

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.

Խ Մ Բ Ա Պ Ր Ա Գ Ա Ն Գ Ո Ղ Ե Փ Ր Ա

Ա. Թ. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Մ. Հ. Բաղդանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Թառայան, Մ. Հ. Իսկիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանֆիլյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրենյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ա. Ա. Տեր-Ղանիկյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), М. О. Бадалян (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)

Խմբագրություն հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամություն, 24դ, հեռ. 56-08-31

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.943

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

Эм. А. ОГАНЕСЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VII 1976

Изучена кинетика низкотемпературного окисления пропионового альдегида в реакторах, обработанных борной кислотой и хлористым калием. Сделано заключение, что разветвление происходит на поверхности реактора вследствие гетерогенного радикального распада надпропионовой кислоты.

Рис. 4, библиографические ссылки 9.

Ранее при изучении реакции окисления пропионового альдегида [1, 2] в интервале температур 225—325° в реакторе, обработанном борной кислотой, и в тефлоновом реакторе было обнаружено, что в зависимости от природы поверхности меняется количественный состав продуктов, в частности соотношение концентраций надпропионовой кислоты и гидроперекиси RO_2H . В тефлоновом реакторе выход надкислоты оказался выше. Было сделано предположение об образовании ряда продуктов как при гомогенном, так и гетерогенном распаде радикалов RCO и RCO_2 .

Последующими исследованиями [3] было установлено, что при низких температурах надпропионовая кислота распадается по гетерогенному радикальному механизму с переходом радикалов в объем.

Представляло интерес изучить влияние природы и состояния поверхности реактора на кинетику реакций окисления пропионового альдегида при низких температурах в условиях более отчетливого влияния гетерогенных факторов.

В качестве реакторов были использованы пирексовые трубки ($l=67$ см, $d=3,3$ см), обработанные борной кислотой и KCl . Выбор этих поверхностей был продиктован резко отличающимся влиянием надпропионовой кислоты на них [3]. Опыты проводились в потоке при атмосферном давлении в интервале 125—175°. Содержание альдегида в воздушной смеси составляло 8%. Методика опытов подобна описанной ранее [1, 2].

В изученном интервале температур был зарегистрирован спектр ЭПР перекисных радикалов, не отличающийся по форме от полученного прежде [1, 2].

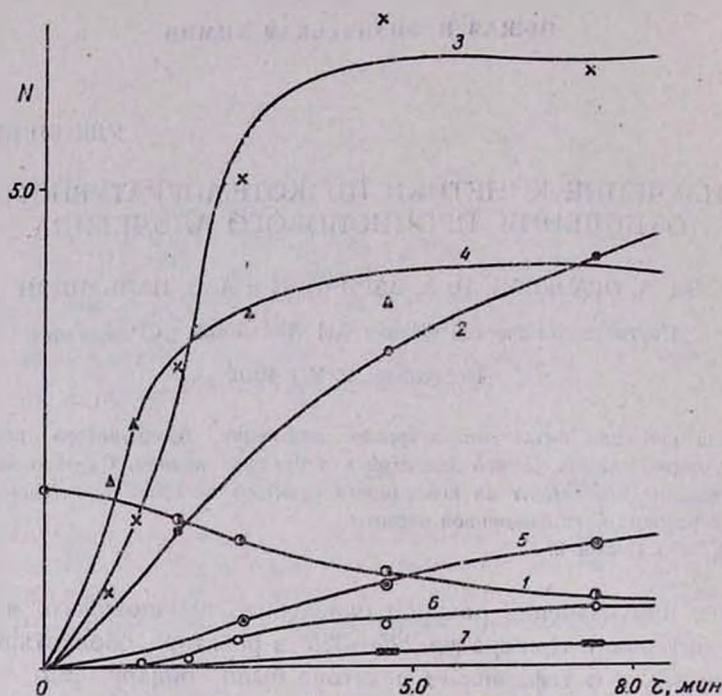
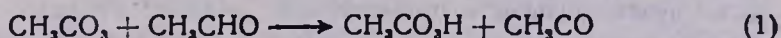


