

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 642.043.43:541.135.86:541.127

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКЦИОННОГО СОСУДА НА
КИНЕТИКУ ГЕТЕРОГЕННОГО РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА
НАДПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Г. О. БАГДАСАРЯН, Эм. А. ОГАНЕСЯН, И. А. ВАРДАНЯН, Г. А. САЧЯН
и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 IV 1976

Исследовано влияние поверхности реакционного сосуда на кинетику гетерогенного распада надпропионовой кислоты. Показано, что ее распад происходит по радикальному механизму.

Рис. 4, библи. ссылок 4.

Ранее [1, 2] методом вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР [3] было показано, что наджусусная кислота при низких температурах распадается на поверхности реактора по радикальному механизму с переходом радикалов в объем. Из полученных данных следовало, что разветвление цепей в реакции окисления ацетальдегида обусловлено гетерогенным радикальным распадом наджусусной кислоты.

Представляло интерес выяснить, присуще ли обнаруженное явление и другим органическим перекисям. В качестве объекта исследования нами была выбрана надпропионовая кислота—продукт, ответственный, согласно принятым представлениям, за вырожденное разветвление в реакции окисления пропионового альдегида.

Методика опытов подробно описана в [2]. Надпропионовая кислота синтезировалась по методу [4]. Содержание надкислоты в струе азота в основном составляло 0,08%.

Кинетика гетерогенного распада была изучена в реакторах ($l=6$ см, $d=1,4$ см) с насадкой в виде шариков ($d=0,7$ см) и без нее. В реакторах с насадкой отношение поверхности к объему было в 2,5 раза выше, чем в пустых. Реакторы и насадка обрабатывались борной кислотой или KCl. Часть опытов была проведена в тefлоновом реакторе.

На рис. 1 приведены кинетические кривые распада надкислоты при 150, 175 и 200° в реакторе с насадкой, обработанном KCl.

Процесс оказался очень чувствительным к состоянию поверхности реактора. Для получения воспроизводимых результатов потребовалась длительная (в течение недели) обработка поверхности реактора идущей реакцией. Как видно из рисунка, с повышением температуры увеличивается количество разложившейся перекиси. Так, например, при $\tau=2$ сек. и $T=200^\circ\text{C}$ оно составляет $\sim 35\%$ от исходной надкислоты. По начальным скоростям расхождения надпропионовой кислоты оценена энергия активации $E=12\pm 3$ ккал/моль, что свидетельствует о гетерогенном характере распада надкислоты. При этом были обнаружены радикалы, спектр ЭПР которых был идентичен спектру перекисных радикалов, полученному при окислении пропионовоу альдегида [5]. По всей видимости, распад происходит следующим образом:

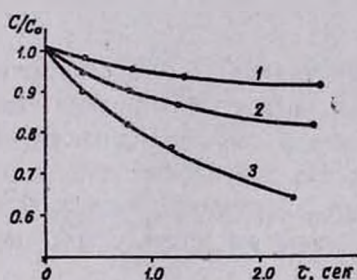


Рис. 1. Кинетика расхождения надпропионовой кислоты в реакторе, обработанном KCl, при: 1—150, 2—175, 3—200°C.

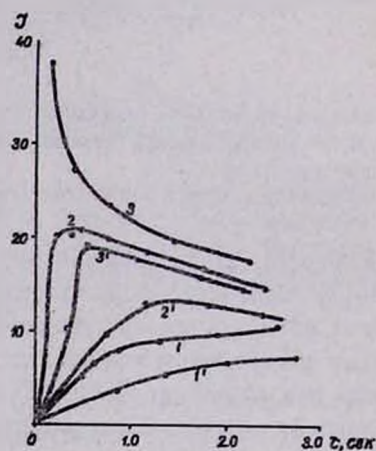


Рис. 2. Кинетика накопления радикалов в реакторе, обработанном KCl, с насадкой (1, 2, 3) и без нее (1', 2', 3') при 150, 175, 200°C, соответственно. На всех рисунках концентрация радикалов в произвольных единицах.

На рис. 2 представлена кинетика накопления радикалов в реакторе с насадкой, обработанном KCl, при 150, 175 и 200°C. Как видим (рис. 2, кр. 1), при 150°C с увеличением времени контакта концентрация радикалов растет, стремясь к максимальному значению. При высоких температурах (175, 200°C) после достижения максимума она падает. Чем выше температура и, следовательно, концентрация свободных радикалов, тем резче выражено падение. При этом максимум кинетических кривых накопления смещается в сторону меньших времен контакта. При 200°C не удалось измерить время контакта, соответствующее макси-

мальной концентрации радикалов. При 175° и $\tau=0,3$ сек. концентрация радикалов близка к $2,8 \cdot 10^{13}$ *част/см³*, что составляет $\sim 6-7\%$ от количества распавшейся перекиси.

Для изучения влияния S/V на гетерогенный распад надкислоты опыты были проведены в пустом реакторе. При уменьшении S/V в 2,5 раза количество распавшейся перекиси уменьшилось и оказалось ниже чувствительности применяемых методов анализа.

На том же рис. 2 (кр. 1', 2', 3') описывается кинетика накопления радикалов в пустом реакторе, обработанном KCl, при 150, 175, 200° . Особенно сильно изменение S/V сказывается при малых временах контакта. Так, например, при 200° и $\tau=0,3$ сек. выход радикалов в ~ 5 раз меньше, чем в реакторе с насадкой. Уменьшение S/V приводит к возрастанию времени диффузии молекул перекиси к стенкам реактора, очевидно, поэтому максимальные концентрации радикалов достигаются при больших временах контакта, чем в реакторе с насадкой.

С целью изучения влияния природы и состояния поверхности реакционного сосуда на кинетику распада надкислоты серия опытов была проведена в реакторе, обработанном борной кислотой, и в тефлоновом реакторе. В реакторе с насадкой, обработанном борной кислотой, в изученном интервале температур и времен контакта количество распавшейся перекиси оказалось ниже чувствительности применяемых методов анализа.

Однако и в этом случае распад сопровождается образованием радикалов. На рис. 3 представлены кинетические кривые накопления радикалов в реакторе с насадкой, обработанном борной кислотой, при 150, 175, 200° . Кинетические закономерности накопления радикалов подобны полученным в реакторе, обработанном KCl. Однако выход радикалов меньше, что, очевидно, связано с резким уменьшением скорости гетерогенного разложения надпропионовой кислоты на поверхности реактора, обработанного борной кислотой.

Кривыми 1', 2', 3', 4' представлена кинетика накопления радикалов в пустом реакторе, обработанном борной кислотой, при 150, 175, 200, 225° , соответственно. Из сравнения с данными, полученными в реакторе с насадкой (кр. 1, 2, 3), видно, что концентрация радикалов, по-видимому, в нем выше. Из полученных данных следует, что количество распавшейся перекиси сильнее зависит от S/V в случае реактора, обработанного KCl, по сравнению с реактором, обработанным борной кислотой.

Действительно, количество радикалов, накопленных при данном времени контакта в узле вымораживания, является результатом конкуренции в основном процессов гетерогенного радикального распада надкислоты и гетерогенной и гомогенной рекомбинации радикалов. На поверхности, обработанной KCl, хотя и больше скорость гибели радикалов, но и больше скорость распада надкислоты. В реакторе, обработанном борной кислотой, хотя и меньше скорость рекомбинации

радикалов, но и перекиси распадается меньше. В результате в реакторе, обработанном KCl, при низких температурах выход радикалов выше, чем в реакторе, обработанном борной кислотой.

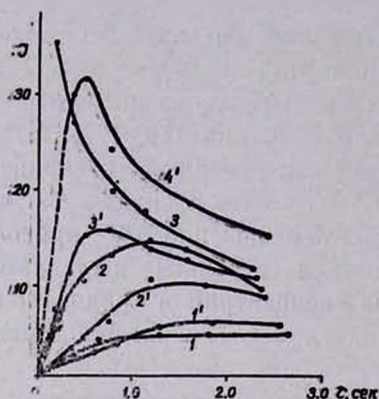


Рис. 3. Кинетика накопления радикалов в реакторе, обработанном борной кислотой, с насадкой (1, 2, 3) и без нее (1', 2', 3', 4') при 150, 175, 200 и 250°, соответственно.

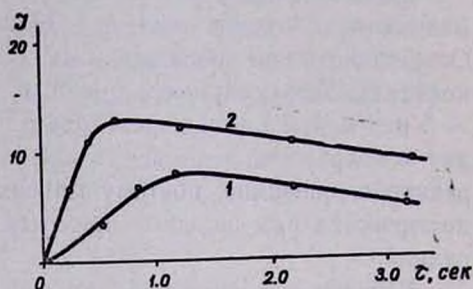


Рис. 4. Кинетика накопления радикалов в тефлоновом реакторе при: 1—175, 2—200°.

Недавно при изучении окисления пропионового альдегида при $T=220-320^{\circ}\text{C}$ было обнаружено, что в тефлоновом реакторе скорость расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ и выход $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ больше, чем в реакторе, обработанном борной кислотой. Представляло интерес изучить кинетику распада надпропионовой кислоты и в тефлоновом реакторе. В качестве реактора использовалась пирексовая трубка с $l=6\text{ см}$ и $d=1,4\text{ см}$, в которую вставлялись тефлоновая пленка (тефлон-4), полностью покрывающая боковую поверхность при временах контакта $\tau_k < \text{сек}$. Количество распавшейся перекиси оказалось ниже чувствительности применяемых методов анализа, как и в реакторе, обработанном борной кислотой. На рис. 4 приводятся кинетические кривые накопления радикалов, полученных в пустом реакторе при 175 и 200°.

Сравнение данных, приведенных на рис. 3 и 4, показывает, что скорость накопления и выход радикалов в тефлоновом реакторе несколько меньше, чем в реакторе, обработанном борной кислотой, что, по-видимому, связано с еще меньшей скоростью разложения надпропионовой кислоты на поверхности тефлона.

Влияние содержания надкислоты в струе на кинетику ее распада было изучено в реакторах, обработанных борной кислотой и KCl. При этом был обнаружен интересный факт. При увеличении концентрации исходной перекиси в 2 раза от 0,08 до 0,16% в обоих типах реакторов с насадкой максимальный выход радикалов не изменился, в то время как в пустом реакторе, обработанном борной кислотой, он возрос всего в 1,3—1,4 раза, а в реакторе, обработанном KCl, во столько же раз

уменьшился. В пустом реакторе, обработанном борной кислотой, при $[C_2H_5CO_3H]_0 = 0,3\%$ кинетическая кривая накопления радикалов чуть ниже полученной при $[C_2H_5CO_3H]_0 = 0,08\%$. По всей видимости, наблюдаемое влияние роста концентрации перекиси на выход радикалов можно объяснить как реакциями взаимодействия радикалов с перекисью в объеме и на поверхности (поскольку количества первых довольно значительны), так и изменением скорости гетерогенного радикального распада надпропионовой кислоты вследствие возможного изменения состояния поверхности реакционного сосуда.

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что распад надпропионовой кислоты также происходит по радикальному механизму. Таким образом, еще на одном примере продемонстрировано явление гетерогенного радикального распада с переходом радикалов с поверхности в объем. Как и в случае окисления ацетальдегида, так и в случае окисления пропионового альдегида при низких температурах разветвление, очевидно, связано с гетерогенным радикальным распадом надкислоты.

ՌԵՍԿԼԻՄԵՆՏԱՆԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԳԵՐՊՐՈՊԻՈՆԱԹՔԻ
ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՔԱՏՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Դ. Հ. ԲԱԴԴԱՍԱՐԻԱՆ, Է. Ա. ՀՈՎՀԱՆԵՍԻԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ,
Գ. Ա. ՍԱԶՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է գերպրոպիոնաթթվի քայքայումը KCl -ով, H_3BO_3 -ով մշակած պիրեքսե և տեֆլոնե անոթներում $150-225^\circ$ շերմաստիճանային տիրույթում: Ցույց է տրված, որ մակերեսի վրա գերպրոպիոնաթթվի քայքայման ժամանակ առաջանում են ռադիկալներ, որոնք և անցնում են ծավալ: KCl -ով մշակած անոթում գերպրոպիոնական թթվի քայքայման ակտիվացման էներգիան ստացվել է 12 ± 3 կկալ/մոլ: Գերթթվի քայքայման արագությունը ավելի մեծ է KCl -ով մշակած անոթում և փոքր՝ տեֆլոնե անոթում:

THE EFFECT OF THE REACTION VESSEL SURFACE ON THE KINETICS OF THE HETEROGENEOUS RADICAL DECOMPOSITION OF PERPROPIONIC ACID

G. H. BAGHDASSARIAN, E. A. HOVHANESSIAN, I. A. VARDANIAN,
G. A. SACHIAN and A. B. NALBANDIAN

The heterogeneous decomposition of perpropionic acid was investigated. It was shown that it takes place in a radical way.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН, 212, 406 (1973).
2. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН, 224, 359 (1975).
3. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. СС С Р, Ереван, 1975.
4. Benjamin Phillips, Paul S. Starcher, Bertrand D. Ash, J. Org. Chem., 23, 12 (1959).
5. Эм. А. Оганесян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 138 (1976).

ВЛИЯНИЕ ДИФЕНИЛАМИНА НА КИНЕТИКУ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Г. А. АКОПЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 III 1976

Изучено влияние дифениламина на кинетику эмульсионной полимеризации стирола, инициированной персульфатом калия. Установлено, что начальная скорость полимеризации стирола не зависит от начальной концентрации дифениламина. Показано, что в присутствии дифениламина средний молекулярный вес уменьшается почти в 4 раза, однако при начальных концентрациях дифениламина $< 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л он практически не зависит от нее; порядок по эмульгатору в этих условиях равен единице. Установлено, что дифениламин и эмульгатор не влияют на кинетику и механизм распада персульфата калия.

Рис. 4, табл. 4, библиографические ссылки 16.

Известно, что ароматические амины, в частности дифениламин (ДФА), и их производные являются ингибиторами окисления углеводов и полимеров [1—5].

С целью выяснения механизма действия ароматических аминов на распад перекисей изучались кинетика и механизм реакций персульфата калия (Р) с анилином, метил- и диметиланилинами, дифенил- и бензиламинами [6—10]. В работе [6] было установлено, что окисление ДФА персульфатом протекает по радикально нецепному механизму, приводя к образованию в качестве конечных продуктов дифенилбензидина и дифенилбензидинвиолета. Оба эти продукта и ДФА являются маслорастворимыми, а окислитель—персульфат, водорастворимым. Можно полагать, что в водных эмульсиях водонерастворимых мономеров, например стирола, до начала полимеризации ДФА главным образом находится в каплях мономера, а после образования полимерно-мономерных частиц начинает мигрировать в них. Согласно Медведеву [11], вопреки теории Смита-Эварта [12—13], основными очагами эмульсионной полимеризации являются слои мицелл эмульгатора, а не полимерно-мономерные частицы. Справедливость точки зрения Медведева подтверждена Мелконяном на основании детального изучения закономерностей полимеризации хлоропрена в эмульсиях [14]. Им доказано также, что процессы, протекающие в полимерно-мономерных частицах, являются причиной ухудшения качества полихлоропрена.

Исходя из вышесказанного интересно было изучить влияние ДФА на кинетику полимеризации стирола, инициированной Р, полагая, что при встрече Р с ДФА в слоях эмульгатора будут генерироваться ион-радикалы $SO_4^{\cdot-}$, способные инициировать цепь, а ДФА, переходя в полимерно-мономерные частицы, будет ингибировать вторичные реакции.

В качестве мономера выбран стирол, т. к. он является классическим, практически водонерастворимым мономером для изучения кинетических закономерностей эмульсионной полимеризации.

Экспериментальная часть

Подробности очистки стирола, персульфата и методика проведения опытов описаны в работе [15]. ДФА марки «ч. д. а.» переосаждался из метанольного раствора водой. После сушки в вакуум-эксикаторе до постоянного веса он подвергался сублимации. Точка кипения очищенного ДФА 53—54°C. Эмульгатор (Эм) Е-30 среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ применялся без дополнительной очистки. Соотношение фаз (вода—стирол) 2:1.

Средний молекулярный вес полученного полистирола определялся вискозиметрически при 30° в бензоле по формуле

$$[\eta] = 1,23 \cdot 10^{-4} (\bar{M}_v)^{-0,72}$$

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые, полученные при 35° в присутствии $2 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДФА. Из рисунка следует, что начальные скорости полимеризации не зависят от $[ДФА]_0$ и что по мере увеличения $[ДФА]_0$ в реакционной среде происходит уменьшение максимального выхода полимера (Π_{max}) (рис. 2), причем

$$\Pi_{max} = \frac{a}{b + ДФА^2} \quad (1)$$

Зависимость $\bar{M}_v$ от $[ДФА]_0$ приведена в табл. 1.

Таблица 1

$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[Эм]_0 = 2\%$ по H_2O , $T = 35^\circ$							
$[ДФА]_0 \cdot 10^4$, моль/л	0	2	5	20	35	50	100
$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$	20	5,2	5,3	5,1	4,8	5,3	1,83

Из данных табл. 1 видно, что в присутствии ДФА $\bar{M}_v$ почти в 4 раза уменьшается, однако при $[ДФА]_0 \leq 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\bar{M}_v$ практически не зависит от $[ДФА]_0$. Это указывает на то, что в присутствии

ДФА имеется акт обрыва цепи, протекающий со скоростью, практически не зависящей от $[\text{ДФА}]_0$.

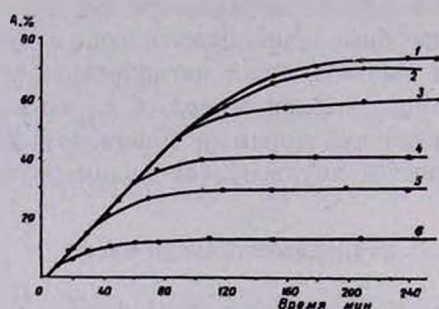


Рис. 1. Зависимость глубины превращения стирола (A , %) от времени при различных начальных концентрациях ДФА: 1 — $[\text{ДФА}]_0 = 10$, 2 — $[\text{ДФА}]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$, 3 — $[\text{ДФА}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, 4 — $[\text{ДФА}]_0 = 3,5 \cdot 10^{-3}$, 5 — $[\text{ДФА}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, 6 — $[\text{ДФА}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $t = 35^\circ\text{C}$, $[P]_0 = 0,02$ моль/л, $[\text{Эм}]_0 = 2\%$ по водной фазе.

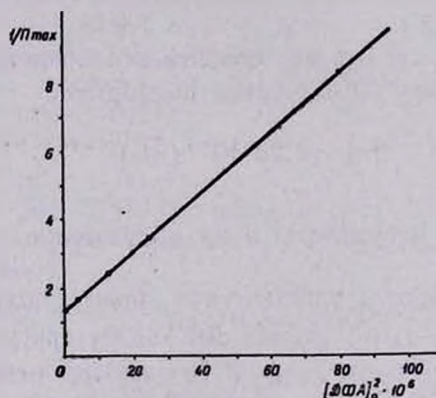


Рис. 2. Зависимость $1/P_{\max}$ от $[\text{ДФА}]_0^2$.

На рис. 3 и 4 приведены кинетические кривые, полученные при вариации начальных концентраций P (рис. 3) и Эм (рис. 4). Из этих рисунков, следует, что

$$W_n = K_{\text{эфф}} [\text{Эм}] [P]^{0,45 \pm 0,5} \quad \text{при } [\text{ДФА}]_0 \neq 0 \quad (2)$$

$$W_n = K_{\text{эфф}} [\text{Эм}]^{0,55 \pm 0,5} [P]^{0,45 \pm 0,5} \quad \text{при } [\text{ДФА}]_0 = 0 \quad (3)$$

Зависимость $\bar{M}_n$ от $[\text{Эм}]_0$ и $[P]_0$ приведена в табл. 2 и 3.

Таблица 2

$[\text{ДФА}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Эм}]_0 = 2\%$ по H_2O , $T = 35^\circ$					
$[P]_0 \cdot 10^3$, моль/л	50	20	10	5	2
$\bar{M} \cdot 10^{-6}$	4,46	5,09	6,32	13,9	50

Таблица 3

$$[\text{ДФА}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, [\text{P}_0] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}, T = 35^\circ$$

$[\text{Эм}]_0, \%$	1	1,5	2	4	5
$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	1,71	2,98	5,47	5,66	9,21

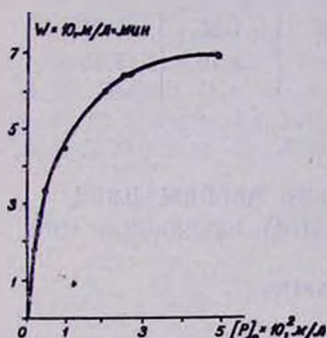


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора $[\text{P}]$ при постоянной концентрации $[\text{ДФА}]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $[\text{Эм}]_0 = 2\%$ по водной фазе.

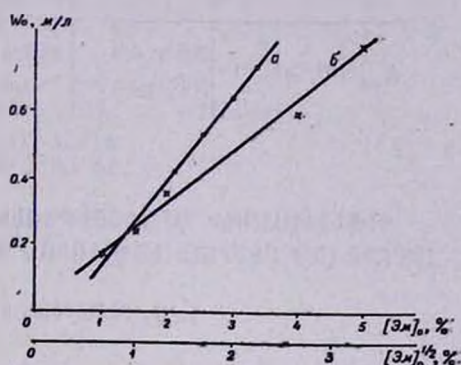


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации от концентраций эмульгатора $[\text{Эм}]$ в координатах: а — $W - [\text{Эм}]_0^{1/2}$ при $[\text{ДФА}]_0 = 0$, $[\text{P}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, б — $W - [\text{Эм}]_0$ при $[\text{ДФА}]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\text{P}_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Интересно отметить, что при применении водорастворимых инициаторов существующие теории по эмульсионной полимеризации предсказывают уравнение (3). Естественно полагать, что в присутствии ДФА имеет место некоторое изменение в механизме полимеризации. $W_n \sim \text{Эм}$ обычно получается при применении маслорастворимых инициаторов. Изучение температурной зависимости скорости полимеризации показало, что $E_{\text{эф}} = 20,5$ ккал/моль. Влияние ДФА может осуществляться за счет элементарных актов инициирования, роста, обрыва и передачи цепи. Поэтому в первую очередь нами изучено влияние ДФА на скорость элементарного акта инициирования ($W_{\text{ин}}$). Методом ингибирования определена $W_{\text{ин}}$, в качестве ингибитора был взят 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил. Оказалось, что

$$W_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [\text{S}_2\text{O}_8]^{--} \quad (4)$$

Кроме того, получено

$$E_{\text{ин}} = 29,7 \text{ ккал/моль} \quad \text{при } [\text{ДФА}]_0 = 0$$

$$E_{\text{ин}} = 30,3 \text{ ккал/моль} \quad \text{при } [\text{ДФА}]_0 \neq 0$$

Найденное нами значение для $E_{\text{ин}}$ совпадает со значением энергии активации гомолиза $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ в воде в отсутствие эмульгатора. Таким образом, ДФА и Е-30 не оказывают влияния на кинетику и механизм

распада персульфата. Это указывает на то, что ДФА влияет либо на один, либо на все остальные акты, приводящие к образованию полистирола.

Таблица 4

$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[Эм]_0 = 2\%$ по H_2O

T, °C		40	45	50	55
$K_{\text{ин}} \cdot 10^4$, мин ⁻¹	ДФА ₀ =0	0,4	0,87	1,66	3,85
	ДФА ₀ ≠0	0,4	0,80	1,70	3,85

ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ
ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՍՏԻՐՈԼԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Գ. Դ. ՀԱԿՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիֆենիլամինի ազդեցությունը կալիումի պերսուլֆատով հարուցված ստիրոլի էմուլսիոն պոլիմերացման կինետիկայի վրա: Ցույց է տրված, որ պոլիմերացման սկզբնական արագությունն անկախ է դիֆենիլամինի ելային կոնցենտրացիայից: Պոլիմերի միջին մոլեկուլյար կշիռը դիֆենիլամինի ներկայությամբ փոքրանում է չորս անգամ և երբ դիֆենիլամինի կոնցենտրացիան $\leq 5 \cdot 10^{-3}$ մոլ/լիտր, այն գործնականորեն մնում է անփոփոխ: Դիֆենիլամինի ներկայությամբ ռեակցիայի կարգն ըստ էմուլզատորի հավասար է մեկի: Ցույց է տրված նաև, որ այս պայմաններում էմուլզատորի և դիֆենիլամինի շնն ազդում կալիումի պերսուլֆատի քայքայման կինետիկայի և մեխանիզմի վրա:

THE ACTION OF DIPHENYLAMINE ON STYRENE EMULSION POLYMERIZATION KINETICS INITIATED BY POTASSIUM PERSULPHATE

N. M. BEYLERIAN and H. D. HAKOPIAN

The initial polymerization rate was proved to be independent of the starting diphenylamine concentration. The detergent and diphenylamine had no effect on the persulphate decomposition rate. In the presence of diphenylamine the over-all polymerization rate follows the low $W_p^0 = K[P]_0^{0.44}[Em]_0$, where $[Em]_0$ is the emulsifier initial concentration.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Bickel, E. Rooyama, J. Chem. Soc., 1957, 2217.
2. D. Cardner, J. Howard, K. Ingold, Can. J. Chem., 42, 2847 (1964).

