

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսնիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրենյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Գուցիկյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадамян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Г. Т. Мартиросян, С. К. Пиренян,
В. М. Тараян, С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24դ, հեռ. 56-08-31

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ЭТИЛЕНА НА КИНЕТИКУ
 ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Э. Г. САРКИСЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 VII 1976

На основании данных, полученных при изучении влияния добавок этилена на кинетику окисления формальдегида, оценен верхний предел значения константы скорости реакции $\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{OH}$. Сделано заключение, что эпексидирование этилена происходит в основном без участия радикалов HO_2 .

Рис. 7, библиографические ссылки 7.

Ранее нами [1] в качестве источника радикалов HO_2 была использована реакция окисления формальдегида. При добавлении в эту систему окиси углерода была определена константа скорости реакции $\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{OH}$ и сделано заключение о возможности использования реакции окисления формальдегида для изучения взаимодействия радикалов HO_2 с различными соединениями.

Болдуинном [2] в предположении, что окись этилена образуется в результате взаимодействия радикалов HO_2 с C_2H_4 , была исследована реакция окисления формальдегида в присутствии добавок этилена при 550° и 60 тор и оценена константа скорости реакции $\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{OH}$.

Представляло определенный интерес прямыми опытами с регистрацией радикалов HO_2 выяснить возможность их взаимодействия с ненасыщенными углеводородами, такими как C_2H_4 и C_3H_6 . С этой целью была изучена реакция окисления CH_2O в присутствии добавок этилена. Была поставлена задача проследить за реакцией радикалов HO_2 с C_2H_4 , найти или оценить значение константы скорости этой реакции.

Опыты проводились при атмосферном давлении в интервале температур $550-636^\circ$ в кварцевом реакторе, обработанном борной кислотой [3], ($l = 17$ см, $d = 1$ см). Содержание формальдегида в воздушной смеси варьировалось от 0,36 до 1,5%, а добавок этилена — от 1 до 3%. Анализ ряда продуктов реакции подобен описанному в [3]. C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ и CH_3OH определялись хроматографически на полиэтиленгликольадипинате, нанесенном на хромсорб W (температура ко-

лонки 120° , $l = 2$ м, $d = 3$ мм) с помощью пламенно-ионизационного детектора.

На рис. 1 приведена кинетика окисления CH_2O при 636° . Как видим, максимальные концентрации радикалов HO_2 и H_2O_2 , составляющие $1,2 \cdot 10^{14}$ и $4,2 \cdot 10^{15}$ *част/см³*, соответственно, достигаются при $\tau = 0,22$ сек. С понижением температуры их концентрации уменьшаются (рис. 2). При 550° для получения больших концентраций радикалов HO_2 и H_2O_2 и изменения отношения $\text{CH}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ пришлось увеличить содержание альдегида в воздушной смеси до 1,5%. Максимальные концентрации радикалов HO_2 и H_2O_2 составляют $1,5 \cdot 10^{14}$ и $3,2 \cdot 10^{15}$ *част/см³*, соответственно.

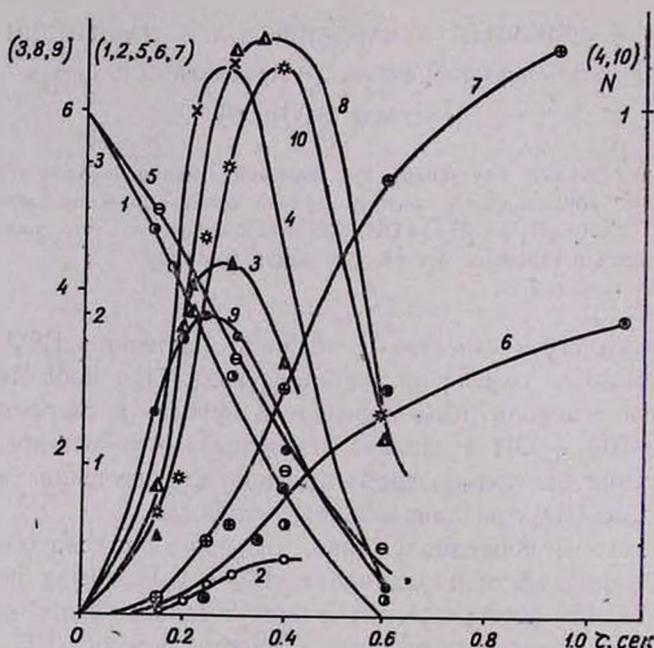


Рис. 1. Кинетические кривые расходования CH_2O (1)— $\text{N} \cdot 30 \%$, образования CO (2)— $\text{N}, \%$, накопления H_2O_2 (3)— $\text{N} \cdot 10^{15}$ *молек/см³* и радикалов HO_2 (4)— $\text{N} \cdot 10^{14}$ *част/см³*, полученные при окислении $0,36\%$ CH_2O . Кинетические кривые накопления CH_2O (5)— $\text{N} \cdot 36\%$, расходования C_2H_4 (6)— $\text{N}, \%$, образования CO (7)— $\text{N}, \%$, накопления H_2O_2 (8), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (9)— $\text{N} \cdot 10^{15}$ *молек/см³* и радикалов (10)— $\text{N} \cdot 10^{14}$ *част/см³*, полученные при окислении $0,36\%$ $\text{CH}_2\text{O} + 2\%$ C_2H_4 , $T = 636^\circ\text{C}$.

Для выяснения возможности протекания реакции $\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{OH}$ в смесь, содержащую формальдегид, подавался этилен. Как видно из рис. 1, расходование этилена происходит автокаталитически с четко выраженным периодом индукции, а накопление окиси этилена—по закону, характерному для промежуточного продукта. Максимальная концентрация радикалов HO_2 близка к полученной при окислении формальдегида. Однако несколько меняется форма кривой. Максимум смещается в сторону больших времен контакта,

несколько уменьшается скорость накопления, позже начинается спад кривой. Заметно (\sim в 1,5 раза) растет максимальный выход перекиси водорода и соответственно начинается спад кривой. Кинетическая кривая накопления формальдегида ложится выше полученной в отсутствие этилена. Это связано с тем, что она является результатом наложения кривой расходования формальдегида и кривой накопления его из этилена. Увеличивание абсолютных количеств CH_2O приводит к повышению выхода перекиси водорода. Особенно ярко эти закономерности проявляются при 606 и 580°. Для наглядности на рис. 3. приведена кинетика окисления формальдегида в присутствии C_2H_4 и без него при 606°. В отсутствие этилена при $\tau = 0,9$ сек формальдегид полностью израсходован, в то время как при наличии этилена—дополнительного источника CH_2O , количество последнего при том же времени контакта равно $3 \cdot 10^{15}$ *част/см³*. Максимальная концентрация H_2O_2 в 2-раза превосходит полученную в отсутствие этилена.

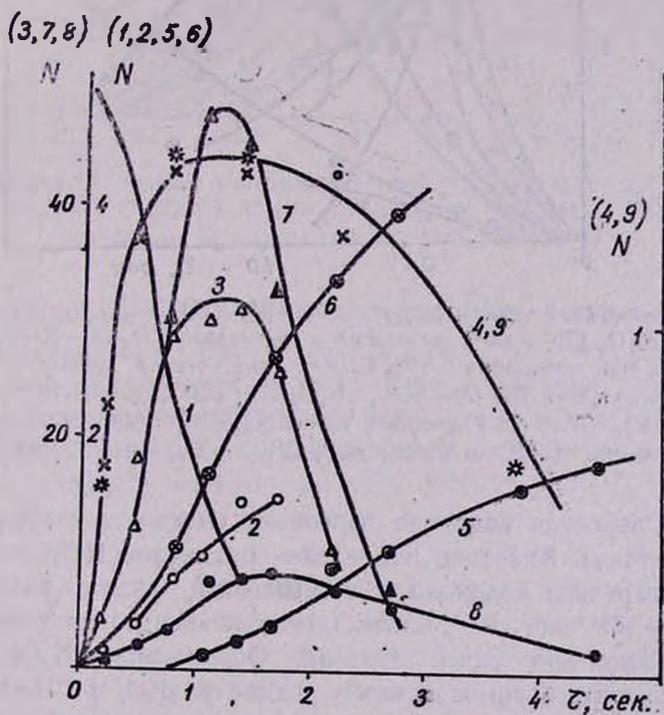


Рис. 2. Кинетические кривые расходования CH_2O (1)— $N \cdot 20$, %, образования CO (2)— N , %, накопления H_2O_2 (3)— $N \cdot 10^{13}$ *молек/см³* и радикалов HO_2 (4)— $N \cdot 10^{14}$ *молек/см³*, полученные при окислении 1,5% CH_2O . Кинетические кривые расходования C_2H_4 (5), образования CO (6)— N , %, H_2O_2 (7), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (8)— $N \cdot 10^{15}$ *молек/см³* и радикалов HO_2 (9)— $N \cdot 10^{14}$ *част/см³*, полученные при окислении смеси, содержащей 1,5% CH_2O + 2% C_2H_4 , $T = 550^\circ\text{C}$.

Для выяснения вклада реакции окисления этилена последняя была изучена при вышеуказанных температурах. При этом был записан спектр ЭПР перекисного радикала, идентифицированного как радикал

HO_2 . На рис. 4 приведена кинетика окисления воздушной смеси, содержащей 2% C_2H_4 при 636° . Как видим, промежуточные продукты CH_2O и $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ достигают максимальных значений одновременно с максимальной скоростью расходования этилена при $\tau = 0,6 \text{ сек.}$

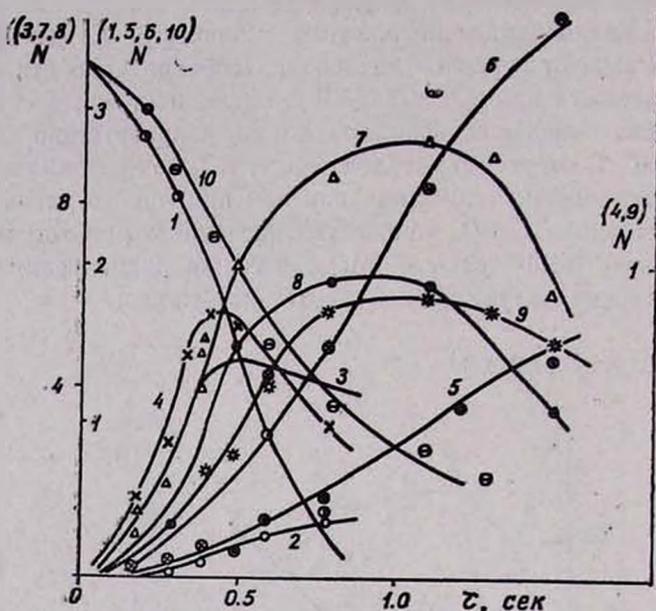


Рис. 3. Кинетические кривые расходования CH_2O (1)— $N \cdot 30$, $\%$, накопления CO (2)— N , $\%$, H_2O_2 (3)— $N \cdot 10^{15}$ молек/ см^3 и радикалов HO_2 (4)— $N \cdot 10^{14}$ част/ см^3 , полученные при окислении 0,36% CH_2O . Кинетические кривые расходования C_2H_4 (5), накопления CO (6)— N , $\%$, H_2O_2 (7), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (8)— $N \cdot 10^{15}$ молек/ см^3 и радикалов HO_2 (9)— $N \cdot 10^{14}$ част/ см^3 , накопления CH_2O (10)— $N \cdot 30$, $\%$, полученные при окислении смеси 0,36% $\text{CH}_2\text{O} + 2\%$, C_2H_4 . $T = 606^\circ\text{C}$.

Максимум перекиси водорода несколько смещен в сторону больших времен контакта. Кинетика накопления радикалов HO_2 симбатна накоплению перекиси водорода. Максимальный выход радикалов составляет $\sim 10^{14}$ част/ см^3 . Максимальная концентрация формальдегида больше таковой для окиси этилена. Образование H_2O_2 в основном можно объяснить взаимодействием радикалов HO_2 с CH_2O . Из сравнения рис. 1 и 4 видно, что скорость расходования этилена в присутствии CH_2O больше, что, по-видимому, связано с увеличением вклада реакции $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$ за счет дополнительного образования радикалов OH при гомогенном распаде H_2O_2 . При понижении температуры до 580° уменьшаются скорости расходования этилена, накопления всех продуктов и концентрации радикалов HO_2 и CO . Выходы CH_2O и $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ увеличиваются, что связано с уменьшением их расходования. Максимальный выход перекиси водорода заметно не меняется, что, очевидно, обусловлено уменьшением скорости ее распада по реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = 2\text{OH} + \text{M}$. По максимальным скоростям расходования

этилена оценена эффективная энергия активации, равная 38 ± 2 ккал/моль, близкая к значению, полученному в работе [5].

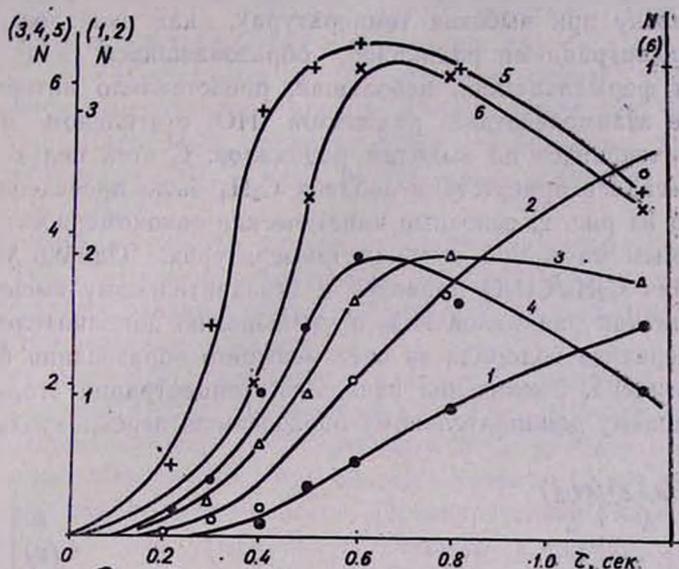


Рис. 4. Кинетические кривые расходования C_2H_4 (1), накопления CO (2)— N_2O , $\%$, H_2O_2 (3), C_2H_4O (4), CH_2O (5)— $N \cdot 10^{15}$ молек/см³ и HO_2 (6)— $N \cdot 10^{14}$ част/см³, полученные при окислении 2% C_2H_4 . $T=636^\circ C$.

Установлен интересный факт: максимальная концентрация окиси этилена при окислении CH_2O в присутствии C_2H_4 и окислении чистого C_2H_4 одна и та же, но время ее достижения во втором случае вдвое больше, а максимальная скорость ее накопления, как и максимальная скорость расходования C_2H_4 , вдвое меньше. Как видно из рис. 1, $\tau = 0,15$ сек, $[C_2H_4O] = 2 \cdot 10^{15}$, при этом $[HO_2] = 2 \cdot 10^{13}$, а $[H_2O_2] = 2,4 \cdot 10^{15}$ част/см³, в то время как из рис. 4 следует, что тот же выход C_2H_4O достигается при $\tau = 0,48$ сек. и $[HO_2] = 6 \cdot 10^{13}$ и $[H_2O_2] = 1,8 \cdot 10^{15}$ част/см³. Как видим, выходы перекиси близки друг к другу, а концентрации радикалов HO_2 отличаются в 3 раза. Если бы образование окиси этилена происходило в основном по реакции $HO_2 + C_2H_4 = C_2H_4O + OH$, то во втором случае (рис. 4) скорость ее накопления должна была быть выше, чем в первом (рис.1). Однако в действительности картина обратная. Отсюда трудно допустить образование окиси этилена при взаимодействии радикалов HO_2 с этиленом. Из экспериментальных данных, полученных нами при окислении C_2H_4 , следует, что образование формальдегида и окиси этилена происходит параллельно. Принимая, что и в этом случае источником радикалов HO_2 является реакция окисления CH_2O , можно считать, что образование C_2H_4O с участием радикалов HO_2 , по крайней мере, незначительно. Отметим, что в работе [5] при изучении совместного окисления C_3H_6 и CH_3CHO был сделан вывод, что как альдегиды, так и промежуточ-

ные продукты их окисления и радикалы HO_2 не ответственны за образование окиси пропилена при газофазном окислении пропилена.

Поскольку при высоких температурах, как оказалось, разница между концентрациями радикалов, образовавшихся при окислении этилена и формальдегида, небольшая, представляло интерес изучить возможное взаимодействие радикалов HO_2 с этиленом в условиях, резко отличающихся по выходам радикалов. С этой целью окисление формальдегида в присутствии добавок C_2H_4 было проведено при 550° . Как видно из рис. 2, основные кинетические закономерности подобны наблюдаемым нами при высоких температурах. Однако уменьшение соотношения $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CH}_2\text{O}$ приводит к незначительному смещению кривых накопления радикалов HO_2 и уменьшению дополнительного образования перекиси водорода за счет меньшего образования формальдегида из этилена. Увеличение начальной концентрации этилена приводит к большему дополнительному образованию перекиси водорода.

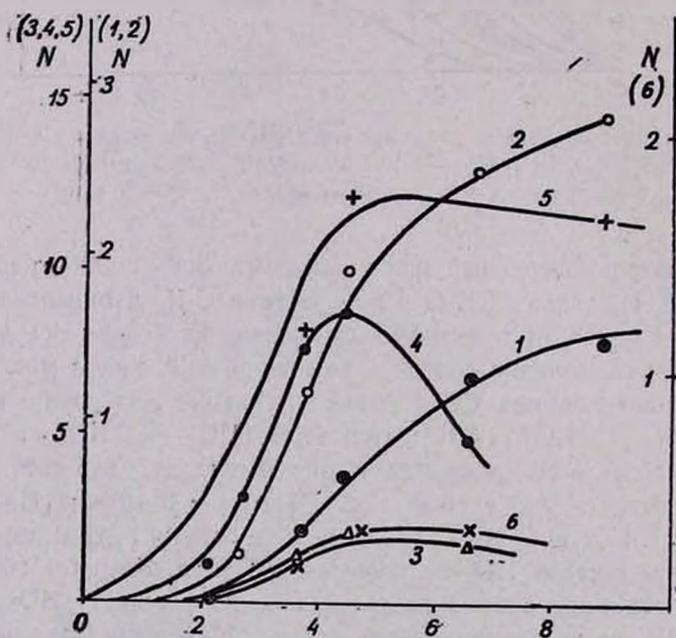


Рис. 5. Кинетические кривые расходования C_2H_4 (1), накопления CO (2)— N , $\%$, H_2O_2 (3), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (4), CH_2O (5)— $\text{N} \cdot 10^{15}$ молек/см³ и радикалов HO_2 (6)— $\text{N} \cdot 10^{14}$ част/см³, полученные при окислении 2% C_2H_4 . $T=550^\circ\text{C}$.

Вклад реакции окисления этилена в реакцию окисления формальдегида в присутствии добавок C_2H_4 был изучен и при 550° . Из рис. 5 видно, что резко понизились выходы радикалов HO_2 и H_2O_2 и скорость расходования этилена. Как показали опыты, при увеличении концентрации этилена в 1,5 раза возрастают скорости расходования C_2H_4 , накопления продуктов реакции и выходы радикалов HO_2 , H_2O_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Из полученных данных следует, что максимальная концентра-

ция окиси этилена пропорциональна концентрации этилена. Как видно из сравнения рис. 5 и 2, максимальный выход окиси этилена по-прежнему один и тот же. При $\tau = 0,75$ сек (рис. 2), когда $[C_2H_4O] = 3,5 \cdot 10^{15}$, $[HO_2] = 1,5 \cdot 10^{14}$ и $[H_2O_2] = 3 \cdot 10^{16}$ *част/см³*. Тот же выход окиси этилена в отсутствие CH_2O наблюдается при $\tau = 3$ сек, $[HO_2] = 2 \cdot 10^{12}$ и $[H_2O_2] = 4,5 \cdot 10^{14}$ *част/см³*. В последнем случае скорость накопления окиси этилена вдвое меньше. Резкое изменение концентраций радикалов HO_2 и H_2O_2 приводит лишь к небольшому увеличению скорости накопления C_2H_4O , что, по-видимому, связано с вкладом реакции $OH + C_2H_4O$.

Для выяснения влияния одного из промежуточных соединений (радикалы HO_2 или перекись водорода), образующихся при окислении формальдегида, на реакцию окисления этилена, были поставлены опыты с добавками перекиси водорода.

Перекись водорода подавалась в количествах, равных или максимально образующихся при окислении CH_2O или одной трети их при 550° , с помощью воздуха, барботирующего 80% раствор ее, налитый в колбу, термостатированную при $60-80^\circ$. Коммуникации до реактора обрабатывались борной кислотой. Предварительно была установлена кинетика распада $[H_2O_2] = 3 \cdot 10^{16}$ *част/см³* в отсутствие этилена. Как видно из рис. 6, при $\tau = 1,75$ сек H_2O_2 целиком распадается, а в присутствии этилена (рис. 7) выход перекиси водорода значителен и составляет $1 \cdot 10^{16}$ *част/см³*. Ясно, что образование такого количества перекиси обусловлено реакцией окисления этилена. Кривой 3 (рис. 6) описывается разность кр. 1 и 2, соответствующая количествам перекиси водорода, образующимся при окислении C_2H_4 . Максимальный выход перекиси достигается при $\tau = 0,75$ сек и равен $1,3 \cdot 10^{16}$ *част/см³*. Расходование этилена идет практически с самого начала с постоянной скоростью, равной полученной в тех же условиях в присутствии формальдегида (рис. 7). Максимальный выход окиси этилена в пределах ошибок эксперимента не меняется и достигается при том же времени контакта $\tau = 1,25$ сек, что и в присутствии CH_2O . Причем, как видно из сравнения кр. 3 рис. 1 и кр. 7 рис. 2, дополнительные количества перекиси водорода в максимуме равны полученным при окислении CH_2O в присутствии C_2H_4 . Опыты показали, что, хотя скорость расходования C_2H_4 увеличивается, концентрации радикалов HO_2 по сравнению с полученной при окислении этилена в отсутствие перекиси водорода не меняется. Аналогичные закономерности наблюдались при изучении реакции окисления этилена в присутствии добавок H_2O_2 , в 3 раза меньше описанных.

Таким образом, из полученных данных можно заключить, что вовлечение этилена в реакцию окисления формальдегида в основном обусловлено не наличием или увеличением концентрации радикалов HO_2 , а перекисью водорода, образующейся при окислении CH_2O . Подтверждением сказанному является также увеличение скорости накопления окиси этилена даже в отсутствие мощного источника радика-

лов HO_2 . Эпокси́дирование этилена нельзя приписать перекиси водорода, поскольку из кинетических кривых накопления H_2O_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ следует, что образование H_2O_2 не предшествует образованию окиси этилена. По всей видимости, значительную роль в вовлечении в реакцию окисления этилена играют радикалы OH , возникающие при гомогенном распаде перекиси водорода.

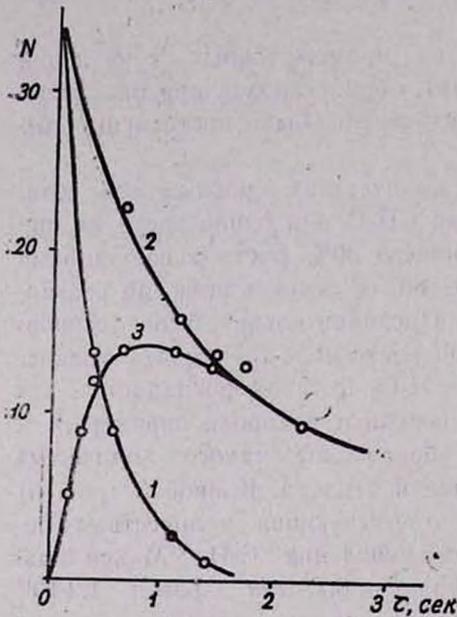


Рис. 6. Кинетические кривые распада H_2O_2 (1), накопления H_2O_2 в смеси (2), (3)—разность кривых (2) и (1)— $N \cdot 10^{15}$ молек/см³, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3 \cdot 10^{16}$, $[\text{C}_2\text{H}_4] = 2\%$. $T = 550^\circ\text{C}$.

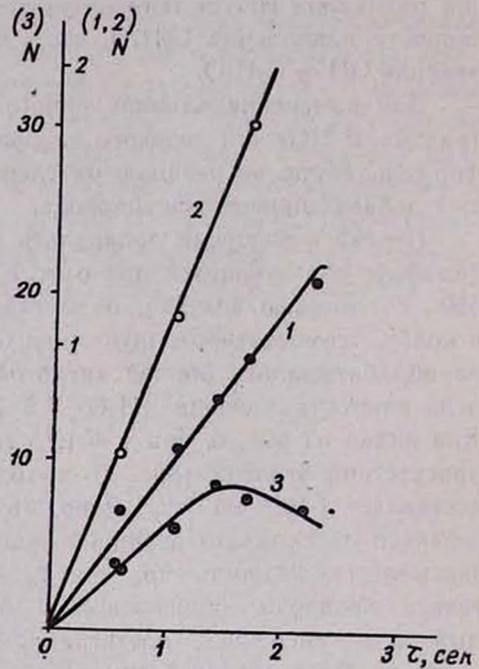


Рис. 7. Кинетические кривые расходования C_2H_4 (1), образования CO (2)— N , % и накопления $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (3)— $N \cdot 10^{15}$ молек/см³, полученные при окислении 2% C_2H_4 в присутствии $3 \cdot 10^{16}$ молек/см³ H_2O_2 . $T = 550^\circ\text{C}$.

Исходя из полученных данных, мы попытались оценить верхний предел значения константы скорости взаимодействия радикалов HO_2 с этиленом.

В предположении, что окись этилена образуется по реакции $\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{OH}$, пренебрегая расходом окиси этилена на начальной стадии реакции окисления этилена, имеем:

$$\frac{\Delta [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]}{\Delta t} = K[\text{HO}_2][\text{C}_2\text{H}_4],$$

отсюда

$$K = \frac{\Delta [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]}{\Delta t [\text{HO}_2][\text{C}_2\text{H}_4]}$$

при 636°, $\Delta t = (0,25-0,2)$ сек, $[HO_2]_{срел.} = 10^{13}$ част/см³, $[C_2H_4] = 1,5 \cdot 10^{17}$ молек/см³. Подставляя, получаем $K = 1,5 \cdot 10^{-15}$ см³/молек·сек. Таким образом, можно считать, что значение константы скорости реакции $HO_2 + C_2H_4 = C_2H_4O + OH$ $K_{636} \ll 1,5 \cdot 10^{-15}$ см³/част·сек.

Экспериментально обнаруженную независимость максимальной концентрации окиси этилена от концентрации радикалов HO_2 и перекиси водорода формально можно объяснить, если принять схему, предложенную в [6], дополнив ее реакциями окисления формальдегида [3], играющими важную роль при окислении C_2H_4 . При рассмотрении этой схемы в точке максимума можно принять, что

$$\frac{d[CH_2O]}{dt} = \frac{d[C_2H_4O]}{dt} = \frac{d[HO_2]}{dt} = \frac{d[OH]}{dt} = \frac{d[CH_2=CHOO]}{dt} = 0.$$

Тогда получается выражение

$$[C_2H_4O]_{max} = \frac{K_9 [C_2H_4]^2 K_{11}}{K_{10} [K_{11} [C_2H_4] + K_{12}]}$$

где K_9 , K_{10} , K_{11} и K_{12} — константы скорости взаимодействия радикалов: OH с C_2H_4 и C_2H_4O , гидроперекиси с C_2H_4 с образованием окиси этилена и распада ее на формальдегид, соответственно. Такое же выражение получается, если принять схему из [7], где роль гидроперекиси $CH_2=CHOOH$ играет пероксидный бирадикал $CH_2-CH_2-OO\cdot$. Путь образования окиси этилена в реакции окисления CH_2O в присутствии C_2H_4 нуждается в дальнейшем изучении.

**ԷՔՍՊԵՐԻՄԵՆՏԻ ՓԱՆԱԿՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՅՈՐՄԱԼԴԵԶԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ**

Է. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Լ Ա. Բ. ՆԱԻՐԱՆՅԱՆ

Հետազոտվել է էթիլենի փոքր քանակների ազդեցությամբ ֆորմալդեհիդի օքսիդացման կինետիկայի վրա 636—550° շերմաստիճանային միջակայքում: Փորձերը կատարվել են շիթային պայմաններում բորաթթվով մշակված կվարցե ռեակտորում մթնոլորտային ճնշման տակ: Կիրառվել է ռադիկալների սառեցման կինետիկական մեթոդի զուգակցումը: Էթիլ-ի հետ: Ցույց է տրվել, որ ֆորմալդեհիդի ներկայությամբ էթիլենի օքսիդացման արագության մեծացումը հիմնականում պայմանավորված է ֆորմալդեհիդի օքսիդացումից առաջացող ոչ թե HO_2 ռադիկալներով, այլ ջրածնի գերօքսիդով: Գնահատվել է $HO_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4O + OH$ ակտի արագության հաստատունի վերին սահմանը 636°C-ում: Այն խիստ փոքր է $1,5 \cdot 10^{-15}$ սմ³ մեկվ.վրկ.:

THE INFLUENCE OF SMALL ADDITIONS OF ETHYLENE
ON THE KINETICS OF FORMALDEHYDE OXIDATION

E. G. SARKISSIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

The influence of small additions of ethylene on the kinetics of the formaldehyde oxidation has been investigated in the temperature range of 550—636°C.

It has been estimated the upper limit of the rate constant value of the reaction $\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{OH}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Варданян, Т. М. Дангян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 205 619 (1972).
2. R. R. Baldwin, A. R. Fuller, D. Longhorn, R. W. Walker, Combustion Institute European Symp. Academic press. London, 1973, p. 259.
3. Э. Г. Саркисян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 981 (1976).
4. В. Я. Утерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, М., 1960.
5. Т. В. Филиппова, Э. А. Блумберг, Нефтехимия, 13, 673 (1973).
6. Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, ИЛ, М., 1948.
7. A. Rieche, Ang. chem., 50, 520 (1937).

ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ТИПАМ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ОТ МЕХАНИЗМА КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Х. А. КИРАКОСЯН, Г. А. КАЗАРЯН, В. А. САРКИСЯН и С. Г. ЭНТЕЛИС

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 26 XI 1975

Исходя из механизма реакции выведена зависимость между полидисперсностью по молекулярным весам полимера и типам функциональности с различными концевыми функциональными группами. Предложен метод определения констант, ответственных за образование различных концевых функциональных групп в олигомере.