Рис. 1. Кинетические кривые расходования C_2H_5CHO (1) и накопления $C_2H_5CO_2H$ (2), $C_2H_3CO_2H$ (3), перекисных радикалов (4), CH_3CHO (5), CO_2 (6), C_2H_4 (7), CO (7) при 175° в реакторе, обработанном борной кислотой, состав смеси 8% C_2H_5CHO и 92% воздуха. $[C_2H_5CHO] = N \cdot 10^{13}$, $[C_2H_5CO_2H] = N \cdot 2 \cdot 10^{17}$, $[RCO_2H] = N \cdot 2 \cdot 10^{16}$, $[RCO_2] = N \cdot 0,4 \cdot 10^{13}$, $[CH_3CHO] = N \cdot 10^{16}$, $[CO_2] = N \cdot 10^{17}$, $[CO] = N \cdot 10^{17}$, $[C_2H_4] = N \cdot 10^{17}$.

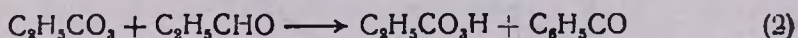
На рис. 1 приведена кинетика окисления C_2H_5CHO при 175° в реакторе, обработанном борной кислотой. Как видно из рисунка, расходование альдегида (кр. 1) происходит автокаталитически. Главным конечным продуктом в отличие от данных, полученных ранее [1, 2], является пропионовая кислота (кр. 2), выход которой достигает 70% от израсходованного альдегида при $\tau_c = 2,75$ мин. В значительно меньших количествах образуется надпропионовая кислота (кр. 3)—промежуточный продукт окисления. Кинетическая кривая (4) накопления перекисных радикалов симбатна кривой (3) накопления надпропионовой кислоты. В пределах ошибок эксперимента максимальные концентрации радикалов и перекиси достигаются одновременно с максимальной скоростью расходования альдегида. Максимальный выход перекиси составляет 10% от израсходованного альдегида, а максимальная концентрация радикалов $\sim 10^{13}$ част/см³.

В продуктах окисления обнаружен CO_2 в количестве, превышающем CO , C_2H_4 и CH_3CHO . При окислении последнего в условиях эксперимента возможно образование надуксусной кислоты по реакции



$$K_1 = 3 \cdot 10^{-15,8} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек} [4]$$

Ввиду того, что метод анализа надкислоты [1], применяемый в данной работе, не позволяет разделить надпропионовую и надуксусную кислоты, необходимо было убедиться в том, что детектируемая надкислота является в основном $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$. С этой целью было рассчитано максимально возможное отношение выходов $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ и $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, образующихся по реакциям (1) и (2).



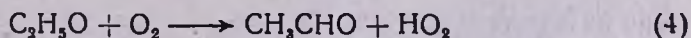
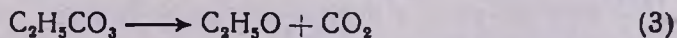
$$K_2 = 3 \cdot 10^{-15,3} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек} [4]$$

Принимая, что отношение скоростей реакций (2) и (1) пропорционально отношению концентраций соответствующих надкислот, рассчитаем W_2/W_1 при 175° , подставляя значения констант скорости и концентраций CH_3CHO и $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ в точке максимума. Расчет показывает, что $\frac{W_2}{W_1} \sim 3 \cdot 100$, даже если принять равными концентрации ра-

дикалов CH_3CO_3 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3$. Отсюда следует, что выход надуксусной кислоты пренебрежимо мал.

На рис. 2 приведена кинетика окисления пропионового альдегида при 175° в реакторе, обработанном KCl . Как видно из рисунка, окисление альдегида по-прежнему протекает по автокаталитическому закону, однако максимальная скорость его расходования и концентрация перекисных радикалов увеличились по сравнению с таковыми реактора, обработанного борной кислотой, при значительном уменьшении выхода надкислоты, максимальные количества которой составляют уже 4,8% от израсходованного $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$. Выход пропионовой кислоты уменьшился и при $\tau_x = 2,3$ мин. составляет 44% от израсходованного альдегида.