3. Г. В. Карпухина, Э. К. Майзус, Изв. АН СССР, 1968, 957.
4. С. Вавл, D. Margerison, Trans. Far. Soc., 51, 925 (1955).
5. А. Л. Бучаченко, М. С. Хлопянкина, М. Б. Нейман, ДАН СССР, 143, 1946 (1962).
6. М. Г. Геворкян, Н. М., Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 278 (1970).
7. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, А. М. Кайфаджян, Арм. хим. ж., 21, 399 (1968).
8. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 22, 288 (1969).
9. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 22, 294 (1969).
10. E. Berkman, J. Am. Chem. Soc., 89, 2424 (1967).
11. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, под. ред. В. А. Каргина, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 5.
12. W. Smith, R. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
13. W. Smith, J. Am. Chem. Soc., 70, 3695 (1948), 71, 4077 (1949).
14. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 111 (1970).
15. Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Григорян, ВМС, 16Б, № 7, 540 (1974).

УДК [66.0973:661898]661.731.9

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ И СТРУКТУРЫ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ НА АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТАТА

В. К. ЕРИЦЯН, Л. А. СОКОЛОВА, Н. М. ПОПОВА, В. К. БОЯДЖЯН,
 С. С. ХАЧАТРЯН, Л. П. ИСАХАНОВА и Г. Г. СТЕПАНЯН

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»
 Институт органического катализа и электрохимии АН Казахской ССР, Алма-Ата

Поступило 23 IX 1975

Изучено влияние природы носителя на активность палладиевого катализатора парофазного синтеза винилацетата из этилена, уксусной кислоты и кислорода.

Показано, что наиболее положительное влияние на выход винилацетата оказывает применение в качестве носителей активной окиси алюминия марки А-1, ШН-2 и ВГ-1000. Структура и фазовый состав носителя значительно влияют на выход винилацетата. Наибольшая активность достигается на металлическом палладии и смеси ацетатов цинка и натрия (10% с вес.соотношением 1:1), осажденных на активной окиси алюминия марки А-1, прокаленной при 900° ($\gamma:\theta=1:1$), с удельной поверхностью 100 м²/г и радиусом пор до 300 и >300 Å.

Рис. 4, табл. 2, библи. ссылок 5.

Экспериментальная часть

Исследованы палладиевые катализаторы с добавками смесей ацетатов натрия и цинка, нанесенных на различные носители и окись алюминия, прокаленную при различных температурах, в процессе синтеза винилацетата из этилена, уксусной кислоты и кислорода при 200° и давлении 6 ат. Продолжительность испытания каждого катализатора 10—12 час. Образцы окиси алюминия подвергали термической обработке при заданной температуре на воздухе. Температура в печи поддерживалась с помощью автоматического регулятора ЭПВ2-11А, обеспечивающего точность регулирования $\pm 10^\circ$. Фазовый состав Al₂O₃ марки А-1, прокаленной при 200—1200°, определялся на рентгено-структурном ионизационном аппарате ДРОН-1 с Cu—K α излучением и Ni-фильтром при скорости вращения счетчика 2 об/мин [1]. Величину удельной поверхности образцов определяли хроматографически по тепловой десорбции аргона [2]. Размер пор и распределение их объема по эффективным радиусам определяли методом ртутной порометрии на поромере ПА-5У [3].

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные испытания катализаторов, нанесенных на различные носители, представлены в табл. 1. Как видим, катализаторы на различных носителях резко отличаются по активности и селективности. Низкая активность (20—80 г ВА/л кат. час) характерна для контактов, обладающих типом пор—либо узких (τ до 50—80 Å), либо широких ($3 \cdot 10^4$ Å). Положительное влияние на катализ (выход винилацетата 300—500 г ВА/л кат. час) оказало применение в качестве носителя Al_2O_3 марки ШН-2, А-1, прокаленных до 900—1000°, и использование $\theta-Al_2O_3$ (сефераль ВГ-1000), величина поверхности которой колеблется от 50 до 110 m^2/g . Поэтому в дальнейшем нами была проведена серия опытов по выяснению влияния термической обработки Al_2O_3 марки А-1 на ее структуру, фазовый состав и активность Pd-катализатора в синтезе винилацетата.

Таблица 1

Носитель	Насыпной вес, г/см ³	Уд. поверх- ность, m^2/g	Уд. объем пор, см ³ /г	Преоблад. радиус пор, Å	Выход ВА, г/л кат. час	Селективн. процесса, %	Состав конденсата*, вес. %			
							АА	ВА	H ₂ O	УК
Пемза	0,47	1	0,01	$3 \cdot 10^4$	20	45	0,01	0,7	0,7	98,6
Al_2O_3 , А-56	0,60	220	0,70	70	145	65	сл.	4,6	2,1	93,3
Al_2O_3 , А-15	0,61	200	0,70	85	165	60	0,01	5,2	8,8	92,0
Al_2O_3 , И-64	0,65	210	0,60	50	115	64	сл.	3,8	1,7	94,5
Алюмосиликат	0,64	270	0,45	40	85	50	0,01	2,8	1,7	95,5
Цеолит СаХ	0,65	—	—	5	40	45	0,01	1,3	1,0	97,7
Цеолит—NaХ	0,77	—	—	4	38	40	0,01	1,2	1,1	97,7
Силикагель КСК	0,42	350	0,95	64	65	45	сл.	2,1	1,6	96,3
Алюмосиликат ФН-331	0,78	11	0,43	$2,5 \cdot 10^3$ — $15 \cdot 10^3$	75	45	сл.	2,5	1,8	95,7
Al_2O_3 , А-1	0,55	180—200	0,90	70—3000	265	75	сл.	8,8	3,1	88,1
Алюмосиликат Ф-318	0,62	43	0,51	$2,5 \cdot 10^3$ — $15 \cdot 10^3$	70	50	0,01	2,4	1,7	95,9
Активированный уголь АР-3	0,60	900	0,70	15—20	90	45	0,01	2,9	1,8	95,3
Силикагель КСК, т/об. 300°	0,53	192	0,90	50	90	50	0,01	3,0	1,7	95,3
Al_2O_3 , ШН-2	0,55	180	0,70	100	180	65	0,01	5,8	2,6	91,6
Al_2O_3 , ШН-2 т/об. 900°	0,76	95	0,70	40—1000	300	75	0,01	9,5	3,4	87,1
Al_2O_3 , сфераль, ВГ-1000	0,80	86	0,48	200—5000	320	75	0,02	10,1	3,5	86,4
Al_2O_3 , А-1 т/об. 900°	0,50	110	0,85	250—5000	450	85	0,02	15,1	4,2	80,7

* АА — ацетальдегид, ВА — винилацетат, УК — уксусная кислота.

Как показали проведенные измерения, величина поверхности Al_2O_3 при увеличении температуры прокаливания до 700° (продолжительность прокалики 6 час.) изменяется незначительно и составляет $\sim 180 \text{ м}^2/\text{г}$. Дальнейшее повышение температуры до 1200° приводит к резкому снижению величины поверхности от 180 до $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Увеличение времени прокаливания до 6 час. при 900° также резко снижает поверхность от 180 до $100 \text{ м}^2/\text{г}$; дальнейшее увеличение времени прокаливания не приводит к изменению поверхности Al_2O_3 (рис. 1). Наблюдаемые изменения в величине поверхности обусловлены изменением фазового состава Al_2O_3 и ее пористой структуры.

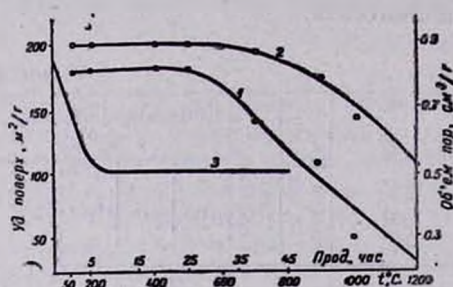


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности (1) и суммарного объема пор (2) от температуры прокаливания. 3 — продолжительности прокаливания при 900° .

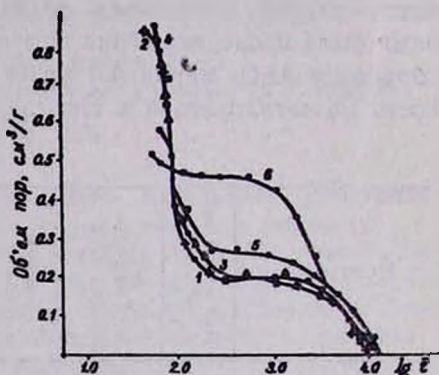


Рис. 2. Интегральные кривые распределения объема пор по эквивалентным радиусам в зависимости от температуры прокаливания: 1 — 200° , 2 — 500° , 3 — 700° , 4 — 900° , 5 — 1000° , 6 — 1200° .

Из рис. 2, на котором представлены интегральные кривые распределения объема пор по эффективным радиусам для образцов с различной температурой прокалики, видно, что при повышении температуры прокаливания от 200 до 900° не происходит заметного изменения объема пор с радиусом $100 \text{ \AA}$, однако объем пор с меньшим радиусом резко уменьшается, т. е. наблюдается спекание наиболее мелких пор. Дальнейшее увеличение температуры прокалики до 1200° приводит к уменьшению также объема широких пор.

Согласно литературным данным [4, 5], в процессе термообработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 850° начинается происходить перестройка кубической $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в псевдоромбоэдрическую $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая затем при 1000° переходит в α -форму. Наши исследования подтвердили эти данные (рис. 3).

Размер кристаллов Al_2O_3 , рассчитанный по формуле Селякова, растет при этих фазовых переходах от 70 до $\sim 1000 \text{ \AA}$ (табл. 2).

На рис. 4 представлена диаграмма изменений интенсивности основных межплоскостных расстояний для γ (1,39, 1,97, 2,40), θ (2, 34, 1,97) и α (2,56) форм Al_2O_3 в процессе ее прокаливания при различных температурах в течение 8 час. Для сравнения приведена актив-

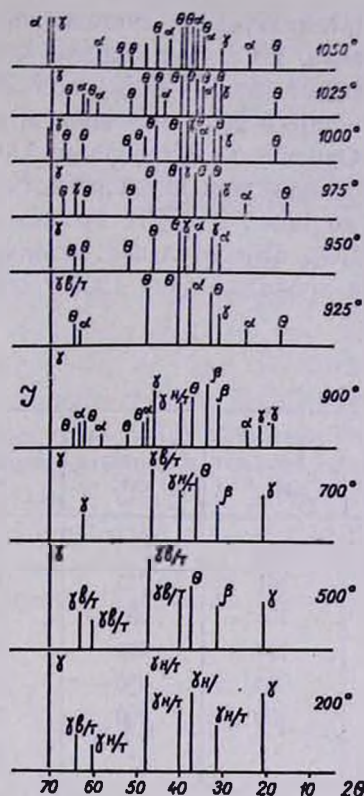


Рис. 3. Фазовый состав Al_2O_3 А-1 по данным рентгенофазного анализа в зависимости от температуры прокаливания.

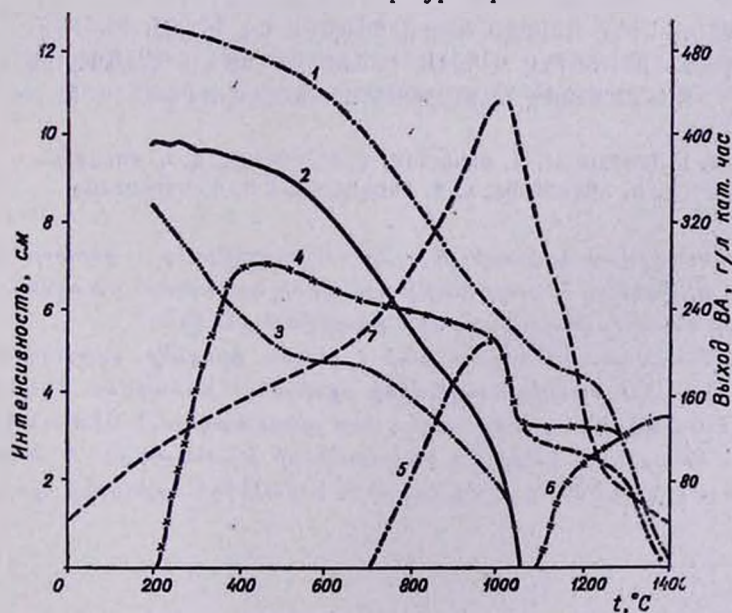


Рис. 4. Зависимость интенсивности линий γ -, θ -, α -форм от температуры прокаливания Al_2O_3 А-1 по данным рентгенофазного анализа: 1 — γ (1,39), 2 — γ (1,97), 3 — γ (2,4), 4 — θ (2,43), 5 — θ (1,97), 6 — θ (2,56). 7 — Выход винилацетата, г/л кат. час.

ность смешанного Pd-катализатора в синтезе винилацетата на образцах Al_2O_3 разной прокалики. Из рисунка видно, что интенсивность всех линий $\gamma-Al_2O_3$ резко падает (на 50—80%) при повышении температуры прокаливания от 200 до 900°, интенсивность $\theta-Al_2O_3$ при этом достигает максимума. Отношение θ -и γ -форм Al_2O_3 , прокаленной при 900°, составляет 1:1. В дальнейшем интенсивность γ и θ падает при повышении температуры до 1200°. В Al_2O_3 , прокаленной при 925°, уже появляется α -форма Al_2O_3 , относительное содержание которой растёт с температурой. После прокалики при 1200° вся Al_2O_3 переходит в α -форму.

Таблица 2

Температура прокалики, °C	Удельная поверхность Al_2O_3 , m^2/g	Удельная поверхность кат-ра, m^2/g	Выход винилацетата, г/л кат. час	Селектив. процесса, %	Размер кристаллов по данным рентгенофазного анализа, Å
Без прокалики	180	160	265	75	70
200	180	161	270	70	70
500	180	158	290	75	80
700	140	120	350	80	90
900	110	80	450	85	200
1000	50	20	290	70	1000
1200	10	—	110	65	1000

ԱՆՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԵՎ ԿՐՈՂԻ ԲՆՈՒՅԹԻ
ԱԶԳԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՅՆՏԱՏԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Վ. Կ. ԵՐԻՑՅԱՆ, Լ. Ա. ՍՈԿՈԼՈՎԱ, Ն. Մ. ՊՈՊՈՎԱ, Վ. Կ. ԲՈՅԴՅԱՆ,
Ս. Ս. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Լ. Պ. ԻՍԱԽԱՆՈՎԱ և Գ. Գ. ՄՏԵՓԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կրողի բնույթի ազդեցությունը, գոլորշի ֆազում էթիլենից, թթվածնից և քացախաթթվից վինիլացետատի ստացման պալադիում պարունակող կատալիզատորի ակտիվության վրա:

Ցույց է տրված, որ գերադասելի է որպես կրողներ օգտագործել A-1, ШН-2 և ВГ-1000 մականիշի ալյումինի օքսիդներ: Ամենամեծ ակտիվություն ունենում է այնպիսի կատալիզատորը, որը պարունակում է մետաղական պալադիում և նատրիումի ու ցինկի ացետատների խառնուրդ (1:1 հարաբերությամբ), նստեցված 900°-ում շիկացված A-1 մականիշի ալյումինի օքսիդի վրա:

THE INFLUENCE OF THE NATURE OF THE CARRIER AND THE STRUCTURE OF ALUMINA ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF PALLADIUM CATALYSTS IN THE SYNTHESIS OF VINYL ACETATE

V. K. ERITSIAN, L. A. SOKOLOVA, N. N. POPOVA, V. K. BOYAJIAN,
S. S. KHACHATRIAN, L. P. ISSAKHANOVA and G. G. STEPANIAN

The effect of the nature of the carrier on the activity of palladium catalysts in the production of vinyl acetate based on the vapour-phase oxidative reaction of ethylene with acetic acid has been investigated.

Active alumina БГ-1000, А-1 and ИИ-2 calcinated at 500°C were found to be the most suitable carriers. Exhibiting a favourable effect on the formation of vinyl acetate (VA). Structure and phase composition of the carrier have a significant effect on the yield of VA. A maximum catalytic activity was achieved when the catalyst employed was metallic palladium containing equimolecular mixtures of zinc acetate with sodium acetate deposited on alumina А-1 as the carrier, calcinated at 900°C ($\gamma : \theta = 1 : 1$), with a specific surface of 100 m²/g and pore sizes of 300 and >300 Å.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. С. Толкачев, Таблицы межплоскостных расстояний, Изд. «Химия», Л., 1968.
2. Н. Е. Буянова, А. А. Корноухов, Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона, Изд. «Наука», Новосибирск, СО АН СССР, 1965.
3. Т. Г. Плачев, Ртутные поромеры, Изд. ЛГУ, Л., 1957.
4. А. М. Калинина, ЖНХ, 4, 1260 (1959).
5. Б. Г. Лийсена, Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, Изд. «Мир», 1973.

ВЛИЯНИЕ *p*-КСИЛОЛА НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ *n*'-МЕТОКСИБЕНЗИЛИДЕН-*n*-БУТИЛАНИЛИНА

З. А. ГРИГОРЯН, Г. Г. ПЕТРОСЯН, В. К. МИРЗОЯН, и А. Х. ПОЧИКЯН

Горисские лаборатории ВЦ АН Армянской ССР

Поступило 7 I 1976

Методом спектроскопии исследовано влияние *p*-ксилола на *n*'-метоксисбензилиден-*n*-бутиланилин (МББА) при частоте 400—3500 см⁻¹ и температуре 10—55° в циклах нагревания и охлаждения.

Установлено, что концевая метоксигруппа играет существенную роль при упорядоченном расположении молекул. В области 1900—2500 см⁻¹ наблюдались линии поглощения средней и слабой интенсивности. Предполагается, что эти линии обусловлены жидкокристаллической способностью системы или молекулы.

Рис. 5, библиограф. ссылки 8.

В настоящее время известны многочисленные жидкокристаллические (ЖК) вещества и их число продолжает бурно расти [1]. Однако в работах относительно связи между химической структурой и появлением ЖК фазы нет общего мнения [2]. Известно, что в ЖК важную роль играют концевые группы и в большинстве случаев ими определяется область существования мезофазы, однако роль этих групп не ясна [3]. Практически отсутствуют работы, указывающие на роль внутри- и межмолекулярных взаимодействий в образовании ЖК систем, в то время как выяснение их природы облегчит нахождение связи между химической структурой и ЖК свойством и поможет провести целенаправленный синтез новых ЖК веществ.

При решении этих вопросов следует учитывать, что маленькие концентрации примесей определенным образом влияют на ЖК свойства веществ вплоть до лишения системы ЖК способности.

Этот факт позволяет определить параметры, характеризующие ЖК систему и особенности молекул, способных образовывать ее. Подобную информацию можно получить при исследовании температурной зависимости чистых веществ и примесей, охватывая твердую, ЖК и изотропную фазы.

Известны работы [4, 5], посвященные исследованию ЖК методом ИК спектроскопии.

В настоящей работе исследована температурная зависимость ИК спектров чистого МББА и его растворов двух различных концентраций в *p*-ксилоле. Концентрации примесей таковы, что в первом случае раствор обладает эффектом динамического рассеяния, а во втором он не наблюдается.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на двухлучевом ИК спектрофотометре UR-20 в диапазоне $400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$. Все образцы исследовались в температурном интервале $10\text{--}55^\circ$ в циклах нагревания и охлаждения, в каждом из которых снято 10—12 спектров при различных температурах. Толщины между двумя прозрачными стеклами из NaCl составляли 40 мк. Исследуемая и сравниваемая системы помещались в термостатированной камере, температура которой регулировалась с помощью термостата. Медленный подъем и спад температуры в термостате обеспечивает достаточную точность температуры в образце. Температура образца измерялась с помощью термопары медь—константан с точностью $0,5^\circ$.

Употреблялся МББА марки «ч.» производства Харьковского завода химреактивов. *n*-Ксилол очищался 2-кратной перегонкой; фракция отбиралась при 138° , n_D^{20} 1,5004. Параметры использованных реактивов соответствуют литературным данным [6, 7].

Результаты и обсуждение

При изучении ИК спектров МББА при различных температурах оказалось, что в области частот вблизи 2830 см^{-1} наблюдается изменение спектров с температурой (рис. 1). Наибольшее изменение наблюдается при фазовых переходах. При понижении температуры наибольшее изменение замечено при 40 и 20° , приблизительно соответствующих переходам от изотропной жидкости к ЖК и от ЖК к твердой фазе. В цикле имеет место гистерезисное явление.

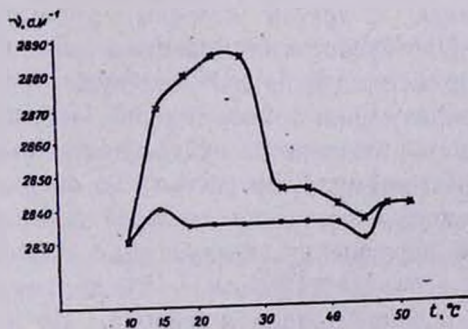


Рис. 1. Температурная зависимость частоты в максимуме поглощения при $\nu\ 2830\text{ см}^{-1}$ для чистого МББА. На всех рисунках о — нагревание, х — охлаждение.

Из литературных данных известно, что частота 2830 см^{-1} соответствует валентному колебанию C—H метоксигруппы [8]. Можно было предположить, что при переходе чистого МББА в ЖК состояние имеет место определенное взаимодействие с метоксигруппой. Необхо-

димо было установить внутри- или межмолекулярную природу этих взаимодействий. Для решения этого вопроса нами было исследовано влияние *n*-ксилола на температурную зависимость ИК спектров МББА. *n*-Ксилол был выбран как инертное вещество. Его концентрация составляла 10^{-2} моль/л и в условиях наших экспериментов находилась за пределами чувствительности метода. Раствор обладал эффектом динамического рассеяния. В этом случае также наблюдаются сдвиг частоты и слабовыраженное гистерезисное явление (рис. 2). При концентрации 10^{-3} моль/л раствор не обладал эффектом динамического рассеяния и в циклах нагревания и охлаждения никакого сдвига частоты не наблюдалось.

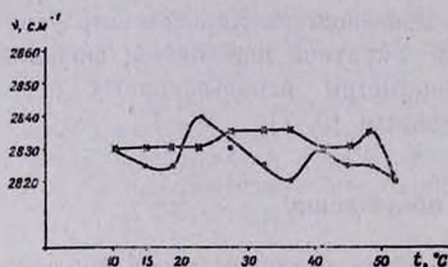


Рис. 2. Температурная зависимость частоты в максимуме поглощения при ν 2830 см^{-1} для смеси, обладающей эффектом динамического рассеяния.

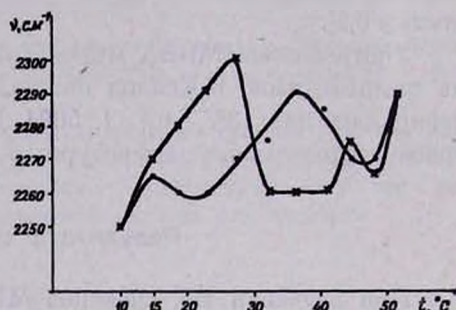


Рис. 3. Температурная зависимость частоты в максимуме поглощения при ν 2250 см^{-1} для чистого МББА.

Эти результаты дают основание предположить, что метоксигруппы участвуют в межмолекулярных взаимодействиях и способствуют образованию ЖК системы. С другой стороны, динамическое рассеяние обусловлено не только свойствами молекулы, но также является особенностью системы, состоящей из ЖК молекул.

Таким образом, изучение температурной зависимости ИК спектров МББА дало нам возможность найти спектральный параметр, характеризующий ЖК систему. Если система не обладает динамическим рассеянием, аналогичные изменения спектров с температурой не наблюдаются. Линии поглощения, связанные с валентными колебаниями $\text{C}=\text{N}$ -группы в области 1600 см^{-1} [8], не сдвигались с изменением температуры и концентрации *n*-ксилола. Не изменялись также поглощения бензольного кольца.