Библ. ссылок 3.

Подавляющее большинство олигомеров с реакционноспособными функциональными группами (РФГ), используемых как исходные вещества в различных полимеризационных процессах, наряду с молекулярным весовым распределением (МВР) имеет распределение по типам функциональности (РТФ).

Термин РТФ, показывающий относительное содержание в олигомере макромолекул различной функциональности, впервые введен в работах [1, 2]. РТФ для олигомеров с РФГ является важнейшей характеристикой как при получении полимерных материалов на их основе, так и при их синтезе.

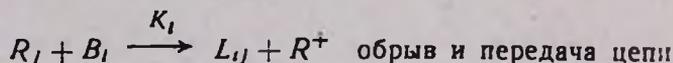
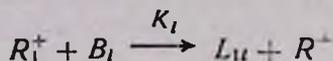
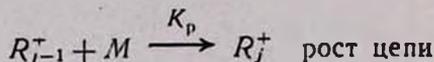
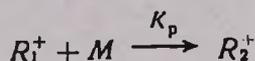
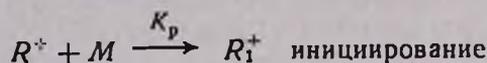
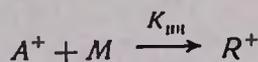
Определение РТФ для химии полимеров—новая проблема, решение которой стало намечаться лишь в самое последнее время. В работе [3] указана необходимость введения параметров РТФ в технические условия и ГОСТ на выпускаемые в промышленности олигомеры.

Наряду с РТФ на свойства олигомеров влияют также различные концевые функциональные группы (РКФГ), образующиеся в различных актах полимеризации. В частности, при катионной полимеризации такими актами являются передача растущей цепи мономером или растворителем, циклизация, обрыв противоионом и т. п.

В настоящей работе теоретическим путем выведена связь между механизмом катионной полимеризации и полидисперсностью по типам функциональности и молекулярным весам полученных олигомеров с учетом в механизме элементарных актов, ответственных за образование РКФГ. Предлагается метод определения констант скоростей этих актов.

1. *Определение концентрации активных центров в зависимости от степени превращения (j) и времени.*

Механизм катионной полимеризации с учетом актов, ответственных за образование РКФГ, можно записать следующим образом:



A^+ — инициатор, R^+ — активный комплекс, R_j^+ — активный центр, M — мономер, B_i — молекула растворителя, мономер, противоион, а также различные целевые добавки для получения олигомеров с определенными функциональными группами; $K_{ин}$ — константа инициирования, K_p — константа роста цепи, K_i — константы скоростей конкурирующих элементарных актов, ответственных за образование РКФГ, i — указывает на РКФГ. Естественно, в случае обрыва цепи противоионом новый активный центр не образуется.

Дифференциальные уравнения, описывающие скорости образования активных центров (активности активных центров принимаем одинаковыми), следующие:

$$\frac{d[R^+]}{dt} = V_{ин} - K_p [M] [R^+] + \sum_i K_i [B_i] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j^+] \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[R^+]}{dt} &= K_p [M] [R^+] - K_p [M] [R_1^+] - \sum_i K_i [B_i] [R_1^+] \\ \frac{d[R_2^+]}{dt} &= K_p [M] [R_1^+] - K_p [M] [R_2^+] - \sum_i K_i [B_i] [R_2^+] \\ \dots \dots \dots \\ \frac{d[R_j^+]}{dt} &= K_p [M] [R_{j-1}^+] - K_p [M] [R_j^+] - \sum_i K_i [B_i] [R_j^+] \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Суммируя уравнения (1) и (2), получаем:

$$\frac{d \sum [R_j^+]}{dt} = V_{ин} \quad \text{и} \quad \sum_{j=1}^{\infty} R_j^+ = V_{ин} \cdot t$$

$V_{ин}$ — скорость иницирования.

Решая уравнения (1) и (2), относительно $[R^+]$ и $[R_j^+]$ имеем:

$$[R^+] = \frac{b \cdot V_{ин} - a}{b^2} (1 - e^{-bt}),$$

$$[R_1^+] = \frac{b}{q} \left(ht - \frac{h}{q} + \gamma \right) - \frac{\gamma \cdot b}{q-b} e^{-bt} - \left[\frac{\gamma b}{q} - \frac{b \cdot h}{q^2} - \frac{\gamma \cdot b}{q-b} \right] e^{-qt},$$

$$[R_2^+] = \left(\frac{b}{q} \right)^2 \left(ht - 2 \frac{h}{q} + \gamma \right) - \frac{\gamma \cdot b^2}{(q-b)^2} e^{-bt} - \left[\left(\frac{\gamma b}{q} - \frac{bh}{q^2} - \frac{\gamma b}{q-b} \right) + \right. \\ \left. + \left(\frac{\gamma b^2}{q^2} - \frac{b^2 h}{q^3} - \frac{\gamma b^2}{(q-b)^2} \right) \right] e^{-qt}$$

$$\dots \\ \dots \\ [R_j^+] = \left(\frac{b}{q} \right)^j \left(ht - j \frac{h}{q} + \gamma \right) - \gamma \left(\frac{b}{q-b} \right)^j e^{-bt} - \\ - \sum_{j=1}^{\infty} \left[\left(\frac{b}{q} \right)^j \left(\gamma - j \frac{h}{q} \right) - \gamma \left(\frac{b}{q-b} \right)^j \right] e^{-qt} \quad (3)$$

где

$$a = \sum_i K_i [B_i] V_{ин}, \quad b = K_p [M],$$

$$h = \frac{a}{b}, \quad q = K_p [M] + \sum_i K_i [B_i], \quad \gamma = \frac{b V_{ин} - a}{b^2}$$

При решении дифференциального уравнения $V_{ин}$ и концентрацию мономера считаем постоянными.

Для практического применения формулу (3) целесообразно упростить, исходя из следующих соображений: при $j \rightarrow \infty$ все члены уравнения (3) будут стремиться к нулю, т. к. отношение $\frac{b}{q}$ меньше единицы. Поэтому можно выбрать такие значения j , при которых члены, содержащие экспоненты, были малы относительно первого члена. Таким образом, выражение для $[R_j^+]$ будет

$$[R_j^+] = \left(\frac{b}{q} \right)^j \left(ht - j \frac{h}{q} + \gamma \right) \quad (4)$$

2. *Определение связи между механизмом образования олигомера путем катионной полимеризации и его полидисперсностью по молекулярным весам и типам функциональности с учетом в механизме реакции элементарных актов, ответственных за образование РКФГ.*

В работе [3] для олигомеров, имеющих структуру $2A-[-K-]_j-A$,

выведено следующее выражение, связывающее степени полидисперсности по молекулярным весам и типам функциональности:

$$\frac{\bar{f}_w}{\bar{f}_n} = \frac{\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} + \frac{2(3M_1 - M_0)}{\bar{M}_w} + \left(\frac{3M_1 - M_0}{\bar{M}_n}\right)^2}{1 + \frac{2(3M_1 - M_0)}{\bar{M}_n} + \left(\frac{3M_1 - M_0}{M_n}\right)^2} \quad (5)$$

A — функциональная группа, $\frac{\bar{f}_w}{\bar{f}_n}$ — степень полидисперсности по типам функциональности, M_0 — молекулярный вес мономера, M_1 — молекулярный вес звена, \bar{M}_w — средневесовой молекулярный вес, \bar{M}_n — среднечисловой молекулярный вес.

Исходя из ориентировочной структуры олигомера, как это сделано в работе [3], можно получить аналогичную связь между $\frac{\bar{f}_w}{\bar{f}_n}$ и $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ для любого олигомера.

Известно, что

$$\bar{M}_n = \frac{\int_0^{\infty} jL_j d_j}{\int_0^{\infty} L_j d_j} \quad (6)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\int_0^{\infty} j^2 L_j d_j}{\int_0^{\infty} jL_j d_j} \quad (7)$$

Из механизма реакции

$$\frac{d \sum_i \sum_j L_{ji}}{dt} = \sum_i K_i [B_i] [R_i^+] \quad (8)$$

Подставляя из уравнения (4) значения (R_i^+) и решая (8), получим

$$\sum_i \sum_j \bar{L}_{ji} = L_j = \sum_i K_i [B_i] t \left(\frac{b}{q}\right)^i \left(\frac{ht}{2} - j \frac{h}{q} + \gamma\right) \quad (9)$$

При обозначении $\frac{ht}{2} + \gamma = \alpha$ и $\frac{b}{q} = e^{-\beta}$ уравнение (9) примет вид

$$L_j = \sum_i K_i [B_i] t e^{-\beta j} \left(\alpha - j \frac{h}{q} \right) \quad (9')$$

\bar{M}_n и \bar{M}_w определяем интегрированием выражений $\int_0^{\infty} L_j d_j$, $\int_0^{\infty} j L_j d_j$ и $\int_0^{\infty} j^2 L_j d_j$.

Подставляя вместо L_j выражение (9'), имеем

$$\int_0^{\infty} L_j d_j = \frac{\sum_i K_i [B_i] t}{\beta} \left(\alpha - \frac{h}{q\beta} \right); \quad \int_0^{\infty} j L_j d_j = \frac{\sum_i K_i [B_i] t}{\beta^2} \left(\alpha + \frac{2h}{q\beta} \right);$$

$$\int_0^{\infty} j^2 L_j d_j = \frac{\sum_i K_i [B_i] t}{\beta^3} \left(\frac{6h}{q\beta} - 2\alpha \right)$$

Подставляя эти выражения в уравнения (6) и (7), получим

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\left(\alpha - \frac{h}{q\beta} \right) \left(\frac{6h}{q\beta} - 2\alpha \right)}{\left(\alpha + \frac{2h}{q\beta} \right)^2} \quad (10)$$

После замены в формуле (5) $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ выражением (10) получим зависимость $\frac{\bar{f}_w}{\bar{f}_n}$ от механизма реакции.

3. Метод определения констант скоростей элементарных актов, ответственных за образование РКФГ в олигомере.

Скорости образования олигомеров с РКФГ можно описать следующим образом:

$$\frac{d \sum_j [L_j]}{dt} = K_{m_2} [R_j^+] [M] \quad (11)$$

$$\frac{d \sum_j [L_j]}{dt} = K_u [R_j^+] \quad (12)$$

$$\frac{d \sum_j [L_j]}{dt} = K_{o6} [R_j^+] [\bar{B}] \quad (13)$$

$K_{пр}$ — константа передачи цепи мономера, K_u — константа скорости циклизации, $K_{об}$ — константа обрыва цепи противоионом, $[\bar{B}]$ — концентрация противоиона, $\sum_j L_{j_1}$; $\sum_j L_{j_2}$; $\sum_j L_{j_3}$ — концентрация олигомеров с РКФГ.

После некоторых преобразований уравнений (11), (12) и (13) получим

$$\left(\frac{d \sum_j L_{j_1}}{d \sum_j L_{j_2}} \right)_t = \frac{K_{пр}}{K_u} [M] \quad (14)$$

$$\left(\frac{d \sum_j L_{j_1}}{d \sum_j L_{j_2}} \right) = \frac{K_{пр}}{K_{об}} \frac{[M]}{[\bar{B}]} \quad (15)$$

$$\left(\frac{d \sum_j L_{j_2}}{d \sum_j L_{j_3}} \right)_t = \frac{K_u}{K_{об}} \frac{t}{[\bar{B}]} \quad (16)$$

Если имеются кинетические кривые образования олигомеров и расхода мономера, то отношение

$\left(\frac{d \sum_j L_{j_1}}{d \sum_j L_{j_2}} \right)_t$ получим из тангенсов углов наклона касательных, построенных для одинакового промежутка времени.

Далее, построив график зависимости между $\left(\frac{d \sum_j L_{j_1}}{d \sum_j L_{j_2}} \right)_t$ и $[M]$,

из уравнения (14) определим соотношение $\frac{K_{пр}}{K_u}$. Аналогично опре-

деляя соотношение $\frac{K_{пр}}{K_{об}}$ и $\frac{K_u}{K_{об}}$, можно получить абсолютные значения $K_{пр}$, K_u и $K_{об}$.

Если закономерности (14), (15) и (16) не сохраняются, значит в реакции участвует более одного активного центра.

Кинетические кривые образования $\sum_j L_{j_1}$, $\sum_j L_{j_2}$, $\sum_j L_{j_3}$ можно построить методом элюентной хроматографии, обычно применяемым для определения РТФ олигомеров. Так как олигомеры с РКФГ обычно имеют более четко выраженные различия в адсорбционных свойствах, то деление и детектирование их будет эффективным.

Определение значений этих констант (или их соотношения) в различных условиях позволит регулировать количество РКФГ в олигомерах.

ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱՅՈՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՕԼԻԳՈՄԵՐԻ
ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԵՎ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼՈՒԹՅԱՆ ԲԱՇԽՎԱԾՈՒԹՅԱՆ
ԿԱՊԸ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻՑ

Խ. Ա. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Հ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Վ. Ա. ՍԱՐԿՍՅԱՆ Լ Ս. Գ. ԷՆՏԵԼԻՍ

Ելնելով ռեակցիայի մեխանիզմից դուրս է բերված կախվածությունը պոլիմերի մոլեկուլային կշռի և ռեակցիոն ընդունակ ֆունկցիոնալ խմբերի բաշխվածությունների միջև:

Առաջարկված է օլիգոմերում ծայրային ֆունկցիոնալ խմբերի առաջացման կլիմենտար ակտերի արագության հաստատունների որոշման եղանակը:

DEPENDENCE OF MOLECULAR WEIGHT AND FUNCTIONAL
END GROUP DISTRIBUTION OF AN OLIGOMER ON CATIONIC
MECHANISM OF REACTION

Kh. A. KIRAKOSSIAN, H. A. KAZARIAN, V. A. SARKISSIAN
and S. G. ENTELIS

Correlation between the polydispersion according to the molecular-weight of the polymers and reactive functional end groups is drawn from the reaction mechanism.

A method of determining constants characterizing the formation of different functional end groups in the oligomer is proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. G. Entells, V. V. Evrelnov, A. K. Romanov, L. I. Sarynlina, Prakt. Chem., 313-484 (1971).
2. А. Н. Кузаев, С. Г. Энтелис, Тезисы докл. III совещ. по химии и физикохимии полнуретанов, Изд. «Наукова думка», Киев, 1971, стр. 13.
3. С. Г. Энтелис, В. В. Евреинов, А. Н. Кузаев, сб. «Успехи химии и физики полимеров», Изд. «Химия», 1973.

УДК 535.33+547.362.3+539.914+547.333.3

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ УСТОЙЧИВОЙ КОНФИГУРАЦИИ
ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА И
ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

А. В. МУШЕГЯН, В. Х. КСИПТЕРИДИС, Г. Г. ГРИГОРЯН и О. А. КАМАЛЯН

Ереванский государственный университет

Получено 20 V 76

Проведены колебательный расчет молекулы винилэтинилкарбинола (ВЭК) и интерпретация полос поглощения диметилвинилэтинилкарбинола. Для нахождения устойчивой конфигурации ВЭК применен квантовохимический расчет по методу РМХ. Полученные значения устойчивой конфигурации согласуются с типом симметрии C_1 . Найдены силовые коэффициенты для молекулы ВЭК.

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

Расчет частот и форм нормальных колебаний винилацетиленовых соединений имеет важное значение для выявления спектральных характеристик молекул и выяснения особенностей их химического строения. В литературе имеется немного работ, анализирующих колебания ацетиленовых и винилацетиленовых спиртов [1, 2].

Целью настоящей работы явился колебательный расчет частот и форм нормальных колебаний ВЭК для интерпретации колебательных частот характеристических групп и спектров диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК), а также определение силовых коэффициентов ВЭК.

Для установления устойчивой конфигурации, а также типа симметрии ВЭК и ДМВЭК нами применен квантовохимический расчет по методу РМХ. Следует отметить, что ранее этот метод был применен нами успешно для определения устойчивой конфигурации пропаргилового спирта [1].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Очистка ВЭК и ДМВЭК проведена на препаративном хроматографе типа Nester-Faust. ИК спектры сняты на спектрометрах UR-10 и ИКС-14. Спектр КР для ВЭК измерен на спектрометре «Godegr» РН-О, источник излучения He-Ne лазер. При помощи последнего вычислена степень деполяризации (ρ).

Квантовохимический расчет проведен на ЭВМ М-222 по программе [3]. Конформация ВЭК в основном определяется расположением

ОН группы относительно плоскости молекулы, т. к. вращение двойной связи относительно С-С связи на 0 и 180° приводит к изменению энергии только на 0,0005 эв, что не может существенно влиять на общую энергию ВЭК. Таким образом, как в случае пропаргилового спирта [4], так и ВЭК энергия молекул в основном зависит от расположения ОН группы.

Для расчета потенциальной энергии внутреннего вращения ОН группы в ВЭК была выбрана исходная конфигурация, в которой гидроксильная группа находится на одной плоскости с группой $C-C\equiv C-CH=CH_2$. Поворот гидроксильной группы осуществлен по 30° от 0 до 180°. Полученная кривая внутреннего вращения приведена на рис. 1.

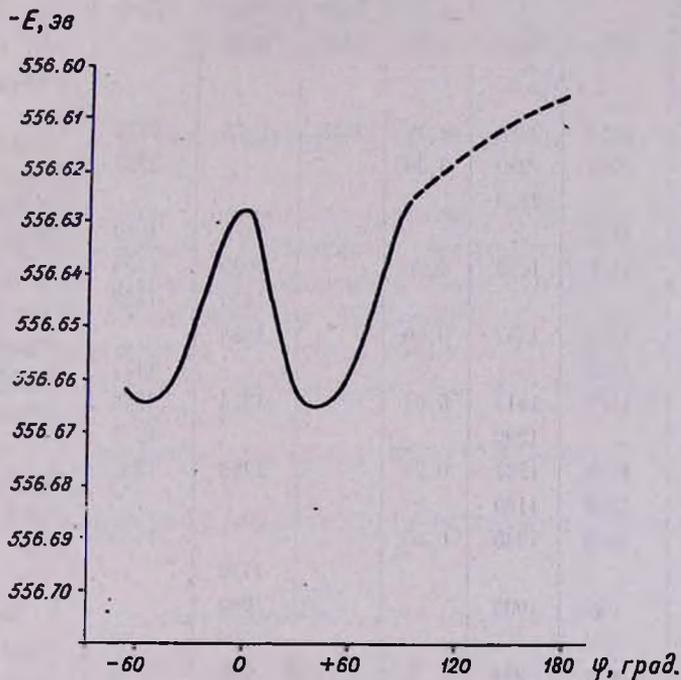


Рис. 1. Потенциальная функция внутреннего вращения молекулы ВЭК.

Как видно из расчетных данных, для ВЭК устойчивой является «гош»-конфигурация. По-видимому, делокализация электронов тройной связи за счет сопряжения не влияет существенным образом на конформацию группы $HO-CH_2-C\equiv C-$ [4].

На рис. 2 приведена электронная структура молекулы ВЭК. Полученные данные в основном согласуются с теоретическим расчетом [4] и экспериментальной кривой, полученной Хиротой [5]. Значения длин связей и валентных углов взяты из работ [1, 6]. Для упрощения колебательного расчета группы CH_2OH все валентные углы приняты тетраэдрическими.

Интерпретация спектров ВЭК и ДМВЭК

газ	ИК, см^{-1}		КР, см^{-1}		ИК, см^{-1}			отнесение
	раств.	жидк.	жидк.	ρ	раств.	жидк.	кргст.	
3642	3610				3620			ν_{OH} своб.
		~3358				~3380	~3340	ν_{OH} ассоц.
3120 3110	3105	3100			3105	3102		ν_{CH} асим.
3038 3030	3052	3050			3045		3030	ν_{CH} сим.
	3017	3012			3010	3013		ν_{CH} сим.
					2990	2980	2980	ν_{CH_2} асим.
2940 2932	2935	2935	2930	0,55	2930	2935		ν_{CH_2} асим. $2x \delta_{\text{CH}_2, \text{CH}}$
2900 2884	2907							
	2868	2870	2875	0,38	2875	2875	2870	$\nu_{\text{CH}_2, \text{CH}}$ сим.
	2226	2224	2230	0,36			2220	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
	2190		2190					$2x \nu_{\text{C}-\text{O}}$
		1842				1870	1840	$2x \nu_{\text{C}-\text{C}}$
		1610	1605	0,30		1620	1596	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
						1470	1452	δ_{CH_2} асим.
	1450	1455	1452	0,60		1435		δ_{CH_2} асим.
		1406					1403	δ_{OH} ассоц.
		1366	1413	0,08		1375	1368	$\delta_{\text{CH}_2, \text{CH}}$ сим.
			1292				1283	
		1238	1292	0,28		1248	1236	δ_{HCC} ζ
		1165	1160					δ_{HCC} η
		1030	1045	0,55			1165	ν_{CO}
						1170		ν_{CO}
		997	1005			1000		$2x \delta_{\text{CCC}}$
		974				980		δ_{HCO} γ
		945	930			950	972	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$ Q
		845	840				846	$\delta_{\text{C}-\text{CH}_2}$ θ
			750					X_1
			680	0,88				X_2
			480	0,67				δ_{CCC} θ
			500					δ_{CCC} γ
			343					δ_{CCC} φ
			260					

При расчете кинематических коэффициентов за единицу массы принята «спектроскопическая масса» водорода, а за единицу длины — длина связи С-Н, равная 1,09 Å. Все зависимые координаты исключены.

При расчете использованы значения силовых коэффициентов, взятые из работ [1, 6]. Для улучшения совпадения рассчитанных значений с экспериментальными пришлось методом вариации несколько изменить величины силовых коэффициентов.

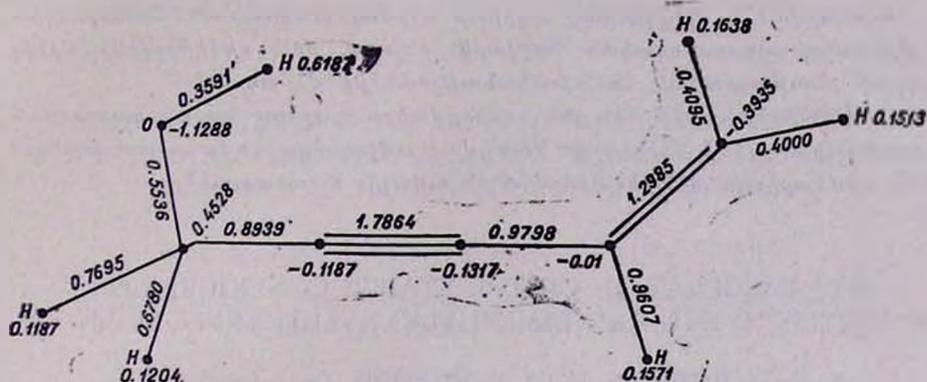


Рис. 2. Электронная структура ВЭК.

Из данных табл. 1 видно, что валентное колебание ν_{OH} в ВЭК и ДМВЭК чувствительно к агрегатному состоянию и полярности среды. В жидкой фазе вследствие водородной связи оно характеризуется широкой полосой поглощения при 3358—3380 см^{-1} . Для определения ν_{OH} неассоциированных ОН групп соединения были исследованы в разбавленных растворах (CCl_4), где ν_{OH} характеризуется полосой поглощения 3610—3620 см^{-1} .

В табл. 1 приведены отнесения характеристических частот колебания ВЭК и ДМВЭК.

В табл. 2 приведены силовые коэффициенты молекулы ВЭК.

Таблица 2
Силовые коэффициенты (K) молекулы ВЭК

$K \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$	$K \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$	$K \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$
$\varphi = 0,30$	$\alpha_{11} = 0,79$	$q_6 = 8,40$
$\psi = 0,42$	$\beta = 1,66$	$q_7 = 8,64$
$L = 26,64$	$\gamma = 1,06$	$\theta_1 = 0,70$
$Q = 8,02$	$\delta = 1,10$	$\theta_2 = 1,10$
$q_1 = 8,28$	$\omega = 1,15$	$\theta_3 = 0,77$
$q_3 = 8,00$	$Q' = 10,40$	$\theta_4 = 0,55$
$q_5 = 12,65$	$Q'' = 14,20$	

Авторы выражают благодарность Ю. Н. Панченко за ценные советы.

Վինիլէթինիլ եւ Գիմեթիլվինիլէթինիլ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ
ԿԱՑՈՒՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՏԱՏԱՆՈՂԱԿԱՆ ՀԱՇՎԱՐԿ

Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ, Վ. Խ. ԿՍԻՊԵՐԻԴԻՍ, Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Օ. Ա. ՔԱՄԱԼՅԱՆ

Կատարված է վինիլէթինիլ սպիրտի նորմալ տատանման հաճախակա-
նությունների տատանողական հաշվարկ. ինչպես նաև դեմիթիլվինիլէթինիլ
սպիրտի ընդհանրական հաճախականությունների վերագրում:

Վինիլէթինիլ սպիրտի կայուն կառուցվածքը որոշելու համար կատարված
է քվանտոքրիմիական հաշվարկ: Ստացված տվյալները համապատասխանում
են C_1 սիմետրիայի տիպին: Որոշված են ուժային հաստատունները:

THE CALCULATION OF THE STABLE CONFIGURATION
OF VINYLETHYNYL AND DIMETHYLVINYLETNYL CARBINOLS

A. V. MUSHEGHIAN, V. Ch. KSYPTERIDIS, G. G. GRIGORIAN
and O. A. KAMALIAN

The frequencies of the normal vibrations of vinyl ethynyl carbinol are calculated, and the characteristic frequencies of dimethylvinylethynyl carbinol are found. For vinyl ethynyl carbinol the stable configuration was obtained by quantum chemical method.

The values of force constants are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. B. Мушегян, В. X. Ксиптеридис, К. Э. Хачатурян, Арм. хим. ж., 27, 377 (1974).
2. R. A. Nyquist, Spectrochim. Acta, 27, 2513 (1971).
3. Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюца, В. А. Куприевич, Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, Изд. «Наукова думка», Киев, 1969.
4. A. B. Мушегян, Г. Г. Григорян, П. В. Тозалакян, В. X. Ксиптеридис, К. Э. Хачатурян, Арм. хим. ж., 28, 169 (1975).
5. E. Hirota, J. Molec. Spectroscopy, 26, 335 (1968).
6. Л. М. Свердлов, Н. В. Тарасова, Оптика и спектроскопия, 9, 304 (1960).

ординационное число, чем ему приписывалось. Гетерополикислоты стали рассматривать как производные не гексаоксикислот (координационное число шесть), а тетраоксокислот (координационное число 4), т. е. кислот с меньшей основностью, чем считали раньше [2]. Необоснованное приписывание гетерополисоединениям высокой основности отмечают авторы более поздней работы [3].

Вышеприведенные противоречия в вопросе о составе ГПК, очевидно, можно объяснить недостаточной изученностью равновесий образования ГПС в растворах. По-видимому, следовало исследовать эти равновесия в зависимости от степени гидратации исходной фосфорной кислоты. Так, например, в водных растворах ортофосфорной кислоты H_3PO_4 определенной концентрации возможно образование гетерополикислоты, отвечающей формуле $H_{3-n}[PO_4]_n$, а с разбавлением исходного раствора создается возможность дальнейшей ее гидратацией: $H_3PO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons H_7PO_6$, получить соответствующую гетерополикислоту с теоретически ожидаемой основностью, а именно, семиосновную $H_7[P(MoO_4)_6]$.

Данное исследование имеет целью на примере фосфорномолибденовой кислоты (ФМК) детально изучить возможные в этой системе равновесия в широком интервале концентраций реагирующих компонентов. В основу методики была положена реакция образования твердофазного ионного ассоциата—аниона ФМК с катионом основного красителя кристаллического фиолетового (КФ). Образующийся ионный ассоциат в водных растворах не растворим, но хорошо растворяется в ацетоне. Рассматриваемый ацетоновый раствор ионного ассоциата обладает высоким светопоглощением и поскольку с одной молекулой ФМК, соответственно ее основности, вступают в реакцию несколько молекул красителя, чувствительность определения заметно возрастает. Это позволяет изучать равновесия образования ФМК при низкой концентрации гетерополианиона ФМК (10^{-6} — 10^{-7} М).

Для получения и отделения соединений КФ-ФМК была применена достаточно простая методика. Образующееся соединение КФ-ФМК центрифугировали, осадок промывали, растворяли в ацетоне и измеряли оптическую плотность (ОП) ацетонового раствора КФ-ФМК. Ничтожные значения ОП «холостых» опытов свидетельствовали о том, что в избранных условиях простая соль КФ с молибдат-ионом практически не образуется.

Влияние кислотности, концентрации молибдат-иона и КФ на состав образующегося ионного ассоциата КФ-ФМК

Известно, что образование ФМК в заметной мере зависит от кислотности и повышение последней приводит к разрушению ФМК. Связывание фосфат-иона в ФМК, несомненно, зависит и от концентрации молибдат-иона. Для практически полного связывания фосфат-иона необходим определенный избыток молибдата. Поэтому зависи-

мость ОП ацетоновых растворов от кислотности была изучена при различных концентрациях молибдат-иона. Полученные данные приведены на рис. 1.

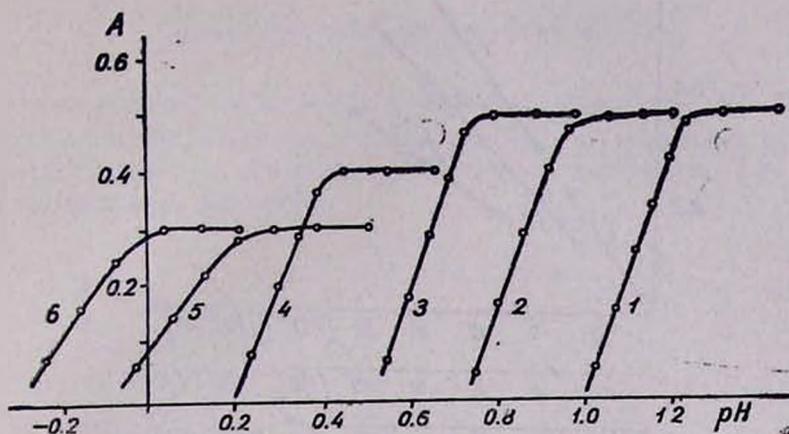


Рис. 1. Зависимость ОП ацетоновых растворов от кислотности при различных исходных концентрациях молибдата натрия. $[\text{MoO}_4^{2-}]$, г-ион/л $\cdot 10^2$: 1 — 0,6; 2 — 1,2; 3 — 2,4; 4 — 6,0; 5 — 18; 6 — 36. $[\text{PO}_4^{3-}] = 1,0 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, $b = 0,1$ см.