Значительно выросли выходы ацетальдегида и двуокиси углерода, а максимальные скорости их накопления в 1,6 раза, т. е. пропорционально увеличению максимальной концентрации перекисных радикалов при переходе от реактора, обработанного борной кислотой, к реактору, обработанному KCl . Полученные результаты можно связать с последовательностью реакций



Установлен интересный экспериментальный факт. В отличие от реактора, обработанного борной кислотой, в реакторе, обработанном

KCl, на котором, как известно, хорошо распадаются перекиси, обнаружены гидроперекись RO_2H , являющаяся, по всей видимости, гидроперекисью этила, и C_2H_5OH , в то время как количества этилена оказались ниже чувствительности применяемых методов анализа. Зависимость выхода этилена от природы поверхности реакционного сосуда была отмечена в работах [5, 6] при изучении кинетики реакции окисления про-

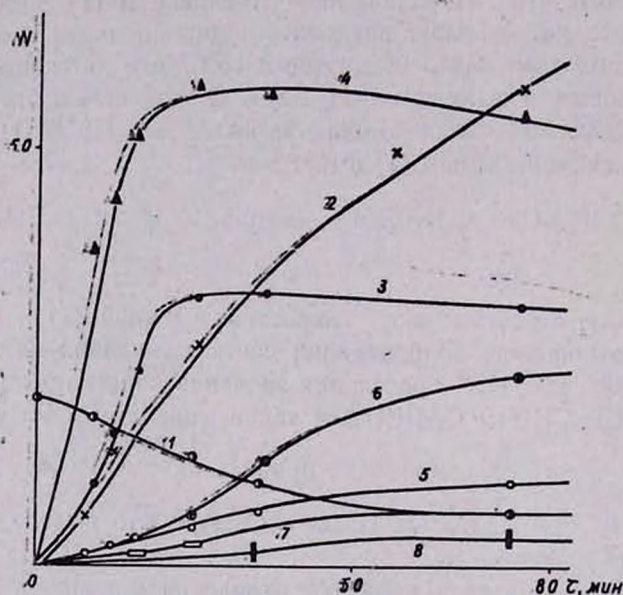
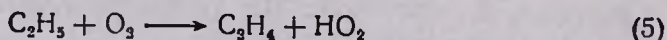
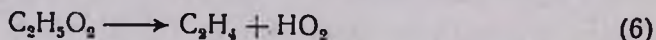


Рис. 2. Кинетические кривые расходования C_2H_5CHO (1) и наполнения $C_2H_5CO_2H$ (2), $C_2H_5CO_2H$ (3), перекисных радикалов (4), CO_2 (5), CH_3CHO (6), $C_2H_5O_2H$ (7), CO (8), C_2H_5OH (8) при 175° в реакторе, обработанном KCl, состав смеси 8% C_2H_5CHO и 92% воздуха. $[C_2H_5CHO] = N \cdot 10^{18}$, $[C_2H_5CO_2H] = N \cdot 10^{17}$, $[RCO_2H] = N \cdot 10^{16}$, $[RCO_2] = N \cdot 0.4 \cdot 10^{13}$, $[CH_3CHO] = N \cdot 10^{16}$, $[CO_2] = N \cdot 10^{17}$, $[RO_2H] = N \cdot 10^{17}$, $[CO] = N \cdot 10^{17}$, $[C_2H_5OH] = N \cdot 10^{17}$.

пионового альдегида в интервале $400-500^\circ$ в реакторах, обработанных борной кислотой и KCl. Было сделано предположение о гетерогенном образовании C_2H_4 и CH_3CHO . Для объяснения наличия этилена в реакторе, обработанном борной кислотой, и его отсутствия в реакторе, обработанном KCl, мы рассмотрели возможные пути его образования по реакциям



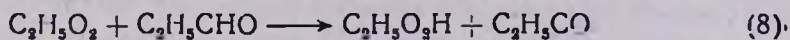
или



При низких температурах образование этилена будет происходить в основном по первому пути, т. к. второй требует высокой энергии активации (33 ккал/моль [7]). Исходя из наличия этилена только в реакторе, обработанном борной кислотой, можно предположить, что образование

этилена идет гетерогенно по реакции $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$. На поверхности, обработанной борной кислотой, гибель радикалов меньше [8], поэтому скорость реакции (5) будет выше, чем в реакторе, обработанном KCl. При низких температурах с реакцией (5) успешно будет конкурировать реакция (7) $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_5O_2$. В реакторе, обработанном KCl, отношение скоростей реакций W_7/W_5 будет больше, чем в реакторе, обработанном борной кислотой. Соответственно и концентрация перекисных радикалов $C_2H_5O_2$, приводящих к образованию гидроперекиси, будет выше. Поэтому и гидроперекись этила обнаруживается только в реакторе, обработанном KCl.

