_2O$ սխեմանում 25, 50°-ում և եւաման ջերմաստիճանում 674

Օրգանական քիմիա

Ջրադացպանյան Մ. Ա., Ուստիցուկ Լ. Ա., Պոզորիով Ա. Գ., Յանչեսկայա Տ. Վ., Կոնոնով Ն. Ֆ. — Հեղուկ ամոնիակի միջավայրում ԱՎ-17 անիտրափոխանակիչ խեմի ներկայութեամբ ացետոնի էթիլէլալուման պրոպանի ուսումնասիրութիւնը 680

Ոսկանյան Մ. Գ., Զորանյան Ժ. Ա., Խրիմյան Ա. Գ., Բաղդանյան Շ. Լ. — Ձեռագրած միացութիւնների առկայեցիկը, XXXVIII. N,N-Դիալիլլանտիլէնների C-ալիլիացումը վինիլպրոպիլային հալուցիչներով 685

Հակոբյան Ս. Կ., Կոտիկյան Յու. Ա., Միրաքյան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — 3,4- և 1,4-դիքլորբուտանների քլորացումը դիմեթիլֆորմամիդով 689

Հարոյան Հ. Ա., Հարոյան Հ. Հ., Կծոյան Լ. Ա., Իրադյան Մ. Ա. — Իմիդազոլի ածանցյալներ, VII. 2-ժմէզազոլինի նոր ածանցյալներ սինթէզ 695

Հովսեփյան Թ. Ռ., Ավետիսյան Ա. Խ., Հարոյան Հ. Ա., Կարազոյզյան Ս. Գ., Սարաֆյան Վ. Գ. — 4-Ալիլօքսիֆենիլքաթաթիթիւնների հիդրոգիզներ սինթէզը և մի քանի փոխարկումները 700

Մարգարյան Է. Ա., Բալայան Ռ. Օ. — Արիլալիլամիէնների ածանցյալներ, VII. Մի քանի N-արիլալիլիտիզապիլած 3-ֆենիլ-3-օքսիֆենիլ պրոպիլամիէններ 704

Սյադուկյան Հ. Գ., Ջանիկյան Հ. Հ., Միրզոյան Վ. Ա. — Դիալիլլանտիլէի և վինիլային մոնօմերներ համատեղ ցիկլիկ պոլիմերացում. I. 708

Զուխաջյան Գ. Ա., Աբրահամյան Ժ. Ի., Մարոսյան Վ. Ա. — Հայոցիկ պարունակող 1,3-դիէնների պոլիմերացումը 713

Ջալիլջիբի Վ. Ն., Ասատուրյան Ի. Հ., Պոդոսյան Գ. Մ. — 2-Դիֆենիլամիէն-4,6-դիէլիթիլ-3-արէթալինի քլորանհիդրիդի և 2,2-դի(4-օքսիֆենիլ)պրոպանի պոլիկոնզենացման ուսումնասիրութիւնը 717

Կարճ քաղաքագրումներ

Բալայան Մ. Ա., Բաբայան Ս. Գ., Հարոսյանյան Ա. Մ., Ղազարյան Գ. Տ. — Դոնտոպային փոխանակման ուսումնասիրութիւնը $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$ նստվածքի մակերեսի և ցիկլիկ մետաքլիկատի հաղեցած լուծույթի միջև 724

Սուքիասյան Ա. Գ., Գյոզալյան Կ. Տ., Խզանյան Գ. Ս., Բերուջանյան Օ. Ս. — Օդում քլորոպրենի քանակական որոշման եղանակ 728

Հայրապետյան Ա. Ն., Նսայան Հ. Տ., Իսայան Գ. Ա., Գասպարյան Ժ. Մ., Բաղդասարյան Ռ. Հ. — Դիալիլլանտիլէի ցիկլանոբատներ սինթէզ 731

Կարապետյան Ն. Գ., Լյուբիմովա Ա. Ն., Դրիգորյան Է. Ա., Օսիպովա Մ. Ա., Թարխանյան Հ. Ս., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Դիվինիլացետիլէնի օքսիդացման արդիւկումը արալիլամիէնային միացութիւններով 734

Общая и физическая химия

- Симонян Л. М., Еремян Е. Н., Сядук В. Л.* — Разложение окиси углерода в тлеющем разряде 655
- Григорян С. К.* — Каталитическое влияние двухвалентного иона кобальта на кинетику реакции гидроперекиси кумола с триэтаноламином в водном растворе 663
- Айвазян О. М., Шагимян А. А.* — Влияние электролита на степень диссоциации мицелл пентадецилсульфата натрия в воде 667

Неорганическая и аналитическая химия

- Григорян В. З.* — Исследование растворимости в системе $PbSO_4-NaCl-PbCl_2-Na_2SO_4-H_2O$ при 25, 50° и температуре кипения 674