При $(0,6-2,4) \cdot 10^{-3}$ М концентрации молибдата для практически полного связывания фосфат-иона в соединение КФ-ФМК оптимальный интервал кислотности равен pH 0,75—1,50.

Опыты по изучению влияния концентрации реагента-красителя (КФ) показали, что независимо от кислотности и концентрации молибдат-иона ОП ацетоновых растворов достигает своего максимального значения при $1,5 \cdot 10^{-4}$ М концентрации КФ.

Зависимость выхода соединения КФ-ФМК от концентрации фосфат-иона

При найденных оптимальных условиях образования соединения КФ-ФМК была изучена зависимость ОП ацетоновых растворов от концентрации фосфат-иона (рис. 2).

Из приведенных на рис. 2 данных следует, что прямолинейная зависимость $A-[\text{PO}_4^{3-}]$ наблюдается при различных, достаточно отличающихся друг от друга, интервалах, а именно, $3,5-7,0 \cdot 10^{-5}$ М, $5 \cdot 10^{-6}-2 \cdot 10^{-5}$ М и $1 \cdot 10^{-7}-2 \cdot 10^{-6}$ М. Привлекает внимание и то обстоятельство, что с понижением концентрации фосфат-иона интервал подчиняемости основному закону фотометрии последовательно расширяется. Найденное явление, очевидно, следует объяснить образованием соединений КФ-ФМК различного состава. Об этом наглядно свидетельствуют кривые насыщения, полученные для фосфат-ионсодержащих растворов различной концентрации (рис. 3).

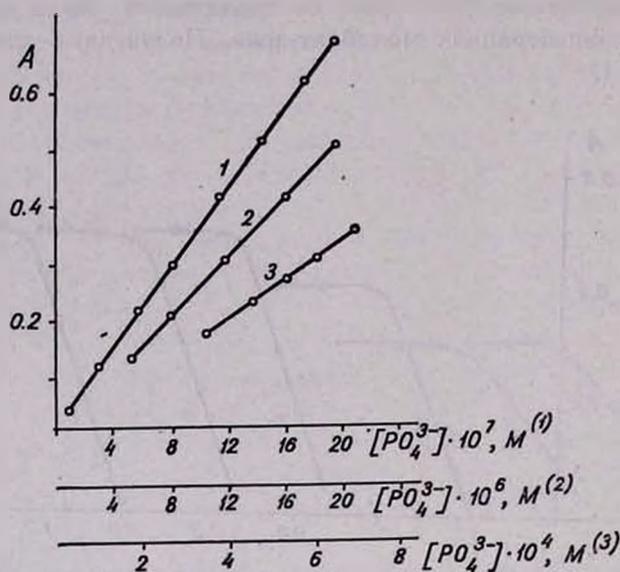


Рис. 2. Зависимость ОП ацетоновых растворов от концентрации фосфат-иона: 1 — $b=0,5$ см; 2 — $b=0,1$ см, ацет. растворы разбавлены в 2 раза; 3 — $b=0,1$ см, ацет. растворы разбавлены в 6 раз. $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л; pH 1,0. $[\text{КФ}] = 2,45 \cdot 10^{-4}$ М.

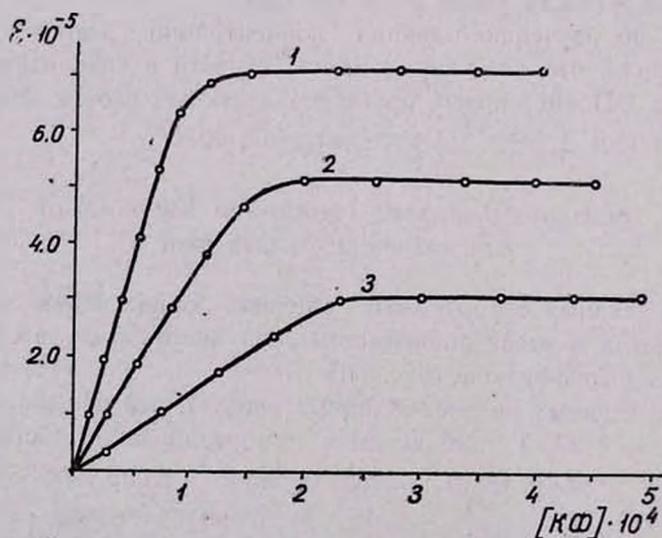


Рис. 3. Зависимость ОП ацетоновых растворов от концентрации КФ при различных исходных концентрациях фосфат-иона. $[\text{PO}_4^{3-}]$, г-ион/л · 10⁵: 1 — 0,1, 2 — 1,0; 3 — 10. $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л; pH 1,0.

При прочих равных условиях мольный коэффициент погашения ацетоновых растворов КФ-ФМК резко повышается при разбавлении исходного раствора фосфата.

Состав образующихся соединений

Для определения соотношения основных компонентов (КФ:ФМК) был применен метод изомольных серий (рис. 4). Приведенные данные четко иллюстрируют зависимость соотношения компонентов от суммарной концентрации КФ и ФМК.

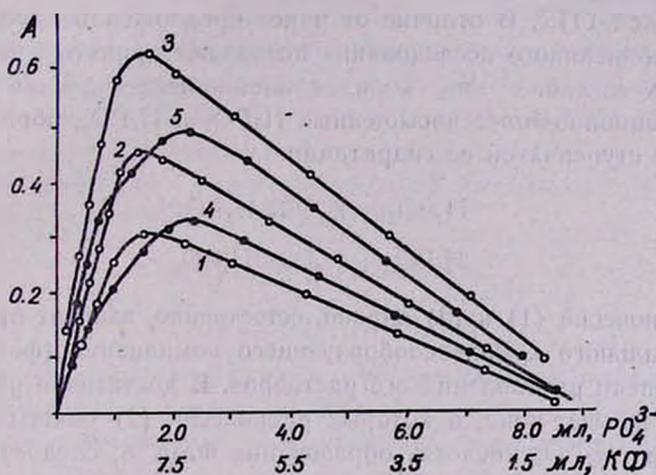
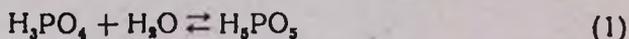


Рис. 4. Изомольные серии системы КФ-ФМК. $\sum [PO_4^{3-}] + [КФ]$, г-ион/л. $\cdot 10^5$:
 1 — 1,9, $b=0,3$ см; 2 — 4,75, $b=0,3$ см; 3 — 2,75, $b=0,5$ см; 4 — 1,9, $b=0,1$ см,
 ацет. растворы разбавлены в 2 раза; 5 — 4,7, $b=0,1$, ацет. растворы разбав-
 лены в 2 раза. $[MoO_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л, pH 1,0.

При суммарной концентрации компонентов $(0,95-4,75) \cdot 10^{-4}$ М соотношение компонентов (КФ:ФМК) оказалось равным 3:1. Снижение суммарной концентрации компонентов до $(2,0-4,0) \cdot 10^{-5}$ М приводит к повышению соотношения КФ:ФМК=5:1. С дальнейшим снижением суммарной концентрации компонентов кривые изомольных серий получают без четко выраженного максимума. В этой связи для однозначного решения вопроса о составе образующихся соединений был применен принципиально несколько иной эксперимент. В основу его были положены следующие соображения: 1) оптическая плотность КФ-ФМК соединений, безусловно, обуславливается реагентом-красителем КФ; 2) соотношение компонентов (КФ:ФМК) будет определяться отношением величин мольного коэффициента погашения исследуемых соединений и реагента-красителя. Мольные коэффициенты пога-

шения ацетоновых растворов соединения КФ-ФМК, образующихся в указанных на рис. 2 интервалах концентраций фосфат-иона, равны в среднем $3 \cdot 10^5$, $5 \cdot 10^5$ и $7,3 \cdot 10^5$, соответственно, в порядке снижения концентрации фосфат-иона. Усредненное значение мольного коэффициента погашения ацетоновых растворов реагента-красителя (КФ), определенное нами, равно $1,05 \cdot 10^5$. На основании величин, приведенных мольных коэффициентов погашения соединений КФ-ФМК и КФ, можно прийти к заключению, что соотношение компонентов ($n \rightarrow \text{КФ}:\text{ФМК}$) в исследуемых соединениях равно 3, 5 и 7, соответственно, что хорошо согласуется с соответствующими значениями, полученными методом изомольных серий. Изменение соотношения компонентов в соединениях КФ-ФМК следует объяснить изменением состава, самой фосфорно-молибденовой ГПК. В отличие от ранее предложенных теорий результаты вышеописанного исследования позволяют принять, что к образованию ГПК способна как координационно-ненасыщенная H_3PO_4 , так и координационно-более насыщенные H_5PO_5 и H_7PO_6 , образующиеся в результате ступенчатой ее гидратации.



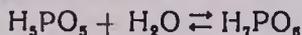
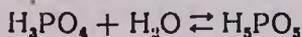
Сдвиг равновесий (1) и (2) вправо, естественно, зависит от концентрации центрального комплексобразующего компонента (фосфора), вернее, от степени разбавления его растворов. В достаточно разбавленных растворах фосфат-иона, в которых равновесие (2) смещено в сторону образования H_7PO_6 кислоты, образование ФМК и, следовательно, соединения КФ-ФМК, происходит согласно теории Миюлати-Розенгейма. При повышении концентрации фосфат-иона создаются условия для образования соединения КФ-ФМК на основе кислот H_5PO_5 или H_3PO_4 . Смещению вышеприведенных равновесий, несомненно, благоприятствует образование достаточно труднорастворимых соединений КФ-ФМК. Образование ГПС на основе кислоты H_3PO_4 наблюдается при сравнительно больших концентрациях фосфат-иона $\geq 5 \cdot 10^{-5}$ М. Для исследования этих соединений применялись препаративный и спектрофотометрический методы*, позволяющие фиксировать ГПС формулы $\text{H}_{8-n}[\text{ЭO}_4]$, а изучение равновесий ГПС в области заметно низких их концентраций общеизвестной методикой было невозможно.

* Известно, что ГПК не обеспечивают высокой чувствительности, т. к. мольный коэффициент погашения ФМК $= 2,4 \cdot 10^4$ [2].

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՄԱՆԻՇԱԿԱԳՈՒՅՆԻ
 ՀԵՏ ՅՈՍՅՈՐԱՄՈՒԻԲԴԵՆԱՅԻՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈՒԼԻԹԹՎԻ
 ՓՈԽԱԶԴԻՅՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Յ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Զ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ֆոսֆոր-իոնի ելային կոնցենտրացիայի ազդեցությանը ֆոսֆորամոլիբդենային հետերոպոլիթթվի (ՖՄԹ) աղառաջացման ընդունակության վրա: Կիրառված մեթոդի հիմքում ընկած է հիմնային ներկանյութ բյուրեղային մանիշակագույնի (ԲՄ) հետ ՖՄԹ-ի անիոնի դժվարալուծ իոնական սսոցիատի առաջացման ռեակցիան: Բացահայտվել են այդ միացությունների առաջացման օպտիմալ պայմանները: Պարզվել է, որ նրանց ացետոնային լուծույթների մարման մոլյար գործակիցը կտրուկ բարձրանում է ֆոսֆոր-իոնի կոնցենտրացիայի փոքրացմանը զուգընթաց, որը պայմանավորվում է տարբեր բաղադրության հետերոպոլիմիացությունների (ՀՊՄ) առաջացմամբ: Դրանով իսկ ցույց է տրվել, որ ՀՊՄ ընդունակ են առաջացնելու ինչպես կոորդինացիոն ոչ հազեցած H_3PO_4 , այնպես էլ վերջինիս և ջրի քիմիական փոխազդեցությունից առաջացող կոորդինացիոն իմաստով հազեցած H_5PO_5 և H_7PO_6 թթուները՝

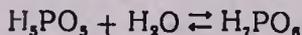
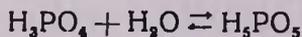


Միասնաձևում առաջացող իոնական սսոցիատների բաղադրությունը ճիշտ համապատասխանում է վերոհիշյալ թթուների հիմնայնությանը, այսինքն H —ՖՄԹ միացություններում կոմպոնենտների հարաբերությունը ստացվում է հավասար 1:3, 1:5 և 1:7:

ON THE INTERACTION BETWEEN THE BASIC CRYSTALLINE
 DYE CRYSTAL VIOLET AND PHOSPHOROMOLIBDIC
 HETEROPOLYACID

F. V. MIRZOYAN, V. M. TARAYAN and Z. A. KARAPETIAN

The formation of solid ionic associates was established to be the result of interaction between the basic dye crystal violet (CV) and phosphoromolibdic heteropolyacid (PMA). The ratio of the components (CV : PMA) in these associates correspond to 1:3, 1:5 and 1:7. It increases with decreasing concentration of phosphate ions. The formation of heteropolycompounds on the basis of H_3PO_4 and H_5PO_5 , H_7PO_6 acids has been established. H_5PO_5 and H_7PO_6 are formed as a result of the chemical interaction between H_3PO_4 and H_2O :



The molar absorbance of acetone solutions increases in the order $3 \cdot 10^5$ to $5 \cdot 10^5$ and $7 \cdot 10^5$, which states the ratio of components PMA : CV in ionic associates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Реми, Курс неорганической химии, т. II, Изд. «Мир», М., 1974, стр. 187.
2. Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш, Комплексные соединения в аналитической химии, Изд. «Мир», М., 1975, стр. 323, 408.
3. Л. П. Казанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, Усп. хим., 43, вып. 7, 1137 (1974).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА
 ТРИБУТИЛФОСФАТОМ ИЗ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ,
 СОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА И ИОНЫ ФТОРА

Г. М. ВОЛЬДМАН, А. Н. ЗЕЛИКМАН и С. В. ШАХБАЗЯН

Московский институт стали и сплавов

Поступило 10 IX 1976

Изучены закономерности экстракции трибутилфосфатом молибдена из аммиачных растворов, содержащих перекись водорода в отсутствие и в присутствии фтор-ионов, а также молибдена и вольфрама из смешанных растворов, содержащих перекись водорода и фтор-ионы.

Показано, что в присутствии фтор-ионов коэффициент распределения молибдена снижается из-за образования пероксофторокомплексов. Установлена возможность селективного извлечения молибдена в широком интервале концентраций фтора.

Рис. 6, библиографические ссылки 8.

В технологии получения чистых соединений вольфрама (H_2WO_4 , паравольфрамат аммония) одной из наиболее трудных задач является отделение молибдена от вольфрама. Использование ионного обмена или экстракции малоэффективно вследствие образования в слабых кислых средах совместных полианионов, например $(W \times Mo_{12-x})O_{41}^{10-}$ и др. [1—4].

В работах [5, 6] впервые установлена возможность разделения молибдена и вольфрама экстракцией из растворов Na_2WO_4 , содержащих перекись водорода. Было показано, что в перекисных средах вольфрам и молибден не образуют совместных полианионов в широком интервале кислотности. Кроме того, перекисные соединения вольфрама устойчивы в кислых средах (не осаждаются вольфрамовая кислота), что позволяет проводить экстракцию при pH ниже 2 без выделения осадка вольфрамовой кислоты.

Настоящая работа посвящена изучению условий отделения молибдена от вольфрама экстракцией из аммиачных перекисных растворов, содержащих фтор-ионы.

Методика исследования

В работе были использованы молибдат, вольфрамат, фторид аммония и перекись водорода марки «ч.д.а.», конц. азотная кислота марки «х.ч.» и неразбавленный трибутилфосфат (ТБФ) марки «ч».

Порядок приготовления растворов для экстракции был следующим. К раствору молибдата или вольфрамата аммония добавляли перекись водорода и азотную кислоту до заданного значения рН, затем раствор фторида аммония с тем же значением рН.

Для экстракции брали по 25 мл исходного раствора и ТБФ. Время контактирования при экстракции составляло 15 мин, температура $20 \pm 2^\circ$.

Реэкстракцию проводили раствором, содержащим 10% аммиака и 5% NH_4NO_3 .

Молибден и вольфрам определяли в рафинатах и реэкстрактах колориметрически после удаления фтор-ионов и разрушения перекисных соединений.

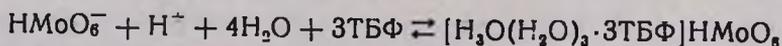
Фтор определяли колориметрически с помощью цирконий-ксиленолового оранжевого реагента или потенциметрически с помощью фтор-лантанового мембранного электрода после предварительной перегонки в аппарате Рихтера.

Результаты и обсуждение

При разделении вольфрама и молибдена экстракцией из перекисных сред в органическую фазу селективно извлекается молибден. В связи с этим первоначально были изучены закономерности экстракции молибдена из аммиачных перекисных растворов.

На рис. 1 показана зависимость коэффициента распределения молибдена (D_{Mo}) от активности водородных ионов в растворах. Как видно, максимум D_{Mo} находится в области рН 0,5. Присутствие в растворах фтор-ионов (5,16 г/л) не влияет на характер зависимости, однако значения D_{Mo} снижаются.

При изучении химизма экстракции с использованием методов разбавления и изомольной серии было установлено, что зависимость коэффициента распределения молибдена от концентрации экстрагента в логарифмических координатах описывается прямой с тангенсом угла наклона, равным 3 (рис. 2); в изомольной серии на 1 г-ат молибдена приходится 3 г-мол ТБФ (рис. 3). Эти результаты аналогичны данным, полученным в [7] при экстракции из растворов молибдата натрия. Авторы [7] показали, что экстракция протекает по гидратно-сольватному механизму, и предположили, что экстрагируемое соединение имеет состав $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 3\text{ТБФ}]_2\text{MoO}_{11}$. Однако предложенное уравнение экстракции не согласуется с экспериментальными данными, т. к. в соответствии с ним тангенс угла наклона в координатах $\lg D_{\text{Mo}} = f\{\lg [\text{ТБФ}]\}$ должен быть равен 6. По-видимому, более правильно уравнение



Уменьшение коэффициента распределения молибдена в присутствии ионов фтора, очевидно, объясняется образованием в растворах хуже

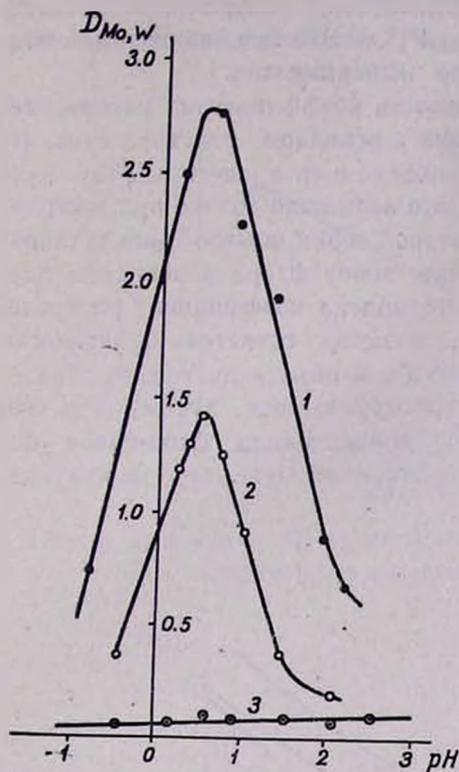


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения молибдена от pH при экстракции ТБФ из аммиачных перекисных растворов, содержащих (г/л): 1 — 5,5 Мо, 2 — 4,72 Мо и 5,16 W, 3 — 52,3 W. Мольное отношение $Me : H_2O_2 = 1 : 2$.

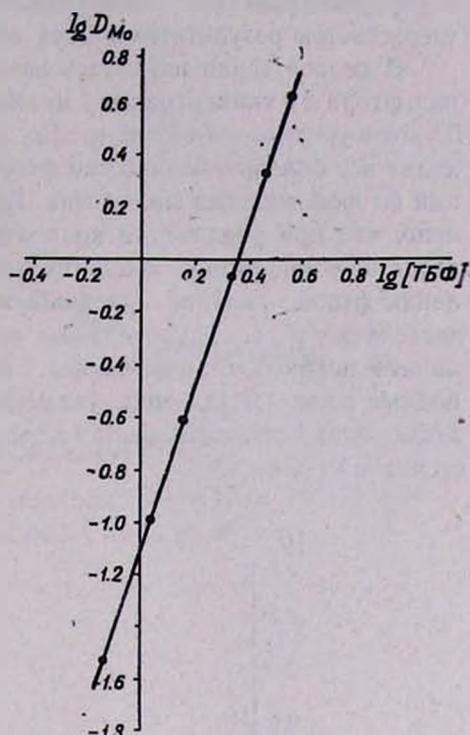


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения молибдена от концентрации ТБФ при экстракции из аммиачных перекисных растворов (pH 0,57). Исходные растворы: Мо — 0,93 г/л, Мо : $H_2O_2 = 1 : 2$.

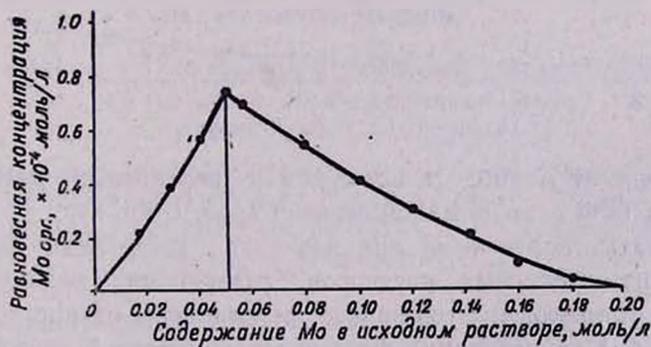


Рис. 3. Зависимость концентрации молибдена в органической фазе от содержания его в исходной (изомольная серия с ТБФ). Сумма исходных концентраций Мо + ТБФ = 0,2 моль/л, мольное отношение Мо : $H_2O_2 = 1 : 2$; pH 0,55; $V_{орг} : V_{вод.} = 1 : 1$.

экстрагируемых пероксофторидных комплексов, например, описанных в [8] $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{F}_4]^{2-}$ или $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{F}]^2-$. Это предположение подтверждается результатами двух серий экспериментов.

В первой серии изучалась зависимость коэффициента распределения фтора от концентрации молибдена в исходном растворе (рис. 4). По мере увеличения концентрации молибдена в органическую фазу переходит все большее количество фтора, что возможно только при экстракции фторокомплекса молибдена. Во второй серии опытов было установлено, что при увеличении концентрации ионов фтора в исходном растворе при постоянной концентрации молибдена коэффициент распределения фтора вначале уменьшается, а затем остается практически постоянным (рис. 5). Это также может быть объяснено только образованием пероксофторокомплекса, экстрагирующегося лучше, чем свободные ионы фтора: при увеличении концентрации фтор-ионов все меньшая их часть связывается в пероксофторокомплекс, что сопровождается снижением D_F .

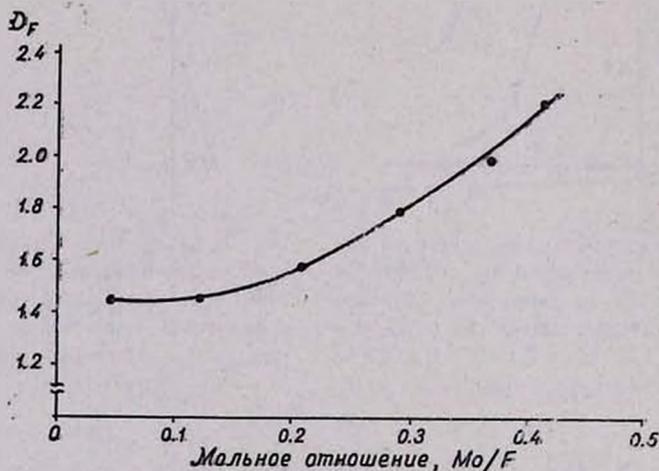


Рис. 4. Зависимость D_F от мольного отношения Mo/F в исходном растворе (концентрация фтора 0,234 г-ион/л, рН 0,5).

В отличие от молибдена вольфрам из перекисных растворов экстрагируется ТБФ в очень малой степени (рис. 1, кр. 3).

Результаты, полученные при изучении экстракции молибдена и вольфрама из перекисных растворов, содержащих различные количества этих металлов и фтор-ионов, представлены на рис. 6.

Увеличение концентрации фтор-ионов приводит к снижению коэффициентов распределения молибдена и вольфрама вследствие связывания в пероксофторокомплексы (в случае вольфрама, по-видимому, образуется соединение $[\text{WO}(\text{O}_2)\text{F}_4]^{2-}$ [8]). При этом увеличение концентрации вольфрама приводит к росту коэффициента распределения молибдена, т. к. большая часть фтор-ионов оказывается связанной с воль-

фрамом, благодаря чему уменьшается степень образования пероксо-фторокомплексов молибдена.

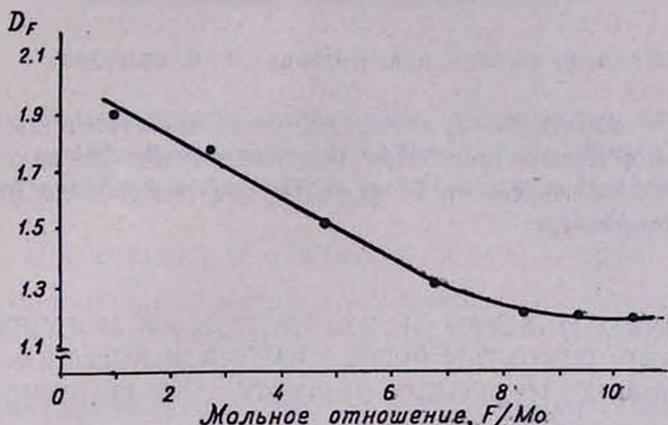


Рис. 5. Зависимость D_F от мольного отношения F/Mo в исходном растворе (концентрация молибдена 0,0455 г-ат/л, pH 0,5).

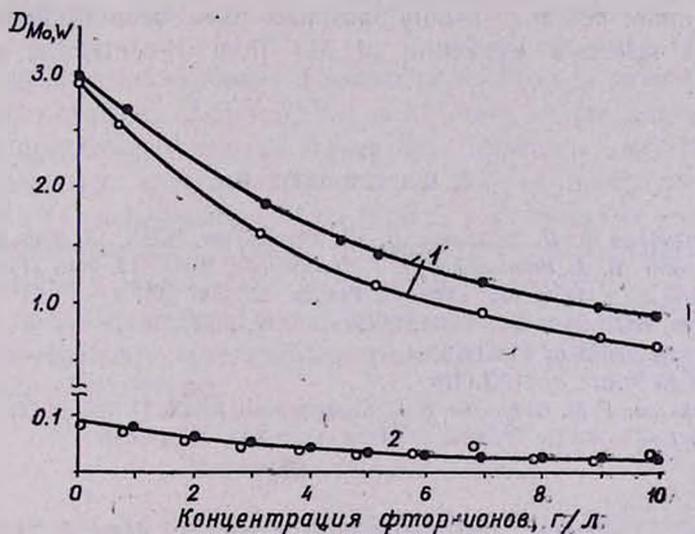


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения молибдена (1) и вольфрама (2) от концентрации ионов фтора при экстракции ТБФ из аммиачных перекисных растворов. Исходные растворы: ● — 5 г/л Мо + 49,2 г/л W, ○ — 5 г/л Мо + 9,8 г/л W.

Коэффициенты распределения молибдена и разделения молибдена и вольфрама остаются достаточно большими (соответственно не менее 0,5 и 20) вплоть до концентрации ионов фтора 10 г/л.

Таким образом, возможно глубокое разделение Мо и W как из чистых аммиачных перекисных растворов, так и растворов, содержащих до 10 г/л фтор-ионов.

ՋՐԱՄԵԼԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴ ԵՎ ՖՏՈՐԻ ԻՈՆՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ԱՄԻԱԿԱՅԻՆ ԼՈՒՅՈՒՑՔՆԵՐԻՑ ՄՈՂԻՐԴՆԵՆԻ ԵՎ ՎՈՂՖՐԱՄԻ
ԷՔՍՏՐԱԿՏՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Գ. Մ. ՎՈՂԻՄԱՆ, Ա. Ն. ԶԵԼԻԿՄԱՆ և Ս. Վ. ՇԱԽԲԱԶՅԱՆ

Ուսումնասիրված են արհրուտիլֆոսֆատով ամոնիակային լուծույթներից մոլիբդենի և վոլֆրամի էքստրակտման օրինաչափությունները: Ցույց է տրրված մոլիբդենի ընտրողաբար կորզման հնարավորությունները ֆտոր պարունակող լուծույթներից:

THE INVESTIGATION OF EXTRACTION OF MOLYBDENUM
AND TUNGSTEN FROM AMMONIUM SOLUTIONS,
CONTAINING HYDROGEN PEROXIDE AND FLUORINE IONS

G. M. VOLDMAN, A. N. ZELIKMAN and S. V. SHAHBAZIAN

The basic rules governing Mo and W extraction from ammonium solutions under action of tributylphosphate have been studied. The possibility of selective extraction of Mo from F-containing solutions is confirmed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Մ. Вольдман, А. Н. Зеликман, И. Ш. Хуторецкая, ЖНХ, 18, 3046 (1973).
2. А. А. Палант, В. А. Резниченко, Л. Г. Панфилова, ЖНХ, 19, 2415 (1974).
3. P. Courtin, Bull. de la soc. chim. de France, 12, 2747 (1974).
4. P. Courtin, Bull. de la soc. chim. de France, 12, 2751 (1974).
5. Авт. свид. № 273972, от 3.IV.1970.
6. Авт. свид. № 507074, от 21.XI.1975.
7. А. Н. Зеликман, Г. М. Вольдман, В. С. Кагерманьян, ЖНХ, 17, 783 (1972).
8. W. P. Griffith, T. D. Wilkins, J. Chem. Soc., (A), 397 (1968).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА МЕТОДОМ БЫСТРОГО
СОЖЖЕНИЯ НАВЕСКИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ. I

А. А. АБРАМЯН, Э. Г. ШАМАМЯН и С. М. АТАШЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 I 1976

Предложен новый метод определения углерода и водорода в С, Н и О-содержащих органических соединениях путем быстрого сжигания. Навеску вещества окисляют в хромоникелевой спирали при температуре выше 1000°. Углерод и водород определяют весовым способом. Время определения 10—15 мин. Ошибка определений углерода и водорода $\pm 0,25$ абс. %.