Поскольку в реакторе, обработанном KCl, обнаружены два типа перекисей—надпропионовая кислота и гидроперекись этила, образование которых связано с взаимодействием радикалов $C_2H_5CO_3$, и $C_2H_5O_2$ с альдегидом по реакциям (2) и (8), соответственно,



$$K_8 = 1,25 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек} [7]$$

представляло интерес оценить отношение концентраций радикалов $(RCO_3)/(RO_2)$. Исходя из скоростей образования перекисей и принимая, что

$$\frac{W_2}{W_5} = \frac{K_2 [RCO_3] [A]}{K_8 [RO_2] [A]} \sim \frac{(RCO_2H)}{(RO_2H)}, \text{ пренебрегая скоростями}$$

их расходования и учитывая, что при 175° $\frac{(RCO_2H)}{(RO_2H)} \sim 1$, получаем

$$\frac{(RCO_3)}{(RO_2)} \sim 10^3. \text{ Таким образом, в реакторе, обработанном KCl, мы}$$

имеем дело в основном с радикалами RCO_3 . Поскольку в реакторе, обработанном борной кислотой, отсутствует гидроперекись, а надпропионовая кислота образуется в значительных количествах, то, очевидно, что и в этом случае в основном регистрируются радикалы $C_2H_5CO_3$.

Кинетические закономерности, подобные описанным, наблюдались и при проведении реакции при более низких температурах. На рис. 3 и 4 приведена кинетика окисления пропионового альдегида, полученная в реакторах, обработанных борной кислотой и KCl, при 150° . С понижением температуры уменьшились скорости реакции окисления и выход радикалов. Однако разница в скоростях стала резче. Так, например, в реакторе, обработанном KCl, она уже в 2 раза превосходит полученную в реакторе, обработанном борной кислотой. Наблюдаемые закономерности имеют много общего с установленными при окислении ацетальдегида в этих двух типах реакторов [9] в том же интервале температур. По аналогии и из экспериментальных данных, приведенных в данном сообщении, можно заключить, что разветвление при низких температурах происходит вследствие гетерогенного радикального распада надпропионовой кислоты. В реакторе, обработанном KCl, больше скорость ее распада (3) и соответственно выше скорость расходования альдегида и выход радикалов. Конечно, существенную