Органическая химия

- Джрагацянян М. А., Устынюк Л. А., Погорелов А. Г., Янчевская Т. В., Кононов Н. Ф.* — Исследование процесса этилирования ацетона в среде жидкого аммиака в присутствии анионита АВ-17 680
- Восканян М. Г., Чобанян Ж. А., Хримян А. П., Бадамян Ш. О.* — Реакции непредельных соединений. XXXVIII. С-алкилирование N,N-диалкиланилинов винилпропаргильными галогенидами 685
- Акопян С. К., Котикян Ю. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.* — Хлорирование 3,4- и 1,4-дихлорбутенов в диметилформамиде 689
- Ароян А. А., Ароян Р. А., Кцоян Л. А., Ирадян М. А.* — Производные имидазола. VII. Синтез новых производных 2-имидазолина 695
- Овсепян Т. Р., Аветисян А. Х., Ароян А. А., Карагезян С. Г., Сирафян В. Г.* — Синтез и некоторые превращения гидразидов 4-алкоксифенилуксусных кислот 700
- Маркарян Э. А., Балаян Р. С.* — Производные арилалкиламинов. VII. Некоторые N-арилалкилзамещенные 3-фенил-3-оксифенилпропиламины 704
- Саядян А. Г., Джаникян О. А., Мирзоян В. А.* — Соплимеризация диаллилцианамиды с виниловыми мономерами. I. Соплимеризация диаллилцианамиды с винилхлоридом 708
- Чухаджян Г. А., Абрамян Ж. И., Матосян В. А.* — Полимеризация галогенсодержащих 1,3-диенов 713
- Заплицный В. Н., Асатурян И. А., Погосян Г. М.* — Изучение поликонденсации хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триазина и 2,2-ди(4-оксифенил)пропана 717

Краткие сообщения

- Балаян М. А., Бабаян С. Г., Арутюнян А. М., Газарян Г. Т.* — Исследование изотопного обмена между поверхностью осадка $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$ и насыщенным раствором метасиликата цинка 724
- Сукиасян А. Г., Гюодакян К. Т., Хзанян Г. С., Беруджянян О. С.* — Метод количественного определения хлоропрена в воздухе 728
- Айрапетян А. Н., Есян Г. Т., Исян Г. А., Гаспарян Ж. М., Багдасарян Р. О.* — Синтез диаллилбензлизотиоциануратов 731
- Жарпетян Н. Г., Любимова А. Н., Григорян Э. А., Осипова М. А., Тарханян А. С., Мартиросян Г. Т.* — Ингибирование окисления дивинилацетилена арилалкиламиносоединениями 714

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Simontan L. M., Eryemln E. N., Syaduch V. L.</i> — Decomposition of Carbon Monoxide in a Fading Discharge	655
<i>Grlgortan S. K.</i> — The Catalytic Influence of the Bivalent Cobalt Ion on the Kinetics of the Reaction Between Cumene Hydroperoxide and Triethanolamine	663
<i>Ayvazlan O. M., Shahintan A. A.</i> — The Influence of Electrolytes on the Dissociation Degree of Sodium Pentadecylsulfonate Micelles in Water	667

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Grlgortan V. Z.</i> — Solubility Investigation of the System $PbSO_4-NaCl-PbCl_2-Na_2SO_4-H_2O$ at 25, 50° and at the Boiling Point	674
--	-----

Organic Chemistry

<i>Jraghatspanian M. A., Ustlnyuk L. A., Pogorelov A. G., Yanchevskaya T. V., Kononov N. F.</i> — Investigation of the Ethynylation Reaction of Ketones in the Presence of the Ion-Exchange Resin AB-17 in Liquid Ammonia	680
<i>Voskentan M. G., Chobantian Zh. A., Khrimlan A. P., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. XXXVIII. C-Alkylation of N,N-Dialkylamines with Vinyl Propargyl Halides	685
<i>Hakopian S. K., Kotiklan Yu. A., Miraklan S. M., Martirosian G. T.</i> — Chlorination of 3,4 and 1,4-Dichlorobutenes in Dimethylformamide	689
<i>Haroyan H. A., Haroyan H. H., Ktsoyan L. A., Iradlan M. A.</i> — Imidazole Derivatives. VII. Synthesis of New 2-Imidazoline Derivatives	695
<i>Hovsepian T. R., Avetisyan A. Kh., Haroyan H. A., Karagyoztan S. G., Sarafian V. G.</i> — Synthesis and Some Transformations of 4-Alkoxyphenylacetic Acid Hydrazides	700
<i>Markarian E. A., Balayan R. S.</i> — Derivatives of Arylalkylamines. VII. N-Arylalkyl-Substituted 3-Phenyl-3-hydroxyphenylpropylamines	704
<i>Sayattan H. G., Janikian H. H., Mirzoyan V. A.</i> — Cyclic Copolymerization of Diallylcyanamide with Vinyl Monomers. I.	708
<i>Chukhajlan G. A., Abrahamian Zh. I., Matosstan V. A.</i> — Polymerization of Some 1,3-Halodienes	713
<i>Zaplshni V. N., Assaturlan I. H., Poghosian G. M.</i> — Investigation of 2-Diphenylamino-4,6-diglycyl-s-triazine Condensation with 2,2-di(4-Hydroxyphenyl)propane	717

Short Communications

<i>Balayan M. A., Babayan S. G., Haroutyunian A. M., Ghazartan G. T.</i> — Investigations of Isotopic Exchange between $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$ Surface and Its Saturated Solutions	724
<i>Suklaslan S. G., Geodaklan K. T., Khzarian G. S., Berujanian O. S.</i> — A Method of Quantitative Determination of Chloroprene in Air	728
<i>Huyrapetian A. N., Yessayan H. T., Issayan G. A., Gaspartan Zh. M., Baghdassarlan R. H.</i> — Synthesis of Diallylbenzyl Isocyanurate	731
<i>Karapetian N. G., Lyubimova A. N., Grlgortan E. A., Ossipova M. A., Tarkhanian H. S., Martirosian G. T.</i> — Inhibition of Divinyl Acetylene Oxidation with Arylalkyl Amines	734