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

При определении углерода и водорода трубку для сжигания обычно нагревают снаружи. За последнее десятилетие опубликованы работы, в которых предложено элемент нагревания помещать внутри трубки для сжигания или системы. Наибольший интерес представляют работы Инграма [1] и Козловского [2]. Однако в упомянутых работах система сжигания довольно сложна, применяются дорогостоящая кварцевая аппаратура и относительно малодоступные элементы нагревания.

Нами предложен новый метод определения углерода и водорода в С, Н и О-содержащих органических соединениях путем быстрого сжигания в закрытой системе.

Экспериментальная часть

Принцип метода. Навеску органического вещества (1,5—5 мг) быстро сжигают в закрытом реакторе из молибденового или пирексового стекла в атмосфере кислорода в присутствии катализатора при температуре выше 1000° и давлении, незначительно превышающем нормальное. Элемент нагревания, представляющий собой хромоникелевую спираль, находится внутри реактора. Навеску вещества сжигают либо непосредственно в кварцевой лодочке, либо в алюминиевой капсуле, помещенной в лодочку, которая вводится в элемент нагревания. Для обеспечения полного сжигания органического соединения к навеске добавляется 20—25 мг порошка перманганата калия или такое же количество осажденного на асбесте продукта термического распада перманганата калия (ПТРПК).

Аппаратура. На рис. 1. приведена схема определения углерода и водорода методом быстрого сжигания. Она отличается от стандартной тем, что газометр заменен кислородным баллоном 1, снабженным редуктором 2 и регулятором 3, трубка для сжигания—реактором 8. Нами были применены два типа реакторов—горизонтальный (цилиндрический) и вертикальный (колба-реактор). Принципиально они не отличаются друг от друга. Однако срок службы колбы-реактора несколько больше цилиндрического. Преимуществом же горизонтального реактора является сокращение времени продувки, а следовательно, и анализа от 12—15 до 10—13 мин.

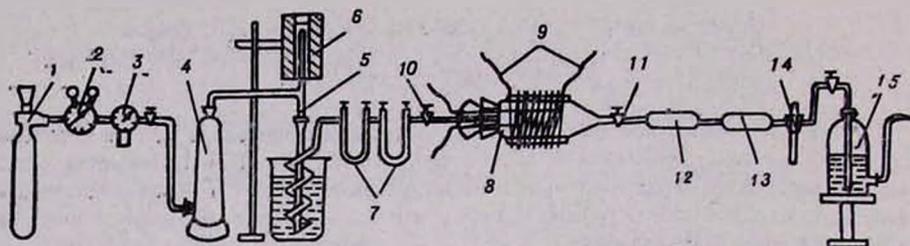


Рис. 1. 1—Кислородный баллон, 2—редуктор, 3—регулирующий вентиль, 4—осушительная колонка, 5—аппарат для очистки кислорода, 6—электропечь типа МА-СиН/II, 7—U-образные трубки для поглощения H_2O и CO_2 , 8—реактор, 9—приспособление для нагревания реактора, 10, 11—краны, 12—поглотительный аппарат для воды, наполненный ангидроном, 13—поглотительный аппарат для углекислого газа, наполненный аскаритом и ангидроном, 14—абрагачик, 15—склянка Мариотта.

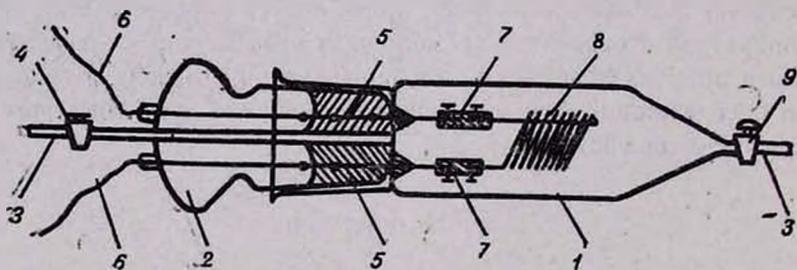


Рис. 2. 1—Камера реактора для сжигания, 2—шлифовая пробка с проводами, 3—капиллярная трубка, 4, 9—краны, 5—провода, 6—медный провод для подключения к источнику тока, 7—соединительная муфта, 8—хромоникелевая спираль.

Общая схема цилиндрического горизонтального реактора приведена на рис. 2. Для предупреждения конденсации образующихся при сжигании органического вещества водяных паров на стенках реактора его снаружи нагревают при помощи хромоникелевой спирали до 120—130° (на рисунке эта спираль не показана).

Для обеспечения герметичности реактора пайка вольфрамового или молибденового провода со стеклом проводится так, чтобы, кроме всей

молибденовой нити, в запаивную часть включилась часть припаянных к обоим концам нити никелевых проводов.

Общая схема колбы-реактора приведена на рис. 3.

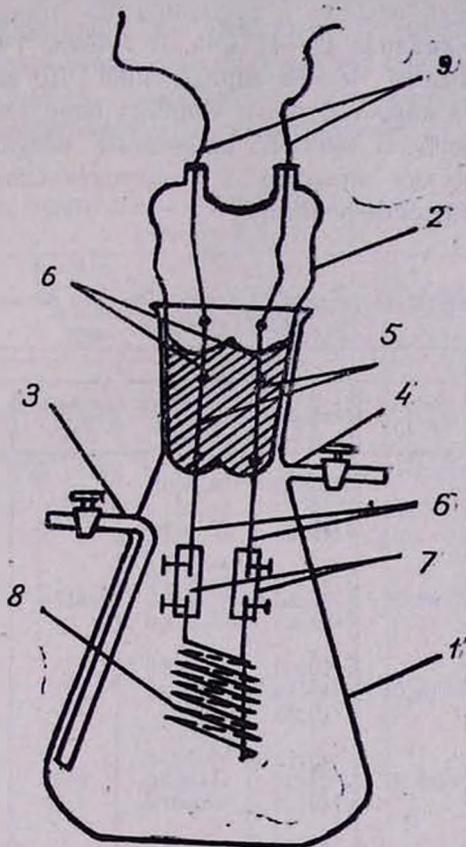


Рис. 3. 1 — Реакционная колба. 2 — шлифованная стеклянная пробка с электропроводами, 3 — трубка для ввода кислорода, 4 — трубка для вывода продуктов реакции, 5 — вольфрамовые или молибденовые провода, 6 — никелевые провода, 7 — соединительная муфта, 8 — нихромовая спираль, 9 — медные электропровода.

Методика определения. Установка собирается согласно схеме (рис. 1). В хромоникелевую спираль элемента нагрева вводятся навеска вещества. Реактор закрывается шлифованной пробкой и в течение 2—3 мин. при открытых кранах 10 и 11 продувается током кислорода со скоростью 130—150 мл/мин, после чего к системе подсоединяются уже взвешенные поглотительные аппараты для воды и углекислого газа. Краны 10 и 11 закрываются, элемент нагрева подключается к источнику тока и по истечении 12—13 сек. (т. е. времени, необходимого для достижения нужного накала спирали) при 1000—1500° проводится сжигание органического вещества в течение следующих 17—18 сек. Общая продолжительность процесса сжигания составляет 30 сек. По окончании процесса открывается сначала кран 11, затем 10 и в течение

5 мин. током кислорода из реактора вытесняются продукты сжигания. Краны закрываются, поглотительные аппараты отсоединяются от системы и взвешиваются. Одновременно в реактор помещается заранее взвешенная следующая навеска и производится продувка аппарата. Продолжительность анализа 10—15 мин. В течение 7-часового рабочего дня можно произвести 18—26 определений. До начала серийных опытов производится холостой опыт. Ошибка определений углерода и водорода $\pm 0,25$ абс.%. В табл. 1. приведены результаты анализов некоторых органических веществ в горизонтальном реакторе, в табл. 2—в конической колбе-реакторе.

Таблица 1
Совместное определение С и Н в органических веществах, %
(навеска 1,5—5 мг)

Вещество	С			Н		
	вычислено	найдено	разница с теор.	вычислено	найдено	разница с теор.
Сахароза	42,12	42,10	-0,02	6,48	6,73	+0,25
		42,22	+0,10		6,37	-0,09
		42,28	+0,16		6,68	+0,20
Антрацен	94,26	94,15	-0,11	5,71	6,02	+0,28
		94,50	+0,24		5,92	+0,18
		94,30	+0,04		5,77	+0,03
Щавелевая к-та	19,04	19,00	-0,04	4,76	4,88	+0,12
		19,10	+0,06		5,00	+0,24
		19,05	+0,01		4,91	+0,15
Адипиновая к-та	49,31	49,12	-0,19	6,85	6,76	-0,09
		49,38	+0,07		7,09	+0,15
		49,50	+0,19		6,99	+0,14
Терефталевая к-та	57,79	57,62	-0,17	3,61	3,41	-0,20
		58,01	+0,22		3,63	+0,02
		57,70	-0,09		3,82	+0,21

Обсуждение результатов

Предварительные исследования велись только для С, Н и О-содержащих органических веществ. Использование разработанного метода для анализа органических веществ более сложного элементного состава, как и поиск возможности хроматографического определения продуктов сжигания составят предмет дальнейших исследований.

Опыты показали, что добавление к навеске 20—25 мг осажденного на асбесте ПТРПК обеспечивает спокойное, равномерное сжигание органического вещества, что особенно важно для анализа веществ с большим содержанием углерода. Выяснилось, что при содержании в веществе до 45% углерода сжигание можно осуществлять в кварцевых лодочках. При этом получают воспроизводимые результаты. При

большем же содержании углерода данные углерода и водорода сильно понижены (табл. 3). Это объясняется воспламенением органического вещества при мгновенном разогреве витков хромоникелевой спирали, приводящим к его выбрасыванию за пределы элемента нагревания и концентрированию продуктов сжигания у носовой части реактора. Для предотвращения этого навеску вещества следует брать в капсулах из алюминиевой фольги, помещаемых в кварцевые лодки. При этом температура в реакционной зоне увеличивается.

Таблица 2
Совместное определение С и Н в органических соединениях. %
(навеска 1,1—4,5 мг)

Вещество	С			Н		
	вычислено	найдено	разница с теор.	вычислено	найдено	разница с теор.
Сахароза	42,12	42,30	+0,18	6,48	6,63	+0,15
		42,33	+0,21		6,39	-0,09
		42,25	+0,13		6,50	+0,02
Антрацен	94,26	94,42	+0,16	5,74	5,98	+0,24
		94,33	+0,07		5,79	+0,05
		94,50	+0,24		6,00	+0,26
Щавелевая к-та	19,01	19,23	+0,19	4,76	4,88	+0,12
		18,50	-0,14		4,64	-0,12
		12,20	+0,16		4,63	-0,13
Терефталевая к-та	57,79	57,63	-0,16	3,61	3,69	+0,08
		57,58	-0,21		3,79	+0,18
		57,61	-0,18		3,84	+0,23
Адипиновая к-та	49,31	49,23	-0,08	6,85	6,95	+0,10
		49,33	+0,02		7,04	+0,19
		49,40	+0,09		6,84	+0,01

Таблица 3
Совместное определение С и Н в органических веществах
(навеска 1,0—1,5 мг)

Вещество	С		Н	
	найдено	разница с теорет.	найдено	разница с теорет.
Антрацен % С=94,26; % Н=5,74	91,00	-3,26	5,24	-0,50
	91,49	-2,77	4,70	-1,04
	81,05	-13,21	4,80	-0,94
	84,00	-10,26	5,43	-0,31
	85,60	-9,66	5,68	-0,06

Разогрев спирали при различном числе витков показал, что наиболее целесообразно применение спирали из 14—16 витков с диаметром 10 мм, обеспечивающей при силе тока в 16—22а и напряжении 14—15в температуру 1000—1050°. Хромоникелевая спираль может работать длительное время. После проведения 600 сжиганий реактор находится в нормальном рабочем состоянии.

Было показано, что в холостом опыте при введении в спираль кварцевой лодочки с алюминиевой капсулой привес поглотительного аппарата для воды составляет 0,100—0,165, для углекислого газа — 0,013—0,090 мг, а при введении кварцевой лодочки без алюминиевой капсулы привес первого составляет 0,040—0,055, второго—0,02—0,04 мг (т. е. в пределах допустимого), откуда следует, что на поверхности алюминиевой фольги оконденсированы мешающие определению водяные пары. Поэтому алюминиевую капсулу перед опытом необходимо высушивать при 200—230°. При этом привес поглотительного аппарата для воды бывает в пределах допустимого.

В предложенном методе кварцевая трубка для сожжения заменяется стеклянным реактором, обладающим большим сроком эксплуатации. Уменьшается расход электроэнергии и длительность анализа, увеличивается его точность.

ԱՄԽԱՍՆԻ ԵՎ ՋՐԱՍՆԻ ՄԻԿՐՈՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅԱՆ ԿՇՌԱՆՔԸ ԱՐԱԳ ԱՅՐԵՆՈՎ
ԹԹՎԱՍՆԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՓԱԿ ՄԻՍՏԵՄՈՒՄ. I.

Ա. Ա. ԱԲՐԱՂԱՄՅԱՆ, Է. Հ. ՇԱՄԱՄՅԱՆ և Ս. Մ. ԱՔԱՇՅԱՆ

Առաջարկված է C, H և O բաղադրություն ունեցող օրգանական միացությունների մեջ ածխածնի և ջրածնի միկրոորոշման նոր եղանակ, Նյութի կշռանքը կվարցե նավակում կամ ալյումինե պատիճում, որը իր հերթին տեղադրում են կվարցե նավակում, արագ այրում են, տեղադրելով ապակե ռեակտորի ներքին տաքացնող էլեմենտի քրոմնիկելյա պարույրի մեջ 1000°-ից բարձր ջերմաստիճանում: Ածխածինը և ջրածինը որոշում են կշռային եղանակով: Որոշման տևողությունը 10—15 րոպե է: Ածխածնի և ջրածնի որոշման բացարձակ սխալը $\pm 0,25\%$ է:

MICRODETERMINATION OF CARBON AND HYDROGEN IN
ORGANIC COMPOUNDS BY RAPID COMBUSTION IN OXYGEN
ATMOSPHERE IN A CLOSED SYSTEM. I

A. A. ABRAHAMIAN, E. H. SHAMAMIAN and S. M. ATASHIAN

A new method is proposed for the determination of carbon and hydrogen in organic compounds containing C, H and O. The sample is rapidly oxidized by means of a chromo-nickel, at a temperature above 1000°, in a closed reactor.

The time of determining carbon and hydrogen is 10—15 minutes. The absolute error in the determination of carbon and hydrogen is $\pm 0,25\%$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Ingram, Microchem. J., Symp. 29, 495 (1962).
2. E. Kozłowski, Chem. Anal., 19, 99 (1974); 19, 835 (1974).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ ДЛЯ СОВМЕСТНОГО ВЕСОВОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И СЕЛЕНА
В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН и А. А. КОЧАРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 VII 1976

Разработан весовой метод совместного микроопределения углерода, водорода и селена в органических соединениях с использованием в качестве катализатора сжигания и поглотителя окислов селена продукта термического разложения перманганата калия (ПТРПК).

Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

В литературе имеется очень мало работ по совместному определению углерода, водорода и селена в селеноорганических соединениях, причем часть их посвящена только определению углерода и водорода [1, 2], другая же часть—совместному весовому определению углерода, водорода и селена [3, 4].

В опыте Безалицкой [1] селен удерживается в трубке для сжигания магнием и медью при 400°, у Шахова же с соотр. [2] окись селена удерживается посеребряной пемзой при 200°, галогены—при 600°. Углерод и водород определяют весовым методом. У Терятева с соотр. [3, 4] селен поглощался при низких температурах в трубки для сжигания в поглотительных аппаратах кварцевыми гранулами, а у Полонской [5] окись селена поглощается при 480° электролитически осажденным серебром. Углерод, водород и селен определяют гравиметрически. В работах [3—5] в качестве катализатора используется платина.

Ранее нами было показано, что ПТРПК является не только катализатором сжигания, но и хорошим поглотителем галогенов и их соединений, а также ряда кислотных окислов [6—8].

Данная работа посвящена определению углерода и водорода в селеноорганических соединениях, а также совместному весовому определению углерода, водорода и селена в органических соединениях, имеющих в составе С, Н, Se и С, Н, О, Se, с использованием ПТРПК.

Экспериментальная часть

Определение углерода и водорода проводилось на стандартной установке. Носовая часть трубки для сжигания закрывалась 5-миллиметровым слоем асбеста, насыпался слой ПТРПК длиной в 15 см, завер-

Таблица 2

Статистическая обработка анализов двух веществ

Вещество	n			S			S _x			ε		
	C	H	Se	C	H	Se	C	H	Se	C	H	Se
C ₂ H ₉ Cl ₁₂ SeCH ₂ C ₆ H ₅	9	9	9	2440·10 ⁻⁴	1880·10 ⁻⁴	2630·10 ⁻⁴	813·10 ⁻⁴	626·10 ⁻⁴	877·10 ⁻⁴	±0,18	±0,14	±0,20
C ₆ H ₅ SeSeC ₆ H ₅	9	9	9	1845·10 ⁻⁴	1712·10 ⁻⁴	2778·10 ⁻⁴	615·10 ⁻⁴	571·10 ⁻⁴	926·10 ⁻⁴	±0,14	±0,13	±0,21

n — число определений, S — стандартное отклонение, S_x — средняя квадратичная погрешность среднего арифметического результата, α — доверительная вероятность, для C, H, Se — 0,95, t — коэффициент Стьюдента, для тех же элементов — 2,262, ε — абсолютная ошибка среднего арифметического результата.

Пропускание кислорода продолжают 5 мин. и еще 5—8 мин. после отделения поглотительных аппаратов для H_2O , CO_2 . Затем удаляют электропечь с поглотительного аппарата для окислов селена. Поглотительные аппараты взвешивают и показания весов берут для воды на 10-ой, двуокиси углерода на 13-ой и окислов селена на 20-ой минутах.

Одно наполнение поглотительного аппарата для окислов селена достаточно для 60—65 микроопределений, продолжительность анализа 45 мин. Ошибка определений углерода, водорода и селена $\pm 0,30$ абс.%. Результаты анализа некоторых веществ приведены в табл. 1, а статистической обработки полученных данных—в табл. 2.

Обсуждение результатов

Предложенный нами ПТРПК (полученный при $900-1000^\circ$ и содержащий в своем составе K_2O , MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4) при $400-450^\circ$ количественно поглощает окислы селена, что позволяет использовать его как для количественного определения Se, так и для определения углерода и водорода в селенорганических соединениях, а также для совместного количественного определения C, H и Se.

Исследования показали, что SeO_2 , поглощаясь ПТРПК, в основном переходит в K_2SeO_4 и частично в $MnSeO_4$, которые при $400-450^\circ$ устойчивы. Следовательно, при гравиметрическом определении селена коэффициент пересчета

$$\frac{Se}{SeO_3} = 0,622.$$

Преимущества предлагаемого весового метода совместного определения C, H и Se заключаются в облегчении техники выполнения и сокращении времени анализа; его применение ограничено.

Галогены (в том числе фтор, азот, сера) мешают определению селена, т. к. они или их соединения поглощаются ПТРПК.

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՄԱՆԳԱՆԱՏԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ
ՊՐՈԳՆՈՒԿՏԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ
ԱԾԽԱԾՆԻ, ԶՐԱԾՆԻ ԵՎ ՍԵԼԵՆԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ա. Ա. ԱՐՐԱՀԱՄՅԱՆ և Ա. Ա. ՔՈՉԱՐՅԱՆ

Մշակված է սելեն պարունակող օրգանական միացություններում ածխածնի և ջրածնի, ինչպես նաև C, H, O, Se բաղադրություն ունեցող միացություններում ածխածնի, ջրածնի և սելենի համատեղ կշռային միկրոորոշման պարզեցված եղանակ: Որպես այրման կատալիզատոր և սելենի օքսիդների կլանիչ օգտագործվել է ասրեստի վրա նստեցված կալիումի պերմանգանատի շերտային քայքայման պրոդուկտը: Ածխածնի, ջրածնի և սելենի որոշման բացարձակ սխալը $\pm 0,30\%$ է:

COMBINED GRAVIMETRIC MICRODETERMINATION OF CARBON,
HYDROGEN AND SELENIUM IN ORGANIC COMPOUNDS BY USING
THE THERMAL DECOMPOSITION PRODUCT OF POTASSIUM
PERMANGANATE AS A COMBUSTION CATALYST
AND ABSORBENT OF SELENIUM OXIDES

A. A. ABRAHAMIAN and A. A. KOCHARIAN

A simplified and rapid method has been worked out for the combined microdetermination of C, H and Se in organic compounds containing C, H, O and Se. The thermal decomposition product of potassium permanganate obtained at 900—1000° has been used as a catalyst precipitated on asbestos.

The decomposition product of $KMnO_4$ acts as a combustion catalyst under 400—450° and absorbs quantitatively the selenium oxide. The absolute precision of the determination is $\pm 0,30\%$. Halogens, nitrogen and sulfur interfere with the gravimetric determination of selenium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. С. Безалицкая, Изв. АН Каз. ССР, 1969, 86.
2. Н. И. Шахов, И. А. Завалкина, Р. С. Шиш, ЖАХ, 24, 282 (1969).
3. А. П. Терентьев, М. А. Володина, Э. Г. Фурсова, Г. А. Мартинова, ЖАХ, 23, 407 (1968).
4. А. П. Терентьев, М. А. Володина, Э. Г. Фурсова, Г. А. Мартинова, ЖАХ, 23, 953 (1968).
5. М. М. Полонская, Изв. АН СССР, ХС, 1971, 1121.
6. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, А. А. Кочарян, Арм. хим. ж., 19, 849 (1966); 20, 25 (1967).
7. А. А. Абрамян, Совместное количественное микроопределение элементов в органических соединениях, Ереван, 1974.
8. А. А. Абрамян, А. А. Кочарян, Арм. хим. ж., 27, 745 (1974).
9. М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ЖАХ, 7, 104 (1952).

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИАЛЛИЛОВОГО И
 АЛЛИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРОВ, АЛЛИЛПРОПИОНАТА
 И ДИАЛЛИЛМАЛЕИНАТА В ПРИСУТСТВИИ
 АЛЛИЛОВОГО СПИРТА В ВОЗДУХЕ

Е. В. ЕРЕМЯН и К. А. ДАВТЯН

Ереванский завод химических реактивов

Поступило 14 XI 1975

Разработан фотометрический метод определения микрограммовых количеств диаллилового и аллилглицидилового эфиров, аллилпропионата и диаллилмалеината в присутствии аллилового спирта в воздухе производственных помещений. Метод основан на поглощении паров указанных эфиров ледяной уксусной кислотой. При взаимодействии этих эфиров с нингидрином в сернокислой среде образуются соединения, определяемые спектрофотометрически.

Чувствительность определения 1 мкг для диаллилового и аллилглицидилового эфиров и 5 мкг для аллилпропионата и диаллилмалеината в 5 мл.

Метод отличается простотой, применим для санитарно-химических исследований воздуха соответствующих производств.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 4.

В связи с разработкой мер по обеспечению безопасности рабочих появилась необходимость дать гигиеническую оценку воздушной среды при производстве диаллилового и аллилглицидилового эфиров, аллилпропионата и диаллилмалеината.

Диаллиловый эфир—бесцветная жидкость с преимущественно наркотическим действием, раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз [1].

Аллилглицидиловый эфир—бесцветная жидкость с резким раздражающим запахом, вызывает дерматит при контакте с ним [2].

Аллилпропионат—наркотик, сильно раздражает слизистые оболочки носа и глаз, нервный яд.

Диаллилмалеинат—бесцветная или светло-желтая жидкость со своеобразным запахом.

Следует отметить, что в литературе по промышленно-санитарной химии методы определения указанных эфиров не описаны. Большинство методов определения простых и сложных эфиров неспецифичны, а указанные реакции дают и высшие спирты.

Нами рассматривается метод определения диаллилового и аллилглицидилового эфиров, аллилпропионата и диаллилмалеината в присутствии аллилового спирта. Наиболее чувствительными для определе-

ния простых и сложных эфиров оказались реакции нингидрина, в результате которых образуются продукты реакции оранжевого цвета, обладающие светопоглощением при $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ нм}$ (рис. 1).

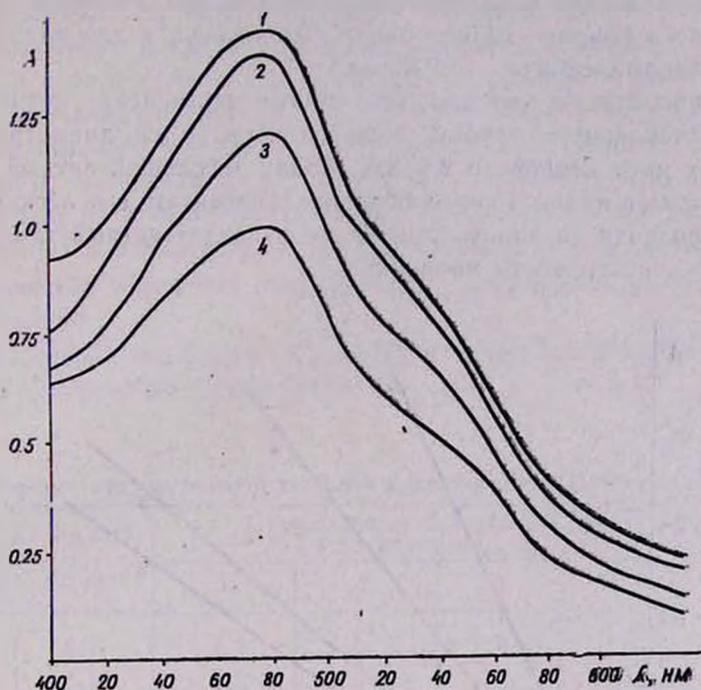


Рис. 1. Спектры поглощения р-ров ($\mu\text{кг}/5 \text{ мл}$): 1 — аллилглицидилового эфира 40, 2 — диаллилового эфира 40, 3 — диаллилмаленната 80, 4 — аллилпропионата 80 (кр. 1, 2 $l=5 \text{ мм}$, 3, 4 $l=10 \text{ мм}$). Измерения проводились на спектрофотометре СФ-14.

Эта реакция использована нами при разработке методов определения перечисленных веществ. В исследуемой пробе воздуха производственных помещений указанные эфиры встречаются не вместе, а в отдельности, в присутствии аллилового спирта, поглощаемого при помощи индикаторной трубки (наполненной порошком силикагеля марки КСМ, обработанного *п*-диметиламинобензальдегидом). При разработке оптимальных условий определения содержания указанных эфиров в воздухе в качестве поглотителя применялась ледяная уксусная кислота.

Экспериментальная часть

Были использованы следующие реагенты: основные стандартные растворы эфиров, 0,5% водный раствор нингидрина, серная кислота (уд. вес 1,84), ледяная уксусная кислота, 10% раствор *п*-диметиламинобензальдегида в растворе серной кислоты (3:1).

Основные стандартные растворы эфиров. В 25 мл мерную колбу вводят 10—15 мл ледяной уксусной кислоты, взвешивают на аналити-

ческих весах, вводят 1—2 капли соответствующего эфира и снова взвешивают. Определяют навеску эфира и объем раствора в колбе доводят до метки ледяной уксусной кислотой. Рабочий стандартный раствор готовят разбавлением основного раствора: для диаллилового и аллилглицидилового эфиров—концентрация 0,05 мг/мл, а для аллилпропионата и диаллилмалеината — 0,1 мг/мл.

Для поглощения аллилового спирта применена индикаторная трубка. В стеклянную трубку общей длиной 70 мм, диаметром 7 мм, суженную с двух концов до 2,5 мм, вводят небольшой ватный тампон, затем насыпают индикаторный порошок, уплотняют его легким постукиванием палочки до длины слоя 70 мм и вводят ватный тампон, прижимая его к поверхности порошка.

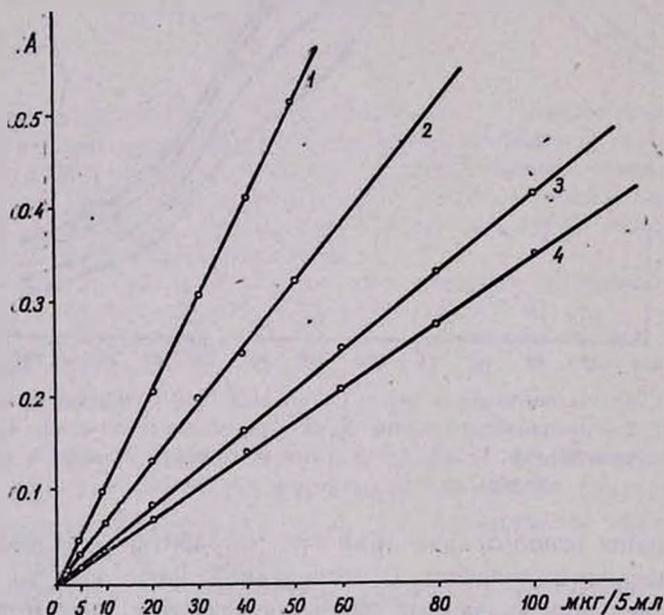


Рис. 2. Подчиняемость растворов: 1 — аллилглицидилового эфира, 2 — диаллилового эфира, 3 — диаллилового эфира малеиновой кислоты, 4 — аллилового эфира пропионовой кислоты основному закону фотометрии (кр. 1, 2 $l=5$ мм, 3, 4 $l=10$ мм).

Индикаторный порошок. 15 г силикагеля КСМ с размером зерен 0,15—0,2 мм обрабатывают 3 мл раствора *n*-диметиламинобензальдегида, высушивают 3 часа при 40—50° в сушильном шкафу. Хранят в склянке с притертой пробкой.