На рис. 3—5 приведены зависимости частоты в максимуме поглощения при ν 2250 см^{-1} от температуры для всех образцов в циклах нагревания и охлаждения. На температурной зависимости ИК спектров МББА в области частот 1900—2500 см^{-1} появляются поглощения средней и слабой интенсивности, очень чувствительные к температуре. Как видно из рисунков, изменения заметны также в случае образца, не обладающего эффектом динамического рассеяния. Основные измене-

ния происходят при фазовых переходах. При этом наблюдается также изменение интенсивности.

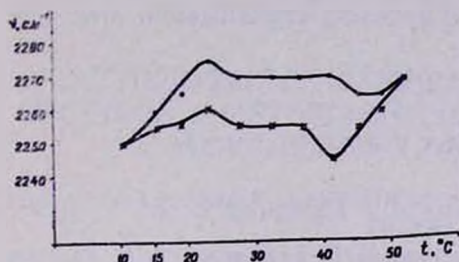


Рис. 4. Температурная зависимость частоты в максимуме поглощения при $\nu = 2250 \text{ см}^{-1}$ для смеси, обладающей эффектом динамического рассеяния.

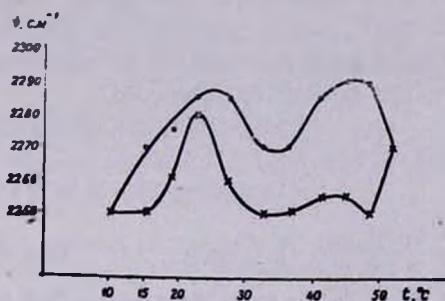


Рис. 5. Температурная зависимость частоты в максимуме поглощения при $\nu = 2250 \text{ см}^{-1}$ для смеси, не обладающей эффектом динамического рассеяния.

Замеченные поглощения трудно отнести к какой-либо связи, имеющейся в молекуле. Можно предположить, что они либо относятся к ЖК системе, либо характеризуют способность молекулы образовывать ЖК состояние.

պ-ՔՍԻԼՈՒԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ պ'-ՄԵԹՕԲՍԻԲԵՆԶԻԼԻԴԵՆ-
պ-Ե-ՐՈՒՏԻԼԱՆԻԼԻՆԻ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ
ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Զ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Հ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Վ. Ղ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Ա. Խ. ՓՈՉԻԿՅԱՆ

ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրված է պ-քսիլոլի ազդեցությանը պ'-մեթօքսիբենզիլիդեն-պ-ե-բուտիլանիլինի վրա կլանման հաճախականության 400—3500 սմ⁻¹ և ջերմաստիճանային 10—55° տիրույթներում տաքացման և սառեցման ցիկլերով: Ենթադրվում է, որ ծայրային մեթօքսի խմբերը որոշակի դեր են խաղում մոլեկուլների կարգավորված դասավորման գործում: 1900—2500 սմ⁻¹ մարզում առաջ են գալիս միջին և թույլ կլանման գծեր: Ենթադրվում է, որ այդ կլանումները պայմանավորված են սիստեմի կամ մոլեկուլի հեղուկբյուրեղական հատկությամբ:

THE EFFECT OF *p*-XYLENE ON THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF *p*'-METHOXYBENZYLIDENE-*p*-*n*-BUTYLANILINE IR SPECTRA

Z. A. ORIGORIAN, H. H. PETROSSIAN, V. Gh. MIRZOYAN
and A. Kh. POCHIKIAN

The effect of *p*-xylene on the IR spectra of the title compound has been investigated in heating and cooling cycles within a frequency range

of 400—3500 cm^{-1} and a temperature range of 10—55°C. It was suggested that the terminal methoxy groups play a definite part in the orderly orientation of molecules. Absorption bands of medium and slight intensity were observed in the frequency range of 1900—2500 cm^{-1} . These were assumed to be conditioned by liquid crystallization properties of the system or molecule.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. Demus, H. Demus, H. Zischke, „Flüssige Kristalle in Tabellen“, Leipzig, 1974.
2. R. Steinstrasser, L. Pohl, Angew. Chem., 1975, 85.
3. В. В. Титов, Ю. Н. Герулайтис, В. Л. Лазарева, Е. И. Балабанов, А. И. Васильев Сб. докладов II Всесоюз. науч. конференции по жидким кристаллам, Иваново, 1973.
4. А. П. Капустин, Т. П. Мясникова, Л. С. Горбатенко, Р. Я. Евсеева, Сб. докладов II Всесоюз. науч. конференции по жидким кристаллам, Иваново, 1973.
5. Т. П. Мясникова, Л. С. Горбатенко, Сб. докладов II Всесоюз. науч. конференции по жидким кристаллам, Иваново, 1973.
6. D. Jones, L. Greagh, L. Sun, Appl. Phys. Lett., 16, 2, 61 (1970).
7. И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч, Краткий справочник по химии, Изд. «Наукова думка», Киев, 1974.
8. Г. Ф. Большаков, Е. А. Глебовская, З. Г. Каплан, Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений, Изд. «Химия», Л., 1967.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИК
СПЕКТРОВ *п'*-МЕТОКСИБЕНЗИЛИДЕН-*п-п*-БУТИЛАНИЛИНА И
п'-ЭТОКСИБЕНЗИЛИДЕН-*п-п*-БУТИЛАНИЛИНА

К. А. НАРИНЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и А. Х. ПОЧИКЯН

Горяисские лаборатории ВЦ АН Армянской ССР

Поступило 7 I 1976

Исследованы ИК спектры чистых *п'*-этоксибензилиден-*п-п*-бутиланилина (ЭББА) и *п'*-метоксибензилиден-*п-п*-бутиланилина (МББА) в бензоле в области частот 400—3500 см^{-1} и температур 10—85° в циклах нагревания и охлаждения.

Полученные данные свидетельствуют о существовании межмолекулярных водородных связей в жидкокристаллическом (ЖК) состоянии. Для исследованных веществ найдена зависимость между ИК спектрами и ЖК способностью молекул.

Рис. 3, библи. ссылок 1.

В работе [1] сообщалось о температурной зависимости ИК спектров МББА, позволившей предположить о существовании параметра, характеризующего ЖК способность системы или молекулы.

В растворах не соблюдается характерная для ЖК системы упорядоченность и создается возможность отнести наблюдаемые изменения к свойствам молекул.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на двухлучевом ИК спектрофотометре UR-20 в области частот 400—3500 см^{-1} . Все образцы исследовались в циклах нагревания и охлаждения в температурном интервале 10—85°. Методика эксперимента приведена в [1].

В качестве объектов исследования были взяты МББА марки «ч.», ЭББА марки «ч.д.а.», в качестве растворителя—бензол марки «х.ч.». Концентрации ЭББА и МББА в растворах бензола составляли 1 и 2 моль/л.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена температурная зависимость частоты в максимуме поглощения валентных колебаний С—Н связей концевой этокси-группы для чистого ЭББА. Как и в случае МББА [1], наблюдаются резкий сдвиг частоты поглощения с температурой и более слабовыраженное гистерезисное явление.

В спектре ЭББА в области частот $1900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ также появились линии поглощения средней и слабой интенсивности, соответствующие по частотам поглощениям МББА.

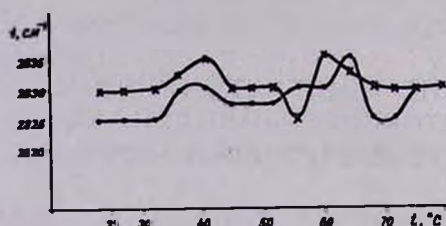


Рис. 1. Температурная зависимость частоты в максимуме поглощения при $\nu\ 2830\text{ см}^{-1}$ для чистого ЭББА. На всех рисунках о — нагревание, х — охлаждение.

На рис. 2, 3 приведены температурные зависимости частоты максимума линий поглощения для МББА и ЭББА при $\nu\ 2040\text{ см}^{-1}$. В этой области частот для обоих веществ появляются аналогичные линии поглощения, одинаково чувствительные к температуре.

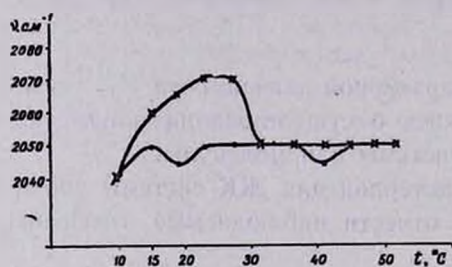


Рис. 2. Температурная зависимость частоты в максимуме поглощения при $\nu\ 2040\text{ см}^{-1}$ для чистого МББА.

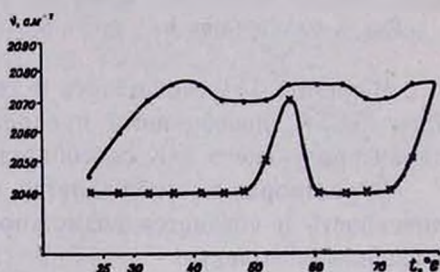
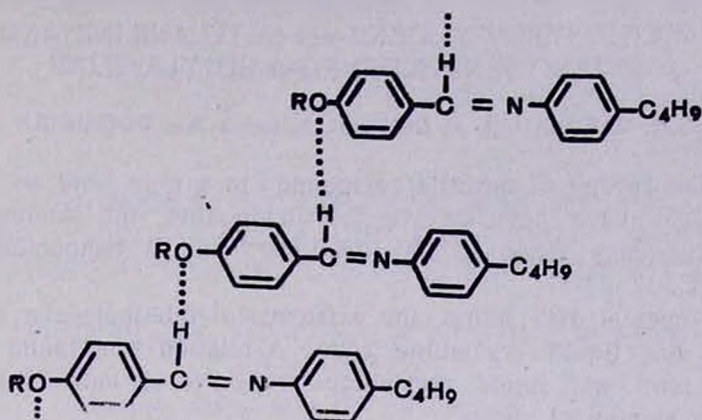


Рис. 3. Температурная зависимость частоты в максимуме поглощения при $\nu\ 2040\text{ см}^{-1}$ для чистого ЭББА.

Можно предположить, что этоксигруппы ЭББА также участвуют в молекулярных взаимодействиях и вносят вклад в образование ЖК системы. Поглощения в области $1900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ могут быть обусловлены ЖК свойством либо системы, либо молекулы.

Для решения этого вопроса исследованы ИК спектры ЭББА и МББА в растворах в бензоле при различных температурах. Согласно полученным данным, валентные колебания С—Н связей концевых алкоксигрупп сдвинуты в область высоких частот на 20 см^{-1} и с температурой ни в одном цикле не изменяются.

На основании этого можно заключить, что алкоксигруппы вступают в определенные межмолекулярные взаимодействия, которые в растворах бензола не существуют. Эти взаимодействия нам представляются в виде межмолекулярных водородных связей между кислородом алкоксигруппы и водородом бензальной группы по схеме.



Поглощения в области $1900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ сохраняются и в растворах, а с температурой в обоих циклах не претерпевают изменений. Если бы они были обусловлены свойствами ЖК системы, то не должны были наблюдаться в растворах. Поэтому предполагается, что эти поглощения характеризуют ЖК способность молекул. Это подтверждается и тем, что они сохраняются во всех фазах и смесях с КВг.

В заключение следует отметить, что если в ИК спектрах имеются вышеупомянутые линии поглощения, то это свидетельствует о наличии молекул, обладающих ЖК способностью; а если имеются такие линии поглощения и они с температурой сдвигаются, то система имеет определенную упорядоченность.

պ՝-ՄԵԹՕԲՍԻՐԵՆԶԻԼԻԴԵՆ-պ-Ն-ՔՈՒՏԻԼԱՆԻԼԻՆԻ ԵՎ պ՝-ԷԹՕԲ-ՍԻՐԵՆԶԻԼԻԴԵՆ-պ-Ն-ՔՈՒՏԻԼԱՆԻԼԻՆԻ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐԵՆԲՐԻ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Հ. ՆԱՐԵՅԱՆ, Զ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Խ. ՓՈԶԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մաքուր պ՝-էթօքսիրենզիլիդեն-պ-Ն-բուտիլանիլինի, ինչպես նաև պ՝-մեթօքսիրենզիլիդեն-պ-Ն-բուտիլանիլինի և պ՝-էթօքսիրենզիլիդեն-պ-Ն-բուտիլանիլինի իվ սպեկտրները բենզոլային լուծույթներում հաճախականության $400\text{--}3500\text{ սմ}^{-1}$ և ջերմաստիճանային $10\text{--}85^\circ$ տիրույթներում՝ տաքացման և սառեցման ցիկլերով:

Ստացված տվյալները վկայում են այն մասին, որ ալկօքսի խմբերը միջմոլեկուլային ջրածնական կապերի շնորհիվ որոշակի դեր են խաղում հեղուկ-բյուրեղական սիստեմ գոյացնելու գործում: Ուսումնասիրված նյութերի համար գտնված է առնչություն իվ սպեկտրների և մոլեկուլի հեղուկ-բյուրեղական հատկության միջև:

INVESTIGATION OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF
p'-METHOXYBENZYLIDENE-*p-n*-BUTYLANILINE AND
p'-ETHOXYBENZYLIDENE-*p-n*-BUTYLANILINE

K. H. NARINIAN, Z. A. GRIGORIAN and A. Kh. POCHIKIAN

Infrared spectra of the title compounds in a pure state and in benzene solutions have been investigated in heating and cooling cycles within a frequency range of 400—3500 cm^{-1} and a temperature range of 10—85°C.

Experimental data affirm the existence of intermolecular hydrogen bonds in the liquid crystalline state. A relation was found between infrared spectra and liquid crystalline properties of molecules, for the compounds mentioned above.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. З. А. Григорян, Г. Г. Петросян, В. К. Мирзоян, А. Х. Почикян, Арм. хим. ж., 29, 916 (1976).

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ИК СПЕКТРАМИ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТЬЮ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ И ПРОИЗВОДНЫХ ГИППУРОВОЙ КИСЛОТЫ

З. А. ГРИГОРЯН, С. Г. КАЗАРЯН, О. В. АВАКЯН, С. А. КАЗАРЯН
 и А. Х. ПОЧИКЯН

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

Поступило 7 I 1976

Исследованы ИК спектры некоторых шиффовых оснований и производных гиппуровой кислоты в области частот $1500\text{—}3500\text{ см}^{-1}$ в чистом виде, растворах и смесях при 20° . Найдена зависимость между ИК спектрами и способностью молекул образовывать жидкокристаллическое (ЖК) состояние.

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

В работах [1, 2] методом ИК спектроскопии показано наличие линий поглощения, характеризующих ЖК свойства молекул. Можно было предположить, что эта закономерность соблюдается для нематических ЖК веществ. Исходя из этого в настоящей работе исследованы ИК спектры некоторых других шиффовых оснований и производных гиппуровой кислоты в различных состояниях.

Экспериментальная часть

Шиффовые основания получены конденсацией *n*-замещенных альдегидов с соответствующими анилинами в среде этилового спирта по [3]. Продукты многократно перекристаллизовывались из этанола до постоянной точки плавления и сушились в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Определены молекулярные веса и сняты ИК спектры продуктов, свидетельствующие об их чистоте.

n-Этокси-, амилокси- и аллилоксибензальдегиды получены по [3].

Исследованные производные гиппуровой кислоты синтезированы по методике, описанной в [4, 5].

ЖК способность полученных веществ проверялась методами динамического рассеяния и двойного лучепреломления. ИК спектры снимались на двухлучевом ИК-спектрофотометре UR-20 в области частот $1500\text{—}3500\text{ см}^{-1}$ при 20° .

Результаты и обсуждение

Из таблицы видно, что *п'*-метоксибензилиден-*п-п*-бутиланилин (МББА), *п'*-этоксibenзилиден-*п-п*-бутиланилин (ЭББА), *п*-метоксибензилиден-*п*-толуидин, *п'*-амилоксибензилиден-*п*-толуидин, *п'*-метоксибензилиден-*п*-анизидин в области 1900—2500 см⁻¹ дают полосы поглощения средней и слабой интенсивности, почти не отличающиеся по частотам (рис. 1, а). Методами динамического рассеяния и двойного лучепреломления показано, что указанные вещества обладают ЖК свойствами.

Таблица

Наименование веществ	Т. пл., °С	ЖК свойства
<i>п'</i> -Метоксибензилиден- <i>п-п</i> -бутиланилин	19	имеет
<i>п'</i> -Этоксibenзилиден- <i>п-п</i> -бутиланилин	32	имеет
<i>п</i> -Оксибензилиденанилин	188	не имеет
<i>п</i> -Метоксибензилиденанилин	63	не имеет
<i>п</i> -Этоксibenзилиденанилин	68	не имеет
<i>п'</i> -Оксибензилиден- <i>п</i> -йоданилин	194	не имеет
<i>п</i> -Метоксибензилиден- <i>п</i> -йоданилин	151	не имеет
<i>п</i> -Ацетоксибензилиденанилин	187	не имеет
<i>п'</i> -Бромметилбензилиден- <i>п</i> -йоданилин	50	не имеет
<i>п'</i> -Оксибензилиден- <i>п</i> -толуидин	206	не имеет
<i>п'</i> -Метоксибензилиден- <i>п</i> -толуидин	92,5	имеет
<i>п'</i> -Амилоксибензилиден- <i>п</i> -толуидин	62	имеет
<i>п'</i> -Аллилоксибензилиден- <i>п</i> -толуидин	60	не имеет
<i>п'</i> -Бромметилбензилиден- <i>п</i> -толуидин	92	не имеет
<i>п'</i> -Метоксибензилиден- <i>п</i> -анизидин	147	имеет
Гиппуровая кислота	188	имеет
<i>п</i> -Метоксигиппуровая кислота	161	не имеет
<i>п-п</i> -Бутоксигиппуровая кислота	143	не имеет
<i>п</i> -Метоксибензоилглицилглицин	211	не имеет
Эт. эфир <i>п</i> -метоксибензоилглицилглицина	111	не имеет
Эт. эфир <i>п-п</i> -бутоксibenзоилглицилглицина	109	не имеет
Эт. эфир <i>п</i> -изобутоксibenзоилглицилглицина	143	не имеет
Эт. эфир <i>п</i> -изоамилоксибензоилглицилглицина	144	не имеет

В случае *п*-оксибензилиден-, *п*-метоксибензилиден-, *п*-этоксibenзилиден-, *п*-ацетоксибензилиденанилинов, *п'*-оксибензилиден-, *п'*-метоксибензилиден-, *п'*-бромметилбензилиден-*п*-йоданилинов и *п'*-оксибензилиден-, *п'*-бромметилбензилиден-*п*-толуидинов соответствующие линии поглощения отсутствуют (рис. 1, б), ЖК свойства не обнаружены.

ИК спектры этих веществ исследованы также в растворах. Из-за низкой растворимости в бензоле в некоторых случаях в качестве

растворителя использован ацетон. Для веществ, находящихся при комнатной температуре в твердом состоянии, исследованы ИК спектры в смесях с КВг.

Согласно полученным данным, в случае веществ, обладающих ЖК свойствами, сохраняются поглощения в области $1900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$. Для веществ, не обладающих этим свойством, эти поглощения отсутствуют.

Полученные результаты подтверждают предположение о том, что вышеупомянутые поглощения относятся к молекулам и характеризуют способность молекул к образованию ЖК системы.

В случае справедливости сказанного можно было бы разработать простейший физико-химический метод обнаружения в растворах и смесях ЖК веществ.

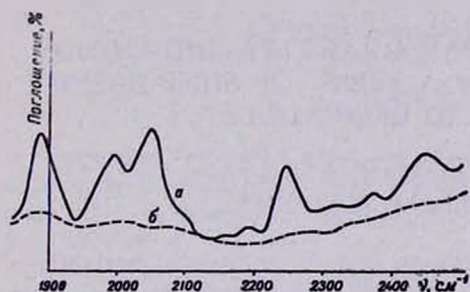


Рис. 1. а. ИК спектры поглощения МББА в области $1900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$.
б. ИК спектры поглощения *п*-оксibenзилденанилина в области $1900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$.

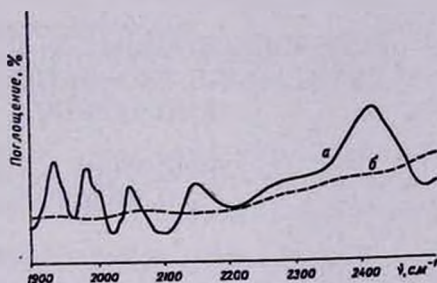


Рис. 2. а. ИК спектры поглощения гиппуровой кислоты в области $1900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$.
б. ИК спектры поглощения бутокси-гиппуровой кислоты в области $1900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$.

Известно, что гиппуровая кислота обладает ЖК свойствами [6]. Для проверки применимости вышеупомянутого метода нами исследованы ИК спектры и ЖК свойства некоторых производных гиппуровой кислоты. Оказалось, что из исследованных веществ (табл.) только у гиппуровой кислоты наблюдаются линии поглощения в области $1900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$, однако менее интенсивные (рис. 2, а). Для других производных соответствующие линии поглощения отсутствуют, а эффект динамического рассеяния не наблюдается (рис. 2, б). В растворах в хлороформе и смесях с КВг ИК спектры остались без изменения. Следовательно, наблюдаемая закономерность применима и к производным гиппуровой кислоты.

Обобщая сказанное можно отметить, что для шиффовых оснований и производных гиппуровой кислоты найдена зависимость между ИК спектрами и ЖК способностью.

Полученные данные позволяют предположить, что ЖК способность отражена в строении молекул и ее можно экспериментально определить.

Ի՛նչ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ԵՎ ՀԵՂՈՒԿԱՐՅՈՒՐԵԴԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅԱՆ
ՄԻՋԵՎ ԳՈՅՈՒԹՅՈՒՆ ՈՒՆԵՑՈՂ ԿԱՊԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՇԻՖԻ ՀԻՄՔԵՐԻ
ԵՎ ՀԻՊՈՒՐԱԹՔՎԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ

Ձ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Գ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ, Շ. Վ. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ս. Հ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ
և Ա. Խ. ՍՈՇԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված են մի քանի Շիֆի հիմքերի և հիպուրաթթվի ածանցյալների ի՛նչ սպեկտրները 1500—3500 սմ⁻¹ մարզում մաքուր վիճակում, լուծույթներում և խառնուրդներում 20°-ում:

Գտնված է կապ նշված նյութերի ի՛նչ սպեկտրների և մոլեկուլների հեղուկային վիճակի առաջացնելու ընդունակության միջև:

DEPENDENCE BETWEEN INFRARED SPECTRA AND LIQUID CRYSTALLINE PROPERTIES IN A SERIES OF SHIFF BASES AND HIPPURIC ACID DERIVATIVES

Z. A. GRIGORIAN, S. G. KAZARIAN, H. V. AVAKIAN,
S. H. KAZARIAN and A. Kh. POCHIKIAN

Infrared spectra of several Shiff bases and hippuric acid derivatives, were investigated in a frequency range of 1500—3500 cm^{-1} in pure state, in solutions and mixtures at 20°C.

A dependence was found between IR spectra and the ability of molecules to form liquid crystalline states.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Յ. Ա. Գրիգորյան, Գ. Գ. Սոչիկյան, Վ. Կ. Միրզոյան, Ա. Խ. Սոչիկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 29, 916 (1976).
2. Կ. Ա. Նարինյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Խ. Սոչիկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 29, 921 (1976).
3. Գ. Գ. Մայժաչենկո, Լ. Ա. Գուսակովա, ՏԵ. զոկլաժոՒ Ղ Վսեոյոժն. ուչ. կոնֆերենցիո թո յիժկիմ կրիստալլոմ, Իյյոյոյո, 1973.
4. Օ. Լ. Մնժոյոն, Ը. Ա. Ըոլոկլոնյոն, *Արմ. քիմ. ժ.*, 26, 675, (1973).
5. Օ. Լ. Մնժոյոն, Շ. Ա. Կոնյոն, Գ. Ս. Ալեյոն, Մ. Լ. Լուկյոնկո, Ա. Օ. Մոյսեյոն, *Արմ. քիմ. ժ.*, 28, 417, (1975).
6. W. Harrison, S. Retting, I. Trotten, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1036, 1972.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61+543.426+546.59+549.289+547.972

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
 ЗОЛОТА РОДАМИНОМ 6Ж

Л. А. ГРИГОРЯН, Дж. А. МИКАЕЛЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет
 Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 VII 1976

Разработан экстракционно-флуориметрический метод определения микрограммовых количеств золота основным красителем родамином 6Ж. Оптимальная кислотность pH 1—3. Экстрагент—бутилацетат. Однократной экстракцией в органическую фазу извлекается 98% золота.

Яркость флуоресценции экстрактов, полученных в оптимальных условиях, остается постоянной в течение 24 час. Прямолинейность калибровочного графика сохраняется до 1,0 мкг Au в 1 мл водной фазы. Чувствительность определения равна 0,02 мкг/1 мл. Изучена избирательность определения золота родамином 6Ж. Мешают платина и палладий. Метод применен к определению золота в золотосодержащих рудах. Коэффициент вариации не превышает 10%.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылок 13.