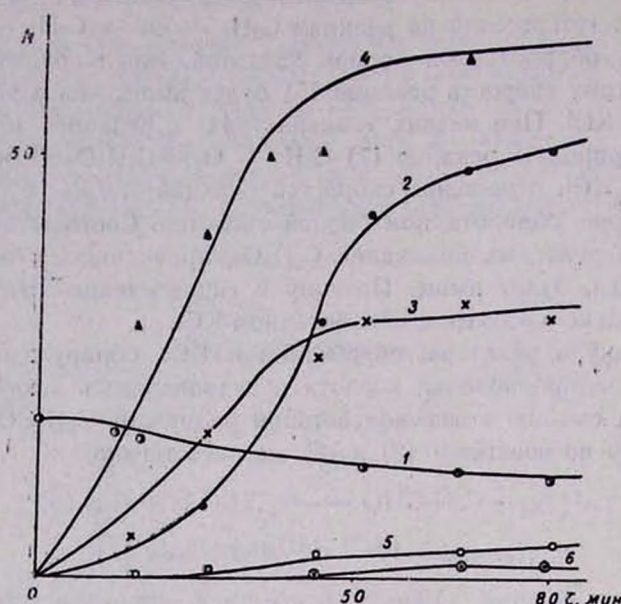


Рис. 3. Кинетические кривые расходования C_2H_5CHO (1) и накопления $C_2H_5CO_2H$ (2), $C_2H_5CO_2H$ (3), перекисных радикалов (4), CO_2 (5), C_2H_4 (6) при 150° в реакторе, обработанном борной кислотой, состав смеси 8%, C_2H_5CHO и 92% воздуха. $[C_2H_5CHO] = N \cdot 10^{18}$, $[C_2H_5CO_2H] = N \cdot 10^{17}$, $[RCO_2H] = N \cdot 3 \cdot 10^{16}$, $[RCO_2] = N \cdot 0,7 \cdot 10^{15}$, $[CO_2] = N \cdot 10^{17}$, $[C_2H_4] = N \cdot 10^{17}$, $[CO] = N \cdot 10^{17}$.

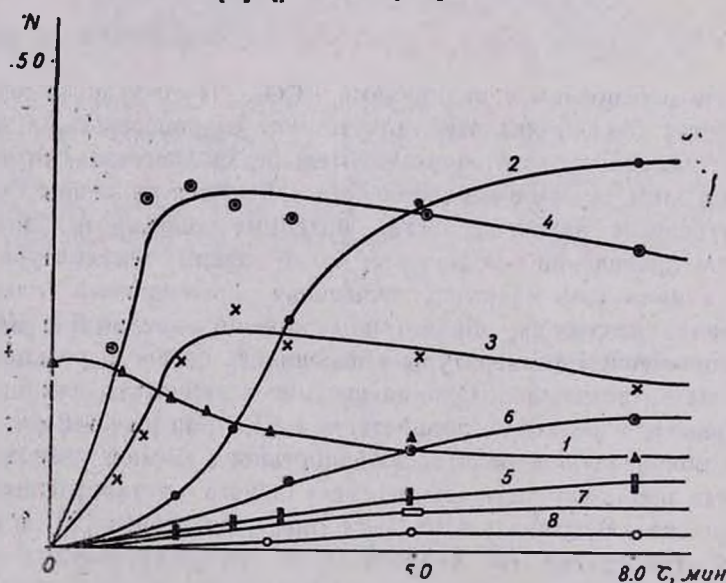


Рис. 4. Кинетические кривые расходования C_2H_5CHO (1) и накопления $C_2H_5CO_2H$ (2), $C_2H_5CO_2H$ (3), перекисных радикалов (4), CO_2 (5), CH_3CHO (6), $C_2H_5O_2H$ (7), CO (8), C_2H_5OH (8) при 150° в реакторе, обработанном KCl, состав смеси 8%, C_2H_5CHO и 92% воздуха. $[C_2H_5CHO] = N \cdot 10^{18}$, $[C_2H_5CO_2H] = N \cdot 2 \cdot 10^{17}$, $[RCO_2H] = N \cdot 10^{16}$, $[RCO_2] = N \cdot 0,5 \cdot 10^{15}$, $[CO_2] = N \cdot 10^{17}$, $[CH_3CHO] = N \cdot 10^{16}$, $[RO_2H] = N \cdot 10^{17}$, $[CO] = N \cdot 10^{17}$, $[C_2H_5OH] = N \cdot 10^{17}$.

роль играют и реакции гетерогенной рекомбинации радикалов. Однако при низких температурах конкуренция радикального распада надкислоты и гетерогенной рекомбинации радикалов приводит к увеличению скорости расходования пропионового альдегида в реакторе, обработанном KCl.

ՊՐՈՊԻՈՆԱԼԴԵԶԻԴԻ ԶԱՐԴԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱ

Է. Ա. ՀՈՎՀԱՆԵՍԻԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրվել է պրոպիոնալդեհիդի օքսիդացումը մթնոլորտային ճնշման տակ բորաթթվով և KCl մշակված անոթներում 125—175°C ջերմաստիճանային տիրույթում: Ստացված փորձնական արդյունքներից եզրակացվել է, որ հիմնական առաջատար ակտիվ կենտրոնները $C_2H_5CO_3$ ռադիկալներն են և որ ճյուղավորումը հիմնականում պայմանավորված է մակերևույթի վրա դերպրոպիոնաթթվի հետերոգեն ռադիկալային քայքայումով:

INVESTIGATION OF LOW TEMPERATURE PROPIONALDEHYDE OXIDATION KINETICS IN VESSELS, TREATED WITH BORIC ACID AND POTASSIUM CHLORIDE

E. A. HOVHANESEAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

The oxidation kinetics of propionaldehyde has been investigated in vessels treated with boric acid and potassium chloride at atmospheric pressure and a temperature interval of 125—175°C. The experimental data obtained suggest that a heterogeneous decomposition of perpropionic acid into radicals on the surface of the vessel is responsible for the branching.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Эм. А. Оганесян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 138 (1976).
2. Эм. А. Оганесян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 209 (1976).
3. Г. О. Багдасарян, Эм. А. Оганесян, И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 899 (1976).
4. J. E. Griggs, G. Skirrow, Oxid. and Comb. Rev., 3, 47 (1968).
5. R. R. Baldwin, Trans. Faraday Soc., 65, 792 (1969).
6. R. R. Baldwin, Trans. Faraday Soc., 67, 3521 (1971).
7. Intern. Symp. on Comb., 1, 346 (1967).
8. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 193, 123 (1970).
9. Э. А. Оганесян, И. В. Капанцян, И. А. Варданян, Кин. и кат., 17, 165 (1976).

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

О. М. НИАЗЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12. V 1976

Проведено термическое окисление метана при 513°C. Изучена кинетика накопления всех промежуточных и конечных продуктов реакции, а также расходования исходных веществ.

Показано, что образование муравьиной кислоты может происходить по следующим реакциям:

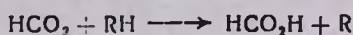
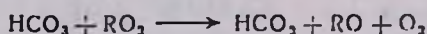


Рис. 2, библи. ссылок 14.

Нами экспериментально было показано [1], что в реакции гермического окисления метана концентрация метилперекисных радикалов достигают 10^{13} *част/см³*, а измеренная в опыте скорость накопления формальдегида обеспечивается в реакциях квадратичного продолжения цепи



с последующим распадом метоксильного радикала на формальдегид и атом водорода



Наряду с этим метоксильный радикал приводит к образованию метилового спирта



Количественные данные о радикалах в зоне реакции были получены благодаря использованию кинетического метода вымораживания радикалов [2, 3]. Существование квадратичных реакций продолжения цепи перекисных радикалов ранее было показано [4] на примере фотоинициированного окисления метана и этана изучением кинетики накопления ведущих активных центров с помощью того же метода вы-

мораживания радикалов. Общность механизма развития основной цепи посредством квадратичных реакций перекисных радикалов и линейных реакций более активных алкоксильных радикалов в реакциях окисления углеводородов подтвердилась и при изучении термического окисления пропана тем же методом [5]. С точки зрения развиваемых представлений интересно установить пути образования и других кислородсодержащих продуктов, в частности кислот. Возникновение муравьиной кислоты в реакции окисления метана, например, при повышенных давлениях, отмечено в работе [6]. Однако количественных данных по кинетике накопления этого продукта в литературе нам не удалось найти.

В настоящей работе показано, что в реакции окисления метана при низких давлениях, например 117 тор, накапливается муравьиная кислота в измеримых количествах. Изучена кинетика ее накопления наряду с другими продуктами реакции. В этих же условиях методом вымораживания радикалов [2, 3] измерена концентрация ведущих активных центров.

Разделение муравьиной кислоты проводилось на колонке ($l=3$ м, $d=3$ мм), заполненной полихромом, обработанным твином—60, содержащим 2% азекислоты [7]. Детектор—катарометр, скорость газаносителя (гелий) 30 см³/мин. Температура колонки 135°. При анализе кислоты в колонку вводилась проба объемом 4 мкл. Метиловый спирт, СО, СО₂, СН₄, О₂, Н₂О, Н₂ анализировались хроматографически, формальдегид, Н₂О₂—фотокolorиметрически, органические перекиси—иодометрически. Опыты проводились в статических условиях при 513°, $P_{\text{исх}} = 117$ и 235 тор, $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1:2$.