Определение проводится следующим образом. В ряд колориметрических пробирок вносят соответствующий стандартный раствор: для диаллилового и аллилглицидилового эфиров от 0,02 до 1 мл, для аллилпропионата и диаллилмалеината от 0,05 до 1 мл с интервалом в 0,2 мл. Объем в каждой пробирке доводят до 1 мл ледяной уксусной кислотой. Затем добавляют по 0,2 мл 0,5% водного раствора нингид-

рина, по 3 мл серной кислоты, перемешивают и кипятят на водяной бане 10 мин. После охлаждения содержимое в каждой пробирке доводят до 5 мл ледяной уксусной кислотой и через 10 мин. измеряют оптическую плотность на ФЭК-М с синим светофильтром (толщина слоя для диаллилового и аллилглицидилового эфиров 5 мм, а для аллилпропионата и диаллилмалеината 10 мм) по отношению к холостой пробе.

На основании оптической плотности нескольких серий стандартных растворов строится калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации растворов. В интервале от 1 до 50 мкг/5 мл диаллиловый и аллилглицидиловый эфир от 5 до 100 мкг/5 мл аллилпропионат и диаллилмалеинат подчиняются закону Ламберта-Бера.

Оптическая плотность стандартных растворов не изменяется в течение недели.

Были проведены опыты определения скоростей протягивания эфиров через U-образную трубку (табл. 1).

Таблица 1

Поглощение эфиров ледяной уксусной кислотой через U-образную трубку

Взято диаллилового эфира, мкг	Скорость, воздуха, л/мин	Определено диаллилового эфира в поглотителях, мкг				Всего, %
		1	2	3	мкг	
5	0,1	4,7	0	0	4,7	94
5	0,2	4,5	0	0	4,5	90
5	0,3	3,0	1,2	0	4,2	84
20	0,1	19,5	0	0	19,5	97
20	0,2	16,0	2,0	0	18,0	90
20	0,3	10,0	6,0	5	24,0	105
40	0,1	36,8	0	0	36,8	92
40	0,2	33,0	1,0	0	34,4	86
40	0,3	32,0	8,0	4	44,0	110

Подобные результаты были получены и при определении аллилглицидилового эфира, аллилпропионата и диаллилмалеината. Поэтому данные, приведенные в табл. 1, позволяют рекомендовать отбор проб вышеуказанных эфиров из воздуха со скоростью 0,1 л/мин.

С помощью газосмесителя статистическим методом [3, 4] посредством индикаторной трубки была исследована смесь аллилового спирта диаллилового эфира (табл. 2).

Из полученных данных видно, что аллиловый спирт практически поглощается индикаторной трубкой. Подобные результаты дают аллилпропионат, диаллилмалеинат и аллилглицидиловый эфир.

Полученные данные оптической плотности растворов обработаны методом математической статистики и приведены в табл. 3.

Таблица 2

Определение диаллилового эфира в присутствии аллилового спирта

Диаллиловый эфир, мкг	Аллиловый спирт, мкг	Определение диаллилового эфира, в поглотительных приборах, мкг			Всего диаллилового эфира, %
		1 пог.	2 пог.	мкг	
10	10	9,5	0	9,5	95
10	10	8,3	0	8,3	83
10	10	9,0	0	9,0	90
30	30	26,7	0	26,7	89
30	30	25,0	2,5	27,5	92
30	30	25,0	0	25,0	83
50	50	46,5	1,5	48,0	96
50	50	52,5	0	52,5	105
50	50	50,0	5	55,0	110

Таблица 3

Воспроизводимость результатов измерения оптической плотности растворов, содержащих диаллиловый и аллилглицидиловый эфиры, аллилпропионат и диаллилмалеинат. $\alpha = 0,95$, $n = 5$

Вещество, мкг/5 мл	\bar{X}	$S\bar{x}$	E	$E_{отп}$, %
Диаллилового эфира				
1	0,010	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	19,8
10	0,063	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$5,29 \cdot 10^{-3}$	8,3
40	0,243	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$5,28 \cdot 10^{-3}$	2,1
Аллилглицидилового эфира				
1	0,010	$0,63 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	17,5
10	0,950	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$5,12 \cdot 10^{-3}$	5,3
50	0,510	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	1,4
Аллилпропионата				
5	0,015	$0,54 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	10,0
40	0,141	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$2,89 \cdot 10^{-3}$	2,1
100	0,345	$0,66 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	0,6
Диаллилмалеината				
5	0,023	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$2,84 \cdot 10^{-3}$	12,3
40	0,159	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	3,1
100	0,405	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$4,51 \cdot 10^{-3}$	1,2

Пробы из воздуха отбираются не менее 5 л в два последовательно соединенных прибора Полежаева, содержащих по 2 мл ледяной уксусной кислоты. В присутствии в воздушной среде аллилового спирта перед поглотительным прибором ставят индикаторную трубку для улав-

ливания спирта. Для определения эфиров поглотительные растворы анализируют согласно стандартам отдельно, взяв 1 мл раствора.

Предлагаемый нами метод можно применять в санитарно-химических исследованиях, а также в других производствах.

ԱԼԻԼՊՐՊԻՐՏԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԴԻԱԼԻԼ ԵՎ ԱԼԻԳԼԻՑԻԴԻԼ
 ԵՌԵՐԻ, ԱԼԻԼԳԼԻՑԻԴԻԼՆԱՏԻ ԵՎ ԴԻԱԼԻԼՄԱԼԵԻՆԱՏԻ
 ՁՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱՐՏԱԴՐԱԿԱՆ
 ՏՆՂԱՄԱՍԵՐԻ ՕԴԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ե. Վ. ԵՐԵՄՅԱՆ և Կ. Ա. ԴԱՎԹՅԱՆ

Մշակված է ալիլսպիրտի ներկայությամբ դիալիլ և ալիլգլիցիդիլ եթեր-ները, ալիլպրոպիոնատի, դիալիլմալեինատի միկրոգրամային քանակների որոշման ֆոտոմետրիկ եղանակ արտադրական տեղամասերի օդի միջավայրում:

Մեթոդի հիմքում ընկած է նշված եթերների գոլորշիների կլանումը սառցային քացախաթթվով, ուր ձձմբաթթվային միջավայրում նինհիդրինի հետ փոխազդելով նրանից առաջանում են միացություններ, որոնք որոշվում են սպեկտրոմետրիկ եղանակով:

Որոշման զգայնությունը 1—5 մկգ/5 մլ-ում: Մեթոդը պարզ է և կիրառելի է սանիտարա-քիմիական հետազոտությունների ժամանակ:

THE PHOTOMETRIC DETERMINATION OF DIALLYLETHER,
 ALLYLGLYCIDYLETHER, ALLYLPROPIONATE AND
 DIALLYLMALEINATE IN THE PRESENCE OF ALLYL ALCOHOL
 IN THE AIR OF INDUSTRIAL PREMISES

E. V. EREMIAN and K. A. DAVTIAN

A photometric method has been worked out for the determination of minute quantities of (micrograms) diallyl and allylglycidylethers, allylpropionate and diallylmalenate in the air of industrial premises.

The method is based on the absorption of the vapors of above ethers in glacial acetic acid and interaction with ninhydrine in sulfuric acid medium leading to the formation of compounds liable to rapid spectrophotometric determination.

The sensibility of the determination is 1—5 *mkg* ether/5 *ml*.

The method is simple and can be used in sanitaro-chemical and other investigations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Н. В. Лазарев*, Вредные вещества в промышленности, Доп. том., 1969, стр. 121.
2. *Н. В. Лазарев*, Вредные вещества в промышленности, Изд. «Химия», Л., I, 1971, стр. 362.
3. *А. С. Житкова*, Экспрессные методы определения вредных газов и паров в воздухе промышленных предприятий, Госхимиздат, 1946.
4. *Е. Д. Филянская, Т. Н. Козяева, И. Г. Вороховин*, Линейно-колористический метод анализа вредных газов и паров в воздухе промышленных предприятий, Профиздат, 1958.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.372+547.362+547.322

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ
АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

XII. ХЛОРИРОВАНИЕ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА И ЕГО ПРОСТЫХ
ЭФИРОВ ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРНОЙ МЕДИ

Г. М. МКРЯН, Д. Г. РАФАЕЛЯН и Н. А. ПАПАЗЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных
продуктов, Ереван

Поступило 28 VI 1976

Осуществлено хлорирование пропаргилового спирта и его простых эфиров действием хлорной меди. Показано, что в подкисленных соляной кислотой водных растворах образуются *транс*-1,2-дихлор-, а в метаноле в основном 1,1,2-трихлорэтиленовые производные. Присутствие воды, подкисленной соляной кислотой, в метаноле снижает выходы 1,1,2-трихлорпроизводных.

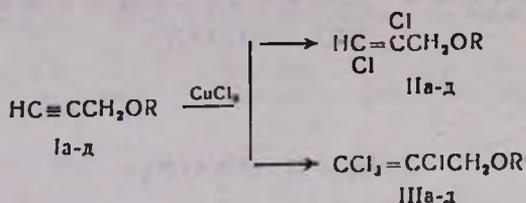
Табл. 1, библиографические ссылки 5.

Было показано [1], что бутин-2-ол-1 и бутин-2-илалкиловые эфиры хлорируются хлорной медью, образуя *транс*-2,3-дихлорбутен-2-ол-1 и *транс*-2,3-дихлор-1-алкоксибутены-2, соответственно. Хлорирование растворимого в воде бутинола легко осуществлялось в водных растворах, а для его простых эфиров требовалось применение метанольных растворов хлорной меди.

В настоящей работе приводятся результаты хлорирования пропаргилового спирта и его простых эфиров хлорной медью в разных средах.

В [2] указывалось на образование 1,1,2-трихлорпропен-1-ола-3 с 31% выходом при хлорировании пропаргилового спирта хлорной медью в метаноле.

Нами показано, что реакция Ia-д с хлорной медью аналогично другим соединениям, содержащим концевую ацетиленовую группу [3], в зависимости от условий реакции протекает по-разному. В водных средах они образуют почти исключительно *транс*-1,2-дихлорэтиленовые производные IIa-д, а в метанольном растворе — в основном 1,1,2-трихлорэтиленовые производные IIIa-д наряду с небольшими количествами первых.



а, R=H; б, R=CH₃; в, Г=C₂H₅; г, R=C₃H₇; д, R=C₄H₉.

Так, при хлорировании пропаргилового спирта (Ia) хлорной медью в воде (подкисленной соляной кислотой для предотвращения окислительной димеризации) получается до 80,3% *транс*-1,2-дихлорпропен-1-ола-3 (IIa) и ~ 3% 1,1,2-трихлорпропен-1-ола-3 (IIIa). Использование избытка хлорной меди (до 4,5-кратного) заметно не отражается на выходе трихлорпропенола (IIIa).

При действии безводной хлорной меди на пропаргиловый спирт в метаноле образуется 68% трихлорида IIIa и 21,4% дихлорида IIa, в случае же 60% метанола, подкисленного соляной кислотой, количество дихлорида и трихлорида составляет 46,8 и 43,6%, соответственно.

Специально поставленными опытами установлено, что трихлорид не является продуктом дальнейшего хлорирования 1,2-дихлорпропен-1-ола-3. Хлорирование дихлорида как в водном, так и в метанольном растворе не увенчалось успехом.

Хлорирование 3-алкоксипропинов-1 (Iб-д) осуществлялось действием хлорной меди как в солянокислых растворах (для получения растворимых комплексов [1] прибавлялись полухлористая медь и хлористый аммоний), так и в метаноле в отсутствие и в присутствии разбавленной соляной кислоты. В первом случае было получено 75—80% *транс*-3-алкокси-1,2-дихлорпропинов-1 (IIб-д) и 2,5—3% 3-алкокси-1,1,2-трихлорпропинов-1 (IIIб-д).

Трихлориды IIIб-д образуются в значительных количествах (69—72%) при хлорировании эфиров (Iб-д) безводной хлорной медью в метаноле, а при добавлении воды, подкисленной соляной кислотой, выход их несколько снижается. В результате предотвращения побочной реакции—окислительной димеризации, общий выход хлоридов увеличивается.

транс-Конфигурация дихлорпроизводных IIб-д установлена на примере 3-пропокси-1,2-дихлорпропена-1 (IIг) превращением его в *транс*-1,2,3-трихлорпропен-1 действием хлористого водорода в присутствии безводного хлористого цинка.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводилась на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром, колонка длиной 2 м с полиэтиленгликольсебацнатом 10% на хроматоне N-AW-DMCS, газ-носитель—гелий (60 мл/мин), температура 140—160°.

транс-1,2-Дихлорпропен-1-ол-3 (IIa). Смесь 28 г пропаргилового спирта (Ia), 256,5 г дигидрата хлорной меди и 110 мл 7% соляной кислоты перемешивали при 85—90° 6 час. По окончании реакции смесь разбавили водой и масляный слой экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки высушили над сернистым натрием. Оставшееся после отгонки эфира масло (61 г), согласно ГЖХ, содержало (%): 7 эфира, 0,5 Ia, 87,5 IIa и 5 IIIa. Фракционированием смеси выделено 51,3 г (80,3%) IIa с т. кип. 76—77°/21 мм, d_4^{20} 1,4010, n_D^{20} 1,4992 [4], являющегося по ГЖХ индивидуальным соединением и 2,5 г (3%) IIIa, т. кип. 92—93°/21 мм, d_4^{20} 1,5651, n_D^{20} 1,5210 [2].

Аналогично нагреванием при перемешивании в течение 12 час. 28 г Ia, 385 г дигидрата хлорной меди и 200 мл 7% соляной кислоты получено 61,6 г масла, содержащего, согласно ГЖХ (%): 6,5 эфира, 89,5 IIa и 5 IIIa. Фракционированием смеси выделено 52,5 г (82,6%) IIa и 2,7 г (3,3%) IIIa.

1,1,2-Трихлорпропен-1-ол-3 (IIIa). Смесь 14 г Ia, 151 г безводной хлорной меди и 150 мл метилового спирта перемешивали при 50—60° 6 час. После отгонки метилового спирта масляный слой экстрагировали эфиром и высушили над Na_2SO_4 . После отгонки эфира осталась смесь продуктов, содержащая по ГЖХ *транс-1,2-дихлорпропен-1-ол-3* (IIa) и *1,1,2-трихлорпропен-1-ол-3* (IIIa) в соотношении 21:79, %. Фракционированием смеси выделено 6,9 г (21,4%) IIa, т. кип. 77—78°/21 мм и 25,5 г (68,2%) IIIa, т. кип. 93—94°/21 мм, d_4^{20} 1,5651, n_D^{20} 1,5214, являющихся по ГЖХ индивидуальными соединениями.

Хлорирование пропаргилового спирта (Ia) хлорной медью в водном метиловом растворе. Смесь 14 г Ia, 191 г дигидрата хлорной меди, 18 мл 7% соляной кислоты и 85 мл метилового спирта перемешивали при 50—60° 6 час. После обычной обработки получено масло, содержащее по ГЖХ, кроме эфира, 39,2% IIa и 45,4% IIIa. Выходы дихлорпропенола (IIa) и трихлорпропенола (IIIa) по ГЖХ составляют 47,2 и 44,9%, соответственно. Фракционированием смеси выделено 14,8 г (46,8%) IIa и 17,2 г (43,6%) IIIa.

Действие хлорной меди на 1,2-дихлорпропен-1-ол-3 (IIa). а) Смесь 12,7 г IIa, 42,7 г дигидрата хлорной меди и 25 мл воды перемешивали при 85—90° 18 час. Выделенный масляный слой, согласно ГЖХ, содержал следы *1,1,2-трихлорпропен-1-ол-3* (IIIa). Перегонкой получено обратно 12,1 г исходного дихлорида (IIa).

б) Смесь 12,7 г IIa, 34 г безводной хлорной меди и 80 мл метанола перемешивали при 75—80° 12 час. После обычной обработки в полученном масле по ГЖХ IIIa отсутствовал. Перегонкой исходный IIa получен почти полностью обратно.

транс-3-Алкокси-1,2-дихлорпропены-1 (IIб-д). Смесь 40 г хлористой меди, 80 г хлористого аммония, 200 г 10% хлористого водорода, 16,8 г 3-этоксипропина-1 (IIв), 102,6 г дигидрата хлорной меди перемешивали при 75—80° 12 час. После сушки и удаления эфира выделено 35 г масла, содержащего, согласно ГЖХ (%): 20,5 эфира,

74,5 3-этоксн-1,2-дихлорпропена-1 (IIв) и 50 3-этоксн-1,1,2-трихлорпропена-1 (IIIв). Фракционированием смеси выделено 24,2 г (78%) IIв, т. кип. 55—56°/20 мм, d_4^{20} 1,1806, n_D^{20} 1,4678 и 1,2 г (3,1%) IIIв, т. кип. 74—75°/20 мм, d_4^{20} 1,3051, n_D^{20} 1,4795 [5], являющихся по ГЖХ индивидуальным веществом. Аналогично получены 3-метоксн-, 3-пропокси-, 3-бутокси-1,2-дихлорпропены-1 (IIб-д) (табл.).

Таблица

транс-3-Алкокси-1,2-дихлорпропены-1 (IIа-д) и
3-алкокси-1,1,2-трихлорпропены-1 (IIIа-д)

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	C, %		H, %		Cl, %	
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
IIа	H	80,3	76—77/21	1,4992	1,4010	28,01	28,26	2,98	3,09	54,99	55,40
IIб	CH ₃	79,8	62—63/60	1,4695	1,2340	33,60	34,04	4,12	4,25	49,75	50,35
IIв	C ₂ H ₅	78,0	55—56/20	1,4678	1,1806	38,55	38,71	5,09	5,16	45,01	45,81
IIг	C ₃ H ₇	76,5	68—69/15	1,4659	1,1534	42,30	42,60	5,80	5,91	41,75	42,01
IIд	C ₄ H ₉	75,2	86—87/15	1,4620	1,1137	45,78	45,90	6,45	6,55	38,01	38,79
IIIа	H	68,2	92—93/21	1,5210	1,5565	22,12	22,29	1,70	1,85	65,01	65,94
IIIб	CH ₃	72,4	86/53	1,4869	1,4032	27,03	27,35	2,68	2,84	59,75	60,68
IIIв	C ₂ H ₅	71,5	74—75/20	1,4795	1,3051	31,60	31,66	3,62	3,69	56,10	56,20
IIIг	C ₃ H ₇	70,1	84—85/14	1,4774	1,2564	34,90	35,38	4,41	4,42	52,11	52,33
IIIд	C ₄ H ₉	69,0	92—93/10	1,4753	1,2139	37,85	38,16	5,00	5,05	48,21	48,91

транс-1,2,3-Трихлорпропен-1. В смесь 24 г 3-пропокси-1,2-дихлорпропена-1 (IIг и 3 г плавленного хлористого цинка при перемешивании и 80—85° в течение 10 час. пропускали избыток сухого хлористого водорода. Реакционную смесь разбавили водой и перегнали с водяным паром. После сушки и фракционирования масляного слоя получено 14,5 г (70,5%) *транс*-1,2,3-трихлорпропена-1 с т. кип. 74—75°/100 мм, n_D^{20} 1,4968 [4], идентичного по ГЖХ с полученным по [4].

3-Алкокси-1,1,2-трихлорпропены-1 (IIIб-д). Смесь 8,4 г 3-этокснпропина-1 (Iв), 60,7 г безводной хлорной меди и 80 мл метанола перемешивали при 75—80° 8 час. После обычной обработки выделили масло, содержащее по ГЖХ 3-этоксн-1,2-дихлорпропен-1 (IIв) и 3-этоксн-1,1,2-трихлорпропен-1 (IIIв) в соотношении 9:91, %. Фракционированием смеси получено 1,2 г (8%) IIв, т. кип. 55—56°/20 мм, n_D^{20} 1,4678 и 13,5 г (71,5%) IIIв, т. кип. 74—75°/20 мм, n_D^{20} 1,4795, являющегося по ГЖХ индивидуальным соединением.

Аналогично получены 3-метоксн-, 3-пропокси-, 3-бутокси-1,1,2-трихлорпропены-1 (IIIб-д) (табл.) и соответствующие *транс*-3-алкокси-1,2-дихлорпропены-1 (IIб-д) с выходами 8—10%.

Хлорирование 3-алкокснпропинов-1 (Iб-д) хлорной медью в водно-метанольном растворе. Смесь 16,8 г Iв, 154 г двуhydrата хлорной

меди, 76 мл метанола и 20 мл 7% соляной кислоты перемешивали при 75—80° 8 час. Обычной обработкой выделено 33 г масла, содержащего по ГЖХ 22% 1,2-дихлор-3-этоксипропена-1 (IIв) и 78% 1,1,2-трихлор-3-этоксипропена-1 (IIIв). Фракционированием получено 6,9 г (22,8%) IIв и 24,1 г (63,5%) IIIв.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XII. ՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ՍՊԻՐՏԻ ԵՎ ՆՐԱ ՊԱՐՁ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ
ԵՐԿԱՐԺԵՔ ՊՂՆՁԻ ՔԼՈՐԻՌՈՎ

Գ. Մ. ՄԿՐԻԱՆ, Դ. Գ. ՌԱՖԱԵԼԻԱՆ Ե Ն. Հ. ՓԱՓԱԶՅԱՆ

Իրականացվել է պրոպարգիլ սպիրտի և նրա պարզ եթերների քլորացումը պղնձի դիքլորիդով: Ցույց է տրված, որ աղաթթվով թթվեցրած ջրային լուծույթներում ստացվում են տրանս-1,2-դիքլոր-, իսկ մեթիլ սպիրտի մեջ՝ հիմնականում 1,1,2-տրիքլորէթիլենային ածանցյալներ: Ջրի ներկայությունը բացասարար է անդրադառնում 1,1,2-տրիքլորածանցյալների առաջացման վրա: Տրիքլորածանցյալների առաջացումը 1,2-դիքլորածանցյալների հետագա քլորացման արդյունք չէ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF ACETYLENIC COMPOUNDS

XII. THE CHLORINATION OF PROPARGYL ALCOHOL AND ITS ETHERS
BY THE ACTION OF CUPRIC CHLORIDE

G. M. MKRIAN, D. G. RAFAELIAN and N. H. PAPIAZIAN

The chlorination of propargyl alcohol and its ethers by cupric chloride has been carried out. It has been shown that in aqueous solutions acidified with hydrogen chloride *trans*-1,2-dichloroetylenic compounds are obtained, and in methanol-1,1,2-trichloroethylene derivatives are mainly formed. The presence of water in methanol has a negative effect on the yield of 1,1,2-trichloroderivatives. The formation of trichloro derivatives is not due to the further chlorination 1,2-dichloro derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Մ. Մկրյան, Դ. Գ. Րաֆաելյան, Լ. Կ. Արուսյան, Ն. Ա. Փապազյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 25, 129 (1972).
2. C. E. Castro, E. J. Gayghan, D. C. Owsly, *J. Org. Chem.*, 30, 587 (1965).
3. A. Jacobowsky, K. Sennewald, W. Vogt, *Պատ. ՓՐԴ*, 1014192 (1958); [*ՐՋՄԻՄ.* 1960, [53736]; Գ. Մ. Մկրյան, Ն. Ա. Փապազյան, Յ. Ս. Վոսկանյան, Դ. Գ. Րաֆաելյան, Գ. Ա. Կլիստյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 19, 192 (1966).
4. L. F. Hatch, J. D'Amlco, E. V. Kuhnik, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 123 (1952).
5. Գ. Ի. Նիկիտին, Մ. Ի. Դյուսենով, Գ. Վ. Տոմով, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1966, 2183.

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА
 6-МЕТИЛ-4,4-ДИКАРБЭТОКСИ-7-ОКСООКТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

В. С. АРУТЮНЯН, Ш. А. КАЗАРЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН

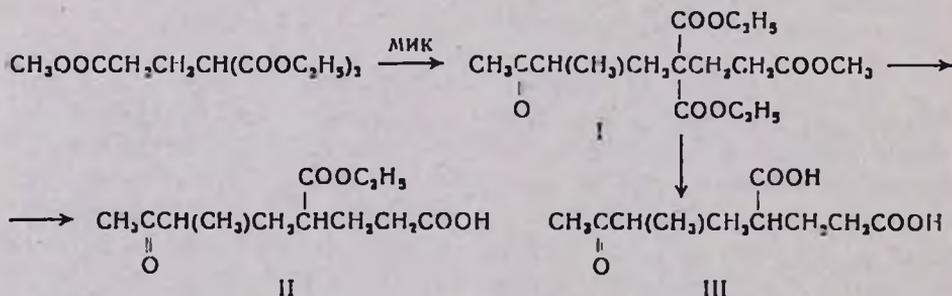
Ереванский государственный университет
 Ереванский медицинский институт

Поступило 11 V 1976

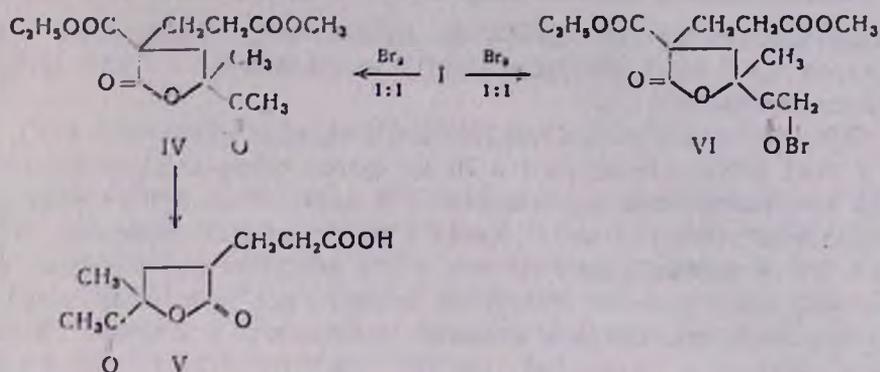
Конденсацией метилизопропенилкетона с β-карбметоксиэтилмалоновым эфиром получен метиловый эфир 6-метил-4,4-дикарбэтоксид-7-оксооктановой кислоты. Изучены некоторые его превращения.

Библ. ссылок 3.

Нами в [1, 2] описан синтез кетозэфиров различного строения. В настоящей работе осуществлен синтез метилового эфира 6-метил-4,4-карбэтоксид-7-оксооктановой кислоты (I) конденсацией метилизопропенилкетона (МИК) с β-карбметоксиэтилмалоновым эфиром в присутствии этилата натрия при 30—35°. Частичным и полным гидролизом I получены 6-метил-4-карбоксид-7-оксооктановая (II) и 6-метил-4-карбоксид-7-оксооктановая (III) кислоты, соответственно.



Изучено бромирование I в сухом четыреххлористом углероде при 15—20°. Найдено, что в случае эквимольного количества брома получается метиловый эфир 6-метил-4,4-дикарбэтоксид-6-бром-7-оксооктановой кислоты, при перегонке циклизующийся в 2-карбэтоксид-2-(β-карбметоксиэтил)-4-ацетилпентанолид-4 (IV) с выходом 89%. Последний переведен в 2-(β-карбоксиил)-4-ацетилпентанолид-4 (V). Бромирование кетозэфира I двумя эквивалентами брома и последующей циклизацией промежуточного дибромкетозэфира получен 2-карбэтоксид-2-(β-карбметоксиэтил)-4-бромацетилпентанолид-4 (VI) с почти количественным выходом.



Экспериментальная часть

β -Карбметоксипропилмалоновый эфир получен по прописи [3].

Метилловый эфир 6-метил-4,4-дикарбэтокси-7-оксооктановой кислоты (I). К смеси 34,45 г (0,14 моля) β -карбметоксипропилмалонового эфира и 11,76 г (0,14 моля) метилизопропенилкетона при 30—35° добавляют метилат натрия (0,28 г натрия в 6 мл абс. метанола), поддерживая температуру смеси в пределах 45—50°. Смесь перемешивают 2 часа при комнатной температуре и 2 часа при 50—60°. Охлаждают, нейтрализуют уксусной кислотой, добавляют воду и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают водой и сушат над безводным сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 39,7 г (86%), т. кип. 145°/1 мм, d_4^{20} 1,1100, n_D^{20} 1,4545; M_{rD} 80,58, выч. 81,06. Найдено %: С 58,40; Н 7,6. $C_{16}H_{26}O_7$. Вычислено %: С 58,18; Н 7,87. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ (кетон) 1715, $\nu_{C=O}$ (сл. эф.) 1740, ν_{C-O-C} 1190, 1250.

Семикарбазон, т. пл. 100—101° (из водного спирта). Найдено %: N 10,88. $C_{17}H_{29}O_7N_3$. Вычислено %: N 10,85.

6-Метил-4-карбэтокси-7-оксооктановая кислота (II). К 33 г (0,1 моля) I в 50 мл спирта при перемешивании и охлаждении водой добавляют 2 г (0,2 моля) едкого натра в виде 20% водного раствора. Смесь перемешивают до гомогенизации, нагревают 1 час на водяной бане и отгоняют большую часть спирта. Охлаждают, подкисляют соляной кислотой и экстрагируют эфиром. Экстракты промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток декарбоксилируют, нагревая под низким давлением и перегоняют в вакууме. Выход 14,7 г (64%), т. кип. 160°/4 мм, n_D^{20} 1,4586, d_4^{20} 1,0997; M_{rD} 60,61, выч. 60,82. Найдено %: С 59,12; Н 8,20. $C_{12}H_{20}O_5$. Вычислено %: С 59,05; Н 8,19. Найдена основность 0,99.

6-Метил-4-карбоксо-7-оксооктановая кислота (III). Смесь 9,9 г (0,03 моля) I и 50 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты слабо кипятят до гомогенизации (5—6 час.). Затем воду отгоняют под водоструйным насосом, а остаток перегоняют в вакууме при 216°/2 мм.

Выход 5,2 г (80%), n_D^{20} 1,4755, d_4^{20} 1,1810; MR_D 51,54, выч. 51,46. Найдено %: С 55,42; Н 7,73. $C_{10}H_{18}O_5$. Вычислено %: С 55,55; Н 7,41. Найдена основность 1,97.