Флуориметрические методы определения золота обладают несомненным преимуществом перед абсорбциометрическими, т. к., сохраняя достоинства последних в отношении простоты выполнения и точности результатов, они обеспечивают более высокую чувствительность.

Для флуориметрического определения золота были предложены коевая кислота [1, 2], *n*-диметиламинобензильденроданин [3], родамин С [4—6] и бутилродамин С [7—10].

Исследовалась также возможность применения ксантенового красителя родамина 6Ж. Однако авторы, извлекая золото из 0,5—15 *n* сернокислой водной фазы, пришли к выводу, что интенсивность свечения соответствующего экстракта слаба [9].

Ранее при исследовании флуоресцентной реакции родамина 6Ж с перренат-ионом [11] было показано, что чувствительность определения можно повысить при извлечении из водной фазы с относительно низкой кислотностью, используя в качестве экстрагента более оптимальные по сравнению с бензолом органические растворители. Настоящее исследование посвящено разработке экстракционно-флуориметрического метода определения микрограммовых количеств золота основным красителем родамином 6Ж.

Экспериментальная часть

Запасной раствор золота получали растворением навески золото-хлористоводородной кислоты в разбавленной соляной кислоте. Титр устанавливали меркуроредуктометрически с амперометрической индикацией конечной точки титрования [12—13].

Раствор реагента-красителя готовили растворением соответствующей навески родамина 6Ж в дистиллированной воде. Равновесные значения рН водной фазы измеряли стеклянным электродом на потенциометре ЛПУ-01. Спектры поглощения экстрактов снимали на СФ-4А, а спектры флуоресценции—на монохроматоре СФ-4 с пристроенными фотоумножителем ФЭУ-38 и ртутно-кварцевой лампой ПРК-4. Для измерения яркости флуоресценции экстрактов был сконструирован прибор по несколько видоизмененной схеме флуориметра ФО-1. Источником возбуждения служила лампа накаливания (8а, 25 вт). Яркость флуоресценции регистрировали фотоумножителем ФЭУ-38. В качестве первичного светофильтра применяли образцовые цветные стекла СС4 + СЗС — 21(х2) + ЖС17, а вторичного—ОС13 (х2).

С целью выбора подходящего экстрагента были испытаны некоторые органические растворители. Экстракцию проводили в пробирках емкостью 25 мл с притертыми пробками, в которые вводили определенное количество стандартного раствора золота (III). Создавали заданную кислотность, вводили расчетные количества бромид-иона* и красителя, доводили объем до 10 мл и встряхивали 1—2 мин. с равным объемом органического растворителя. После разделения фаз измеряли поглощение экстракта при $\lambda = 530$ нм. Одновременно проводили «холостые» опыты. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость оптической плотности экстрактов бромаурата родамина 6Ж от природы экстрагента. $[Au] = 7,2 \cdot 10^{-6}$ М, $[Br^-] = 10^{-3}$ М, $[Р6Ж] = 3,5 \cdot 10^{-4}$, рН=1,0

Органический растворитель	A	A ₀
Бензол	0,30	0,02
Толуол	0,33	0,00
о-Ксилол	0,23	0,00
Изоамилацетат	0,35	0,07
Бутилацетат	0,42	0,04
Трихлорэтилен	0,25	0,07

A — оптическая плотность экстракта бромаурата родамина 6Ж, измеренная по отношению к „холостому“ опыту.

A₀ — оптическая плотность экстракта „холостого“ опыта, измеренная по отношению к органическому растворителю.

* Для повышения устойчивости анионного комплекса золота (III) хлораурат-ион добавлением бромиды переводили в бромаурат.

Исходя из приведенных в табл. 1 данных в дальнейших опытах для извлечения бромаурата родамина 6Ж был использован бутилацетат.

Зависимость яркости флуоресценции экстрактов от кислотности водной фазы изучалась в широком интервале кислотности. Дифференциальная яркость флуоресценции экстрактов имеет постоянное значение в области рН 1,3—3,0 (рис. 1).

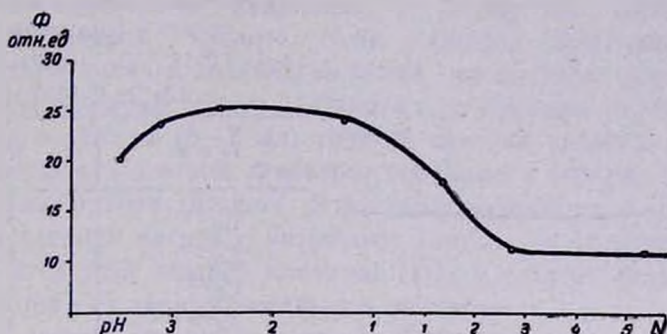


Рис. 1. Зависимость яркости флуоресценции экстрактов от кислотности водной фазы: 1 — соединения, 2 — „холостого“, 3 — дифференциальная яркость флуоресценции.

$[Au]=2,90 \cdot 10^{-6}$ М, $[Br]=2 \cdot 10^{-3}$ М, $[Р6Ж]=4,4 \cdot 10^{-5}$ М.

Дальнейшее повышение кислотности приводит к уменьшению дифференциальной яркости флуоресценции экстрактов. Поэтому в последующих опытах извлечение бромаурата Р6Ж проводили из водной фазы с рН 2,0.

Затем была снята кривая зависимости яркости флуоресценции от концентрации бромид-калия в водной фазе (рис. 2).

Как следует из приведенного на рис. 2 графика, область насыщения начинается при 60-кратном избытке бромид-иона. При дальнейшем повышении концентрации последнего оптическая плотность экстракта сохраняется постоянной.

Серия опытов посвящена выявлению зависимости яркости флуоресценции экстрактов от концентрации красителя в водной фазе. Соответствующий график имеет вид обычной кривой насыщения. Дифференциальная яркость флуоресценции экстрактов становится постоянной при содержании не менее 10-кратного избытка красителя.

В найденных оптимальных условиях методом повторного экстрагирования был определен фактор извлечения бромаурата Р6Ж бутилацетатом. При 1-кратной экстракции $R=0,98$. Яркость флуоресценции экстрактов, полученных в оптимальных условиях, остается постоянной в течение 24 час. Чувствительность метода оценивалась по удвоенному значению средней квадратичной ошибки десяти параллельных «холостых» экстрактов и оказалась равной 0,02 мкг/мл, т. е. она превышает чувствительность ранее описанных методов экстракционно-флуориметрического определения золота.

При $1,4 \cdot 10^{-4}$ М концентрации красителя прямолинейность калибровочного графика сохраняется до $5,5 \text{ мкг Au}$ в 5 мл водной фазы.

Изучена избирательность экстракционно-флуориметрического определения золота основным красителем Р6Ж (табл. 2)

Таблица 2

Избирательность экстракционно-флуориметрического определения золота с роданином 6Ж.

$[\text{Au}] = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, $[\text{Р6Ж}] = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$,

$[\text{Br}^-] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$

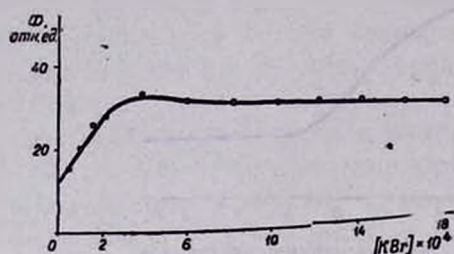


Рис. 2. Зависимость дифференциальной яркости флуоресценции экстрактов от концентрации KBr в водной фазе.
 $[\text{Au}] = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, $[\text{Р6Ж}] = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$,
 $\text{pH } 0,2$.

И о н	$K = \frac{[\text{ион}]}{[\text{Au}]}$
Co^{+2}	$7 \cdot 10^4$
Cu^{+2}	$7 \cdot 10^3$
Ca^{+2}	$1,4 \cdot 10^4$
Fe^{+3}	$4 \cdot 10^4$
Zn^{+2}	$8,3 \cdot 10^3$
Al^{+3}	$2 \cdot 10^4$
Hg^{+2}	$4 \cdot 10^3$
Te (IV)	$1 \cdot 10^3$
Se (IV)	$8,5 \cdot 10^3$
Ni^{+2}	$7 \cdot 10^4$

Разработанный метод был применен для определения золота в некоторых золотоносных рудах (табл. 3).

Таблица 3

Результаты экстракционно-флуориметрического определения золота в рудах с применением роданина 6Ж

Руда	Навеска, г	n	Найдено, г/т	Коэфф. вариации, %
1	0,5	3	3,20	10
2	0,5	3	5,02	10
3	0,5	3	52,0	9
4	0,2	3	105	5

Ход анализа

Навеску тщательно измельченной руды ($0,2-1 \text{ г}$) переносят в коническую колбу, добавляют 20 мл смеси соляной и азотной кислот ($3:1$). После прекращения бурной реакции раствор выпаривают на водяной бане при периодическом перемешивании до объема $3-5 \text{ мл}$.

При необходимости для полного разложения добавляют небольшую порцию смеси соляной и азотной кислот, затем выпаривают до влажных солей, добавляя 20—30 мл горячей воды и 3—5 мл конц. соляной кислоты, фильтруют и промывают горячей водой. К фильтрату объемом не более 50—60 мл прибавляют около 0,15 г теллура и 4—5 мл соляной кислоты, раствор нагревают до кипения, добавляют 15 мл 10% раствора солянокислого гидразина и 5—10 мл 10% раствора SnCl_2 в соляной кислоте (1:9). Осадок промывают разбавленной (1:20) горячей соляной кислотой до полного растворения солей меди. Промытый осадок растворяют на фильтре добавлением небольшого количества (6—7 мл) горячей соляной кислоты, содержащей несколько капель азотной. Фильтрат собирают в стакан, фильтр 2—3 раза промывают горячей водой. В фильтрат добавляют 3—5 капель 10% раствора хлорида натрия и упаривают досуха на водяной бане. Денитруют 2—3 раза соляной кислотой (1:1) и остаток разбавляют серной кислотой создавая оптимальную кислотность.

1 мл аликвоту переносят в делительную воронку, добавляют 1 мл 0,01 М раствора бромида калия, 1 мл 0,03% раствора P6Ж ($6,6 \cdot 10^{-4} \text{М}$), создают оптимальную кислотность (рН 2) и 0,01 М раствором серной кислоты доводят объем до 5 мл. Затем встряхивают 1—2 мин. с 5 мл бутилацетата и измеряют интенсивность флуоресценции бутилацетатного экстракта. Определение проводят методом добавок.

ՈՍԿՈՒ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ՖԼՅՈՒՈՐԻՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՌՈԴԱՄԻՆ 6Ջ-ՈՎ

Լ. Ա. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ, Զ. Ա. ՄԻՔԱՏԵԼՅԱՆ Ե Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ.

Մշակված է ոսկու միկրոգրամային քանակների որոշման էքստրակցիոն-ֆլյուորիմետրիական եղանակ հիմնային ներկանյութ ռոդամին 6Ջ-ով: Օպտիմալ թթվայնությունը pH 1—3, էքստրագենտը՝ բուտիլացետատ: Միանվագ էքստրակցիայով օրգանական ֆազ է անցնում 98% ոսկի: էքստրակտների ֆլյուորեսցենցման պայծառությունը ստացված օպտիմալ պայմաններում մնում է հաստատուն 24 ժամվա ընթացքում: Աստիճանավորման կորի ուղղաձուլությունը պահպանվում է մինչև 1,0 մկգ ոսկի 1 մլ ջրային ֆազում: Որոշման ղգայնությունն է 0,2 մկգ $\text{Au}/1$ մլ-ում:

Ուսումնասիրված է ոսկու ռոդամին 6Ջ-ով որոշման ընտրողականությունը, իսնգարում են պլատինը, պալադիումը:

Մեթոդը կիրառվել է ոսկու որոշման համար նրա հանքերում:

Վարիացիայի գործակիցը չի գերազանցում 10%-ից:

EXTRACTIVE-FLUOROMETRIC DETERMINATION OF GOLD
BY RODAMIN 6G

L. A. GRIGORIAN, J. A. MIKAELIAN and V. M. TARAYAN

An extraction-fluorometric method for the determination of traces of gold by rodamin 6G has been worked out and optimum conditions determined.

It was shown that the method may be used to determine gold in minerals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. К. Подберезская, Д. П. Щербов, Е. А. Шиленко, В. А. Сушкова, Сб. «Исследование цветных и флуоресцентных реакций для определения благородных металлов», Алма-Ата, 1969, стр. 108.
2. Мурата Акира, Удзихара Такаси, РЖХим, 24Д, 49 (1961).
3. Е. А. Шиленко, Н. К. Подберезская, Д. П. Щербов, Сб. «Исследование цветных флуоресцентных реакций для определения благородных металлов», Алма-Ата, 1969, стр. 101.
4. J. Martinek, J. May, *Analyt. Chem.*, 40, 1137 (1968).
5. К. П. Столяров, Н. Н. Григорев, Р. Н. Новиков, Сб. «Анализ благородных металлов», Тр. 6-го совещания по анализу благородных металлов, Изд. АН СССР, М., 1965, стр. 21.
6. Б. Т. Таскарян, Д. П. Щербов, Сб. статей аспирантов и соискателей, Мин-во высш. и средн. спец. образования Каз. ССР, Алма-Ата, № 3—4, 208 (1965).
7. Н. К. Подберезская, В. А. Сушкова, Я. А. Шиленко, Зав. лаб., 33, 152 1523 (1967).
8. Н. К. Подберезская, В. А. Сушкова, Е. А. Шиленко, Применение органических реакторов в аналитической химии, Тр. II Всесоюзн. совещания, Саратов, 1966, стр. 155.
9. Н. К. Подберезская, Е. А. Шиленко, В. А. Сушкови, Сб. «Исследование флуоресцентных реакций для определения благородных металлов», Алма-Ата, 1969, стр. 96.
10. Н. К. Подберезская, Д. П. Щербо, В. А. Сушкова, Инструментальные методы анализа благородных металлов, ЦНИИ информации и технико-экономических исследований цветной металлургии, М., 1967, стр. 21.
11. Л. А. Григорян, Л. Г. Мушегян, В. М. Тараян, Зав. лаб., 42, 1038 (1976).
12. В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Г. С. Ачарян, Зав. лаб., 34, 522 (1968).
13. В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Г. С. Ачарян, Арм. хим. ж., 27, 350 (1974).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.253.3+547.281+547.228.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-БЕНЗИЛАЛЬДИМИНОВ СО СТИРОЛОМ
В ПРИСУТСТВИИ НАТРИЯ И КАЛИЯ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных
продуктов, Ереван

Поступило 15 IV 1976

Показано, что при алкилировании N-бензилальдиминов стиролом в присутствии щелочных металлов образуются производные пирролидина.

Библ. ссылок 4.

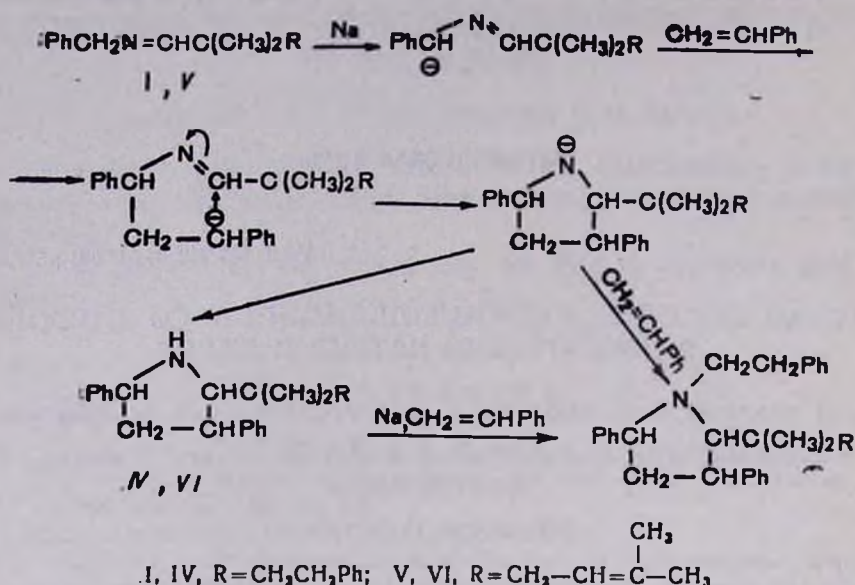
При нагревании N-бензил- α -(β -фенилэтил)изобутилиденамина (I) в присутствии калия имеет место имин-иминная изомеризация с образованием N-бензилиден-(2,2-диметил-4-фенил)бутиламина (II). В случае натрия реакция протекает глубже и в результате внутримолекулярной циклизации образуется 3,3-диметил-5,6-дифенилпиперидин (III) [1].

В обоих случаях реакция начинается с отрыва бензильного протона из аминной части молекулы, приводя к промежуточному азааллильному карбаниону.

При взаимодействии смеси I и стирола в присутствии натрия можно было ожидать образования производных пирролидина [2—4] или продуктов N-алкилирования III.

Оказалось, что при алкилировании I стиролом при мольном соотношении 1:1 в присутствии натрия или калия образуется 2-(1,1-диметил-3-фенил)пропил-3,5-дифенилпирролидин (IV) с выходами 83 и 72%, соответственно. Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии α -(3-метилбутен-2-ил)изобутилиденбензиламина (V) со стиролом. В результате реакции с 79% выходом получается 2-(1,1,4-триметилпентен-3-ил)-3,5-дифенилпирролидин (VI).

Алкилирование IV и VI стиролом приводит к ожидаемым N- β -фенилэтильным производным.



Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных продуктов показана при помощи ГЖХ на хроматографе «Цвет-2» (газ-носитель—азот, скорость 35—37 мл/мин, твердая фаза хроматон Н, неподвижная фаза 5% силиконовый эластомер SE-30, длина колонки 2 м, температура 250—300°).

α-(β-Фенилэтил)изобутилиденбензиламин (I). К 52,3 г (0,3 моля) α-(β-фенилэтил)изомасляного альдегида при перемешивании и охлаждении льдом (0—5°) в течение 2 час. медленно прикапывают 32,1 г (0,3 моля) бензиламина. Получено 66 г (86,3%) I с т. кип. 171°/3 мм, d_4^{20} 1,0827, n_D^{20} 1,5470. Найдено %: С 85,73; Н 8,60; N 4,87. C₁₈H₂₃N. Вычислено %: С 86,04; Н 8,68; N 5,29. R_f 0,67 (эфир: бензол, 3:8).

α-(3-Метилбутен-2-ил)изобутилиденбензиламин (V). Аналогично предыдущему из 43,3 г (0,309 моля) α-(3-метилбутен-2-ил) изомасляного альдегида и 33,1 г (0,309 моля) бензиламина получено 64,6 г (91%) V с т. кип. 121—122°/3 мм, d_4^{20} 1,0878, n_D^{20} 1,5110. Найдено %: С 84,27; Н 9,87; N 5,99. C₁₈H₂₃N. Вычислено %: С 83,84; Н 10,04; N 6,11. R_f 0,76 (эфир—бензол, 3:8).

2-(1,1-Диметил-3-фенил)пропил-3,5-дифенилпирролидин (IV). Смесь 13,25 г (0,05 моля) I, 5,2 г (0,05 моля) стирола, 30 мл бензола и 0,05 г натрия нагревают при 75—80° 3—4 часа. Перегонкой получено 15,4 г (83%) IV с т. кип. 228—230°/1,5 мм, n_D^{20} 1,5798. Найдено %: С 87,40; Н 8,69; N 4,00. C₂₇H₃₁N. Вычислено %: С 87,80; Н 8,40; N 3,79. Гидрохлорид, т. пл. 84—85°. При обработке 10% H₂SO₄ и дальнейшем подщелачивании IV без изменений возвращается обратно.

В аналогичных условиях в присутствии калия выход IV 72%, а без растворителя в присутствии натрия—74%.

N-(β-Фенилэтил)-2-(1,1-диметил-3-фенил)пропил-3,5-дифенилпирро-
лидин (VII). Смесь 8 г (0,022 моля) IV, 2,2 г (0,022 моля) стирола,
0,05 г натрия и 0,05 г неозона «Д» нагревают при 120—130° 3 часа.
Перегонкой получено 7,4 г (72,5%) VII с т. кип. 280—284°/1 мм,
 n_D^{20} 1,5949. Найдено %: С 88,42; Н 8,85; N 3,33. $C_{35}H_{38}N$. Вычислено %:
С 88,79; Н 8,24; N 2,96.

2-(1,1,4-Триметилпентен-3-ил)-3,5-дифенилпирролидин (VI). Смесь
11,45 г (0,05 моля) V, 5,2 г (0,05 моля) стирола, 0,05 г натрия и 0,05 г
неозона «Д» нагревают до 140°. Температура смеси самопроизвольно
поднимается до 165°. Перегонкой получено 13 г (78,7%) VI с т. кип.
212—214°/2 мм, d_4^{20} 0,9902, n_D^{20} 1,5540. Найдено %: С 86,44; Н 8,85;
N 3,80. $C_{24}H_{31}N$. Вычислено %: С 86,48; Н 9,31; N 4,21.

N-(β-Фенилэтил)-2-(1,1,4-триметилпентен-3-ил)-3,5-дифенилпирроли-
дин (VIII). Аналогично из 7,8 г (0,023 моля) VI, 2,3 г (0,023 моля)
стирола, 0,05 г натрия и 0,05 г неозона «Д» получено 6,8 г (67,3%)
VIII с т. кип. 257—260°/1 мм, n_D^{20} 1,5652. Найдено %: С 87,22; Н 9,12;
N 3,06. $C_{30}H_{30}N$. Вычислено %: С 87,87; Н 8,92; N 3,20.

N-ԲԵՆԶԻԼԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՏԻՐՈԼԻ ՀԵՏ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Հ. Յ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Օ. ՄԻՍԱՐՅԱՆ, Գ. Լ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է *N*-բենզիլալդիմինների ալկիլացումը ստիրոլով ալ-
կալիական մետաղների ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի
արդյունքում առաջանում են պիրոլիդինի ածանցյալներ:

INTERACTION OF N-BENZYLALDIMINES WITH STYRENE IN THE PRESENCE OF METALLIC SODIUM AND POTASSIUM

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

The alkylation of *N*-benzylaldimines with styrene in the presence
of alkali metals has been investigated. It has been shown that pirrolydine
derivatives are found as a result of this reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, ДАН Арм.ССР, 62, 112 (1976).
2. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, С. О. Мисарян, ДАН Арм.ССР, 58,
216 (1974).
3. А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 477 (1975).
4. Л. В. Асратян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 318 (1976).

УДК 547.253.3+547.281+547.288.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-БЕНЗИЛИЗОБУТИЛИДЕНАМИНА СО СТИРОЛОМ

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

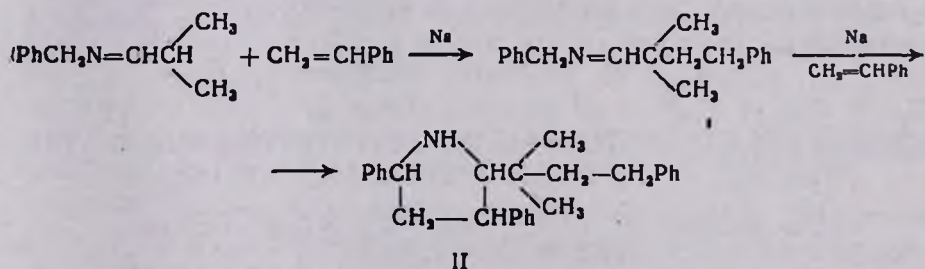
Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных
 продуктов, Ереван

Поступило 15 IV 1976

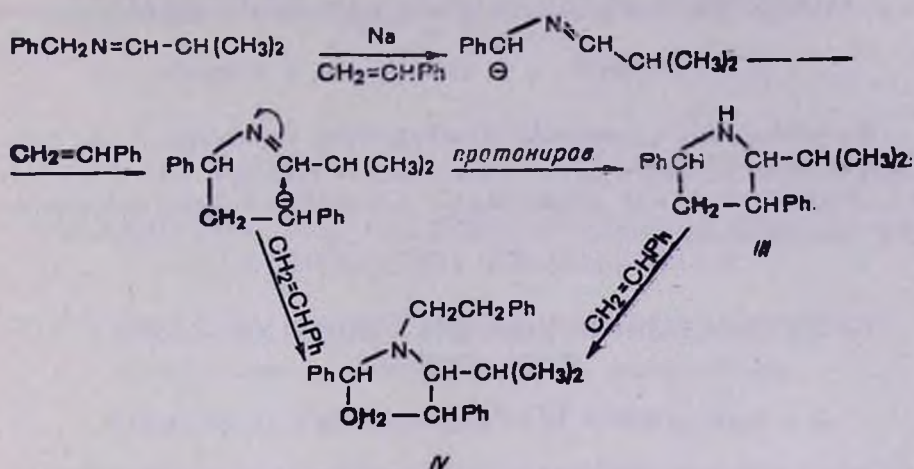
Изучено взаимодействие изобутилиденбензиламина (I) со стиролом. Показано, что в отличие от N-алкилальд- и кетиминов в этом случае имеет место циклоприсоединение с образованием 2,4-дифенил-5-изопропилпирролидина.