Кинетические кривые накопления всех промежуточных продуктов реакции приведены на рис. 1 и 2. При временах контакта, соответствующих максимальной скорости превращения: метан-кислородной смеси данного состава, указанных давлениях и температуре в струевых условиях была измерена концентрация перекисных радикалов $(0,8-1) \cdot 10^{13}$ част/см³. Это значение несколько ниже величины $4 \cdot 10^{13}$ част/см³, измеренной в более богатой метаном смеси ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2:1$, при $P=236$ тор и $T=491^\circ\text{C}$) [1], тем не менее данная концентрация достаточно высокая для обеспечения возникновения формальдегида по реакциям 1,2 со скоростью накопления $4 \cdot 10^{13}$ част/см³. сек, вычисленной по экспериментальным данным (рис. 1). Скорости эти обеспечиваются, если даже принять наименьшие значения для константы скорости реакции 1, приводимые в [8], $2 \cdot 10^{-13}$ см³/част. сек.

Скорость накопления муравьиной кислоты при $P=117$ тор (рис. 1), согласно экспериментальным данным, примерно в 3 раз ниже скорости накопления формальдегида— $1,4 \cdot 10^{13}$ част/см³. сек.

Образование муравьиной кислоты и углекислого газа, очевидно, связано с дальнейшими превращениями формальдегида; процесс возникновения муравьиной кислоты неминуемо ведет к радикалу НСО,

первично образующемуся в той или иной реакции превращения формальдегида

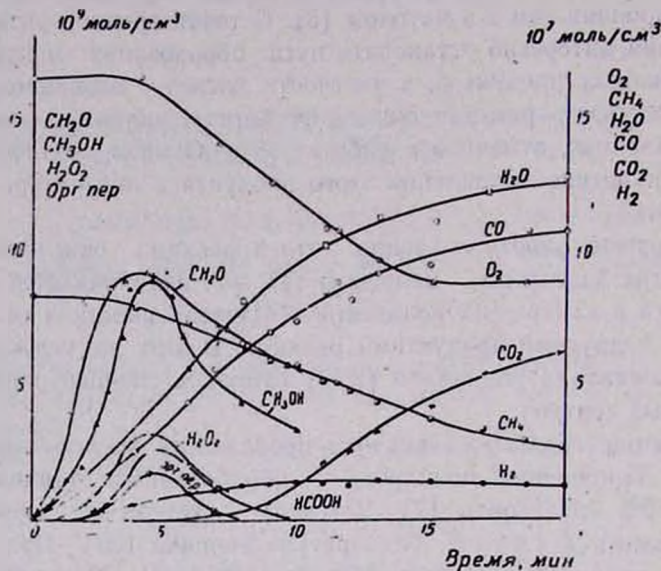
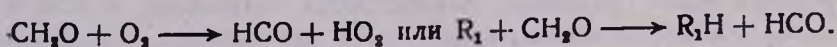


Рис. 1. Кинетика расходования исходных веществ и накопления промежуточных и конечных продуктов в реакции окисления метана при 513°C , $P_{\text{исх}} = 117 \text{ тор}$; $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$.

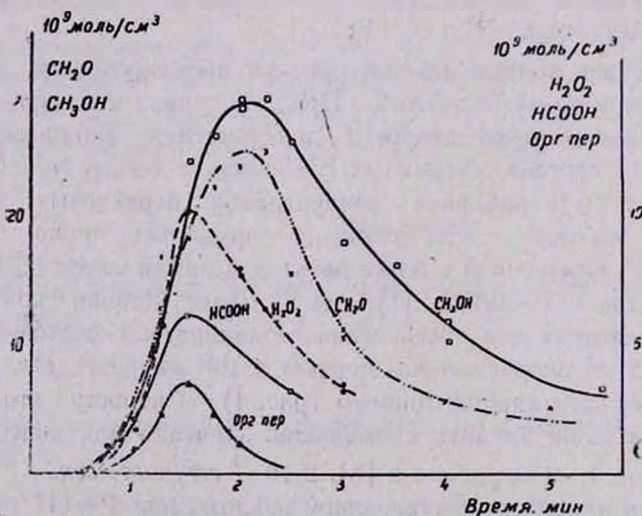
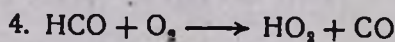


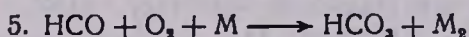
Рис. 2. Кинетика накопления промежуточных продуктов в реакции окисления метана при 513°C , $P_{\text{исх}} = 235 \text{ тор}$; $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$.