2-Карбэтоксиг-(2-β-карбметоксиэтил)-4-ацетилпентанолид-4 (IV). К 33 г (0,01 моля) кетозфира I в 70 мл сухого четыреххлористого углерода при интенсивном перемешивании и охлаждении водой медленно прикапывают 16 г (0,1 моля) брома в 20 мл четыреххлористого углерода. Смесь перемешивают 10 мин. и под вакуумом водоструйного насоса на холоду удаляют бромистый водород, при небольшом нагревании—растворитель. Остаток дважды перегоняют в вакууме. Выход 26,7 г (89%), т. кип. 155–156°/0,5 мм, d_4^{20} 1,1902, n_D^{20} 1,4643; MR_D 69,84, выч. 69,63. Найдено %: С 56,20; Н 6,7. $C_{14}H_{20}O_7$. Вычислено %: С 56,00; Н 6,66. R_f 0,58 (ТСХ на окиси алюминия II степени активности в системе гексан-эфир, 40:5; проявление—парами йода). Семикарбазон, т. пл. 148–149° (из воды). Найдено %: N 11,80. $C_{13}H_{23}O_7N_2$. Вычислено %: N 11,76. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ (лактон) 1782, $\nu_{C=O}$ (кетон) 1722, $\nu_{C=O}$ (сл. эфир) 1740, ν_{C-O-C} 1216, 1255.

2-Карбэтоксиг-(2-β-карбметоксиэтил)-4-бромацетилпентанолид-4 (VI). Получают аналогично предыдущему из 33 г (0,1 моля) I в 75 мл четыреххлористого углерода, 32 г (0,2 моля) брома в 20 мл CCl_4 . После 2-кратной перегонки в вакууме получают 35,6 г (94%) бром-ацетиллактона (VI), т. кип. 195°/1 мм, d_4^{20} 1,4223, n_D^{20} 1,4900; MR_D 77,05, выч. 77,39. Найдено %: С 49,42; Н 5,11; Br 21,22. $C_{17}H_{19}O_7Br$. Вычислено %: С 44,32; Н 5,01; Br 21,11. R_f 0,45 (эфир—петролейный эфир—гексан, 10:5:5). ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ (лактон) 1770, $\nu_{C=O}$ (кетон) 1715, $\nu_{C=O}$ (сл. эфир) 1735, ν_{C-O-C} 1250, ν_{C-Br} 780.

2-(β-Карбоксиэтил)-4-ацетилпентанолид-4 (V). К 19,1 г (0,34 моля) едкого кали в 90 мл спирта при охлаждении медленно добавляют 33,5 г (0,11 моля) II. Смесь перемешивают 1,5–2 часа, затем нагревают на водяной бане 2 часа и отгоняют спирт. После охлаждения остаток растворяют в воде и экстрагируют эфиром. Водный раствор подкисляют HCl до кислой реакции. Выделившееся масло экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток декарбоксилируют под вакуумом при 30–40 мм и перегоняют в вакууме. Выход 15 г (64%), т. кип. 175°/1 мм, d_4^{20} 1,2148, n_D^{20} 1,4770; MR_D 49,77, выч. 49,58. Найдено %: С 56,12; Н 6,70. $C_{10}H_{14}O_5$. Вычислено %: С 56,07; Н 6,54. Основность 1,95. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ (лакто) 1775, $\nu_{C=O}$ (кетон) 1725, $\nu_{C=O}$ (кислота) 1705, ν_{OH} (кислотный, сильно ассоциированный) 2550–3400.

6-ՄԵԹԻԼ-4,4-ԴԻԿԱՐԲԷԹՕՔՍԻ-7-ՕՔՍՈՕԿՏԱՆՈՎԻ ՄԵԹԻԼԷՍԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Շ. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Գ. ՋԱԼԻՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ստացված է 6-մեթիլ-4,4-դիկարբէթօքսի-7-օքսոօկտանաթթվի մեթիլէսթեր, որի բրոմացմամբ (ռեագենտների 1:1 և 1:2 հարաբերությամբ) սինթեզված են 2-կարբէթօքսի-2-(β-կարբմեթօքսիէթիլ)-4-ացետիլ- և 4-բրոմացետիլ-4-պենտանօլիդները, Նլանյութ էսթերի մասնակի և լրիվ հիդրոլիզի արդյունքում ստացված են 6-մեթիլ-4-կարբէթօքսի-7-օքսոօկտանաթթու և 2-(β-մեթիլ-α-օքսոբուտիլ)գլուտարաթթու:

SYNTHESIS AND CONVERSIONS OF THE METHYL ETHER OF 6-METHYL-4,4-DICARBETOXY-7-OXOOCTANOIC ACID

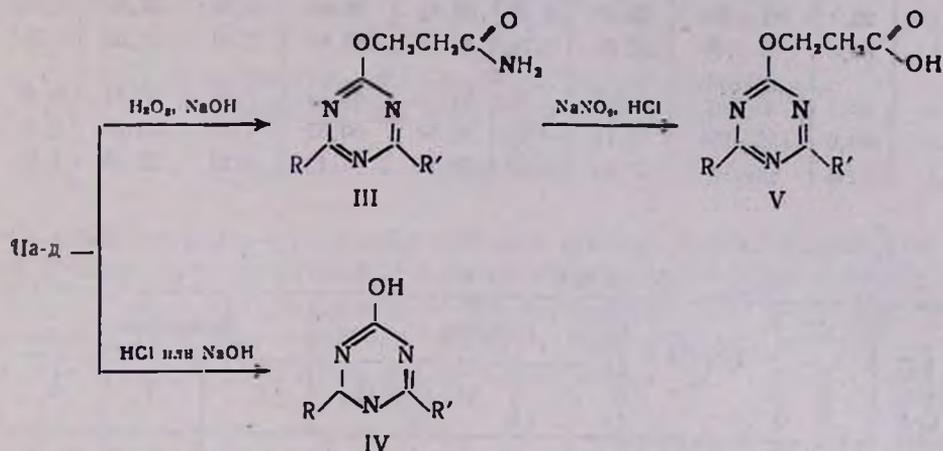
V. S. HAROUTYUNIAN, Sh. H. GHAZARIAN, M. G. ZALINIAN and M. T. DANGHIAN

The methyl ester of 6-methyl-4,4-dicarbethoxy-7-oxooctanoic acid has been synthesized (I), the bromination of which (reagent ratios 1:1 and 1:2) led to the formation of 2-carbethoxy-2-(β-carbmethoxyethyl)-4-acetyl- and 4-bromoacetyl-4-pentanolides. The partial and complete hydrolysis of I produced 6-methyl-4-carbethoxy-7-oxooctanoic acid and 2-(β-methyl-γ-oxobutyl)glutaric acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Ա. Տարկիսյան, Մ. Ա. Կազարյան, Վ. Տ. Արությունյան, Մ. Գ. Ջալինյան, Մ. Տ. Դանգյան, Արմ. քիմ. ժ., 23, 432 (1970).
2. Մ. Գ. Ջալինյան, Մ. Ա. Կազարյան, Վ. Տ. Արությունյան, Մ. Տ. Դանգյան, Արմ. քիմ. ժ., 23, 437 (1970).
3. Մ. Ն. Նազարով, Տ. Ն. Յավյալով, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 300 (1952).

С целью сравнения физиологической активности триазинилокси-пропионовых кислот с ранее полученными триазинилоксипропановыми кислотами [5] было интересно осуществить кислотный и щелочной гидролиз исходных нитрилов. Оказалось, что последние под действием кислот и щелочей при температуре кипящей водяной бани вместо ожидаемых кислот образуют продукты децианэтилирования—окси-симм-триазины.



Намеченную кислоту V нам удалось получить диазотированием [6] соединения IIIг при комнатной температуре.

Отщепление акрилонитрила от соединений IIа-г наблюдалось также в условиях перегруппировки-циклизации β-хлорэтоксипроизводных [7], т. е. нагреванием при 180°.

Экспериментальная часть

2-β-Цианэтилокси-4,6-ди-диметиламино-симм-триазин (IIг) (табл. 1). К смеси 2,6 г (0,01 моля) Iг и 2,8 г (0,04 моля) этиленциангидрина при охлаждении до -5° и перемешивании прикапывают 0,4 г (0,01 моля) 10% раствора едкого натра. Смесь выдерживают в этих условиях 1 час, приливают 20 мл воды и отсасывают выпавший осадок. Получают 1,9 г (80%) IIг, т. пл. 152—154° (октан-бензол, 1:1). Найдено %: С 50,11; Н 6,21; N 35,83. C₁₀H₁₈N₆O. Вычислено %: С 50,85; Н 6,78; N 35,59. R_f 0,58 (ацетон-гексан, 30:70, проявитель 2% AgNO₃+0,4 БФС).

Амид 4,6-ди-диэтиламино-симм-триазинил-2-оксипропионовой кислоты (IIIг) (табл. 2). К смеси 4,8 г (0,02 моля) IIг и 20 мл 30% перекиси водорода при хорошем перемешивании прибавляют по 5 мл 1 н раствора едкого натра и метанола. Смесь нагревают 2 часа при 60—70°, охлаждают до комнатной температуры и отсасывают осадок IIIг. Выход 4,5 г (75%), т. пл. 198—200° (вода). Найдено %: С 46,85; Н 7,20; N 33,3. C₁₀H₁₈N₆O₂. Вычислено %: С 47,25; Н 7,09; N 33,09. R_f 0,68 (ацетон-гексан, 20:80, проявитель 2% AgNO₃+0,4 БФС).

Таблица 1

Соединения II									
Соединения II	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
			С	Н	N	С	Н	N	
а	70,1	101—104	50,02	6,50	35,12	50,85	6,78	35,59	0,30
б	65,6	98—100	52,65	7,18	33,68	52,80	7,20	33,60	0,78
в	68,7	густой сироп	53,96	7,33	31,70	54,54	7,57	31,81	0,48
г	80,0	152—154	50,11	6,21	35,83	50,85	6,78	35,59	0,58
д	72,4	85—87	67,43	8,62	29,20	67,12	8,22	28,76	0,38

Таблица 2

Соединения III									
Соединения III	Выход, %	Т. разл., °С	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
			С	Н	N	С	Н	N	
а	66,6	170—171	48,03	6,40	33,28	47,25	7,09	33,09	
б	81,0	140—142	45,77	7,01	31,33	45,15	7,46	31,34	
в	69,0	118—120	51,60	7,65	29,63	51,07	7,80	29,78	
г	75,0	198—200	46,85	7,20	33,30	47,25	7,09	33,09	

Кислотный и щелочной гидролиз соединения IIг. а) Смесь 4,7 г (0,02 моля) IIг и 20 мл 36% соляной кислоты нагревают на водяной бане 4 часа, затем упаривают досуха, добавляют 25 мл воды, отфильтровывают, фильтрат нейтрализуют содой до pH 7, выпавший осадок отсасывают и получают 3,0 г (83,3%) IVг [5] с т. разл. 263—265°. Найдено %: С 45,27; Н 7,46; N 38,67. C₇H₁₃N₅O. Вычислено %: С 45,89; Н 7,10; N 38,24.

б) Смесь 4,7 г (0,02 моля) IIг и 1,1 г (0,02 моля) 10% раствора КОН нагревают на водяной бане 4 часа, затем подкисляют до pH 4 и выпавший осадок отсасывают. Получают 2,7 г (73,8%) IVг с т. разл. 264—266°.

Расщепление соединения IIг. 4,7 г (0,02 моля) IIг нагревают при 180° 2 часа. Выделившийся акрилонитрил извлекают из оксипроизводного эфирам, прибавляют эфирный раствор хлористого водорода и идентифицируют в виде β-хлорпропионитрила с т. кип. 83—85°/20 мм, n_D²⁰ 1,4358 [8]. Выход IVг 3,2 г (94%), т. пл. 265—267°.

4,6-ди-Диметиламино-симм-триазинил-2-оксипропионовая кислота (Ve). К смеси 1 г (0,014 моля) азотистокислого натрия в 6 мл воды и 1,6 г (0,006 моля) IIIг при охлаждении до -5° медленно прикапывают 16 мл соляной кислоты, выдерживают в этих условиях 30 мин., затем

столько же при комнатной температуре. Отфильтровывают выпавший осадок, фильтрат нейтрализуют NaHCO_3 , отсасывают 3,2 г вещества с т. пл. выше 280° . Растворением последнего в воде и подкислением до pH 5 получают 1,0 г (63%) Vг, т. пл. $158-160^\circ$. Найдено %: С 47,86; Н 6,09; N 27,00. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено %: С 47,06; Н 6,6; N 27,45. R_f 0,68 (ацетон—гексан, 60:40, проявитель 2% $\text{AgNO}_3 + \text{УФ}$). ИК спектр, ν , см^{-1} : $\text{C}=\text{O}$ (1712), $\text{C}=\text{N}_{\text{соль}}$ (1607, 1584, 1532), OH (3270—3443).

2-(β -8իԱնէթիլօքսի)-4,6-բիս-Ալկիլ(ԴիԱլկիլ)ԱմինԱ-սիմ-
Տրիս.Ջիներ եվ նրանց ֆոնԱրկոտիՄները

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ և Լ. Հ. ԱԳԱՋԱՆՅԱՆ

4,6-բիս-Ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիագինների 2-տրիմեթիլամոնիում-քլորիդների և էթիլենցիանհիդրինի փոխազդումից ստացվել են 2-(β -ցիանէթիլօքսի)-4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիագիններ և ուսումնասիրվել է նրանց մի քանի փոխարկումները: Ստացվել և բնութագրվել են համապատասխան ամիդները, թթուները և օքսի-ածանցյալները:

SYNTHESIS AND CONVERSIONS OF 2-(β -CYANOETHYLOXY)-4,6-
-bis-ALKYL(DIALKYL)AMINO-s-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN and L. H. AGHAJANIAN

The interaction 4,6-bis-alkyl(dialkyl)amino-s-triazinyl-2-(trimethylammonium of chlorides with ethylene cyanohydrines has yielded 2-(β -cyanoethoxy)-4,6-bis-alkyl(dialkyl)amino-s-triazines, some conversions of which have been studied. The corresponding amides, acids and oxy-derivatives have been obtained and characterized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Л. Г. Агаджанян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 27, 238 (1974).
2. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Л. Г. Агаджанян, Решение о выдаче авт. свид. по заявке 1942393/23-4, 1974, 12, X.
3. В. Radziszewski, Ber., 17, 1389 (1884); 18, 355 (1885).
4. Л. Х. Виноград, Н. С. Вульфсон, ЖОХ, 29, 1147, 2960 (1959).
5. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 24, 354 (1971).
6. L. Voisvault, Bl., (3), 9, 368 (1893).
7. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Л. Г. Агаджанян. Решение о выдаче авт. свид. по заявке 2199815/04, 1976, 7, X.
8. Общий практикум по орг. химии, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 505.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛОВ И
 1,3,4-ТИАДИАЗОЛОВ

Т. Р. ОВСЕПЯН, А. Х. АВЕТИСЯН, А. А. АРОЯН и Р. В. ПАРОНИКЯН

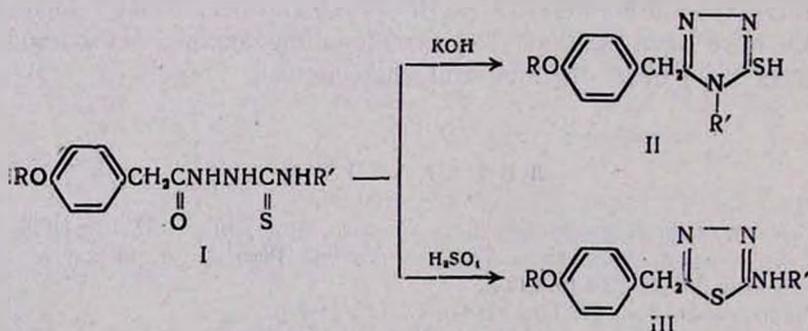
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 V 1976

Описаны щелочная и кислотная циклизации 1-(4-алкоксифенилацето)тиосемикарбазидов и 1-(4-алкоксифенилацето)-4-фенилтиосемикарбазидов в соответствующие 1,2,4-триазолы и 1,3,4-тиадиазолы.

Табл. 3, библи. ссылок 6.

На основании литературных данных, свидетельствующих о высокой антибактериальной активности 3,4-замещенных 1,2,4-триазолов и антибактериальной и гипогликемической активности производных 1,3,4-тиадиазолов [1 — 3], нами был предпринят синтез ряда 1,2,4-триазолов и 1,3,4-тиадиазолов. В качестве исходных соединений были использованы ранее описанные нами 1-(4-алкоксифенилацето)тиосемикарбазиды и 1-(4-алкоксифенилацето)-4-фенилтиосемикарбазиды (I, R' = H, C₆H₅) [4]. Синтезы осуществлены по следующей схеме:



R = CH₃, ..., *изо*-C₄H₉, R' = H, C₆H₅

Циклизация тиосемикарбазидов I в щелочной среде по способу [5] привела к замещенным 1,2,4-триазолам II. Те же тиосемикарбазиды I в присутствии серной кислоты циклизуются с образованием 1,3,4-тиадиазолов III [5].

Строение полученных соединений на примерах II, R = CH₃, R' = H, C₆H₅ и III, R = CH₃, R' = H, C₆H₅ доказано масс-спектрометрическим методом (табл. 1).

Таблица 1

Соединение	Масс-спектры
II $R=CH_3$ $R'=H$	221* (100), 206 (40), 189 (8), 161 (14), 147 (20), 146 (12), 133 (9), 121 (52), 108 (23), 91 (13), 78 (14), 77 (15), 58 (27)
II $R=CH_3$ $R'=C_6H_5$	297 (100), 283 (10), 282 (29), 265 (8), 264 (21), 222 (3), 149 (28), 147 (22), 146 (20), 121 (37), 93 (15), 91 (12), 78 (15), 77 (18), 44 (17), 43 (13)
III $R=CH_3$ $R'=H$	221 (100), 179 (58), 161 (31), 147 (24), 146 (12), 121 (51), 91 (10), 77 (19)
III $R=CH_3$ $R'=C_6H_5$	297 (100), 282 (8), 180 (7), 179 (59), 150 (48), 147 (11), 133 (7), 121 (36), 118 (13)

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

В масс-спектрах обнаружены пики молекулярных ионов с максимальной интенсивностью, а также пики фрагментов, подтверждающие строение указанных соединений.

Чистота синтезированных соединений проверена методом ТСХ.

Изучение антимикробного действия полученных соединений проводили методом последовательных разведений в мясопептонном агаре и на чашках Петри в отношении чувствительного и устойчивого к пенициллину золотистого стафилококка и дизентерийной палочки Флекснера. Результаты испытаний показали, что все соединения лишены антимикробной активности.

У производных с метоксирадикалом определялась острая токсичность на белых мышах при введении препарата *per os*. Соединения оказались малотоксичными и не обладали лечебным действием в предварительных опытах при экспериментальной инфекции белых мышей, вызванной золотистым стафилококком—штамм 4—0.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 30 эв и температуре напуска на 30—40° ниже т. пл. веществ. Температуры плавления определены на столике Боетиус 72/2064. ТСХ проведена на пластинках силуфол УФ-254, проявление ультрамикроскопом.

3-Меркапто-5-(4-алкоксибензил)-1,2,4-триазолы (II, $R'=H$). Смесь 5,0 ммоль тиосемикарбазида I ($R'=H$), 0,43 г (7,8 ммоль) едкого кали и 10 мл воды кипятят до полного растворения осадка и продолжают нагревание еще 2 часа. Охлажденный раствор подкисляют ледяной уксусной кислотой, оставляют стоять 1—1,5 часа и выпавший белый осадок фильтруют. Перекристаллизацию проводят из метанола. ТСХ, система метанол—эфир (1:1) (табл. 2).

Таблица 2

1,2,4-Триазолы II

R	Выход, %	Т. пл., °С	N, %		S, %		R _f
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	83,9	217—218	18,83	19,00	14,61	14,49	0,70
C ₂ H ₅	68,4	219—221	18,00	17,86	13,61	13,63	0,71
C ₃ H ₇	69,5	210—210,5	17,01	16,86	12,72	12,86	0,72
изо-C ₃ H ₇	64,9	198—200	16,99	16,86	12,90	12,86	0,73
C ₄ H ₉	70,3	197—199	15,83	15,20	12,31	12,18	0,75
изо-C ₄ H ₉	61,5	223—224	15,43	15,20	12,88	12,18	0,74

3-Меркапто-4-фенил-5-(4-метоксибензил)-1,2,4-триазол (II, R = CH₃, R' = C₆H₅). Получен аналогично вышеописанному из 1,48 г (5,0 ммоль) I (R = CH₃, R' = C₆H₅), 0,43 г (7,8 ммоль) едкого кали и 10 мл воды. Выход 1,25 г (89,5%), т. пл. 148—149°. Найдено %: N 14, 21; S 10,56. C₁₆H₁₅N₃OS. Вычислено %: N 14,13; S 10,78. R_f 0,67, ТСХ, система метанол—эфир (1:1).

Таблица 3

1,3,4-Тиадиазолы III

R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	N, %		S, %		R _f
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	H	68,4	313—314	18,76	19,00	14,60	14,49	0,30
C ₂ H ₅	H	58,6	282—283	17,83	17,86	13,48	13,63	0,35
C ₃ H ₇	H	72,5	268—270	17,01	16,86	12,63	12,86	0,44
изо-C ₃ H ₇	H	56,9	251—253	16,95	16,86	12,93	12,86	0,43
C ₄ H ₉	H	64,7	226—227	15,48	15,20	12,40	12,18	0,49
изо-C ₄ H ₉	H	53,2	218—220	15,31	15,20	12,06	12,18	0,47
CH ₃	C ₆ H ₅	82,4	182—183	13,99	14,13	10,77	10,78	0,66
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	88,6	167—169	13,28	13,49	10,08	10,29	0,70
C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	76,5	159—161	12,73	12,88	10,02	9,83	0,77
изо-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	68,9	131—133	12,69	12,88	9,58	9,83	0,73
C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	79,2	208—209	12,36	12,35	9,49	9,44	0,81
изо-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	77,3	138—139	12,48	12,35	9,62	9,44	0,79

2-Амино(фениламино)-5-(4-алкоксибензил)-1,3,4-тиадиазолы (III). 5,0 ммоль тиосемикарбазида I растворяют равными порциями в 7 мл серной кислоты (d=1,836). Смесь прикапывают к 50 мл ледяной воды. Образовавшиеся белые кристаллы промывают на фильтре до нейтральной реакции промывных вод и перекристаллизовывают из метанола. ТСХ, система: ацетон — бензол (1:1) (табл. 3).

ՓՈՒՍԱՐԿՎԱԾ 1,2,4-ՏՐԻԱԶՈՒՆԵՐԻ ԵՎ 1,3,4-ԹԻԱԴԻԱԶՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Բ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա. Խ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ Ե Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

Նկարագրված են 1-(4-ալկօքսիֆենիլացետո)թիոսեմիկարբազիդների և 1-(4-ալկօքսիֆենիլացետո)-4-ֆենիլթիոսեմիկարբազիդների հիմնային և թրթիլային ցիկլացումից ստացված համասյատասխան 1,2,4-տրիազոլները և 1,3,4-թիադիազոլները:

Բերված են վերջինների հակամիկրոբային հատկությունների փորձարկման արդյունքները:

SYNTHESIS OF SUBSTITUTED 1,2,4-TRIAZOLES AND 1,3,4-THIADIAZOLES

T. R. HOVSEPIAN, A. Kh. AVETISSIAN, H. A. HAROYAN
and R. V. PARONIKIAN

Alkaline and acid cyclizations of 1-(4-alkoxyphenylaceto)- and 1-(4-alkoxyphenylaceto)-4-phenylthiosemicarbazides into the corresponding 1,2,4-triazoles and 1,3,4-thiadiazoles are described. The results of the testing of the antimicrobial properties of the latter are given.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. B. Akerblom, D. E. S. Campbell, J. Med. Chem., 16, 312 (1973):
2. P. J. Islip, M. R. Johnson, J. Med. Chem., 16, 1308 (1973).
3. Нем. пат., 36, 297 (1965); [С. А., 63, 14874 (1965)].
4. Т. Р. Овсепян, А. Х. Аветисян, А. А. Ароян, С. Г. Карагезян, В. Г. Сарафян, Арм. хим. ж., 29, 700 (1976).
5. А. А. Ароян, Н. С. Ирадян, Арм. хим. ж., 28, 499 (1973):

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ
 ХЛОРАНГИДРИДОВ 2-R-4,6-ДИГЛИЦИЛ-S-ТРИАЗИНОВ
 И НЕКОТОРЫХ БИС-ФЕНОЛОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 III 1976

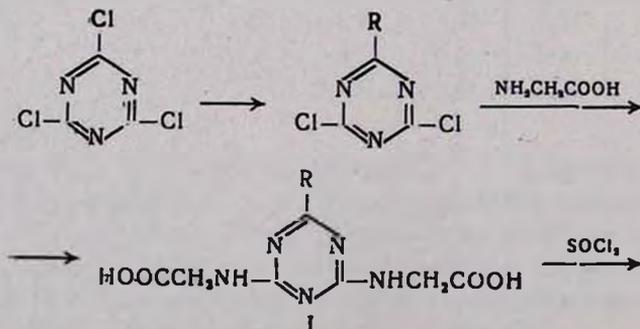
Осуществлен синтез полиарилатов хлорангидридов 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов п-дана, гидрохинона, резорцина, фенолфталеина, 2,2-ди(4-оксифенил)-2-фенилэтана, ди(4-оксифенил)-фенилметана, 1,1-ди-(*p*-оксифенил)-1-(*p*-β-бромэтилфенил)этана.

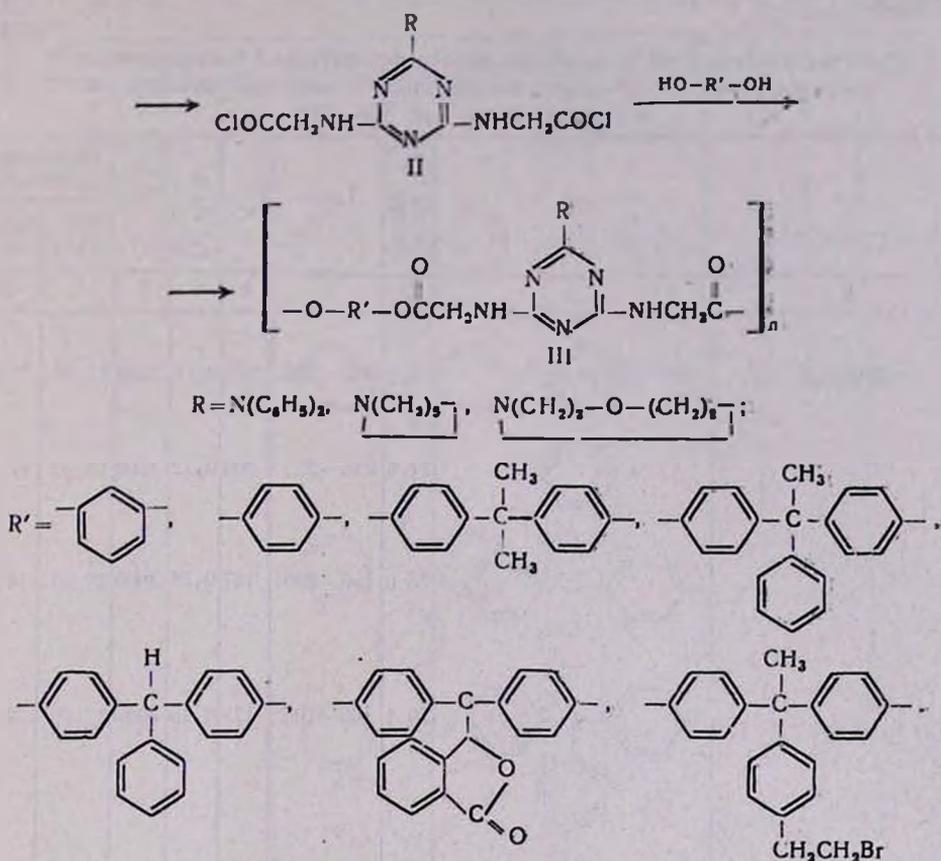
Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 13.

Кутепов и др. [1—3] синтезировали ряд полифенилен-s-триазиновых эфиров высокотемпературной поликонденсацией моноариламинозамещенных цианурхлорида с некоторыми бис-фенолами. Полученные полимеры имели хорошую термостойкость, но их недостатками были относительно низкие температуры размягчения (105—185°) и низкий молекулярный вес (800—1600).

В настоящей работе предпринята попытка получить полифенилен-s-триазиновые эфиры с хорошей термостойкостью и более высокими теплостойкостью и молекулярным весом. Ранее [4] нами были разработаны оптимальные условия синтеза полиарилатов на примере хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина и 2,2-ди(4-оксифенил)пропана. Представлялось интересным изучить влияние введения в макромолекулы полимеров других бис-фенолов, а также влияние заместителя в положении 2 молекулы хлорангидрида на тепло- и термостойкость полученных полиарилатов.

Синтез 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов, их хлорангидридов и полиарилатов на их основе осуществляли по схеме



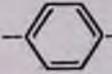
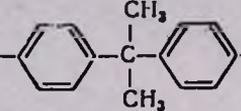
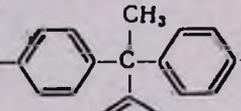
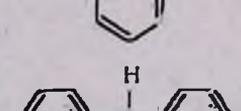
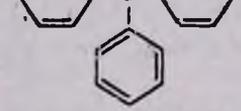
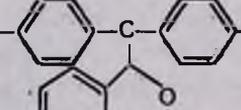
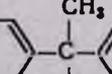


I получали взаимодействием соответствующих 2-замещенных цианурхлоридов с глицином в присутствии щелочи. II синтезировали кипячением I с избытком хлористого тионила в хлороформе в присутствии пиридина.

Синтез полиарилатов на основе 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина и бис-фенолов осуществляли в условиях [4] нагреванием хлорангидридов соответствующих дикислот с бис-фенолами в дитолулене в присутствии порошкообразного магния в течение 10 час. при 150—200°. Свойства полученных низкомолекулярных полиарилатов (олигоарилатов) приведены в таблице. Однако нужно отметить, что в случае II ($\text{R} = \text{N}(\text{CH}_2)_5$ и $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-O}-(\text{CH}_2)_8$) в этих условиях

III получались частично не растворимыми в диметилформамиде (ДМФА). Полностью растворимые в ДМФА III были получены в более мягких условиях нагреванием в течение 8 час. при 150—180°. Такое различие, по-видимому, связано с наличием в молекуле II громоздкого остатка дифениламина, создающего пространственные затруднения, поэтому для успешного проведения поликонденсации хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина с бис-фенолами требуются более жесткие условия.