Библ. ссылок 4.

Взаимодействие N-бензил-α-(β-фенилэтил)изобутилиденамина со стиролом в присутствии натрия или калия приводит к 2-(1,1-диметил-3-фенил)пропил-3,5-дифенилпирролидину (II) с высоким выходом [1]. Исходя из факта легкого алкилирования N-алкилизобутилиденаминов стиролом и диеновыми углеводородами [2—4] представляло интерес разработать упрощенный метод синтеза II взаимодействием N-бензилизобутилиденамина со стиролом.



Однако, вопреки нашим ожиданиям, оказалось, что в процессе почти не имеет места обычное α-С-алкилирование по изобутилиденному фрагменту молекулы. Из-за большой протонной подвижности бензильных атомов водорода в процессе образуется азааллильный карбанион, взаимодействие которого со стиролом приводит к 2,4-дифенил-5-изопропилпирролидину (III) и продукту его дальнейшего N-алкилирования—1-(β-фенилэтил)-2,4-дифенил-5-изопропилпирролидину (IV).



Как и следовало ожидать, при осуществлении реакции в избытке стирола выход последнего увеличивается. Тот же продукт с выходом 67% был получен алкилированием III стиролом.

Экспериментальная часть

2,4-Дифенил-5-изопропилпирролидин. Смесь 16,1 г (0,1 моля) I, 10,4 г (0,1 моля) стирола, 30 мл бензола, 0,05 г натрия и 0,05 г неозона «Д» нагревается в течение 3—4 час. После удаления растворителя продукт реакции подвергается гидролизу 10% H_2SO_4 . Получено 0,32 г (3%) бензальдегида с т. кип. $174^\circ/680 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5456, 15 г (56,5%) III с т. кип. $165-166^\circ/1 \text{ мм}$, d_4^{20} 1,0354, n_D^{20} 1,5620. Найдено %: С 86,33; Н 8,92; N 4,90. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}$. Вычислено %: С 86,03; Н 8,68; N 5,28.

Индивидуальность показана при помощи ГЖХ на хроматографе «Цвет-2» (газ-носитель—азот, скорость 35—37 мл/мин, твердая фаза хроматон Н, неподвижная фаза 5% силоксановый эластомер SE-30, длина колонки 2 м, температура $230-250^\circ$).

При соотношении имина к стиролу 1:2 получено 8,1 г (22%) III и 23,2 г (62,8%) IV с т. кип. $222-225^\circ/1 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5781. Найдено %: С 88,16; Н 8,96; N 4,19. $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}$. Вычислено %: С 87,80; Н 8,40; N 3,79.

1-(β-Фенилэтил)-2,4-дифенил-5-изопропилпирролидин (IV). Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 4,36 г (0,015 моля) III, 1,6 г (0,015 моля) стирола, 20 мл бензола и 0,1 г натрия получено 4 г (67,1%) IV с т. кип. $222-225^\circ/1 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5781.

N-ԲԵՆԶԻԼԻՋՈՐՈՒՏԻԼԻԿԵՆԱՄԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՏԻՐՈԼԻ ՀԵՏ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Հ. Յ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Ս. Օ. ՄԻՍԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է իզոբուտիլիդենբենզիլամինի փոխազդեցությունը ստիրոլի հետ: Ցույց է տրված, որ, ի տարբերություն N-ալկիլալդ- և կետիմինների, այս դեպքում տեղի ունի ցիկլամիացում 2,4-դիֆենիլ-5-իզոպրոպիլպիրոլին-ի դինի առաջացմամբ:

INTERACTION OF N-BENZYLISOBUTYLIDENAMINE
WITH STYRENE

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

The interaction of N-benzylisobutylidenamine with styrene has been investigated.

It has been shown that unlike N-alkylaldimines and ketimines, in this case cycloaddition takes place with the formation of 2,4-diphenyl-5-isopropylpirrolydine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, Г. Л. Арутюнян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж. 29, 935 (1976).
2. А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 25, 861 (1972).
3. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, Арм. хим. ж., 26, 569 (1973).
4. К. Дж. Саакян, А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 272 (1976).

УДК 542.953+547.412.63+547.52/59

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,1,2-ТРИХЛОР-1,3-БУТАДИЕНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Р. М. ИСПИРЯН, Ф. А. МАРТИРОСЯН, С. И. ОГАНЕСЯН и В. О. БАБАЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 17 II 1976

Конденсацией 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена с ароматическими соединениями получены 1,1,2-трихлор-3-арил-1-бутены.

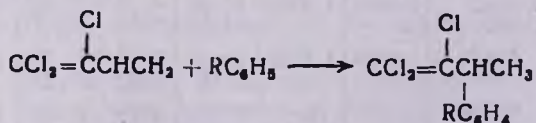
Табл. 2, библи. ссылок 9.

В продолжение исследований в области галогенсодержащих диеновых соединений [1—5] в настоящей работе описывается конденсация 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена с бензолом, толуолом, этилизопропилбензолами и эфирами фенола в присутствии каталитических количеств $AlCl_3$, $TiCl_4$ и H_2SO_4 .

Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве катализатора $TiCl_4$.

Согласно литературным данным, 1,3-диеновые соединения преимущественно реагируют с электрофильными реагентами по положениям 1,4, однако имеются данные о реагировании 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена по связи 4,3 [6].

При взаимодействии 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена с ароматическими соединениями можно было ожидать образования продуктов 1,4- и 4,3-присоединения. Согласно кванто-химическим расчетам, молекулы 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена, по методу молекулярных орбит Хюккеля [7,8], при электрофильном присоединении реагент должен атаковать 4-ый углеродный атом сопряженной системы, т. к. он имеет наименьшую энергию электрофильной локализации и наивысшую свободную валентность (табл. 1). В результате взаимодействия были выделены продукты 4,3-присоединения.



Строение полученных продуктов подтверждено ИК, ПМР спектрами.

В ИК спектрах наблюдаются характерные полосы поглощения трихлорвинильной группы (1600 см^{-1}) [9] наряду с валентными коле-

баниями бензольного кольца ($1498, 1585, 1605 \text{ см}^{-1}$); на *пара*-замещение указывает ряд полос в области $1700\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ ($1705, 1795, 1894 \text{ см}^{-1}$). Имеющаяся во всех спектрах полоса при 1385 см^{-1} может быть отнесена к деформационным СН-колебаниям метильных групп.

Таблица 1
Распределение энергии локализации атомов в молекуле
1,1,2-трихлор-1,3-бутаднена

r	1	2	3	4
L_r^-	2,100	2,457	2,480	1,515
L_r^-	1,418	2,498	2,480	1,745
L_r^*	1,759	2,477	2,480	1,745
F_r	0,613	0,282	0,389	0,843

В спектре ПМР наблюдается синглет при $0,95\text{--}1,2 \text{ м.д.}$, соответствующий метильной группе, при $4,75\text{--}4,9 \text{ м.д.}$ —характерный сигнал триплетов, эквивалентный метиновой группе, в области $7\text{--}7,2 \text{ м.д.}$ —синглет, эквивалентный бензольному кольцу.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Колонка—силиконовое масло на целите 545,3 м, газ-носитель—гелий, $V 60 \text{ мл/мин}$, $t 180\text{--}240^\circ$.

Таблица 2
1,1,2-Трихлор-3-арилбутены-1

R	Выход, %	Т. кип., $^\circ\text{C/мм}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	Cl	С	Н	Cl
H	70,3	99—100/2	1,5540	1,2641	51,25 51,18	4,17 4,04	45,05 45,19	50,95	3,82	45,23
CH_3	69,4	122/3	1,5536	1,2587	53,52 53,14	4,59 4,47	41,97 42,23	52,91	4,41	42,67
C_2H_5	66,7	125/2	1,5538	1,2503	54,86 54,74	5,32 5,11	39,72 39,57	54,46	4,92	40,42
<i>изо</i> - C_3O_7	64,5	132/2	1,5530	1,2522	56,39 56,47	5,13 5,32	38,83 38,67	56,21	5,42	38,37
CH_3O^*	64,1	122/2	—	—	49,25 49,43	4,29 4,41	40,51 40,69	49,72	4,14	40,11
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{**}$	62,1	139/2	—	—	51,83 51,88	5,07 4,95	38,18 38,23	51,55	4,61	38,11

* Т. пл. 47° . ** Т. пл. 44° .

Конденсация 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена с ароматическими соединениями. К смеси 50 мл ароматического соединения, 3 г катализатора и 0,2 г гидрохинона при перемешивании и охлаждении льдом (0°) постепенно прибавили 15,6 г (0,1 моля) 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена. Перемешивание продолжали при комнатной температуре 4 часа, затем смесь нагревали на водяной бане 1 час, разложили слабой соляной кислотой. Продукт экстрагировали эфиром, эфирный раствор высушивали над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнали в вакууме (табл. 2).

1,1,2-ՏՐԻԺԼՈՐ-1,3-ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԱՐՈՄԱՏԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ռ. Մ. ԻՍՊԻՐՅԱՆ, Յ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ս. Ի. ՀՈՎՀԱՆԵՍՅԱՆ
և Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ

1,1,2-Տրիքլոր-1,3-բուտադիենի և արոմատիկ միացությունների կոնդենսացիայի ստացվել են համապատասխան 1,1,2-տրիքլոր-3-արիլ-1-բուտենները:

INTERACTION OF 1,1,2-TRICHLORO-1,3-BUTADIENE
WITH AROMATIC COMPOUNDS

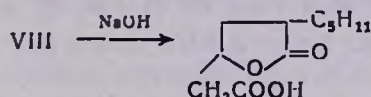
R. M. ISPIRIAN, F. A. MARTIROSSIAN, S. I. HOVHANESSIAN and V. H. BABAYAN

By condensing 1,1,2-trichloro-1,3-butadiene with aromatic compounds the corresponding 1,1,2-trichloro-3-aryl-1-butenes are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. М. Испирян, Ф. А. Мартиросян, Р. П. Закарян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 313 (1972).
2. В. О. Бабаян, А. Петров, ЖОрХ, 5, 421 (1969).
3. А. А. Петров, В. О. Бабаян, ЖОХ, 53, 2633 (1964).
4. А. А. Петров, В. О. Бабаян, Г. С. Акимова, ЖОрХ, 1, 2101 (1965).
5. А. А. Петров, В. О. Бабаян, Г. А. Худавердян, ЖОХ, 3, 643 (1967).
6. А. А. Геворкян, А. А. Манукян, П. И. Казарян, С. М. Косян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 573 (1974).
7. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, Изд. «Мир», М., 1965.
8. Ю. А. Кругляк, В. С. Квакуш, Г. Г. Дядюща, В. И. Хильченко, Методы вычислений в квантовой химии. Расчет π-электронной структуры молекул простыми методами молекулярных орбиталей, Изд. «Наукова Думка», Киев, 1967.
9. А. Б. Белявский, И. И. Вгинцева, Р. Г. Гасанов, ЖСХ, 9, 914 (1968).

тров. В спектрах имеются полосы поглощения при 1770, 1737, 1723 и 1252 см^{-1} . Кроме этого, лактон VIII был подвергнут щелочному гидролизу и декарбоксилированию в известный 2-амил-4-гидроксиметил-4-бутанолид (XIII) [3], а также получен по [4].



При взаимодействии I—VI с хлористым ацетилом без катализатора после циклизации и отгонки в азотной ловушке ГЖХ были обнаружены продукты отщепления $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, а отогнанная фракция представляла собой неразделимую смесь двух лактонов. Полученные данные свидетельствуют, по-видимому, о двух направлениях расщепления окисного кольца.

Экспериментальная часть

Хроматографирование продуктов отщепления проводилось на приборе «ЛХМ-8МД» с катарометром на аналитической колонке 2000×4 мм (сталь), наполнитель—ДМФС 15% на хромосорбе-6. Температура разделения 50°, скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин. Время удерживания для хлористого этила 31 сек., для этилацетата 1 мин. 21 сек. Хроматографические данные для лактонов получены на приборе «ЛХМ-7А» с катарометром на аналитической колонке 2000×4 мм (сталь), наполнитель—SE-301, 5% на хроматоне N-AW. Температура разделения 250°, скорость газа-носителя (гелий) 70 мл/мин. ИК спектры записаны на спектрометре ИКС-14.

Реакция алкилглицидилмалоновых (I—III) и алкилглицидилацетотуксусных (IV—VI) эфиров с хлористым ацетилом в присутствии AlCl_3 . К 0,013 г AlCl_3 добавляют 0,037 моля хлористого ацетата. При перемешивании по каплям прибавляют 0,037 моля I, II или IV—VI. Реакционную смесь нагревают 4 часа при 70°, затем перегоняют в вакууме. Получают VII—IX или X—XII (табл.).

Лактоны VII—XII

Таблица

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Cl, %	
						найдено	вычислено
VII	C_4H_9	62,0	132—136/1	1,1367	1,4629	13,9	13,52
VIII	C_5H_{11}	54,5	178—179/5	1,1087	1,4599	12,52	12,84
IX	C_6H_{13}	53,0	164—165/0,5	1,0954	1,4598	12,45	12,22
X	C_4H_9	84,0	100—105/0,5	1,0840	1,4533	15,52	15,27
XI	C_5H_{11}	72,5	110—112/0,5	1,0574	1,4513	14,38	14,34
XII	C_6H_{13}	65,2	124—126/0,5	1,0563	1,4583	13,94	13,63

Встречный синтез 2-алкил-4-хлорметил-2-этоксикарбонил-4-бутанолида (VIII). К 10 г (0,035 моля) II при охлаждении добавляют 10 мл 5,9 н эфирного раствора хлористого водорода. Смесь оставляют на 48 час. при 20—22°, затем перегоняют в вакууме. Получают 3,7 г (60%) лактона VIII, т. кип. 165—170°/1 мм, n_D^{20} 1,4600, d_4^{20} 1,1081.

Щелочной гидролиз лактона VIII. Смесь 3 г (0,0105 моля) лактона VIII, 10 мл воды и 0,75 г едкого натра кипятят 4 часа, затем экстрагируют эфиром и водный слой подкисляют соляной кислотой. Маслообразный слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Объединенные органические слои сушат над сульфатом магния. Эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,2 г (58%) лактона XIII, т. кип. 164°/1 мм, т. пл. 58° (петролейный эфир).

ԱԿԻԼԳԼԻԿԻԴԻԼՄԱԼՈՆԱԹԹՎԻ ԴԻԵԹԻԼԵՍԹԵՐԻ ԵՎ
ԱԿԻԼԳԼԻԿԻԴԻԼԱՑԵՏՈՔԱՑԱԽԱԹԹՎԻ ԷԹԻԼԵՍԹԵՐԻ
ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՈՒՄԸ ԱՑԵՏԻԼԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՀԵՏ

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

Ուսումնասիրված է ալկիլգլիցիդիլմալոնատթվի դիէթիլէսթերի և ալկիլգլիցիդիլացետոքացախատթվի էթիլէսթերի ռեակցիան ացետիլի քլորիդի հետ ինչպես $AlCl_3$ -ի ներկայությամբ, այնպես էլ առանց կատալիզատորի: Ցույց է տրված, որ կատալիզատորի ներկայության ժամանակ օքսիդային օդակը բացվում է առաջնային ածխածնի ատոմի կողմից և համապատասխանաբար ստացվում են 2-ալկիլ-2-էթօքսիկարբոնիլ-4-քլորմեթիլ- և 2-ալկիլ-2-ացետիլ-4-քլորմեթիլ-4-բուտանոլիդներ: Կատալիզատորի բացակայության դեպքում օքսիդային օդակը բացվում է և առաջնային, և երկրորդային ածխածնի ատոմի կողմից և ստացվում է երկու լակտոնների խառնուրդ:

CONDENSATION OF DIETHYL ALKYLGLYCIDYLMALONATES AND ETHYLALKYLGLYCIDYLACETOACETATES WITH ACETYL CHLORIDE

E. G. MESROPIAN, G. B. HAMBARTZOUNIAN, Yu. I. BOUNIATIAN
and M. T. DANGHIAN

It was shown that 2-alkyl-2-ethoxycarbonyl-4-chloromethyl and 2-alkyl-2-acetyl-4-chloromethyl-4-butanolides are formed as a result of condensation of the title compounds with acetylchloride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 905 (1969); Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, Дж. В. Аветисян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 45 (1970); Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 7, 1795 (1971); Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, Г. Б. Амбарцумян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 11, 528 (1975).

2. Э. Г. Месропян, М. Т. Дангян, Э. А. Ягубян, Арм. хим. ж., 24, 888 (1971); Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятян, Э. А. Ягубян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 936 (1972); Э. Г. Месропян, Г. Б. Амбарцумян, Ю. А. Бунятян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 27, 950 (1974).
3. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Науч. тр. ЕГУ, 53, 14 (1956).
4. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 583 (1971).

ПРОИЗВОДНЫЕ ДВУХОСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

XXXXII. N-МЕТИЛ- α -МЕТИЛ- α -*n*-АЛКОКСИФЕНИЛСУКЦИНИМИДЫ

О. Л. МНДЖОЯН, С. А. АВЕТИСЯН, Л. В. АЗАРЯН, Н. Е. АКОПЯН
 и Д. А. ГЕРАСИМЯН

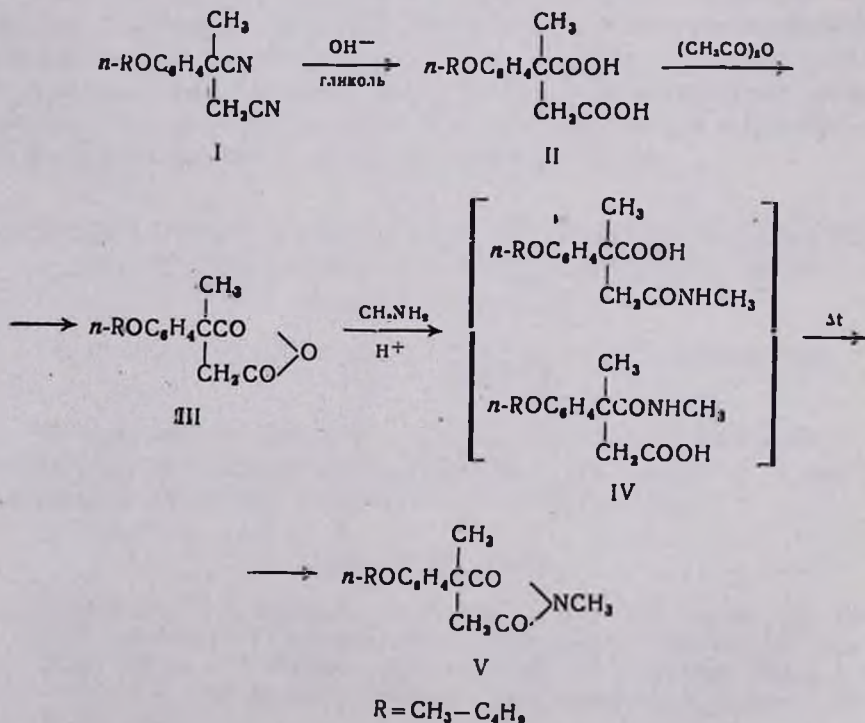
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 XII 1974

Осуществлен синтез N-метил- α -метил- α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов.
 Табл. 3, библи. ссылок 2.

В настоящем сообщении, являющемся продолжением ранее опубликованных исследований [1], описаны результаты синтеза и фармакологического исследования N-метил- α -метил- α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов.

Синтез осуществлен по схеме



Попытка гидролиза динитрилов I в водно-спиртовом растворе едкой щелочи не дала положительных результатов.

Чистые замещенные янтарные кислоты II ($R = CH_3 - C_4H_9$) удалось получить 36-часовым кипячением со щелочью в этиленгликоле, N-метилсукцинимиды ($R = \text{изо-}C_4H_9$, изо- и $n\text{-}C_5H_{11}$) получены алкилированием соответствующих алкоксифенилметилсукцинимидов йодистым метилом в присутствии алкоголята натрия.

В ИК спектрах имеются частоты в областях $1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ ($C=O$) и отсутствуют поглощения, присущие NH и OH группам ($3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$).

По результатам фармакологических исследований N-метильные производные α - β -алкоксифенил- α -метилсукцинимидов обладают противосудорожным действием в отношении судорог, вызываемых электрическим раздражителем и коразолом, но в то же время они не предупреждают появления ареколинового тремора и никотиновых судорог. В группе этих сукцинимидов ED_{50} колеблется в небольших пределах. Среди них наиболее активным оказался N-метил- α -метил- α - β -изопропоксифенилсукцинимид.

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на пластинках с силикагелем КСК-гипс в системах: а) бутанол, насыщенный аммиаком, проявитель—бромкрезол пурпуровый; б) фенол—ксилол—85% муравьиная кислота (3:7:1), проявитель—бромфеноловый синий.

α -Метил- α - β -алкоксифенил-янтарные кислоты (II) [2]. Смесь 0,04 моля I, 8,9 г (0,016 моля) едкого кали и 50 мл этиленгликоля нагревали до окончания выделения аммиака примерно 36—40 час. Добавляли 100—120 мл воды и водный раствор при охлаждении подкисляли 20% серной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из разбавленного этилового спирта (табл. 1).

Таблица 1

α -Метил- α - β -алкоксифенил-янтарные кислоты

R	Выход, %	Т. пл., °C	С, %		Н, %	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH_3	68,3	172—173	60,40	60,49	6,30	5,92
C_2H_5	84,3	171—171,5	61,75	61,89	6,20	6,39
C_3H_7	78,0	163	63,04	63,14	6,49	6,81
$\text{изо-}C_4H_9$	71,8	157—158	62,88	63,14	7,05	6,81
C_4H_9	95,0	109—110	64,49	64,27	7,42	7,92

N-Метил- α -метил- α -п-алкоксифенилсукцинамовые кислоты (IV). Смесь 0,04 моля II и 8,18 г (0,09 моля) уксусного ангидрида нагревали на кипящей водяной бане 6 час. Уксусную кислоту и уксусный ангидрид отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 50 мл абс. эфира и добавляли эфирный раствор метиламина до щелочной реакции. Смесь оставляли при комнатной температуре 3—4 часа. Выпавший осадок отфильтровывали, растворяли в воде, встряхивали с активированным углем, снова отфильтровывали, подкисляли соляной кислотой (табл. 2).

Таблица 2

N-Метил- α -метил- α -п-алкоксифенилсукцинамовые кислоты IV

R	Выход, %	Т. пл., °C	C, %		H, %		N, %		a	б
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
CH ₃	60	194	61,82	62,14	7,00	6,81	5,87	5,57	0,57	0,59
C ₂ H ₅	71,8	123—124	62,81	63,38	7,36	7,21	5,49	5,27	0,53	0,55
C ₃ H ₇	86,5	125—126	64,11	64,50	7,19	7,57	5,12	5,01	0,55	0,59
изо-C ₃ H ₇	81,3	114	64,23	64,50	7,12	7,57	5,26	5,01	0,55	0,59
C ₄ H ₉	92,5	115—116	65,31	65,51	7,82	7,90	4,19	4,77	0,55	0,59

Таблица 3

N-Метил- α -метил- α -п-алкоксифенилсукцинимиды V

R'	Выход, %	Т. пл., °C	C, %		H, %		N, %	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	68,4	48—49	67,36	66,93	6,57	6,48	6,22	6,00
C ₂ H ₅	63,4	52—53	67,65	67,99	6,73	6,92	5,57	5,66
C ₃ H ₇	85,7	46—47	68,51	68,94	7,26	7,32	5,18	5,35
изо-C ₃ H ₇	76,9	48—49	68,46	68,94	7,46	7,32	5,23	5,35
C ₄ H ₉	55,6	63—64	69,66	69,79	7,82	7,68	4,96	5,08
изо-C ₄ H ₉	67,0	82	69,72	69,79	7,43	7,68	5,41	5,08
C ₅ H ₁₁	64,5	53—54	69,81	70,56	8,82	8,17	4,81	4,83
изо-C ₅ H ₁₁	60,0	57—58	70,32	70,56	8,49	8,17	5,02	4,83

N-Метил- α -метил- α -п-алкоксифенилсукцинимиды (V). А) 0,02 моля IV нагревали при 120—130° 30 мин. Полученную стеклообразную массу закристаллизовали из 50% этилового спирта (табл. 3). Б) Смесь алкоголята, полученного из 0,004 г-ат натрия и 10 мл абс. спирта, и 0,004 моля α -метил- α -п-алкоксифенилсукцинимида [1] нагревали при 85° 1 час. После охлаждения до комнатной температуры прибавляли 0,08 моля иодистого метила. Смесь кипятили 2 часа, спирт отгоняли,

добавляли 15 мл воды, экстрагировали эфиром. После высушивания над сульфатом натрия эфир отгоняли. Закристаллизовавшийся остаток перекристаллизовали из 50% этилового спирта (табл. 3).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԵՐԿՀԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXXII. N-ՄԵԹԻԼ- α -ՄԵԹԻԼ- α -(պ-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)ՍՈՒԿՏԻՆԻՄԻԴՆԵՐ

Հ. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Ս. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Լ. Վ. ԱԶԱՐՅԱՆ,
Ն. Ե. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Լ. Զ. Ա. ԳԵՐԱՍԻՄՅԱՆ

N-ՄԵԹԻԼ- α -ՄԵԹԻԼ- α -(պ-ալկօքսիֆենիլ)սուկցինամաթթուների ցիկլացմամբ սինթեզվել են N-մեթիլ- α -մեթիլ- α -(պ-ալկօքսիֆենիլ)սուկցինիմիդներ: Ուսումնասիրվել է նրանց հակացնցումային ակտիվությունը:

INVESTIGATION IN THE FIELD OF DICARBOXYLIC ACID
DERIVATIVES

XXXXII. N-METHYL- α -METHYL- α -(*p*-ALKOXYPHENYL)SUCCINIMIDES

H. L. MNJOYAN, S. A. AVETISSIAN, L. V. AZARIAN,
N. E. HAKOPIAN and J. A. GUERASSIMIAN

The title compounds have been synthesized by cyclization of N-methyl- α -methyl- α -(*p*-alkoxyphenyl)succinamic acids. Their anticonvulsive activity has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян, Л. В. Азарян, Н. Е. Акопян, Дж. А. Герасимян, Арм. хим. ж., 27, 1056 (1974).
2. Общий практикум по органической химии, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 411.

УДК 542.91+547.854.5

С- И N-АРИЛЦИКЛОАЛКИЛМЕТИЛБАРБИТУРОВЫЕ КИСЛОТЫ

А. С. АДЖИБЕКЯН, Г. М. ПАРОНИКЯН, Г. А. ДАРБИНЯН,
 Э. А. ТУМАСЯН и Э. А. МАРКАРЯН

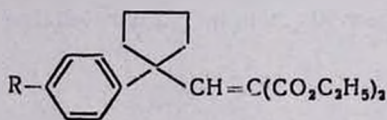
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 V 1976

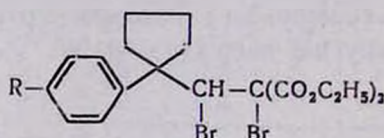
Синтезированы алкиларилциклопентилметилмалоновые эфиры, взаимодействием которых с мочевиной и фенилмочевиной получены соответствующие 1,5-замещенные барбитуровые кислоты. Для получения N-арилциклоалкилметилбарбитуровых кислот синтезированы соответствующие замещенные мочевины.

Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

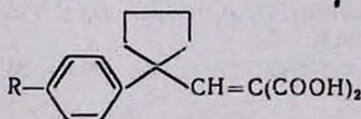
Ранее был описан синтез 1-фенил-, 1-(4-метоксифенил)циклопентан- и циклогексанкарбальдегидов [1], которые в настоящей работе использованы как исходные для получения арилциклопентилметилмаленовых эфиров (I), дибромидов (II) и 1-арил-1-циклопентилметилмаленовых кислот (III).



I



II

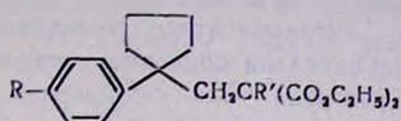


III

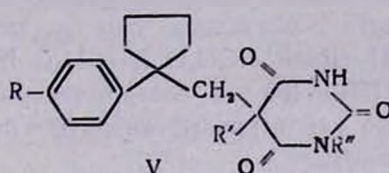
Конденсация альдегидов с малоновым эфиром по реакции Кневенгеля в присутствии пиперидина по [2] не дала желаемого результата. Реакцию удалось осуществить азеотропной отгонкой воды в кислой среде в присутствии ацетата аммония. Как показали опыты, альдегиды с циклоалкильным фрагментом конденсируются с удовлетворительными выходами, при наличии в четвертом положении фенильного остатка метоксигруппы выход снижается на 10%.

Каталитическое восстановление ненасыщенных малоновых эфиров (I) привело к монозамещенным производным IV ($R'=H$) почти с количественными выходами. Алкилированием последних получены ди-

замещенные производные IV [3] (табл. 1), конденсацией IV с мочевиной и фенилмочевиной—1,5-замещенные барбитураты V



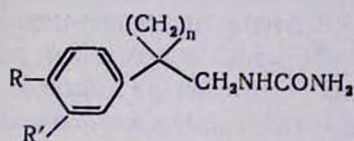
IV



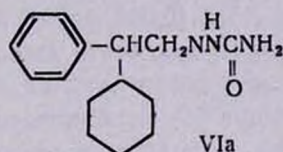
V

$R = H, CH_3O, R' = H, CH_3, C_2H_5, CH_2=CHCH_2, R'' = H, C_6H_5.$

Синтез N-арилциклоалкилметилбарбитуровых кислот осуществлен на основе замещенных мочевины VI, VIa. Последние получены в кислой среде [4] из гидрохлоридов соответствующих арилциклоалкилметиламинов, 2-фенил-2-циклогексилэтиламина и мочевины.



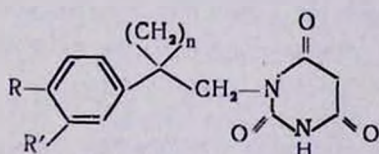
VI



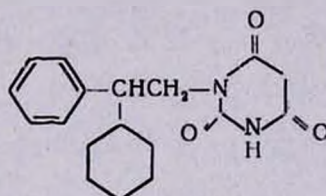
VIa

$R, R' = H, CH_3O; n = 4, 5$

Конденсация тех же веществ в щелочной среде [5] не идет. N-Замещенные мочевины были или непосредственно превращены в барби-



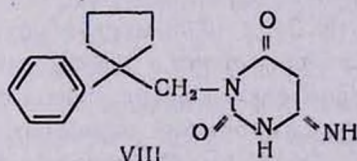
VII



VIIa

$R, R' = H, CH_3O, n = 4, 5$

туровые кислоты (VII, VIIa), или через соответствующее иминопроизводное VIII с последующим гидролизом.



VIII

Изучение мутагенного действия двенадцати замещенных барбитуровых кислот проводили по методу, описанному нами ранее [6]. Полученные результаты показали, что многие из изученных соединений обладают мутагенным действием на биохимические мутанты *Escherichia coli* P-678, *Actinomyces rimosus*-222 по локусам ответственных за синтез аминокислот треонина и лизина. Наиболее сильное

мутагенное действие в отношении кишечной палочки оказали соединения VII и VIIa, которые индуцировали обратные мутации в 250—500 раз больше контроля (спонтанной мутации). Несколько менее активными оказались они в отношении актиномицетов, соединения VII ($R=R'=CH_3O$ $R=CH_3O$ $R'=H$) индуцировали обратные мутации в 150 и 400 раз, соответственно, больше контроля. Все синтезированные барбитуровые кислоты не обладают противосудорожным действием.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на приборе UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Varian-60», масс-спектры—на спектрометре MX-1303 прямым вводом при 140°.

Диэтиловый эфир 1-фенил-1-циклопентилметилиденмалоновой кислоты (I, R=H). Смесь 3 г (0,018 моля) 1-фенил-1-циклопентанкарбальдегида, 5,5 г (0,035 моля) малонового эфира, 3,7 мл ледяной уксусной кислоты, 1,5 г ацетата аммония и 16 мл абс. бензола нагревают 8—10 час. с водоотделителем. После выделения воды реакционную смесь промывают 5% карбонатом натрия, бисульфитом натрия, водой и сушат над сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 3,5 г (65%), т. кип. 173—175°/1 мм. ТСХ на Al_2O_3 II степени активности в системе бензол—ацетон (20:1). n_D^{20} 1,5298, d_4^{20} 1,1011, M_R 86,73, выч. 86,98. Найдено %: C 72,50, H 7,13. $C_{19}H_{24}O_4$. Вычислено %: C 72,30; H 7,35. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ 1650, ν_{CO} 1730. ПМР спектр в CCl_4 7,2—7,4 м. д. (H-аром) 7,0 м. д. ($CH=C<$), 1,4—2,2 м. д. ($C-CH_2-C$), 3,5—4,3 м. д. ($O-CH_2-C$) и 0,9—1,3 м. д. ($-CH_3$). $M = 316$ (масс-спектроскопически).

Аналогично получен I, $R=CH_3O$. Выход 56,6%, т. кип. 180—183°/1 мм, n_D^{20} 1,5352. ТСХ на Al_2O_3 в системе бензол—ацетон, (10:1). Найдено %: C 69,10; H 7,60. $C_{20}H_{26}O_5$. Вычислено %: C 69,34; H 7,56. $M = 346$ (масс-спектроскопически).

Бормирование I, R=H. К раствору 3,1 г (0,01 моля) I в 10 мл хлороформа прикапывают 3,2 г (0,02 моля) брома и температуру доводят до 20°. Отгоняют хлороформ, добавляют 80 мл эфира, промывают слабым раствором едкого натра, сушат над хлористым кальцием, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 2 г (42%), т. кип. 210—215°/5 мм. Найдено %: Br 34,12. $C_{19}H_{24}Br_2O_4$. Вычислено %: Br 33,60.

II, R=CH_3O. Получен по аналогии с предыдущим из 3,4 г I ($R=CH_3O$) и 1,6 г брома. Выход 3,2 г (65,0%), т. кип. 218—220°/3 мм. Найдено %: Br 31,22. $C_{20}H_{26}O_5Br_2$. Вычислено %: Br 31,59.

Диэтиловый эфир 1-фенил-1-циклопентилметилмалоновой кислоты (IV, R=H). К раствору 5 г (0,0158 моля) 1-фенил-1-циклопентилметил-

иденмалонового эфира в абс. спирте прибавляют 0,8 г платинового катализатора Адамса и насыщают водородом. После фильтрования и удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме.

IV, $R=CH_3O$. Получен аналогично (табл. 1).

Таблица 1

Диэтиловые эфиры замещенных малоновых кислот IV

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	86,1	160—162/1	1,5042	1,0775	72,71	71,66	7,70	8,23
H	CH ₃	59,6	166—167/1	1,5079	1,0711	72,11	72,26	8,84	8,48
H	C ₂ H ₅	70,6	169—170/1	1,5092	1,0617	72,78	72,80	9,17	8,72
H	C ₃ H ₇	53,6	170—172/1	1,5114	1,0568	73,52	73,72	8,58	8,47
CH ₃ O	H	71,4	188—190/1	1,5250	1,0749	68,70	68,92	8,35	8,14
CH ₃ O	CH ₃	66,6	175—180/2	1,5191	0,9837	69,79	69,80	8,65	8,20
CH ₃ O	C ₂ H ₅	60,3	185—186/1	1,5240	1,0732	69,65	70,19	8,62	8,56
CH ₃ O	C ₃ H ₇	64,1	190—192/1	1,5295	0,9909	71,35	71,10	8,50	8,30

III, $R=H$. Получен омылением I ($R=H$) по аналогии с [7]. Выход 75,0%, т. пл. 195—197°. Найдено %: С 68,98; Н 6,10. $C_{15}H_{16}O_4$. Вычислено %: С 69,24; Н 6,13.

III, $R=CH_3O$. Выход 62,3%, т. пл. 100—102°. Найдено %: С 66,26; Н 6,23. $C_{16}H_{18}O_5$. Вычислено %: С 66,20; Н 6,20.

5-Алкил-5-(1-фенил-1-циклопентилметил)барбитуровые кислоты (V, $R=H$). К этилату натрия, приготовленному из 0,23 г (0,01 г-ат) натрия и 20 мл абс. спирта, прибавляют 0,6 г (0,01 моля) мочевины и 0,01 моля замещенного малонового эфира IV ($R=H$). Нагревают 6 час., отгоняют спирт, остаток растворяют в минимальном количестве воды и подкисляют соляной кислотой. Образовавшиеся кристаллы фильтруют, перекристаллизовывают из этанола.

Таким же образом получен V ($R=CH_3O$, табл. 2).

1-Фенил-5-(1-фенил-1-циклопентилметил)барбитуровая кислота (V, $R=R'=H$). К метилату натрия [из 2,6 г (0,11 г-ат) натрия и 30 мл абс. метанола] прибавляют 1,4 г (0,01 моля) фенилмочевины и 3,2 г (0,01 моля) IV ($R=R'=H$). Нагревают 6 час. Отгоняют метанол и остаток подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1). Образовавшийся осадок перекристаллизовывают из спирта. Выход 2,2 г (62,3%), т. пл. 171—172°. Найдено %: С 72,70; Н 5,93; N 8,02. $C_{22}H_{22}N_2O_3$. Вычислено %: С 72,92; Н 6,11; N 7,72.

V, $R=CH_3O$, $R'=H$. Получают аналогично предыдущему из 3,5 г IV ($R=CH_3O$, $R'=H$), 2,6 г натрия и 1,4 г фенилмочевины. Выход 2,1 г (55,0%), т. пл. 114—115°. Найдено %: С 70,80; Н 6,01; N 7,38. $C_{23}H_{24}N_2O_4$. Вычислено %: С 70,40; Н 6,16; N 7,14.

Таблица 2

С-Замещенные барбитуровые кислоты V

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	С, %		Н, %		N, %	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	71,4	230—232	66,80	67,11	5,99	6,33	9,35	9,78
H	CH ₃	43,3	191—193	67,55	67,99	7,11	6,71	9,59	9,32
H	C ₂ H ₅	35,5	220—222	68,40	68,76	7,42	7,05	8,65	8,91
H	C ₃ H ₇	36,3	143—145	69,52	69,91	7,02	6,79	8,09	8,58
CH ₃ O	H	50,0	125—126	64,24	64,12	6,51	6,92	8,48	8,80
CH ₃ O	CH ₃	54,5	200—201	65,80	65,48	6,32	6,50	8,15	8,50
CH ₃ O	C ₂ H ₅	68,7	154—156	66,60	66,26	6,87	7,02	7,88	8,13
CH ₃ O	C ₃ H ₇	44,4	165—167 (разл.)	67,15	67,40	6,80	6,80	7,65	7,20

1-Фенил-1-циклопентилметилмочевина (VI, $R=R'=H$, $n=4$). Смесь 5,3 г (0,025 моля) гидрохлорида 1-фенилциклопентилметиламина, 6 г (0,1 моля) мочевины, 0,2 мл соляной кислоты, 0,2 мл уксусной кислоты и 10 мл воды нагревают 1—1,5 часа. Образовавшийся осадок перекристаллизовывают из смеси спирт-вода. Выход 5,4 г (98,1%), т. пл. 145—146°. Найдено %: С 71,78; Н 7,95; N 12,64. $C_{13}H_{18}N_2O$. Вычислено %: С 71,52; Н 8,31; N 12,86.

VI, $R=R'=H$, $n=5$. Получают аналогично предыдущему из 5,6 г (0,025 моля) гидрохлорида соответствующего амина и 6 г (0,01 моля) мочевины. Образовавшийся осадок растворяют в спирте и осаждают водой. Выход 4,2 г (73,6%), т. пл. 173—174°. Найдено %: С 72,15; Н 8,45; N 11,78. $C_{14}H_{20}N_2O$. Вычислено %: С 72,30; Н 8,60; N 12,06.

VI, $R=CH_3O$, $R=H$, $n=4$. Получают аналогично предыдущему из 4 г гидрохлорида амина и 4 г мочевины. Во время реакции образуется масло, кристаллизующееся после обработки ледяной водой. Перекристаллизовывают из воды. Выход 4,0 г (97,5%), т. пл. 60—61°. Найдено %: N 11,20. $C_{14}H_{20}N_2O_2$. Вычислено %: N 11,20.

VI, $R=R'=CH_3O$, $n=4$. Получают аналогично предыдущему. Кристаллизуется при стоянии в холодильнике. Перекристаллизовывают из воды. Выход 58,8%, т. пл. 111—112°. Найдено %: С 66,77; Н 6,07; N 9,89. $C_{15}H_{22}N_2O_3$. Вычислено %: С 66,38; Н 5,57; N 10,30.

2-Фенил-2-циклогексилэтилмочевина (VIa). Получают аналогично предыдущему из 5 г (0,018 моля) гидрохлорида 2-фенил-2-циклогексилэтиламина и 4,8 г (0,08 моля) мочевины. Выход 5,0 г (99,0%), т. пл. 109—110°. Найдено %: С 73,27; Н 9,09; N 11,83. $C_{15}H_{22}N_2O_3$. Вычислено %: С 73,14; Н 9,04; N 11,37.

N-(1-Фенил-1-циклопентилметил)барбитуровая кислота (VII). а) К метилату натрия, приготовленному из 2,6 г (0,11 г-ат) натрия и 20 мл метанола, добавляют 2,2 г (0,01 моля) VI. При перемешивании и нагревании прикапывают 1,6 г (0,01 моля) малонового эфира. Про-

должают нагревание еще 6 час. Отгоняют метанол и осадок подкисляют разбавленной соляной кислотой. Образовавшуюся замещенную барбитуровую кислоту перекристаллизовывают из спирта.

Все остальные N-замещенные барбитуровые кислоты получены аналогично (табл. 3).

Таблица 3

N-Замещенные барбитуровые кислоты VII

R	R'	n	Выход, %	Т. пл., °C	С, %		Н, %		N, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	4	69,9	155—156	67,57	67,22	6,21	6,20	10,09	9,70
H	H	5	55,5	120—122	68,25	68,0	6,52	6,60	9,63	9,30
CH ₃ O	H	4	61,4	110—112	64,68	64,55	6,20	6,37	8,40	8,85
CH ₃ O	CH ₃ O	4	54,5	114—115	62,20	62,41	6,42	6,40	8,20	8,08

6) VII получена также из VIII нагреванием с соляной кислотой. Выход количественный, т. пл. 155—156°.

N-(1-Фенил-1-циклопентилметил)-4-иминобарбитуровая кислота, (VIII). К этилату натрия (из 0,85 г натрия и 15 мл абс. этанола) добавляют 2,4 г (0,011 моля) VI и 1,1 г (0,01 моля) свежеперегнанного циануксусного эфира и нагревают 12 час. После охлаждения подкисляют разбавленной соляной кислотой. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, спиртом. Перекристаллизовывают из метанола. Выход 1,9 г (64,0%), т. пл. 288—289°. Найдено %: С 67,20; Н 6,85; N 14,48. C₁₆H₁₉N₃O₂. Вычислено %: С 67,28; Н 6,71; N 14,78. ИК опектр см^{-1} : $\nu_{\text{C-NH}}$ 3360; $\nu_{\text{CO-NH}}$ 3280.

N-(2-Фенил-2-циклогексилэтил)барбитуровая кислота (VIIa). Получена, как VII, из 2,46 г (0,01 моля) VIa, 1,6 г (0,01 моля) малонового эфира, 2,6 г (0,11 г-ат) натрия. Выход 2,6 г (82,8%), т. пл. 136—137°. Найдено %: С 68,70; Н 7,65; N 8,53. C₁₈H₂₂N₂O₃. Вычислено %: С 68,76; Н 7,50; N 8,89.

С- Լ N-ԱՐԻԼՑԻԿԼՈՍԿԱՆՏԵՂԱԿԱԼԿԱՄ ԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱԹՔՈՒՆԵՐ

Ա. Ս. ՀԱԶԻՐԵԿՅԱՆ, Գ. Մ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ, Գ. Ա. ԴԱՐԲԵՆՅԱՆ,
Է. Ա. ԹՈՒՄԱՅՅԱՆ Լ Է. Ա. ՄԱՐԴԱՐՅԱՆ

Սինթեզված են արիլցիկլոպենտիլմեթիլմալոնային եթերներ, որոնք փոխազդեցության ռեզ են դրվել միզանյութի և ֆենիլմիզանյութի հետ, առաջացնելով համապատասխան 1,5-տեղակալված բարբիտուրաթթուներ: N-Արիլցիկլոպենտիլմեթիլբարբիտուրաթթուների ստացման համար սինթեզված են N-տեղակալված միզանյութեր:

C-ARYLCYCLOALKYL AND N-ARYLCYCLOALKYL SUBSTITUTED
BARBITURIC ACIDSA. S. HAJIBEKIAN, G. M. PARONIKIAN, G. A. DARBINIAN,
E. A. TOUMASSIAN and E. A. MARKARIAN

Arylcyclopentylmethylmalonic esters have been synthesized which were subsequently treated with urea and phenylurea to give the corresponding 1,5-substituted barbituric acids. For the preparation on N-arylcycloalkylmethylbarbituric acids the corresponding substituted ureas have been synthesized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, А. С. Аджибекян, Арм. хим. ж., 27, 878 (1974).
2. A. C. Core, C. M. Hofmann, J. Am. Chem. Soc., 63, 3452 (1941).
3. А.С. Аджибекян, Г. М. Пароникян, Л. М. Саркисян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 28, 741 (1975).
4. F. Kurzer, R. T. Arnold, L. C. Krogh, Org. Synthesis, 31, 11 (1951).
5. Препарат. орг. химия, Изд. ГХН, М., 1959, стр. 749.
6. Г. М. Пароникян, Л. Г. Акопян, Э. А. Тумасян, Г. А. Дарбинян, Генетика, 11, 105 (1975).
7. А. С. Аджибекян, Ю. З. Тер-Захарян, Г. М. Пароникян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 27, 434 (1974).

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИОНИЛАНИЛИНОВ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СПИРТАМИ

В. В. ДОВЛАТЯН и Р. С. МИРЗОЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 4 II 1976

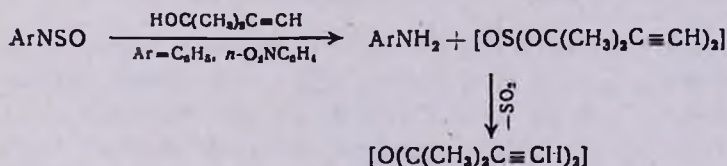
Показано, что при взаимодействии тиониланилинов с ацетиленовыми спиртами образуются ариламины и сернистый газ, а в присутствии каталитических количеств пиридина—производные 1,2,3-оксатиазолидина.

Табл. 1, библи. ссылок 4.

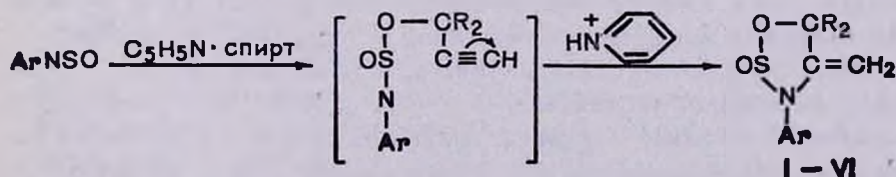
Как было показано нами ранее [1], тиониланилины с циангидридами и α -аминоизобутиронитрилом дают гетерилимнины.

Из литературы известно, что при конденсации тиониланилинов со спиртами и фенолами образуются сульфоксиды и амины [2].

В настоящей работе установлено, что при действии тиониланилинов на диметилэтинилкарбинол в эфире или ацетоне при комнатной температуре, а также при 80—85° в сухом бензоле образуются арил-амины и сернистый газ, получающийся, по-видимому, из промежуточных нестойких диалкинилсульфоксидов.



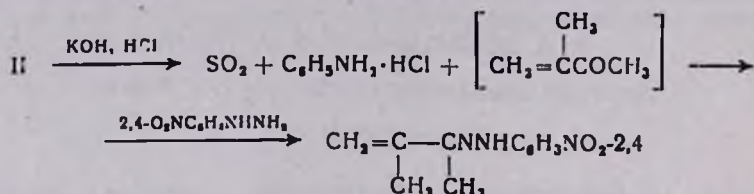
При проведении реакции в присутствии каталитических количеств пиридина в ацетоне при 0—80° были получены 1,2,3-оксатиазолидины (I—VI). Пиридин, по-видимому, играет роль передатчика протона, согласно схеме



R=H, CH₃; Ar=C₆H₅, *n*-ClC₆H₄, *n*-O₂NC₆H₄.