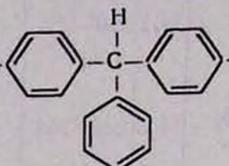
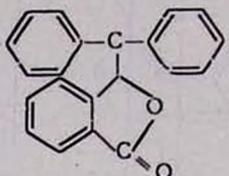
Свойства полиарилатов, полученных высокотемпературной поликонденсацией хлорангидридов 2-R-4,6-диглицил-3-триазинов и некоторых бис-фенолов в течение 10 час. при 150–200°

R	R'	Выход полимера, %	T _{плазм.} , °C	T _{г.} , °C	[η] дм ³ /г, 20°C	M _n	Содержание азота, %	
							най-дено	вычислено
1	2	3	4	5	6	7	8	9
-N(C ₆ H ₅) ₂		78,5	235–240	230	0,11	2900	17,38	17,94
		71,6	215–225	208	0,12	3160	16,80	17,94
		73,0	190–200	187	0,14	3690	13,90	14,33
		79,1	185–195	179	0,15	3950	12,29	12,95
		80,2	170–175	168	0,12	3160	12,90	13,24
		89,9	165–175	161	0,13	3430	12,36	12,42
		66,2	145–165	—	0,08	—	11,55	11,12
-N(CH ₂) ₅ -*		57,6	275–280	—	0,13	3430	21,37	21,86

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$-\text{N}(\text{CH}_2)_5^+$		53,2	260—265	—	0,15	3950	22,28	21,86
..*		54,3	245—255	—	0,14	3690	16,86	16,72
..*		60,7	240—250	—	0,15	3950	14,50	14,88
..*								
..*		61,3	240—255	—	0,12	3160	15,19	15,26
..*		50,0	235—240	—	0,12	3160	14,02	14,18
$-\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2^+$		62,4	290—310	—	0,15	3950	21,60	21,75
..*		60,1	280—290	—	0,14	3690	21,12	21,75
..*		64,3	265—270	—	0,14	3690	16,30	16,65
..*		56,0	260—270	—	0,12	3160	15,16	14,83

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{—N(CH}_2\text{)}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_2\text{—}^*$		58,0	255—265	—	0,13	3430	15,84	15,21
*		55,1	245—260	—	0,12	3160	14,42	14,13

* Синтез вели при 150—180° в течение 8 час.

** Синтез вели при 140—150° в течение 3 час.

При использовании в качестве бис-фенола 1,1-ди(*n*-оксифенил)-1-(*n*-β-бромэтилфенил)этана в указанных условиях получают неплавкие и не растворимые даже в муравьиной кислоте полимеры. Очевидно, в этих жестких условиях, помимо основной реакции поликонденсации, происходит отщепление бромистого водорода от бис-фенола или от образовавшегося полиарилата. Образовавшиеся при этом винильные группы, по-видимому, приводят к разветвлению и поперечному сшиванию линейных макромолекул. При проведении поликонденсации указанного бис-фенола с II $[R=N(C_6H_5)_2]$ в мягких условиях (3 часа при 140—150°) образуется исключительно растворимый продукт с содержанием 10,54% брома, что соответствует теоретическому количеству. Таким образом, создается возможность остановить реакцию на стадии образования растворимого олигоарилата, выделить его, и после добавления наполнителей (или без них) продолжить отверждение нагреванием с одновременным прессованием и получением готовых изделий.

Как видно из таблицы, температуры размягчения и температуры стеклования III аномально понижаются с увеличением заместителя у центрального углеродного атома бис-фенола. В ряду R температуры размягчения полимеров повышались в порядке $N(C_6H_5)_2 < N(CH_2)_5 < N(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$. T_c и $T_{разм.}$ III имеют высокие и близкие значения, что обусловлено сильным межмолекулярным взаимодействием (из-за высокой полярности и водородных связей) и соответствует данным [5]. По этой же причине прямые экстраполяции при определении характеристической вязкости ($[\eta]$) имеют близкий к горизонтальному или горизонтальный, а при определении среднечислового молекулярного веса (\bar{M}_n) даже отрицательный наклон. Все полученные продукты III низкомолекулярные с \bar{M}_n от 3000 до 4000.

Из рис. 1 видно, что синтезированные III обладают хорошей термоокислительной устойчивостью и теряют в весе не более 18% при 300 и не более 40% при 500°. Сшитый полимер на основе хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триазина и 1,1-ди(*п*-оксифенил)-1-(*п*- β -бромэтилфенил)этана обладает повышенной термостойкостью; он теряет до 10% веса при 500° и практически не разлагается до 300°. На термомеханических кривых (рис. 2) довольно четко выражены три переходных состояния. Наличие области высокоэластичности для таких низкомолекулярных продуктов, по-видимому, связано с пластифицирующим действием громоздкого остатка дифениламина и с разветвленностью макромолекул.

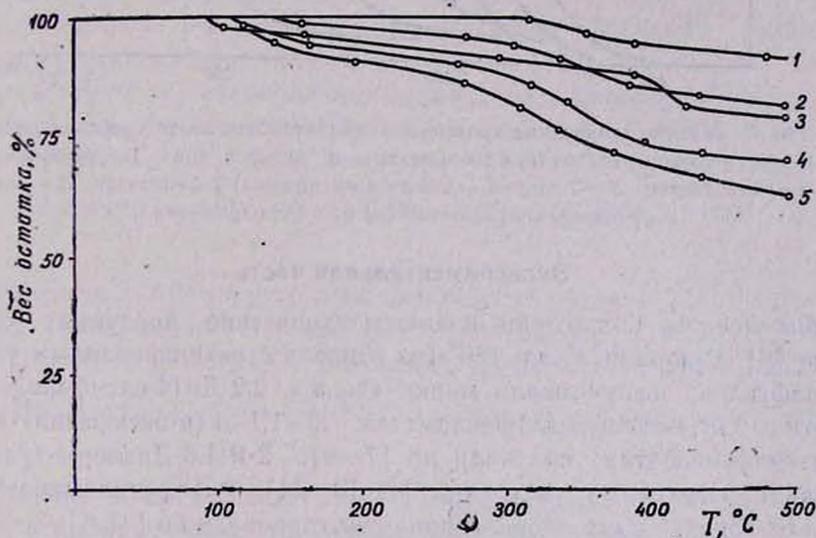


Рис. 1. Динамические термогравиметрические кривые полиарилатов на основе хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триазина и бис-фенолов: 1 — 1,1-ди(*п*-оксифенил)-1-(*п*- β -бромэтилфенил)этан; 2 — 2,2-ди-(4-оксифенил)-2-фенилэтан; 3 — резорцин; 4 — диан; 5 — фенолфталеин.

Все полученные образцы полиарилатов представляют собой порошки различных оттенков коричневого цвета с т. разм. 165—290°. Они не растворимы в обычных органических растворителях, мало растворимы в галоидсодержащих углеводородах и диоксане, растворимы в ДМФА, *N*-метилпирролидоне, *m*-крезоле и муравьиной кислоте. Полимеры III, $R=N(C_6H_5)_2$ хорошо растворяются также в диоксане. Сравнительно плохую растворимость полученных полимеров (даже в случае фенолфталеина), по-видимому, можно объяснить наличием межмолекулярных водородных связей и образованием сильно разветвленных или частично сшитых структур в результате протекания побочных реакций гомоконденсации [1].

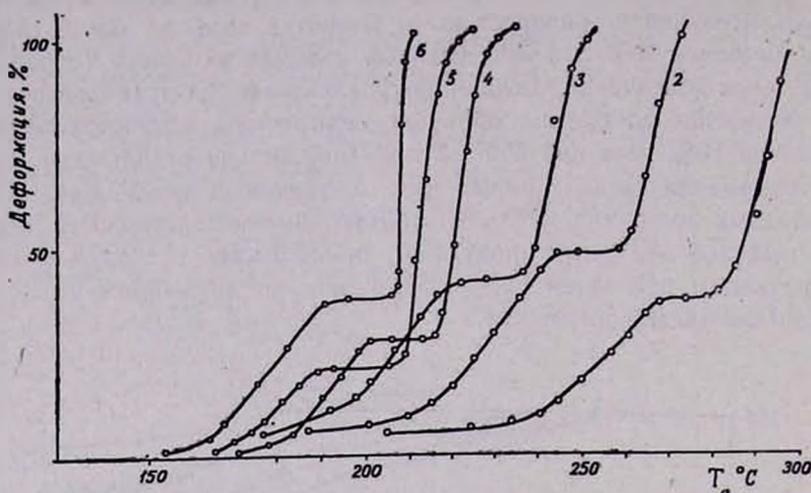


Рис. 2. Термомеханические кривые полнарилатов на основе хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триазины и *бис*-фенолов: 1 — резорцин; 2 — гидрохинон; 3 — диан; 4 — 2,2-ди(4-оксифенил)-2-фенилэтан; 5 — ди(4-оксифенил)фенилэтан; 6 — фенолфталеин.

Экспериментальная часть

бис-Фенолы. Гидрохинон и диан (технические продукты) очищали по [6]. Резорцин, т. пл. 180° (из бензола с активированным углем). Фенолфталеин использовали марки «ч.д.а.». 2,2-Ди(4-оксифенил)-2-фенилэтан, ди(4-оксифенил)фенилметан и 1,1-ди(*n*-оксифенил)-1-(*n*-β-бромэтилфенил)этан получали по [7—9]. 2-*R*-4,6-Дихлор-*s*-триазины получали известными методами [2, 10—11]. 2-Дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триазин и его хлорангидрид синтезировали по [4].

2-Пиперидил-4,6-диглицил-*s*-триазин (I). К раствору 23,3 г (0,1 моля) 2-пиперидил-4,6-дихлор-*s*-триазины в 60 мл ацетона при перемешивании прикапали раствор 15 г (0,2 моля) глицина в 80 мл 5 *n* едкого натра в воде при температуре не выше 10°. Перемешивали еще 0,5 часа при этой температуре, 2 часа при комнатной и 1 час при 45°. При пониженном давлении отогнали ацетон, остаток разбавили водой и при интенсивном перемешивании прилили к избытку 25% уксусной кислоты. Выпавшие белые хлопья отфильтровали, тщательно промыли водой и высушили при 50—60°. Получено 25,6 г (82,6%) 2-пиперидил-4,6-диглицил-*s*-триазины, переосажденного эфиром из смеси ДМФА: диоксан, (1:10), т. пл. 242—244°. Это белый порошок, не растворимый в обычных органических растворителях, мало растворимый в диоксане и хлороформе, хорошо растворимый в ДМФА и *N*-метилпирролидоне. Найдено %: С 46,76; Н 6,06; N 27,02. C₁₂H₁₈N₆O₄. Вычислено %: С 46,45; Н 5,84; N 27,08. ИК спектр, ν , см⁻¹: >C=O 1730; >C=N—_{сопр} 1620, 1550, 1520 и N—H 3320, 3240.

2-N-Морфолил-4,6-диглицил-s-триазин(I). Синтез осуществляли взаимодействием соответствующих исходных соединений аналогично предыдущему. После удаления ацетона реакционную смесь подкислили уксусной кислотой и охладили до 0°. Выкристаллизовавшиеся хлопья отфильтровали, промыли ледяной водой и высушили при 50—60°. Выход 57,8%. Перекристаллизованный из воды 2-N-морфолил-4,6-диглицил-s-триазин представлял собой белый мелкокристаллический порошок с т. пл. 180—182°. Он растворим в ДМФА, диоксане, метаноле, ацетоне, мало растворим в бензоле и хлороформе. Найдено %: С 42,56; Н 5,45; N 27,09. $C_{11}H_{13}N_6O_5$. Вычислено %: С 42,31; Н 5,16; N 26,91. ИК спектр, ν , cm^{-1} : $\begin{matrix} >C=O & 1720; \\ >C=N-_{\text{сопр}} & 1580, 1540; \\ N-H & 3250 \text{ и } C-O-C & 1230, 1120. \end{matrix}$

Хлорангидриды 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов получали взаимодействием I с хлористым тионилом в условиях [4].

Хлорангидрид 2-пиперидил-4,6-диглицил-s-триазина (II) получен с выходом 81,2%, разлагается при 310°. Найдено %: С 41,93; Н 5,07; Cl 20,44; N 23,96. $C_{12}H_{16}Cl_2N_6O_2$. Вычислено %: С 41,51; Н 4,64; Cl 20,42; N 24,20. ИК спектр, ν , cm^{-1} : $\begin{matrix} C=O & 1790, 1780; \\ >C=N-_{\text{сопр}} & 1600, 1520. \end{matrix}$

Хлорангидрид 2-N-морфолил-4,6-диглицил-s-триазина (II) получен с выходом 77,5%, разлагается при 240°. Найдено %: С 37,36; Н 3,88; Cl 20,39; N 23,91. $C_{11}H_{14}Cl_2N_6O_3$. Вычислено %: С 37,83; Н 4,04; Cl 20,31; N 24,06. ИК спектр, ν , cm^{-1} : $\begin{matrix} C=O & 1770, 1720; \\ >C=N-_{\text{сопр}} & 1590, 1510. \end{matrix}$

Все полученные II представляют собой светло-желтые порошки, растворимые в ароматических и галоидсодержащих углеводородах.

Синтез и обработку III проводили по [4]. В случае полимеров, содержащих в положении 2 триазинового цикла остатки пиперидина и морфолина, ввиду их плохой растворимости в диоксане вторичное пересаживание проводили эфиром из ДМФА. Т. разм. III определяли в капиллярах обычным способом, T_c на приборе Цетлина [12], экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс, при этом прилагаемая нагрузка была равна 0,34 кг/см². \bar{M}_n определяли для III, R=N(C₆H₅)₂ в диоксане на эбуллиографе ЭП-68, а для остальных образцов аналогично работе [13]. Термостойкость полимеров изучали на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей нагреванием навески III на воздухе от 20 до 500° (5°/мин). Из данных динамического термогравиметрического анализа путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери веса от температуры. Характеристическую вязкость определяли капиллярным вискозиметром Уббелюде при 20° для растворов всех образцов полимеров в ДМФА. Выходы, т. разм. и другие свойства III определяли для дважды пересаженных образцов.

2-R-4,6-Դիգլիցիլ-*s*-Տրիազինների քլորանշիտրոֆենների
 եվ Կի քսանի բիս-Ֆենոլների շիՄԱՆ վրա Պոլիարիլատների
 Սինթեզ եվ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

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

2-R-4,6-Դիգլիցիլ-*s*-տրիազինների քլորանշիտրոֆենների և դիանի, հիդրո-
 խինոնի, ռեզորցինի, ֆենոլֆտալեինի, 2,2-դի-(4-օքսիֆենիլ)-2-ֆենիլէթանի,
 դի-(4-օքսիֆենիլ)ֆենիլմեթանի և 1,1-դի-(պ-օքսիֆենիլ)-1-(պ-β-բրոմէթիլ-
 ֆենիլ)էթանի փոխազդեցությունից սինթեզված են մի շարք պոլիարիլատներ
 Ցույց է տրված, որ բիս-ֆենոլների կենտրոնական ածխածնի տեղակալիչների
 ծավալի մեծացմանը զուգընթաց օրինաչափորեն իջնում են ստացված պո-
 լիարիլատների հալման և ասլակեցման ջերմաստիճանները:

STUDIES ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYARYLATES ON THE BASIS OF 2-R-4,6-DIGLYCYL- *s*-TRIAZINES AND SOME *bis*-PHENOLS

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

It has been carried out the synthesis of polyarylates on the basis of chloranhydrides of 2-R-4,6-diglycyl-*s*-triasines and some *bis*-phenoles, such as dione, hydroquinone, resorcine, phenolphthalein, 2,2-*di*-(4-oxyphenyl)-2-phenylethane, *di*-(4-oxyphenyl)-phenylmethane and 1,1-*di*-(*n*-oxyphenyl)-1-(*n*-β-bromoethylphenyl)-ethane. It has been shown, that the melting points and glass temperatures of these polyarylates regularly decrease with increasing volumes of the substituents at the central carbon atom of *bis*-phenols.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. А. Муравьев, Т. В. Девдериани, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, Сообщения АН Груз. ССР, 46, 353 (1967).
2. Т. В. Девдериани, Д. Ф. Кутепов, Высокомогл. соед., Б11, 788 (1969).
3. Д. Ф. Кутепов, Пластмассы, № 12, 43 (1970).
4. В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 717 (1976).
5. Д. Оудиан, Основы химии полимеров, Изд. «Мир», М., 1974, стр. 36.
6. У. Серенсон, Т. Кемпбел, Препарат. методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 151.
7. Пат. США № 2858342; [С. А. 53, 6165в (1959)].
8. Пат. США № 2542688; [С. А. 45, 8713е (1951)].
9. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, Э. С. Аванесян, С. Г. Мацолян. Высокомогл. соед., Б14, 537 (1972).
10. R. Audibert, J. Neel. Compt. rend. Acad. Sci. France, 258, 4749 (1964).
11. Г. И. Браз, В. К. Антонов, К. Н. Курдюмова, ЖОХ, 28, 2972 (1958).
12. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1956).
13. В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 505 (1976).

УДК 547.678:6.01

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СМЕШАННЫХ
 ПОЛИАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАНГИДРИДОВ
 2-R-4,6-ДИГЛИЦИЛ-S-ТРИАЗИНОВ И НЕКОТОРЫХ бис-ФЕНОЛОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 IV 1976

Осуществлен синтез полиарилатов на основе хлорангидридов 2-дифениламино-2-пиперидил- и 2-морфолил-4,6-диглицил-s-триазинов и гидрохинона, диана, резорцина, фенолфталеина. Показано, что тепло- и термостойкость, а также растворимость сополиарилатов выше, чем у соответствующих однородных полиарилатов.

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

В предыдущем сообщении [1] нами были рассмотрены однородные полиарилаты двухатомных фенолов. Они отличались хорошей тепло- и термостойкостью, но их недостатком была плохая растворимость в органических растворителях.

Известно [2], что при сополимеризации или сополиконденсации свойства получаемых сополимеров можно варьировать в широких пределах, изменяя соотношение и химическую природу исходных веществ. Исходя из этого, нам представлялось интересным синтезировать смешанные полиарилаты, содержащие *симм*-триазиновый цикл в полимерной цепи.

В настоящей работе проведена сополиконденсация на основе хлорангидридов 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов и некоторых бис-фенолов с целью улучшения свойств этого вида полиарилатов, в частности, растворимости.

Сополиконденсацию проводили высокотемпературным методом, нагреванием смеси соответствующих компонентов в присутствии порошкообразного магния в дитоллиметане, в токе азота в течение 10 час. при 150—200°. На примере хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина (ХАД), диана (Д) и резорцина (Р) показано, что полимер с более высокой температурой размягчения и значением характеристической вязкости ($[\eta]$) получается при соотношении ХАД:Д:Р, равном 1:0,5:0,5 (табл., оп. 1—5). Такое соотношение исходных компонентов было принято за оптимальное и сохранялось при получении других сополиарилатов.

Из таблицы видно, что при близких значениях $[\eta]$ сополимеры имеют более высокие температуры размягчения по сравнению с соот-

ветствующими однородными полиарилатами, полученными в аналогичных условиях.

Таблица

Свойства смешанных полиарилатов на основе хлорангидридов 2-дифениламино-, 2-пиперидил- и 2-морфолил-4,6-диглицил-*s*-триазинов и гидрохинона, диана, резорцина, фенолфталина

№ опыта	Исходные вещества и их соотношение, моли*	Выход полимера, %	[η], дЛ/г	T _{разм.} , °C	Растворимость**		
					в дiox-сане	в аце-тоне	в спирте
1	ХАД:Д:Р=1:1:0	73,0	0,14	190—200	2	1	0
2	ХАД:Д:Р=1:0,9:0,1	66,0	0,13	205—210	2	1	0
3	ХАД:Д:Р=1:0,8:0,2	75,5	0,12	195—205	2	1	1
4	ХАД:Д:Р=1:0,5:0,5	70,6	0,15	230—240	2	1	1
5	ХАД:Д:Р=1:0,2:0,8	71,0	0,13	240—245	2	1	1
6	ХАД:Д:Ф=1:0:1	89,9	0,13	165—175	2	1	0
7	ХАД:Д:Ф=1:0,5:0,5	84,2	0,11	170—180	2	2	1
8	ХАД:Д:Г=1:0:1	71,6	0,12	215—225	2	1	0
9	ХАД:Д:Г=1:0,5:0,5	71,8	0,12	185—200	2	1	1
10	ХАД:Ф:Р=1:0,5:0,5	54,1	0,13	265—275	2	1	1
11	ХАПТ:Д:Р=1:1:0	54,3	0,14	245—255	0	0	0
12	ХАПТ:Д:Р=1:0,5:0,5	66,2	0,13	230—305	2	1	1
13	ХАПТ:Д:Ф=1:0:1	49,9	0,12	235—240	0	0	0
14	ХАПТ:Д:Ф=1:0,5:0,5	70,3	0,14	255—265	2	0	1
15	ХАПТ:Д:Г=1:0:1	53,3	0,15	260—265	0	0	0
16	ХАПТ:Д:Г=1:0,5:0,5	63,6	0,13	280—285	2	1	1
17	ХАПТ:Ф:Р=1:0,5:0,5	57,4	0,15	295—310	2	0	1
18	ХАПТ:ХАД:Д=0,5:0,5:1	78,9	0,13	200—215	2	1	0
19	ХАД:ХАМТ:Д=0:1:1	64,3	0,14	265—270	0	0	0
20	ХАД:ХАМТ:Д=0,5:0,5:1	68,9	0,14	285—290	2	0	1

* ХАД — хлорангидрид 2-дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триазина; ХАПТ — хлорангидрид 2-пиперидил-4,6-диглицил-*s*-триазина; ХАМТ — хлорангидрид 2-морфолил-4,6-диглицил-*s*-триазина; Г — гидрохинон; Д — диан; Р — резорцин; Ф — фенолфталин

** 0 — полимер, в данном растворителе практически нерастворим; 1 — полимер растворим частично; 2 — полимер, растворим полностью.

Динамический термогравиметрический анализ (ДТГА) показал, что смешанные полиарилаты также обладают большей термостойкостью по сравнению с соответствующими однородными полиарилатами. Так, из рис. 1 видно, что сополимеры (кр. 1, 2) теряют не более 10% веса при 300°, в то время как однородные полимеры (кр. 3, 4) теряют при 300° до 19% веса.

По методу [3] вычислен состав сополимеров на содержание азота. Так, в случае сополимера (табл. оп. 4) при соотношении ХАД:Д:Р=1:0,5:0,5 мольное содержание мономеров с дианом и резорцином

составляет 49,58 и 50,41%, соответственно. Доказательством образования смешанных полиарилатов является увеличение растворимости сополимеров по сравнению с однородными полимерами. Особенно хорошо это видно в оп. 11—20, где однородные полиарилаты не растворялись ни в одном из приведенных растворителей, а смешанные полимеры полностью растворялись в диоксане и частично в спирте и ацетоне. Кривые осаждения сополимера и механической смеси гомополимеров, составленные при турбидиметрическом титровании (рис. 2), подтверждают наличие сополиконденсации. Как видно из рис. 2, кривая осаждения сополимера плавная, а на кривой осаждения механической смеси гомополимеров заметен переход, приблизительно соответствующий содержанию исходных гомополимеров.

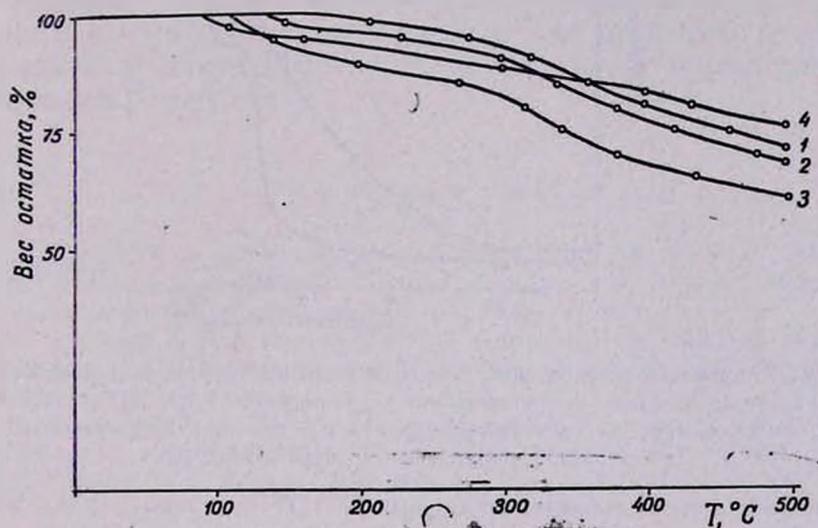


Рис. 1. Динамические термогравиметрические кривые полиарилатов и смешанных полиарилатов на основе хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триазина (ХАД) и гидрохинона (Г), диана (Д), резорцина (Р) и фенолфталеина (Ф): 1 — ХАД:Д:Р=1:0,5:0,5; 2 — ХАД:Ф:Р=1:0,5:0,5; 3 — ХАД:Д:Р=1:1:0; 4 — ХАД:Д:Р=1:0:1.

Среднечисловые молекулярные веса сополимеров (\bar{M}_n) были определены аналогично работе [4] и равнялись 2900—4000.

Все полученные полимеры представляли собой порошки от светло-желтого до коричневого цвета, растворимые в диметилформамиде, нитробензоле, *m*-крезоле, *N*-метилпирролидоне, муравьиной кислоте и указанных в таблице растворителях. При нанесении на дерево их 50% растворов в диоксане после высыхания получают глянцевые покрытия различных оттенков коричневого цвета, хорошо оттеняющие текстуру древесины.

Экспериментальная часть

Хлорангидриды 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов получены по [1]. Фенолфталеин использовали марки «ч.д.а.». Диан и гидрохинон (технические продукты) очищали по [5]. Резорцин, т. пл. 108° (из бензола с активированным углем). Поликонденсацию и обработку полученных полимеров проводили по [1]. Температуру размягчения полимеров определяли в капиллярах обычным способом, характеристические вязкости—капиллярным вискозиметром Уббелоде для растворов

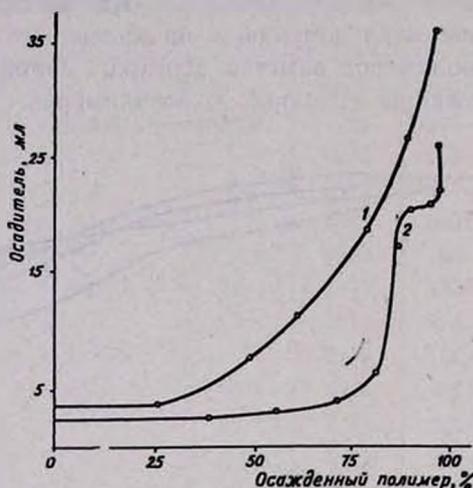


Рис. 2. Кривые осаждения при турбидиметрическом титровании сополимера и механической смеси гомополимеров: 1—сополимер ХАД:Д:Р=1:0,8:0,2; 2—механическая смесь гомополимеров ХАД—диан и ХАД—резорцин в соотношении 0,8:0,2, соответственно.

полимеров в диметилформамиде при 20°. ДТГА проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей нагреванием навески полимера на воздухе (5°/мин) от 20 до 500°. Из данных ДТГА путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери веса от температуры. Турбидиметрическое титрование [6] осуществляли в системе диоксан (растворитель)—петролейный эфир (осадитель) при начальной концентрации полимеров, равной 2%. Выходы, температуру размягчения и $[\eta]$ определяли для образцов дважды пересаженных полимеров.

2-R-4,6-դիգլիցիլ-s-տրիազինների ֆլորուաչիտրիդների
 եվ ՄԻ ֆաևի բիս-Ֆենոլների շիմաև վրա եսուր
 ՊՈԼԻԱՐԻԼԱՏՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
 ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

Գ. Մ. ՊՈԳՍՅԱՆ, Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ Լ Ի. Զ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ

Իրականացված է 2-դիֆենիլամինո-, 2-պիպերիդիլ- և 2-մորֆոլիլ-4,6-դիգլիցիլ-s-տրիագլիցինների ջրորանհիդրիզների և հիդրոսիլիոնի, դիանի, ռեզոր-

ցինի, ֆենոլֆտալինի հիման վրա խառը պոլիարիլատների սինթեզ: Յույց է տրված, որ ստացված համապոլիարիլատների ջերմակայունությունը և լուծելիությունը բարձր է նույնատիպ պոլիարիլատների նկատմամբ:

THE SYNTHESIS AND STUDY OF BLENDED POLYARYLATES ON THE BASIS OF CHLORANHYDRIDES OF 2-R-4,6-DIGLICYL-S-TRIAZINES AND SOME *bis*-PHENOLS

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

It has been carried out the synthesis of blended polyarylates on the basis of chloranhydrides of 2-diphenylamino, 2-piperidyl and 2-morpholyl-4,6-diglicyl-s-triazines and hydroquinone, diene, resorcine, phenolftaleine. It has been shown that the thermo- and heatstability as well as the solubility of copolyarylates are higher then those of the corresponding homogeneous polyarylates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, И. А. Асатуриян, Арм. хим. ж., 30, 74 (1977).
2. А. А. Стрепихеев, В. А. Деревицкая, Г. А. Сломинский, Основы химии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», М., 1966, стр. 168.
3. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 149.
4. В. Н. Заплишный, И. А. Асатуриян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 505 (1976).
5. У. Серенсон, Т. Кемпбел, Препарат. методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 151.
6. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнкова, Изд. АН СССР, ОХН. 650 (1948).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91+547.333

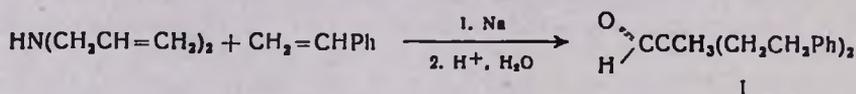
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЛИЛ- И ДИАЛЛИЛАМИНА СО
 СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ НАТРИЯ

А. Ц. КАЗАРЯН, К. Дж. СААКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

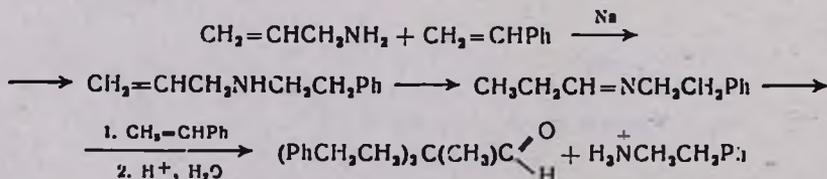
Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 20 VII 1976

При взаимодействии N-алкилаллиламинов со стиролом в присутствии натрия имеет место прототропная изомеризация до N-алкилпропилиденаминов с последующим α-С-алкилированием, приводящая к диалкилированным имиnam пропионового альдегида с высокими выходами [1]. При применении в этой реакции диаллиламина нами после кислотного гидролиза был выделен α,α-ди(β-фенилэтил)пропиональдегид (I) с выходом 46%, причем в отличие от N-алкилаллиламинов индивидуальный алкилированный имин и соответствующий первичный амин не были получены.