Наличие пяти-, а не шестичленных циклов в полученных продуктах установлено данными ИК и ЯМР спектров и подтверждено гидролитическим расщеплением. Кроме того, II был подвергнут кислотному гидролизу, приведшему к сернистому газу, гидрохлориду анилина и 3-метил-3-оксибутанону-2, идентифицированному сравнением с известным образцом [3].

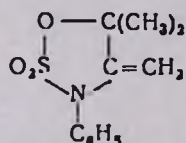
При щелочном гидролизе II наряду с анилином был выделен продукт дегидратации 3-метил-3-оксибутанона—2-метилизопропенилкетон.



Указанный непредельный кетон был выделен в виде 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 124—125°, что не соответствует данным литературы [4], где указывается т. пл. 184—186°.

Строение полученного нами динитрофенилгидразона было подтверждено ИК спектром, в котором имеются полосы поглощения при 1622 (C=C сопряж.), 1600 (аромат. кольцо) и 3320 см^{-1} (NH). Расхождение с литературными данными, по-видимому, обусловлено тем, что авторы [4] имели под рукой продукт циклизации указанного гидрозона—1-(2,4-динитрофенил)-3,4-диметилдiazол- Δ^2 , образование которого вполне вероятно, если учесть склонность гидразонов непредельных кетонов к гетероциклизации [4].

Окислением II перекисью водорода получен 2,2-диоксо-3-фенил-4-метилен-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидин.



Экспериментальная часть

ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности, ИК спектры сняты на приборе UR-20, брикет с KBr в виде суспензии в вазелиновом масле, ЯМР спектр—на приборе «Varian-60» в растворе дейтерированной воды, внутренний эталон—тетраметилсилан (ТМС).

2-Оксо-3-фенил-4-метилен-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидин (II). К 1,39 г (0,01 моля) тиониланилина в 6 мл ацетона при охлаждении прибавляют 1—2 капли пиридина, прикапывают 0,84 г (0,01 моля) диметилэтинилкарбинола и при 50° перемешивают 1 час. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, выпавшие кристаллы отфильтровывают, фильтр промывают 10 мл ацетона и получают 1,3 г

(58,2%) II, т. пл. 75°. Найдено %: N 6,54; S 14,18. $C_{11}H_{13}NO_2S$. Вычислено %: N 6,28; S 14,46. ИК спектр, ν , cm^{-1} : $C=CH_2$ 1630, 1635 cm^{-1} ; ЯМР спектр, м. д: для водородов ароматического ядра 7,5; CH_2 2,2 (синглет); CH_3 1,5. Соотношение интегралов интенсивностей групп CH_3 и CH_2 , 3:1.

2-Оксо-3-*п*-нитрофенил-4-метилеи-1,2,3-оксатиазолидин (V). К смеси 1,84 г (0,01 моля) *п*-нитрототиониланилина и 8 мл ацетона при 0° прибавляют 1—2 капли пиридина и прикапывают 0,56 г (0,01 моля) пропаргилового спирта. Смесь перемешивают 1,5 часа при охлаждении, затем 30 мин. при комнатной температуре. Удаляют ацетон, остаток обрабатывают 6 мл воды, фильтруют, промывают бензолом и получают 1,5 г (62,5%) V, т. пл. 100—101°. Найдено %: N 11,43; S 13,71. $C_9H_8N_2O_4S$. Вычислено %: N 11,66; S 13,35. Аналогично получены III—VI (табл.).

Таблица

Метиленоксатиазолидины

Соединение	Ar	R	Выход, %	R_f	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
						N	S	N	S
I	C_6H_5	H	51,4	0,80	66—67	7,23	16,12	7,18	16,41
II	"	CH_3	58,2	0,77	75	6,54	14,18	6,28	14,46
III	$p-ClC_6H_4$	H	54,5	0,70	70—71	6,30	14,25	6,10	13,90
IV	"	CH_3	50,0	0,43	64—65	5,62	12,08	5,40	12,40
V	$p-O_2NC_6H_4$	H	62,5	0,50	100—101	11,43	13,71	11,66	13,35
VI	$p-O_2NC_6H_4$	CH_3	59,8	0,63	116—117	10,24	12,24	10,45	11,96

* R_f в системе ацетон—гексан, 1:4.

Гидрохлорид анилина. а) К 1,32 г (0,006 моля) II в 4 мл воды при охлаждении прибавляют 1,02 г едкого кали в 8 мл воды, перемешивают при температуре кипения водяной бани 1,5 часа, отфильтровывают, фильтрат подкисляют 3 мл соляной кислоты (1 мл конц. HCl+1 мл H_2O) при охлаждении и разделяют на части «а» и «б». Часть «б» экстрагируют 20 мл эфира, высушивают над прокаленным серноокислым натрием и добавляют эфирный раствор хлористого водорода. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и получают 0,6 г (78,3%) гидрохлорида анилина с т. пл. 193—194°. Обесцвечиванием раствора йода устанавливают выделение сернистого газа.

б) К 2,23 г (0,01 моля) II в 3 мл воды при охлаждении прибавляют смесь 3 мл конц. HCl и 4 мл воды, перемешивают, при температуре кипения водяной бани 1,5 часа, отфильтровывают, фильтрат разделяют на части «б» и «а». Из части «б» удаляют воду на водяной бане, остаток обрабатывают 20 мл ацетона и отфильтровывают 1,2 г (85,6%) гидрохлорида анилина.

2,4-Динитрофенилгидразон-3-метил-3-оксибутанона. К части «а», полученной при кислотном гидролизе II, при охлаждении прибавляют раствор 2,4-динитрофенилгидразона. На следующий день отфильтровывают, фильтр промывают 10 мл спирта и получают 0,8 г (52,7%) 2,4-динитрофенилгидразона 3-метил-3-оксибутанона, т. пл. 137—138° (пепт. эфир), по данным [3]—138—139°.

Аналогично из части «а» щелочного гидролиза II получено 0,4 г (42%) 2,4-динитрофенилгидразона метилизопропенилкетона с т. пл. 123—124°, по данным [4], 184—186°. Найдено %: N 21,13. $C_{11}H_{12}N_4O_4$. Вычислено %: N 21,20. ИК спектр, ν cm^{-1} : C=C сопряж. 1622, аромат. кольцо, 1600, NH 3320.

2,2-Диоксо-3-фенил-4-метил-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидин. К 2,23 г (0,01 моля) II в 10 мл воды при охлаждении ледяной водой приливают смесь 1 мл H_2O_2 + 2 мл H_2O , перемешивают 2 часа и оставляют на ночь. Отфильтровывают, из фильтрата удаляют воду, обрабатывают ацетоном и получают 1,6 г (67,6%) 2,2-диоксо-3-фенил-4-метил-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидина с т. пл. 220° (разлож.). Найдено %: S 13,70. $C_{11}H_{13}NO_2S$. Вычислено %: S 13,38. ИК спектр, ν cm^{-1} : C=CH₂ 1610, SO₂ 1100, аромат. кольцо 1540, 1570.

ԹԻՈՆԻԼԱՆԻԼԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ
ՓՈԽԱԶԴՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ Լ Ռ. Ս. ՄԻՐԶՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է թիոնիլանիլինների ռեակցիան ացետիլենային սպիրտների հետ, որը բերում է 1,2,3-օքսաթիազոլիդինի ածանցյալների առաջացման: Կատարված են վերջիններիս մի շարք փոխարկումներ:

INTERACTION OF THIONYLANILINES WITH ACETYLENIC ALCOHOLS

V. V. DOVLATIAN and R. S. MIRZOYAN

The reaction between thionylanilines and acetylenic alcohols has been investigated. As a result of this 1,2,3-oxathiazolidine derivatives have been isolated and characterized. Some transformations of the latter have been carried out too.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Довлатян, Р. С. Мирзоян, Арм. хим. ж., 29, 771 (1976).
2. C. Corpanelli, Giuseppe Leandri, Ann. Chim. (Rome) 50, 147 (1960); [C. A., 55, 2541 (1961)].
3. J. G. Aston, R. B. Greenburg, J. Am. Chem. Soc., 62, 2590 (1940); [C. A., 34, 78487 (1970)].
4. M. Edward, McMahon J. N. Roper, W. P. Utermohlen, R. H. Hasek, C. Harltsand J. H. Brant, J. Am. Chem. Soc., 70, 291 (1948).

УДК 547+678.6+678.675+0.1

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ХЛОРАНГИДРИДОВ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 4,6-бис-(*n*-КАРБОКСИФЕНОКСИ)-*s*-ТРИА- ЗИНОВ И НЕКОТОРЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

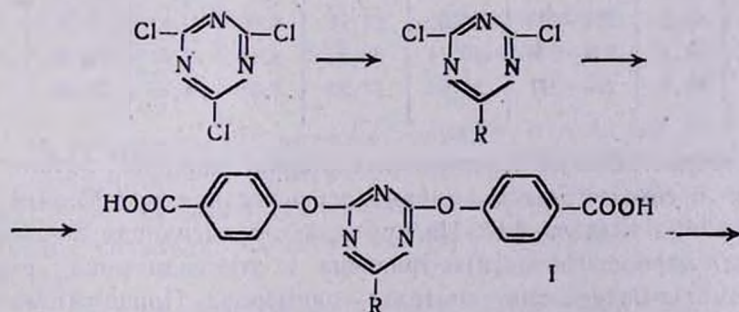
Поступило 9 IV 1976

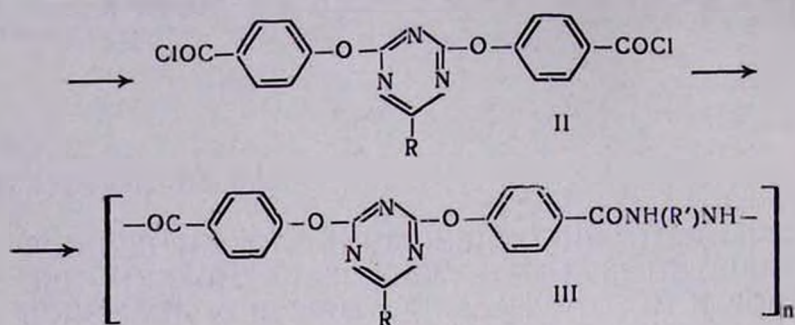
Осуществлен синтез полиамидов на основе хлорангидридов 2-замещенных 4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазинов с некоторыми алифатическими диаминами. На примере хлорангидрида 2-фениламино-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазина и этилендиамина разработаны оптимальные условия синтеза полимеров. Показано, что с увеличением длины радикала диамина в цепи повышается термостойкость полученных полиамидов.

Рис. 2, табл. 5, библи. ссылок 12.

Ранее нами была показана возможность получения полиэфиров, полиамидов и полиарилатов на основе хлорангидрида 2-метокси-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазина и этиленгликоля, этилендиамина или гидрохинона [1]. В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено влияние введения в макромолекулы полимеров алифатических диаминов, а также заместителей в положении 2 молекул хлорангидрида 4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазина на тепло- и термостойкость полиамидов.

Синтез 2-замещенных 4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазинов, соответствующих хлорангидридов и полимеров на их основе осуществляли по ранее описанной методике [1] согласно схеме





$R = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OC}_4\text{H}_9, \text{NHC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{NHC}_6\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{N}(\text{CH}_3)_3,$

$\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2, R' = (\text{CH}_2)_2, (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_6.$

Выход и некоторые свойства синтезированных дикислот и соответствующих хлорангидридов приведены в табл. 1 и 2. В случае дикислот, содержащих в положении 2 остатки этил- и фениламино, в указанных условиях не удалось получить соответствующие хлорангидриды. Они были получены в более мягких условиях кипячением дикислот с избытком хлористого тионила в течение 4 час. в сухом хлороформе в присутствии пиридина.

Таблица 1

2-R-4,6-бис(п-карбоксифенокси)-s-триазины

R	Выход, %	Т. пл., °C	C, %		H, %		N, %	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
OCH_3	82,4	249—251	56,58	58,39	3,66	3,41	11,25	10,36
OC_2H_5	93,7	242—243	57,60	57,43	3,95	3,80	10,43	10,57
OC_4H_9	80,6	222—223	59,34	59,29	4,74	4,50	9,91	9,87
NHC_2H_5	89,5	313—315	57,21	57,57	3,85	4,06	13,95	14,13
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	71,1	258—260	59,24	59,42	4,89	4,75	13,29	13,20
NHC_6H_5	75,3	270—272	62,28	62,15	3,42	3,62	12,46	12,60
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	80,2	264—266	66,99	66,91	4,06	3,87	10,70	10,76
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	84,4	238—240	60,74	60,54	4,45	4,61	12,70	12,83
$\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$	80,0	270—271	57,84	57,53	4,51	4,13	13,05	12,78

Поликонденсацию синтезированных хлорангидридов II с этилен-, тетраметилеи- и гексаметилендиаминами осуществляли межфазным методом на границе раздела фаз. На примере хлорангидрида 2-фениламино-4,6-бис(п-карбоксифенокси)-s-триазина и этилендиамина разработаны оптимальные условия синтеза полимеров. Продолжительность реакции составила 30 мин., скорость перемешивания 1500—2000 об/мин, концентрация исходных реагентов 0,1 моль/л. Лучшим растворителем для проведения реакции оказался хлороформ (табл. 3). В качестве

акцепторов хлористого водорода был испробован ряд органических и неорганических оснований. Как видно из табл. 4, наибольшие выходы и значения приведенной вязкости наблюдаются при использовании едкого натра, что соответствует данным [2]. Оптимальным количеством едкого натра оказался его 10% избыток.

Таблица 2

Хлорангидриды 2-R-4,6-бис(п-карбоксифенокси)-s-триазинов

R	Выход, %	Т. пл., °C	C, %		H, %		N, %		Cl, %	
			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
ОСН ₃	79,6	149—151	51,54	51,44	2,85	2,63	9,75	10,0	16,70	16,87
ОС ₂ H ₅	94,8	87—89	52,77	52,55	3,28	3,02	9,92	9,67	16,26	16,32
ОС ₄ H ₉	78,3	126—128	54,45	54,55	3,62	3,70	10,36	9,09	15,70	15,33
NHC ₂ H ₅	92,8	215—216	52,21	52,67	3,25	3,25	14,81	14,93	16,7	16,36
N(C ₂ H ₅) ₂	97,5	151—152	54,51	54,66	3,85	3,93	12,01	12,14	15,12	15,36
NHC ₆ H ₅	89,4	240—242	57,10	57,39	2,83	2,93	11,70	11,64	14,65	14,73
N(C ₆ H ₅) ₂	80,2	147—149	62,80	62,48	3,43	3,25	10,08	10,05	12,68	12,72
N(CH ₃) ₃	98,7	162—164	55,68	55,82	3,75	3,83	11,91	11,83	14,81	14,98
N(CH ₃) ₄ O	73,4	186—188	52,96	53,06	3,15	3,38	11,64	11,78	14,72	14,91

Таблица 3

Влияние природы органической фазы на выход и приведенную вязкость полиамида 2-фениламино-4,6-бис-(п-карбоксифенокси)-s-триамина с этилендиамином.

Температура реакции 20°

Растворитель	Выход, %	η приведенная, дл/г
Хлороформ	59,0	0,30
Бензол	31,5	0,07
Четыреххлористый углерод	24,3	0,32
Тетрагидрофуран	35,2	0,06

Таблица 4

Влияние природы акцептора кислоты на выход и приведенную вязкость полиамида 2-фениламино-4,6-бис-(п-карбоксифенокси)-s-триамина с этилендиамином.

Температура реакции 20°

Акцептор кислоты	Выход, %	η приведенная, дл/г
Едкий натр	60,1	0,28
Карбонат натрия	61,7	0,20
Бикарбонат натрия	57,4	0,12
Триэтиламин	56,5	0,17
Пиридин	25,5	0,16

В литературе [3] имеются данные о том, что при межфазной поликонденсации определенное влияние на выход и молекулярный вес полимеров оказывает температура реакции. Результаты наших исследований показали, что оптимальной температурой реакции является 20—30°.

В выработанных условиях нами синтезирован ряд полиамидов, некоторые свойства которых приведены в табл. 5. Для первичной ха-

характеристики полученных полимеров определяли температуры плавления в капиллярах обычным способом. Приведенную вязкость для всех образцов полимеров определяли в вискозиметре Уббелодде при 20° в диметилформамидных (ДМФА) и муравьино-кислых растворах.

Таблица 5

$\left[-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH(R')NH}- \right]_n$						
R	R'	Выход полимера, %	Т. пл. полимера, °С	η приведенная, дл/г	N, %	
					найдено	вычислено
OCH ₃	(CH ₂) ₃	74,0	265–270	0,27	16,96	17,19
OCH ₃	(CH ₂) ₄	65,3	240–245	—	15,84	16,08
OCH ₃	(CH ₂) ₆	85,2	236–242	0,75	15,12	15,11
OC ₂ H ₅	(CH ₂) ₃	44,3	260–268	0,36*	16,57	16,61
OC ₂ H ₅	(CH ₂) ₄	45,3	235–242	0,22	15,49	15,58
OC ₂ H ₅	(CH ₂) ₆	58,2	225–230	0,34	14,58	14,66
OC ₄ H ₉	(CH ₂) ₃	78,7	240–245	0,26	15,13	15,58
OC ₄ H ₉	(CH ₂) ₄	86,8	230–240	0,10*	14,38	14,66
OC ₄ H ₉	(CH ₂) ₆	64,0	200–208	0,36	13,76	13,85
NHC ₂ H ₅	(CH ₂) ₃	89,4	310–315	0,48*	19,71	19,99
NHC ₂ H ₅	(CH ₂) ₄	58,5	305–315	0,49*	18,62	18,73
NHC ₂ H ₅	(CH ₂) ₆	83,5	290–295	0,47*	17,40	17,63
N(C ₂ H ₅) ₂	(CH ₂) ₃	79,0	305–310	0,36*	18,47	18,73
N(C ₂ H ₅) ₂	(CH ₂) ₄	88,0	295–300	0,58*	17,50	17,63
N(C ₂ H ₅) ₂	(CH ₂) ₆	69,8	245–250	0,80*	16,47	16,65
NHC ₆ H ₅	(CH ₂) ₃	69,2	315–320	0,30	17,76	17,94
NHC ₆ H ₅	(CH ₂) ₄	73,5	296–300	0,34	16,62	16,93
NHC ₆ H ₅	(CH ₂) ₆	71,6	285–291	0,35	16,43	16,02
N(C ₆ H ₅) ₂	(CH ₂) ₃	75,4	305–310	0,21	15,64	15,43
N(C ₆ H ₅) ₂	(CH ₂) ₄	45,0	290–300	0,20	14,35	14,67
N(C ₆ H ₅) ₂	(CH ₂) ₆	58,0	280–285	0,26	13,86	13,99
N(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₃	78,5	238–244	0,31	18,04	18,25
N(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₄	87,4	200–210	0,17	17,16	17,20
N(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₆	60,6	198–200	0,36	16,05	16,26
N(CH ₃) ₄ O	(CH ₂) ₃	58,9	278–284	0,20*	17,82	18,17
N(CH ₃) ₄ O	(CH ₂) ₄	76,7	198–207	0,15*	16,68	17,13
N(CH ₃) ₄ O	(CH ₂) ₆	74,9	192–197	—	15,81	16,20

* Вязкость измеряли в 85% муравьиной кислоте.

Из данных табл. 5 видно, что в полимерах, содержащих в положении 2 триазинового цикла алкоксильные группы, температура плавления

ления закономерно понижается с увеличением длины углеводородного радикала. То же явление наблюдается и при увеличении длины радикала диамина в цепи полимеров. Из таблицы видно, что полнамиды с аминными заместителями в триазиновом цикле более высокоплавки, чем с алкоксильными группами.

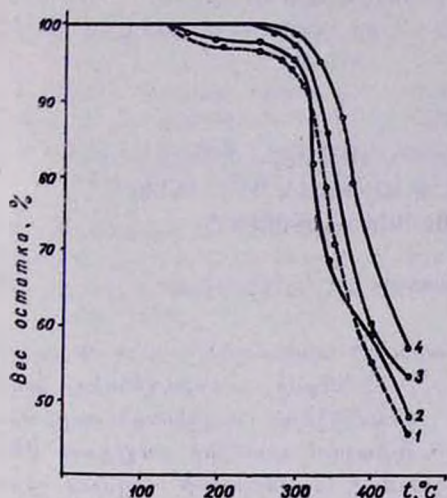


Рис. 1. Динамические термогравиметрические кривые полнамидов на основе хлорангидридов 2-замещенных 4,6-бис-(*п*-карбоксифенокси)-*s*-триазинов с гексаметилендиамином: R=1 — OCH₃, 2 — OC₄H₉, 3 — N(C₂H₅)₂, 4 — N(C₆H₅)₂.

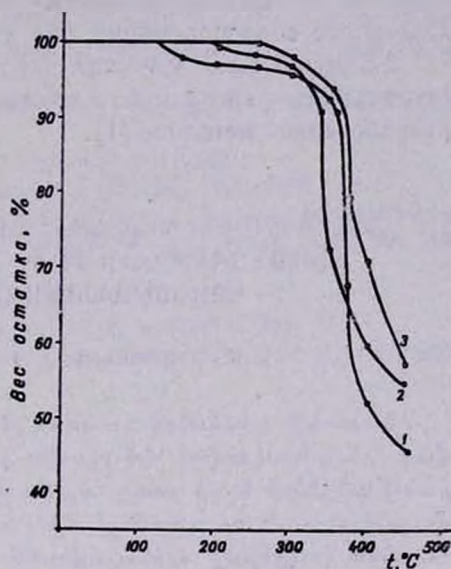


Рис. 2. Динамические термогравиметрические кривые полнамидов на основе хлорангидридов 2-диэтиламино-4,6-бис-(*п*-карбоксифенокси)-*s*-триазина с алифатическими диаминами: R=1 — этилендиамин, 2 — тетраметилендиамин, 3 — гексаметилендиамин.

Динамический термогравиметрический анализ (ДТГА) полученных полимеров проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей, нагреванием навески полимера на воздухе от 20 до 500° со скоростью 5°/мин. Из данных ДТГА и путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери веса от температуры (рис. 1, 2). Как видно из рисунков, все полимеры обладают хорошей термостойкостью и теряют в весе не более 6% при 300° и не более 54% при 500°. С увеличением длины радикала диамина в цепи термостойкость полимера повышается; наиболее термостоек полимер на основе хлорангидрида 2-диэтиламино-4,6-бис(*п*-карбоксифенокси)-*s*-триазина и гексаметилендиамина (рис. 2).

Все полученные полимеры представляют собой порошкообразные вещества, белого и желтого цвета, не растворимые в обычных органических растворителях, хорошо растворимые в ДМФА, муравьиной, серной кислотах, *N*-метилпирролидоне.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Цианурхлорид перекристаллизовали из четыреххлористого углерода (т. пл. 144-146°). 2-Замещенные 4,6-дихлор-*s*-триазины получали по [4—11]. Этилендиамин очищали по [12], тетра- и гексаметилендиамины—перегонкой. Использовали акцепторы хлористого водорода марки «ч.» и «ч.д.а.».

2-Замещенные 4,6-*bis*-(*p*-карбоксифеноксид)-*s*-триазины, соответствующие хлорангидриды и полимеры на их основе получали по ранее разработанной методике [1].

2-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 4,6-բիս-(պ-ԿԱՐԲՕՔՍԻՖԵՆՕՔՍԻ)-*s*-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ
ՔԼՈՐԱՆԶԻԴՐԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԼԻՖԱՏԻԿ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ
ՊՈԼԻԿՈՆԴԵՆՍԱՑՄԱՆ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Գ. Մ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ, Ի. Հ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ և Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ

Նպատակ ունենալով ստանալ ջերմակայուն պոլիմերներ, ուսումնասիրված է 2-տեղակալված 4,6-բիս-(պ-կարբոքսիֆենօքսի)-*s*-տրիազինների քլորանհիդրիդների և մի քանի ալիֆատիկ դիամինների պոլիկոնդենսացիան: Յուրյց է տրված, որ պոլիմերի հիմնական շղթայում դիամինի ռադիկալի մեծացման զուգընթաց օրինաչափորեն ընկնում է պոլիմերների հալման ջերմաստիճանները: Սինթեզված պոլիմերների շարքում բարձր ջերմակայունությամբ օժտված է 2-դիէթիլամինո-4,6-բիս-(պ-կարբոքսիֆենօքսի)-*s*-տրիազինի քլորանհիդրիդի և հեքսամեթիլենդիամինի հիման վրա ստացված պոլիամիդը:

POLYCONDENSATION OF 2-SUBSTITUTED-4,6-*bis*-(*p*-CARBOXY-PHENOXY)-*s*-TRIAZINE ACID CHLORIDES WITH SOME ALIPHATIC DIAMINES

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

Synthesis of polyamides has been carried out on the basis of 2-substituted-4,6-*bis*-(*p*-carboxyphenoxy)-*s*-triazine acid chlorides with some aliphatic diamines with the purpose of obtaining thermostable polymers. It was found that an increase in the diamine radical length in the polymer main chain brings to a regular lowering in the melting point of the polyamides.

Amongst all polymers the polyamide synthesized on the basis of 2-diethylamino-4,6-*bis*-(*p*-carboxyphenoxy)-*s*-triazine acid chloride and hexamethylenediamine has the highest thermostability.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 29, 597 (1976).
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, К. Л. Седова, Высокомол. соед., 3, 205 (1961).
3. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, П. А. Алиевский, Высокомол. соед., 1, 1795 (1959).
4. Games R. Dudley, Gack T. Turston, Frederic C. Schaeffer, Dagfrid Holm-Hansen, Clarence, G. Hull, Pierrepont Adams, J. Am. Chem. Soc., 73, 2986 (1951).
5. Г. И. Браз, ЖОХ, 25, 1413 (1955).
6. H. Koopman, G. H. Uhlenbroek, H. H. Haes, G. Daams, M. G. Koopmans, Rec. trav. Chim., 78, 967 (1959).
7. Технич. регламент завода хим. реактивов им. Войткова, 1969.
8. Т. В. Девдариани, Д. Ф. Кутенов, Высокомол. соед., Б11, 788 (1969).
9. Gack T. Thurston, Games R. Dudley, Donald W. Kaiser, Ingenuln Hechenbletkner, Frederic C. Schaeffer, Dagfrid Holm-Hansen, J. Am. Chem. Soc., 73, 2981 (1951).
10. R. Audebert, G. Neel, C. r., 258, 4743 (1964).
11. Г. И. Браз, В. К. Антонов, К. Н. Курдюмова, ЖОХ, 28, 2972 (1958).
12. У. Суренсон, Т. Кемпбел, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 107.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 54.161.6+666.112.2

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_x\text{O}_y-\text{GeO}_2$

А. А. МАРГАРЯН, В. П. ТОРОЯН и А. Л. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 I 1975

Новые стеклообразные материалы в многовариантных сочетаниях $\text{M}_2\text{O}-\text{R}_x\text{O}_y$ с двуокисью германия представляют практический и теоретический интерес. Стекла, содержащие GeO_2 , перспективны для получения новых материалов, применяемых в оптике и квантовой электронике [1].

В настоящей работе определены области стеклообразования в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_x\text{O}_y-\text{GeO}_2$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{B}, \text{Si}, \text{P}$).

Синтез стекол этих систем проводили в силитовой электрической печи в корундовых тиглях. Шихту рассчитывали для получения 1 г, в некоторых случаях 10 г стекломассы. Температура плавления в зависимости от состава стекла варьирует от 1100 до 1450°. Время плавки 30 мин. Расплав охлаждали в воздухе и визуально оценивали стеклообразование и кристаллизацию. В ИК спектрах исследуемых стекол полос поглощения, характерных для связей $\text{Al}-\text{O}$, не наблюдается [2], т. е. заметной диффузии Al_2O_3 в расплаве не обнаружено.

Для синтеза применены карбонаты щелочных металлов марки «х.ч.», «ос. ч.» и окислы марки «ч.д.а.», «ос.ч.»

Границы стеклообразования в двойных системах и $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ соответствуют данным работ [3—5].

Области стеклообразования в трехкомпонентных системах, в зависимости от процентного содержания отдельных компонентов, приведены в таблице.

На концентрационных треугольниках (рис.) представлены графические границы кристаллизующихся расплавов.

В системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_x\text{O}_y-\text{GeO}_2$ область стеклообразования увеличивается в ряду $\text{Li}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$. Исключение составляет Rb^+ . Область стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ меньше, чем в $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. По-видимому, это обусловлено тем, что при одинаковых мольных концентрациях K_2O и Rb_2O соотношение $[\text{GeO}_6]/[\text{GeO}_4]$ в системах с Rb_2O выше, чем с K_2O , т. е. в первом случае образуется больше октаэдров $[\text{GeO}_6]$, чем во втором.

Таблица

Системы	Пределы содержания компонентов, мол. %								
	GeO ₂	Na ₂ O	Li ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅
Na ₂ O—Li ₂ O—GeO ₂	35—100	0—55	0—35	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O—K ₂ O—GeO ₂	35—100	0—55	—	0—45	—	—	—	—	—
Na ₂ O—Rb ₂ O—GeO ₂	35—100	0—50	—	—	0—35	—	—	—	—
Na ₂ O—Cs ₂ O—GeO ₂	25—100	0—55	—	—	—	0—60	—	—	—
Na ₂ O—B ₂ O ₃ —GeO ₂	0—100	0—60	—	—	—	—	0—100	—	—
Na ₂ O—SiO ₂ —GeO ₂	0—100	0—55	—	—	—	—	—	0—100	—
Na ₂ O—P ₂ O ₅ —GeO ₂	0—100	0—75	—	—	—	—	—	—	0—100

Вышеизложенное подтверждается при сравнении ИК спектров стекол систем K₂O—GeO₂ и Rb₂O—GeO₂ [6].

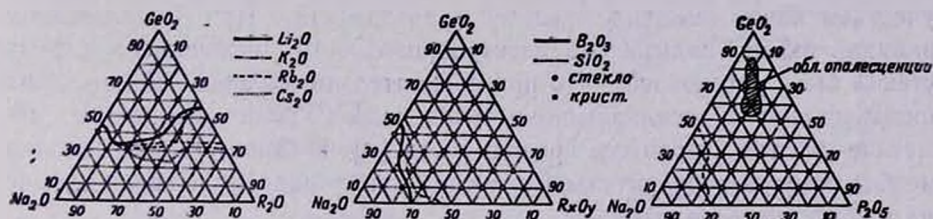


Рис. Границы стеклообразования в системах Na₂O—R_xO_y—GeO₂, мол. %.

Зависимость величин областей стеклообразования от ионного радиуса щелочного модификатора установлена и для других типов стекол [4, 5].

В системах Na₂O—R_xO_y—GeO₂ (R=B, Si, P), где присутствуют два типа стеклообразователя, наблюдается расширение областей стеклообразования. Синтезированные стекла этих систем более устойчивы.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Hlrayama, F. E. Camp, N. T. Melamed, K. B. Steinbruegge, J. Non-Cryst. Solids, 6, 342 (1971).
2. А. А. Маргарян, А. Л. Григорян, М. Г. Манвелян, Т. А. Сидоров, В. П. Тороян, ДАН СССР, 227, 1368 (1976).
3. А. Дж. Акопян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 23, 990 (1970).
4. А. А. Маргарян, М. Г. Манвелян, Р. В. Акопян, Арм. хим. ж., 24, 1022 (1971).
5. M. K. Murthy, B. Scroggle, J. Phys. Chem. Glasses, 6, 162 (1965).
6. M. K. Murthy, E. M. Kirby, J. Phys. Chem. Glasses, 5, 144 (1964).

ЭФФЕКТ ДВУХ ЩЕЛОЧЕЙ В КАДМИЙСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Г. Т. ШАХМУРАДЯН, К. А. КОСТАНЫАН и С. Б. ГУКАСЯН

Поступило 5 IV 1976

Влияние окислов двухвалентных металлов на эффект двух щелочей (полищелочной эффект) исследовано недостаточно. В работе [1] было показано, что окись свинца оказывает некоторое влияние на этот эффект, особенно при высоких температурах, что было объяснено участием ионов свинца в процессе проводимости. При исследовании влияния окиси кадмия на электропроводность щелочно-силикатных стекол было установлено, что при сравнительно высоких содержаниях окиси кадмия в расплавленном стекле ионы кадмия принимают заметное участие в процессе проводимости [2]. В связи с этим возникла необходимость дополнительного исследования влияния окиси кадмия на эффект двух щелочей.

Исследования проводились в температурной области расплава стекла 700—1400°. Варка стекол и методика исследования приведены в работе [2]. Были исследованы две серии стекол с суммарным содержанием окислов натрия и калия 13 и 20 мол.%. В обеих сериях вводилась окись кадмия в количестве 20 и 30 мол.% взамен кремнезема.

Как видно из приведенных данных (рис. 1 и 2), окись кадмия оказывает заметное влияние на эффект двух щелочей в рассмотренной области температур, однако величина этого влияния зависит от температурной области и суммарной концентрации щелочных окислов. Как видно из изотерм, полученных при 700, 1000 и 1400°, в каждом случае имеются свои особенности. Так, при 700° введение окиси кадмия независимо от суммарного содержания щелочных окислов, помимо небольшого снижения эффекта двух щелочей, вызывает увеличение сопротивления расплава. Это означает, что преобладающим в механизме действия иона кадмия при 700° в этих стеклах остается поляризационное торможение через кислородные ионы по Евстропьеву-Мазурину, а участие ионов кадмия в проводимости еще незначительно. При 1000 и 1400° окись кадмия значительно снижает сопротивление расплава, что связано с ее участием в процессе проводимости. Однако при этом изотермы в случае серии расплавов 13 и 20 мол.% щелочных окислов имеют существенные отличия—при меньших соединениях щелочных окислов влияние окиси кадмия на общую проводимость

значительнее, чем при больших содержаниях щелочных окислов, кроме того, заметно некоторое снижение эффекта двух щелочей при 1000° . При 1400° введение окиси кадмия до 30 мол. % заметно не уменьшает сопротивления в богатых щелочами расплавах, что говорит о преимущественно щелочной проводимости последних. При суммарном содержании щелочных окислов 13 мол. % эффект двух щелочей уже не проявляется, а введение окиси кадмия ведет к увеличению проводимости всей серии расплавов.

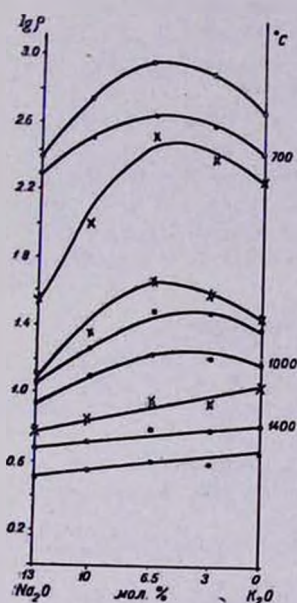


Рис. 1. Изотермы логарифмов удельных сопротивлений при 700, 1000 и 1400°C : ●—30, ○—20, x—0 мол. %
То же для рис. 1.

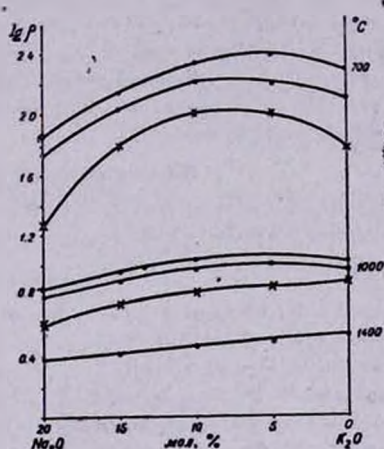


Рис. 2. Изотермы логарифмов удельных сопротивлений при 700, 1000 и 1400°C .

Суммируя перечисленные данные, отметим небольшое влияние окиси кадмия на эффект двух щелочей, зависимость этого влияния от температурного интервала и суммарного содержания щелочных окислов, связанную с участием самого иона кадмия в процессе проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Костанян, Е. А. Ерзнкян, Ю. Г. Лорьян, Сб. Стеклообразное состояние, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1970, стр. 206.
2. К. А. Костанян, Г. Т. Шахмурадян, Арм. хим. ж., 28, 692 (1975).

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Բաղդասարյան Գ. Հ., Հովհաննիսյան Է. Ա., Վարդանյան Ի. Ա., Սալյան Գ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — <i>Ռեսպիտի առաջին ժողովրդական հանգրվանը</i>	890
Բեյլիյան Ն. Մ., Հակոբյան Հ. Դ. — <i>Դիֆթերիաի ազդեցությունը կալիուսի պերսուլֆատով հարուցված ստերոլի էմուլսիոն պրոլիպերազման կինետիկայի վրա</i>	904
Երիցյան Վ. Կ., Սեկուովա Լ. Ա., Պոպովա Ն. Մ., Ռոյաչյան Վ. Կ., Խաչատրյան Ս. Ս., Իսախանովա Լ. Պ., Ստեփանյան Գ. Գ. — <i>Ալյումինի օքսիդի կառուցվածքի և կրողի բնույթի ազդեցությունը վինիլացետատի ստացման պալադիում պարունակող կատալիզատորի ակտիվության վրա</i>	910
Գրիգորյան Զ. Ա., Պետրոսյան Հ. Հ., Միրզոյան Վ. Ղ., Փոչիկյան Ա. Խ. — <i>սլ-Ֆոսֆորի ազդեցությունը պ'-մեթոքսիբենզիլդիզեն-պ-ն-բուտիլանիլինի իկ սպեկտրների ջերմաստիճանային կախվածության վրա</i>	916
Նարինյան Կ. Հ., Գրիգորյան Զ. Ա., Փոչիկյան Ա. Խ. — <i>պ'-Մեթոքսիբենզիլդիզեն-պ-ն-բուտիլանիլինի և պ'-էթոքսիբենզիլդիզեն-պ-ն-բուտիլանիլինի իկ սպեկտրների ջերմաստիճանային կախվածության ուսումնասիրությունը</i>	921
Գրիգորյան Զ. Ա., Ղազարյան Ս. Գ., Ավագյան Հ. Վ., Ղազարյան Ս. Հ., Փոչիկյան Ա. Խ. — <i>Իկ սպեկտրների և հեղուկալույսի հասկացության միջև զոյություն ունեցող կապը մի քանի Շիֆի հիմքերի և հիպուրոթիլի ածանցյալների համար</i>	925

Օճորգանական և ամալիսիկ բիմիա

Գրիգորյան Լ. Ա., Մխիթարյան Զ. Ա., Քառայան Վ. Մ. — <i>Ոսկու էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիկան որոշումը ոսկամին ՃՋ-ով</i>	929
---	-----

Օրգանական բիմիա

Ղազարյան Հ. Յ., Միսարյան Ս. Օ., Հարությունյան Գ. Լ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — <i>N-Բենզիլալդիմինների փոխազդեցությունը ստերոլի հետ նաարիումի և կալիումի ներկայությամբ</i>	935
Մարտիրոսյան Գ. Թ., Ղազարյան Հ. Յ., Միսարյան Ս. Օ. — <i>N-Բենզիլդիզոքսոտիլ-դիզենամինի փոխազդեցությունը ստերոլի հետ</i>	938
Իսպիրյան Ռ. Մ., Մարտիրոսյան Ֆ. Ա., Հովհաննիսյան Ս. Ի., Բաբայան Վ. Հ. — <i>1,1,2-Տրեյլոր-1,3-բուտադիենի փոխազդեցությունը արոմատիկ միացությունների հետ</i>	941
Մեսրոպյան Է. Գ., Համարձումյան Գ. Բ., Բուհարյան Յու. Ա., Դանդաշյան Մ. Տ. — <i>Ալկիլդիզոքսիմալոնաթթվի դիէթիլէսթերի և ալկիլդիզիլալդիդեհիդատացաթթվաթթվի էթիլէսթերի կոդենսացումը ացետիլի քլորիդի հետ</i>	944
Մեջոյան Հ. Լ., Ավետիսյան Ս. Ա., Ազարյան Լ. Վ., Հակոբյան Ն. Ե., Գերասիմյան Զ. Ա. — <i>Հետազոտություններ երկհիմն կարբոնաթթուների ածանցյալների բնագավառում: XXXXI. N-Մեթիլ-2-մեթիլ-2-(պ-ալկոքսիֆենիլ)-ուկկինիմիդներ</i>	948
Հաջիբեկյան Ա. Ս., Պարոնիկյան Գ. Մ., Դարբինյան Գ. Ա., Քուսմանյան Է. Ա., Մարգարյան Է. Ա. — <i>C- և N-աբիցիկլոպրոպանոնապակաված բարբիտուրաթթուներ</i>	952
Դովաթյան Վ. Վ., Միրզոյան Ռ. Ս. — <i>Թիոնիլանիլինների և ացետիլենային սպիրտների փոխազդման ուսուցիչ</i>	959
Պոդոյան Գ. Մ., Նստուրյան Ի. Հ., Զալիլիջի Վ. Ն. — <i>2-Տեղակաված 4,6-բիս-(պ-կարբոքսիֆենոքսի)-5-տրիպտիլների քլորանիլդիդիզենների և մի քանի ալիֆատիկ դիամինների պոլիկոդենսացման ուսումնասիրություն</i>	963

Կարճ հաղորդումներ

Մարգարյան Ա. Ա., Թորոյան Վ. Պ., Գրիգորյան Ա. Լ. — <i>Ալալկիդոյացումը Na₂O—R₂Oy—GeO₂ սխեմայից</i>	970
Շահմուրադյան Հ. Տ., Կոստանյան Կ. Ա., Ղուկասյան Ս. Բ. — <i>Կադմիում պարունակող սիլիկատային ապակիների երկու հիմքերի էֆեկտ</i>	972

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Багдасарян Г. О., Оганесян Э. М., Варданян И. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б.</i> — Влияние поверхности реакционного сосуда на кинетику гетерогенного радикального распада надпропионовой кислоты	899
<i>Бейлерян Н. М., Акопян Г. Д.</i> — Влияние дифениламина на кинетику эмульсионной полимеризации стирола, инициированной персульфатом калия	904
<i>Ерицян В. К., Соколова Л. А., Попова Н. М., Бояджян В. К., Хачатрян С. С., Исаханова Л. П., Степанян Г. Г.</i> — Влияние природы носителя и структуры окиси алюминия на активность палладиевого катализатора синтеза винилацетата	910
<i>Григорян З. А., Петросян Г. Г., Мирзоян В. К., Почикян А. Х.</i> — Влияние <i>n</i> -ксилола на температурную зависимость инфракрасных спектров <i>n</i> '-метоксибензилиден- <i>n</i> -бутиланилина	916
<i>Наринян К. А., Григорян З. А., Почикян А. Х.</i> — Исследование температурной зависимости ИК спектров <i>n</i> '-метоксибензилиден- <i>n</i> -бутиланилина и <i>n</i> '-этоксibenзилиден- <i>n</i> -бутиланилина	921
<i>Григорян З. А., Казарян С. Г., Авакян О. В., Казарян С. А., Почикян А. Х.</i> — Зависимость между ИК спектрами и жидкокристаллической способностью для некоторых шиффовых оснований и производных гиппуровой кислоты	925

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тараян В. М.</i> — Экстракционно-флуориметрическое определение золота родамином 6Ж	929
--	-----

Органическая химия

<i>Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Арутюнян Г. Л., Мартirosян Г. Т.</i> — Взаимодействие <i>N</i> -бензилальдиминов со стиролом в присутствии натрия и калия	935
<i>Мартirosян Г. Т., Казарян А. Ц., Мисарян С. О.</i> — Взаимодействие <i>N</i> -бензилизобутилденамина со стиролом	938
<i>Испирян Р. М., Мартirosян Ф. А., Оганесян С. И., Бабаян В. О.</i> — Взаимодействие 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена с ароматическими соединениями	941
<i>Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Бунятыан Ю. А., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области несимметричных органических окисей	944
<i>Миджоян О. Л., Аветисян С. А., Азарян Л. В., Акопян Н. Е., Герасимян Д. А.</i> — Производные двухосновных карбоновых кислот. XXXXII. <i>N</i> -Метил- α -метил- α - <i>n</i> -алкоксифенилсукцинимиды	948
<i>Аджибекия А. С., Пароникян Г. М., Дарбинян Г. А., Тумасян Э. А., Маркарян Э. А.</i> — <i>S</i> - и <i>N</i> -арилциклоалкилметилбарбитуровые кислоты	952
<i>Довлатян В. В., Мирзоян Р. С.</i> — Синтез пестицидов. Взаимодействие тиониланилинов с ацетиленовыми спиртами	959
<i>Погосян Г. М., Асатуриян И. А., Заплишный В. Н.</i> — Изучение полнконденсации хлорангидридов 2-замещенных 4,6-бис (<i>n</i> -карбоксифеноксид)- <i>s</i> -триазинов и некоторых алифатических диаминов	963

Краткие сообщения

<i>Маргарян А. А., Тороян В. П., Григорян А. Л.</i> — Стеклообразование в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_x\text{O}_y-\text{GeO}_2$	970
<i>Шахмурадян Г. Т., Костанян К. А., Гукасян С. Б.</i> — Эффект двух щелочей в кадмийсодержащих силикатных стеклах	972

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Baghdassarian G. H., Hovhannessian E. A., Vardanton I. A., Sachlân G. A., Nalbandian A. B.</i> —The Effect of the Reaction Vessel Surface on the Kinetics of the Heterogeneous Radical Decomposition of Perpropionic Acid	899
<i>Beylerian N. M., Hakopian H. D.</i> —The Action of Diphenylamine on Styrene Emulsion Polymerization Kinetics Initiated by Potassium Persulphate	904
<i>Ertislan V. K., Sokolova L. A., Popova N. N., Boyajlan V. K., Khachatryan S. S., Issakhanova L. P., Stepanian G. G.</i> —The Influence of the Nature of the Carrier and the Structure of Alumina on the Catalytic Activity of Palladium Catalysts in the Synthesis of Vinyl Acetate	910
<i>Grigorian Z. A., Petrossian H. H., Mirzoyan V. Gh., Pochiklan A. Kh.</i> —The Effect of <i>p</i> -Xylene on the Temperature Dependence of <i>p</i> '-Methoxybenzylidene- <i>p</i> - <i>n</i> -butylaniline IR Spectra	916
<i>Narintan K. H., Grigorian Z. A., Pochiklan A. Kh.</i> —Investigation of Temperature Dependence of <i>p</i> '-Methoxybenzylidene- <i>p</i> - <i>n</i> -butylaniline and <i>p</i> '-Ethoxybenzylidene- <i>p</i> - <i>n</i> -butylaniline	921
<i>Grigorian Z. A., Kazarian S. G., Avakian H. V., Kazarian S. H., Pochiklan A. Kh.</i> —Dependence Between Infrared Spectra and Liquid Crystalline Properties in a Series of Schiff Bases and Hippuric Acid Derivatives	925

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Grigorian L. A., Mikaellian J. A., Tarayan V. M.</i> —Extractive-Fluorometric Determination of Gold by Rodamin 6G	929
--	-----

Organic Chemistry

<i>Kazarian H. Ts., Missarian S. O., Haroutyunian G. L., Martirosian G. T.</i> —Interaction of N-Benzylaldehydes with Styrene in the Presence of Metallic Sodium and Potassium	935
<i>Martirosian G. T., Kazarian H. Ts., Missarian S. O.</i> —Interaction of N-Benzylisobutylidenamine with Styrene	938
<i>Ispirian R. M., Martirosian F. A., Hovhannessian S. I., Babayan V. H.</i> —Interaction of 1,1,2-Trichloro-1,3-butadiene with Aromatic Compounds	941
<i>Mesrobian E. G., Hambartsoumian G. B., Bounlatian Yu. I., Danghian M. T.</i> —Condensation of Diethyl Alkylglycidylmalonates and Ethylalkylglycidylacetates with Acetyl Chloride	944
<i>Mnjoyan H. L., Avetissian S. A., Azarian L. V., Hakopian N. E., Guerassimian J. A.</i> —Investigation in the Field of Dicarboxylic Acid Derivatives. XXXII. N-Methyl- α -methyl- α -(<i>p</i> -alkoxyphenyl) Succinimides	948
<i>Hajibekian A. S., Paroniklan G. M., Darbinian G. A., Toumassian E. A., Markarian E. A.</i> —C-Arylcycloalkyl and N-Arylcycloalkyl Substituted Barbituric Acids	952
<i>Dovlatian V. V., Mirzoyan R. S.</i> —Interaction of Thionylanilines with Acetylenic Alcohols	959
<i>Poghosian G. M., Assatourian I. H., Zaplitshni V. V.</i> —Polycondensation of 2-Substituted-4,6-bis-(<i>p</i> -carboxyphenoxy)-s-triazine Acid Chlorides with Some Aliphatic Diamines	963

Short Communications

<i>Markarian A. A., Torossian V. P., Grigorian A. L.</i> —Vitrification in Na ₂ O—R _x O _y —GeO ₂ Systems	970
<i>Shahmouradian H. T., Kostanian K. A., Ghoukassian S. B.</i> —The Effect of Two Alkalies in Cadmium-Silicate Glasses	972

Издается с 1947 г.

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ն Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսկանյան (*գլխ. խմբագիր*), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաջյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (*պատ. քարտուղար*), Յ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Бадалян (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

Խմբագրությունը գտնվում է Երևան-19, Բարեկամություն, 24գ, հեռ. 56-08-31

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