В случае аллиламина после гидролиза продукта реакции были получены β-фенилэтиламин (32%) и I (41%). Образование указанных веществ можно представить схемой, включающей в себя первоначальное N-алкилирование до N-(β-фенилэтил)аллиламина, прототропную изомеризацию последнего в N-(β-фенилэтил)пропилиденамин и его α-С-алкилирование.



Низкие выходы продуктов реакции по сравнению с N-алкилаллиламинами, очевидно, можно объяснить изомеризацией аллиламина до N-алкилирования.

Экспериментальная часть

Взаимодействие диаллиламина со стиролом. Смесь 9,7 г (0,1 моля) диаллиламина, 20,8 г (0,2 моля) стирола, 50 мл бензола и 0,1 г натрия при перемешивании кипятили 2—3 часа. После отгонки растворителя продукт реакции гидролизовали 10% серной кислотой и экстрапировали эфиром. Получено 12,3 г (46,2%) α, α -ди(β -фенилэтил)пропиональдегида с т. кип. $181-182^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,5494. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 52° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [2].

Взаимодействие аллиламина со стиролом. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 5,7 г (0,1 моля) аллиламина, 20,8 г (0,2 моля) стирола, 40 мл бензола и 0,1 г натрия получено 7,2 г (41%) α, α -ди(β -фенилэтил)пропиональдегида с т. кип. $181-182^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,5494. Подщелочением водно-кислотного слоя получено 3,9 г (32%) β -фениламина с т. кип. $194-195^{\circ}$, n_D^{20} 1,5257. Пикрат, т. пл. $165-167^{\circ}$ [3].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, А. Т. Бабян, Арм. хим. ж., 25, 494 (1972).
2. А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим., ж., 25, 861 (1972).
3. Словарь орг. соед. ИЛ, М., том 1, 1949, стр. 83.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XXXIII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -КЕТОСПИРТОВ С МАЛОНЫМ ЭФИРОМ В ПРИСУТСТВИИ ПОТАША

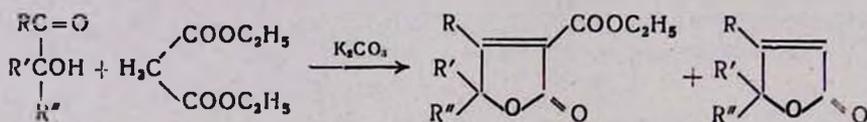
А. А. АВЕТИСЯН, А. Н. ДЖАНДЖАПАНЯН, С. Х. КАРАГЕЗ и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 VII 1976

Ранее был описан синтез α -карбэтокси- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов конденсацией α -кетоспиртов с малоновым эфиром в присутствии этилата натрия [1, 2].

В настоящей работе установлено, что третичные α -кетоспирты успешно конденсируются с малоновым эфиром также в присутствии 4 мол. % поташа, образуя при комнатной температуре или на кипящей водяной бане исключительно α -карбэтокси- β,γ,γ -триалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолиды с выходами 65—70 %.

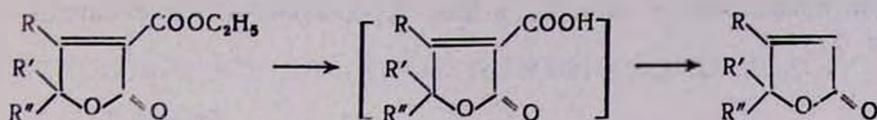


I, VII, R=R'=R''=CH₃; II, R=R'=CH₃, R''=C₂H₅; III, R=CH₃, R'R''=(CH₂)₃;
 IV, VIII, R=R'=C₂H₅, R''=H; V, R=R'=C₃H₇, R''=H; VI, X, R=R'=C₄H₉, R''=H.

Повышение температуры реакции, а также применение большего количества поташа способствуют протеканию побочной реакции—образованию β,γ,γ -триалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов. Так, при взаимодействии диметилацетилкарбинола с малоновым эфиром при комнатной температуре в присутствии эквимольного количества поташа было получено 60% α -карбэтокси- β,γ,γ -триалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида и 31% β,γ,γ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида (VII). При 120—130° и 4 мол. % поташа выходы тех же продуктов составили 35 и 46%.

Вторичные α -кетоспирты (ацилоины) успешно реагируют с малоновым эфиром лишь в присутствии эквимольного количества поташа при комнатной температуре, образуя α -карбэтокси- β,γ -диалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолиды с выходами 63—65%. Одновременно получают функционально незамещенные β,γ -диалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолиды с выходами 20—22%. При переходе к 4 мол. % поташа общий выход продуктов реакции значительно понижается (26—30%).

Образование функционально незамещенных бутенолидов можно объяснить частичным гидролизом карбэтоксилактонов и дальнейшим декарбоксилированием полученных α -карбоксиипроизводных бутенолидов, что было установлено ранее отдельными экспериментами [3—5].



Экспериментальная часть

Взаимодействие третичных α -кетоспиртов с малоновым эфиром.

а. Смесь 0,1 моля α -кетоспирта, 0,1 моля малонового эфира и 4 мол. % поташа перемешивают при комнатной температуре или на кипящей водяной бане 3—4 дня. Реакционную смесь подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния и после удаления растворителя перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы полученных α -карбэтокси- β,γ,γ -триалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

 α -Карбэтокси- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолиды

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Т. пл., °С	Литература
I	70	122—123/1	1,4776	34	[1]
II	65	126—127/1	1,4797	—	[1]
III	68	154—155/1	—	65—66	[1]
IV	63	133—134/0,5	1,4710	—	[2]
V	65	141—142/0,5	1,4710	—	[2]
VI	63	155—158/0,5	1,4720	—	[2]

б. Смесь эквимольных количеств (по 0,1 моля) диметилацетилкарбинола, малонового эфира и поташа перемешивают при комнатной температуре 2 дня. После обработки, аналогичной вышеописанной, получают β,γ,γ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолид с выходом 31% (табл. 2) и α -карбэтокси- β,γ,γ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолид с выходом 60%, т. кип. 122—123°/1 мм, n_D^{20} 1,4776.

в. Смесь 0,1 моля диметилацетилкарбинола, 0,1 моля малонового эфира и 4 мол. % поташа перемешивают при 120—130° 10 час. После обработки получают 45,5% β,γ,γ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида (табл. 2) и 35% α -карбэтокси- β,γ,γ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида с т. кип. 127—129°/2 мм, n_D^{20} 1,4778.

Взаимодействие ацилоинов с малоновым эфиром. Смесь эквимольных количеств (по 0,05 моля) малонового эфира, ацилоина и поташа

перемешивают при комнатной температуре 10 дней, затем подкисляют HCl (1:1) и экстрагируют эфиром. Объединенные экстракты высушивают над сульфатом магния и после удаления растворителя остаток разгоняют в вакууме. Данные для α -карбэтокси- β,γ -диалкил- $\Delta^{2,3}$ -бутенолидов приведены в табл. 1, а для β,γ -диалкил- $\Delta^{2,3}$ -бутенолидов — в табл. 2.

Таблица 2

 α -Незамещенные $\Delta^{2,3}$ -бутенолиды

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Т. пл., °С	Литература
VII	31,0* 45,5**	77—79/1	—	41—42	[3]
VIII	21,5	115—116/0,5	1,4560	—	[5]
IX	22,0	121—123/0,5	1,4560	—	[5]
X	20,3	135—137/0,5	1,4570	—	[5]

* При эквимольном количестве поташа.

** При 4 мол. % поташа и 120—130°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 8, 962 (1970).
2. А. А. Аветисян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 8, 274 (1972).
3. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 688 (1971).
4. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 777 (1971).
5. А. А. Аветисян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 8, 961 (1972).

ПРИСПОСОБЛЕНИЕ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК

Т. А. ЦУЛИКЯН и С. С. МАРКОСЯН

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

Поступило 17 V 1976

В колоночной хроматографии очень часто в слое адсорбента образуются пузырьки воздуха, трещины, нарушающие ход нисходящей элюирующей жидкости, что приводит к уменьшению эффективности разделения.

Обычно заполнение колонки производят тремя способами [1, 2]: 1) загрузкой адсорбента в виде суспензии в подходящем растворителе; 2) засыпанием сухого адсорбента в растворитель; 3) заполнением колонки сухим адсорбентом. Все три способа нами были проверены на практике. Они имеют недостатки, о которых было сказано выше.

В настоящей работе предлагается приспособление, использование которого в колоночной хроматографии предупреждает образование пузырьков воздуха и трещин в слое адсорбента. Оно состоит из: а) трехходового крана, у которого отводы, находящиеся на одной оси, затнуты под углом 90° к ней в направлении, противоположном третьему отводу (они снабжены подходящими шлифами-кернами); б) колонки с адсорбентом 1, снабженной с обоих концов подходящими шлифами-муфтами; в) пустой колонки 2, которая длиннее 1, снабженной снизу шлифом-муфтой.

Использование такого приспособления позволяет удалить воздух из колонки с адсорбентом, заполняя ее растворителем снизу.

Проведенные нами опыты показали, что наиболее благоприятные условия для хроматографирования получаются при следующей последовательности эксперимента.

1. Выбирается хроматографическая колонка 1 необходимых размеров. Наличие шлифов дает возможность герметически закрывать колонку при перерывах в хроматографировании и, следовательно, приостановить процесс испарения растворителя над слоем адсорбента и по возможности довести до минимума продвижение растворителя и разделяемых веществ во время остановок.

2. Необходимое количество адсорбента засыпается в колонку в сухом виде обычным способом [1, 2]. Верхний уровень адсорбента стабилизируется слоем промытого и высушенного песка (3—4 см).

3. Собирается приспособление, изображенное на рис. 1. Растворитель, которым будет проводиться начальное элюирование при хроматографии, заливается в колонку 2 (положение крана А, рис. 2). Растворитель в столбе адсорбента поднимается снизу вверх, равномерно вытесняя воздух. Добавление растворителя в колонку 2 прекращается, когда уровень его в колонке 1 будет на 0,5—1 см выше уровня песка.

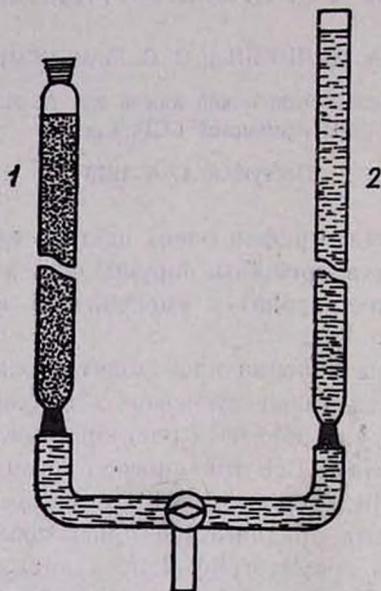


Рис. 1. Общий вид приспособления.

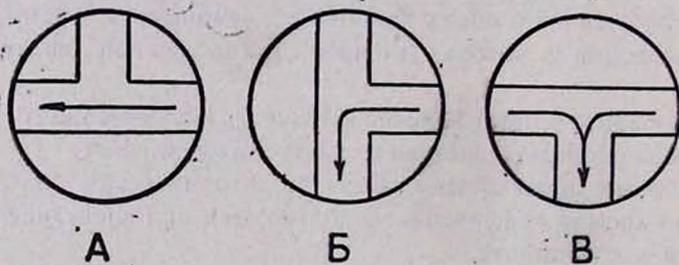


Рис. 2. Положения трехходового крана при работе.

4. Кран переводится сначала в положение Б для сбора излишков растворителя из колонки 2, затем в В. Приспособление разбирается, а колонка 1 с обоих концов закрывается пробками.

5. Разделяемая смесь веществ растворяется (или суспендируется) в минимальном объеме растворителя и переносится в колонку 1. После того, как будет открыт нижний шлиф и уровень раствора разделяемых веществ дойдет до уровня песка, колонка заполняется доверху раство-

рителем с помощью резервуара, служащего для сохранения постоянного уровня (давления) элюирующей жидкости.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Г. В. Самсонов*. Хроматография, Изд. Медгиз, Л., 1955, стр. 48.
2. *E. Lederer*, Chromatographie en chimie organique et biologique, Paris, Vol. 1, 1959, p. 65.

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ НЕКОТОРЫХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

Агрохимия	Агрохим.
Азербайджанский химический журнал	Азерб. хим. ж.
Армянский химический журнал	Арм. хим. ж.
Биохимия	Биохимия
Бюллетень изобретений	Бюлл. изобрет.
Высокомолекулярные соединения	Высокомол. соед.
Доклады Академии наук СССР	ДАН СССР
Доклады Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР	ДАН АрмССР
Журнал аналитической химии	ЖАХ
Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева	ЖВХО
Журнал неорганической химии	ЖНХ
Журнал общей химии	ЖОХ
Журнал органической химии	ЖОрХ
Журнал прикладной химии	ЖПХ
Журнал структурной химии	ЖСХ
Журнал физической химии	ЖФХ
Журнал химической промышленности	Ж. хим. пром.
Заводская лаборатория	Зав. лаб.
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	Изв. АН СССР, ОХН
Известия Академии наук СССР, серия химических наук	Изв. АН СССР, ХН
Известия Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР, серия химических наук	Изв. АН АрмССР, ХН
Известия высшей школы	Изв. ВШ
Кинетика и катализ	Кин. и кат.
Коллоидный журнал	Колл. ж.
Нефтехимия	Нефтехим.
Реферативный журнал „Химия“	РЖХ
Сборник „Органические реакции“	Орг. реакции
Синтезы гетероциклических соединений	Синт. гетер. соед.
Синтезы органических препаратов	Синт. орг. преп.
Словарь органических соединений	Словарь орг. соед.
Синтетический каучук	Синт. кауч.
Теоретическая и экспериментальная химия	ТЭХ
Украинский химический журнал	Укр. хим. ж.
Успехи химии	Усп. хим.
Ученые записки государственных университетов, например, Московского	Уч. зап. МГУ
Химико-фармацевтический журнал	Хим.-фарм. ж.
Химическая промышленность	Хим. пром.
Химия гетероциклических соединений	ХГС
Химия природных соединений	ХПС

- Acta Chemica Scandinavica
 Analytical Chemistry
 Angewandte Chemie
 Angewandte Chemie, International Edition
 Annales de chimie (Paris)
 Annali di chimica (Rome)
 Australian Journal of Chemistry
 Beilstein's Handbuch der organischen Chemie
 Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
 Biochemical Journal
 Biochemische Zeitschrift
 Bulletin des la société chimiques Belges
 Bulletin de la société chimique de France
 Bulletin of the Chemical Society of Japan
 Canadian Journal of Chemistry
 Chemical Abstracts
 Chemical Reviews
 Chemical Communications
 Chemische Berichte
 Chemisches Zentralblatt
 Collection of the Czechoslovak Chemical Communi-
 cations
 Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Aca-
 demie des Sciences
 Gazzetta chimica italiana
 Helvetica Chimica Acta
 Indian Journal of Chemistry
 Industrial and Engineering Chemistry
 Journal of the American Chemical Society
 Journal of Biological Chemistry
 Journal of Chemical Education
 Journal of Chemical Physics
 Journal de chimie physique
 Journal of the Chemical Society (London)
 Journal of the Electrochemical Society
 Journal of the Heterocyclic Chemistry
 Journal of the Indian Chemical Society
 Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry
 Journal of Organic Chemistry
 Journal of Organometallic Chemistry
 Journal of Physical Chemistry
 Journal of Polymer Science
 Journal für praktische Chemie
 Justus Liebig's Annalen der Chemie
 Makromolekulare Chemie
 Monatshefte für Chemie
 Nature (London)
 Naturwissenschaften
 Proceedings of Chemical Society
 Proceedings of the Royal Society (London)
 Quarterly Reviews (London)
 Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
 Roczniki Chemii
 Tetrahedron
 Acta Chem. Scand.
 Anal. Chem.
 Angew. Chem.
 Angew. Chem. Int. Ed.
 Ann. chim.
 Ann. chim. (Rome)
 Austral. J. Chem.
 Beilst.
 Ber.
 Biochem. J.
 Biochem. Z.
 Bull. soc. chim. Belg.
 Bull. soc. chim. France
 Bull. Chem. Soc. Japan
 Can. J. Chem.
 C. A.
 Chem. Rev.
 Chem. Commun.
 Chem. Ber.
 C.
 Coll.
 C. r.
 Gazz. chim. Ital.
 Helv. Chim. Acta
 Indian J. Chem.
 Ind. Eng. Chem.
 J. Am. Chem. Soc.
 J. Biol. Chem.
 J. Chem. Educ.
 J. Chem. Phys.
 J. chim. phys.
 J. Chem. Soc.
 J. Electrochem. Soc.
 J. Heterocycl. Chem.
 J. Indian Chem. Soc.
 J. Inorg. Nucl. Chem.
 J. Org. Chem.
 J. Organomet. Chem.
 J. Phys. Chem.
 J. Pol. Sci.
 J. pr. Chem.
 Lieb. Ann.
 Makromol. Chem.
 Monatsh.
 Nature
 Naturwiss.
 Proc. Chem. Soc.
 Proc. Roy. Soc.
 Quart. Rev.
 Rec. trav. chim.
 Roczn. chem.
 Tetrah.

Tetrahedron Letters	Tetrah. Let.
Transactions of the Faraday Society	Trans. Faraday Soc.
Zeitschrift für analytische Chemie „Fresenius“	Z. anal. Chem.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	Z. anorg. Chem.
Zeitschrift für Chemie	Z. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elektrochem.
Zeitschrift für Naturforschung	Z. Naturf.
Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig)	Z. phys. Chem. (Leipzig)
Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe—Seylers	Z. physiol. Chem.

ԸՆԳԵԱԾՈՒ և Ֆիզիկական Բիւիքա

Սարգսյան Է. Գ., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Էթիկեանի փոքր բանակների ազդեցությունը ֆորմալցեիզի օբսերացման կենսաբանական վրա
Կիրակոսյան Խ. Ա., Ղազարյան Հ. Ա., Սարգսյան Վ. Ա., Էնոնիս Ս. Գ. — Կատոնային պոլիմերիզացիայով ստացված օլիգոմերի մոլեկուլային և ֆունկցիոնալությունը բաշխվածության կապը սեպտիկայի մեխանիզմի 13

Մուշեղյան Ա. Վ., Կսիպոնրիդիս Վ. Խ., Գրիգորյան Գ. Գ., Քամալյան Օ. Ա. — Վիսիկեթիկոնի և դիմեթիլվիսիկեթիկոնի սպիրտների կայուն կառուցվածքի տատանողական հաշվարկ 20

Անօրգանական և անալիտիկ Բիւիքա

Միրզոյան Յ. Վ., Խաչատրյան Վ. Մ., Կարապետյան Զ. Ա. — Հիմնային ներկանյութային բյուրեղային մանրակազույնի հետ ֆոսֆորմոլիբդենային հետերոպոլիթիդի փոխազդեցության մասին 33

Վոլոյման Գ. Մ., Զելիկման Ա. Ն., Շահբազյան Ս. Վ. — Զրածնի գերօքսիդ և ֆտորի իոններ պարունակող ամիակային լուծույթներից մոլիբդենի և վալֆրամի էքստրակտման ուսումնասիրություն 33

Աբրահամյան Ա. Ա., Շամամյան Է. Հ., Աբաշյան Ս. Մ. — Ածխածնի և ջրածնի միջուկային օրգանական միացություն կշռանքը արագ այրելով թթվածնի միջավայրում փակ սխառնում . I 39

Աբրահամյան Ա. Ա., Գոչարյան Ա. Ա. — Կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման պրոդուկտի օքսիդացումը օրգանական միացություններում ածխածնի, ջրածնի և սելենի համատեղ որոշման համար 43

Երեմյան Ի. Վ., Դավթյան Կ. Ա. — Ալիլպերտի ներկայությամբ դիալիլ և ալիլ-զիցերիլ եթերի, ալիլպրոպիլոնատի և դիալիլմալեինատի ֆոտոմեթաթիկ որոշումը արտադրական տեղամասերի օդի միջավայրում 50

Օրգանական Բիւիքա

Մկրյան Գ. Մ., Ռաֆայելյան Գ. Գ., Փափազյան Ն. Հ. — Հետազոտություններ ացետալիենային շարքի միացությունների բնագավառում: XII. Պրոպալդիլ սպիրտի և նրա պարզ եթերների քլորացումը երկաթեթ պլանի քլորիդով
Հարությունյան Վ. Ս., Ղազարյան Շ. Հ., Զայինյան Մ. Գ., Դանդոյան Մ. Տ. — Ծ-Մեթիլ-4,4-դիկալորէթօքսի-7-օքսոհեթանաթթվի մեթիլէսթերի սինթեզ և միջանի փոխարկումներ 62

Դովլաթյան Վ. Վ., Էլիպզյան Կ. Ա., Աղաջանյան Լ. Հ. — 2-(ն-Ցիանէթիլօքսի)-4,6-բիս-ալիլի(դիալիլի)ամինա-սիմ-տրիազիններ և նրանց փոխարկումները
Հովսեփյան Թ. Ռ., Ավետիսյան Ա. Խ., Հարոյան Հ. Ա., Պարոնիկյան Ռ. Վ. — Փոխարկված 1,2,4-տրիազոլիներ և 1,3,4-թիազիազոլիների սինթեզ 70

Պոլոսյան Գ. Մ., Զապլիշնի Վ. Ն., Ասատուրյան Ի. Հ. — 2-R-4,6-Դիզիցիլ-S-տրիազինների քլորանհիդրիդների և միջանի բիս-ֆենոլների հիման վրա պոլիարիլատների սինթեզ և հատկությունների ուսումնասիրում 74

Պոլոսյան Գ. Մ., Զապլիշնի Վ. Ն., Ասատուրյան Ի. Հ. — 2-R-4,6-Դիզիցիլ-S-տրիազինների քլորանհիդրիդների և միջանի բիս-ֆենոլների հիման վրա խառը պոլիարիլատների սինթեզ և հատկությունների ուսումնասիրում 83

Կարճ Եզրագումներ

Ղազարյան Հ. Յ., Սահակյան Կ. Զ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Ալիլ- և դիալիլ-ամինների փոխազդեցությունը օտլրոլի հետ նատրիումի ներկայությամբ
Ավետիսյան Ա. Ա., Ճանճապետյան Ա. Ն., Կարապոյո Ս. Խ., Դանդոյան Մ. Տ. — Հետազոտություններ չհագեցած լակտոնների բնագավառում: XXXIII. Ե-Կետապիրտների փոխազդեցությունը մալոնաթթվի դիէթիլէսթերների հետ պատաշի ներկայությամբ 80

Մուլիկյան Տ. Հ., Մարկոսյան Ս. Ս. — Հարմարանք սյունային բրոմատոգրաֆիայի համար 93

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Саркисян Э. Г., Варданян И. А., Налбандян А. Б.</i> — Влияние малых добавок этилена на кинетику окисления формальдегида	3
<i>Киракосян Х. А., Казарян Г. А., Саркисян В. А., Энтелис С. Г.</i> — Зависимость молекулярно-весаового распределения и распределения по типам функциональности от механизма катионной полимеризации	13
<i>Мушегян А. В., Ксиптеридис В. Х., Григорян Г. Г., Камалян О. А.</i> — Колебательный расчет устойчивой конфигурации винилэтилкарбинола и диметилвинилэтилкарбинола	20

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян Э. А.</i> — О взаимодействии фосформолибденовой гетерополикислоты с основным красителем кристаллическим фиолетовым	25
<i>Вольфман Г. М., Зеликман А. Н., Шахбазян С. В.</i> — Исследования экстракции молибдена и вольфрама трибутилфосфатом из аммиачных растворов, содержащих перекись водорода и ионы фтора	33
<i>Абрамян А. А., Шамамян Э. Г., Аташян С. М.</i> — Определение углерода и водорода методом быстрого сжигания навески органического вещества в атмосфере кислорода в закрытой системе. I.	39
<i>Абрамян А. А., Кочарян А. А.</i> — Использование продукта термического разложения перманганата калия для совместного весового определения углерода, водорода и селена в органических соединениях	45
<i>Еремян Е. В., Давтян К. А.</i> — Фотометрическое определение диаллилового и аллилглицидилового эфиров, аллилпропионата и диаллилмаленната в присутствии аллилового спирта в воздухе	50

Органическая химия

<i>Мкрян Г. М., Рафаелян Д. Г., Папазян Н. А.</i> — Исследования в области соединений ацетиленового ряда. XII. Хлорирование пропаргилового спирта и его простых эфиров действием хлорной меди	57
<i>Арутюнян В. С., Казарян Ш. А., Залинян М. Г., Дангян М. Т.</i> — Синтез и некоторые превращения метилового эфира 6-метил-4,4-дикарбэтоксн-7-оксооктановой кислоты	62
<i>Довлатян В. В., Элазян К. А., Агаджанян Л. Г.</i> — 2-(β -Цианэтилокси)-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-сим-триазины и некоторые их превращения	66
<i>Овсепян Т. Р., Аветисян А. Х., Ароян А. А., Пароникян Р. В.</i> — Синтез замещенных 1,2,4-триазолов и 1,3,4-тиадиазолов	70
<i>Погосян Г. М., Запашный В. Н., Асатурян И. А.</i> — Синтез и изучение свойств полиарилатов на основе хлорангидридов 2-R-4,6-диглицил-с-триазинов и некоторых бис-фенолов	74
<i>Погосян Г. М., Запашный В. Н., Асатурян И. А.</i> — Синтез и изучение свойств смешанных полиарилатов на основе хлорангидридов 2-R-4,6-с-триазинов и некоторых бис-фенолов	83

Краткие сообщения

<i>Казарян А. Ц., Саакян К. Дж., Мартиросян Г. Т.</i> — Взаимодействие аллил- и диаллилмина со стиролом в присутствии натрия	88
<i>Аветисян А. А., Джанджапанян А. Н., Карагез С. Х., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XXXIII. Взаимодействие α -кетоспиртов с малоновым эфиром в присутствии погаша	90
<i>Цуликян Т. А., Маркосян С. С.</i> — Приспособление для хроматографических колонок	93

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Sarkislian E. G., Vardanian I. A., Nalbandian A. B.</i> — The Influence of Small Additions of Ethylene on the Kinetics of Formaldehyde Oxidation	3
<i>Kirakosian Kh. A., Kazarian H. A., Sarkislian V. A., Entelis S. G.</i> — Dependence of Molecular Weight and Functional End Group Distribution of an Oligomer on Cationic Mechanism of Reaction	13
<i>Musheghian A. V., Ksypteridis V. Kh., Grigorian G. G., Kamalian O. A.</i> — The Calculation of the Stable Configuration of Vinylacetylene and Dimethylvinylethylenylcarbinols	20

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Mirzoyan F. V., Tarayan V. M., Karapetian Z. A.</i> — On the Interaction Between the Basic Crystalline Dye Crystal Violet and Phosphoromolibdic Heteropolyacid	25
<i>Voldman G. M., Zelikman A. N., Shahbazian S. V.</i> — The Investigation of Extraction of Molybdenum and Tungsten from Ammonium Solutions, Containing Hydrogen Peroxide and Fluorine Ions	33
<i>Abrahamian A. A., Shamamian E. H., Atashian S. M.</i> — Microdetermination of Carbon and Hydrogen in Organic Compounds by Rapid Combustion in Oxygen Atmosphere in a Closed System. I.	39
<i>Abrahamian A. A., Kocharian A. A.</i> — Combined Gravimetric Microdetermination of Carbon, Hydrogen and Selenium in Organic Compounds by Using the Thermal Decomposition Product of Potassium Permanganate as a Combustion Catalyst and Absorbent of Selenium Oxides	45
<i>Eremian E. V., Davtian K. A.</i> — The Photometric Determination of Diallyl-ether, Allylglycidylether, Allylproptonate and Diallylmalonate in the Presence of Allyl Alcohol in the Air of Industrial Premises	50

Organic Chemistry

<i>Mkrian G. M., Rafaellan D. G., Papazian N. A.</i> — Investigations in the Field of Acetylenic Compounds. XII. The Chlorination of Propargyl Alcohol and Its Ethers by the Action of Cupric Chloride	57
<i>Haroutyunian V. S., Ghazarian Sh. H., Zallintan M. G., Danghian M. T.</i> — Synthesis and Conversions of the Methyl Ether of 6-Methyl-4,4-dicarboxy-7-oxooctanoic Acid	62
<i>Dovlatian V. V., Ellazian K. A., Aghajanian L. S.</i> — Synthesis and Conversions of 2- (β -Cyanoethoxy)-4,6-bis-alkyl(dialkyl)amino-s-triazines	66
<i>Housepan T. R., Avetissian A. Kh., Haroyan H. A., Paronikian R. V.</i> — Synthesis of Substituted 1,2,4-Triazoles and 1,3,4-Thiadiazoles	70
<i>Poghosian G. M., Zapitshni V. N., Assaturian I. H.</i> — Studies on the Synthesis and Properties of Polyarylates on the Basis of 2-R-4,6-Diglycyl s-triazines and Some bis-Phenols	74
<i>Poghosian G. M., Zapitshni V. N., Assaturian I. A.</i> — The Synthesis and Study of Blended Polyarylates on the Basis of Chloranhydrides of 2-R-4,6-Diglycyl-s-triazines and Some bis-Phenols	83

Short Communications

<i>Ghazarian H. Ts., Sahakian K. J., Martirosian G. T.</i> — The Interaction of Allyl- and Diallylamine with Styrene in Presence of Sodium	88
<i>Avetissian A. A., Janjapanian A. N., Karagöz S. Kh., Danghian M. T.</i> — Studies on Unsaturated Lactones. XXXIII. The Reaction of α -Ketoalcohols with Malonic Ether in the Presence of Potash	90
<i>Tsulikian T. H., Markosian S. S.</i> — A Device for Column Chromatography	93