Далее радикал HCO , взаимодействуя с кислородом, приводит к возникновению CO и радикала HO_2 .



Константа скорости этой реакции достаточно большая — $K_4 = 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ [3, 9], и экспериментально измеренная максимальная скорость накопления CO $W_{\text{CO}} = 10,8 \cdot 10^{14} \text{ част/см}^3 \cdot \text{сек}$ (по данным рис. 1) по реакции 4 может быть обеспечена при концентрации радикалов $[\text{HCO}] \approx 10^{10} \text{ част/см}^3$.

При этих концентрациях радикалы HCO могут с достаточно большой скоростью превращаться в радикалы HCO₂ по реакции

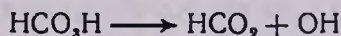


Далее радикалы HCO₂ приведут к образованию муравьиной кислоты

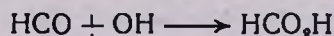


Оценка показывает, что измеренная скорость накопления кислоты $W = 1,4 \cdot 10^{13} \text{ част/см}^3 \cdot \text{сек}$ будет обеспечиваться при значениях $K_5 \geq 10^{-33} \text{ см}^6/\text{част}^2 \cdot \text{сек}$, если $[\text{HCO}] = 10^{10} \text{ част/см}^3$. При этом концентрация HCO₂ не будет превышать $\sim 10^9 - 10^{10} \text{ част/см}^3$, если даже считать, что E_7 может быть очень высокой $10 \div 15 \text{ ккал/моль}$, при значении предэкспоненциального множителя в $10^{-11} \text{ см}^3/\text{част} \cdot \text{сек}$. Наибольшей должна быть концентрация радикалов HCO₂. Действительно, при наименьшем значении для $K_6 = 2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{част} \cdot \text{сек}$ скорость накопления кислоты $1,4 \cdot 10^{13} \text{ част/см}^3 \cdot \text{сек}$ обеспечивается при измеренной на опыте $[\text{RO}_2] = (0,8 - 1) \cdot 10^{13} \text{ част/см}^3$ при $[\text{HCO}_2] = 7,8 \cdot 10^{12} \text{ част/см}^3$. Все оцененные концентрации радикалов не превышают экспериментально измеренные суммарные концентрации перекисных радикалов. Это обстоятельство говорит в пользу образования муравьиной кислоты по реакциям 6—8.

По мнению авторов работы [10], образование кислоты может происходить по реакции 7, но при этом HCO₂ образуется в результате распада надмуравьиной кислоты



хотя образование этой кислоты связывают с существованием радикала HCO₂. Другие исследователи [6] считают, что муравьиная кислота образуется в результате реакции



что, на наш взгляд, менее вероятно, чем взаимодействие по реакции 6 двух, более устойчивых перекисных радикалов, концентрации которых во всех случаях должны быть значительно выше, чем $[\text{HCO}]$ и $[\text{OH}]$.

Таким образом, квадратичными реакциями продолжения цепи между перекисными радикалами RO₂ и линейными реакциями дальней-

шего развития цепей с участием более активных радикалов типа RO можно объяснить возникновение основных кислородсодержащих продуктов реакции, в том числе образование муравьиной кислоты в реакции газофазного окисления метана.

Лишь один экспериментальный факт образования CH_2O и спирта примерно с равными выходами, полученных и в работе [11], требует привлечения дополнительных объяснений.

Если пользоваться величиной константы скорости реакции 3, равной $K_3 = 10^{-12} \exp(-11000/RT)$ [12], и принять нормальный предэкспонент 10^{13} сек^{-1} для константы скорости реакции 2 при энергии активации $E = 30 \text{ ккал/моль}$ [12], то в условиях нашего эксперимента выход формальдегида должен превышать выход метилового спирта. Между тем в условиях работы [13] отношение экспериментально измеренных значений выходов этих продуктов соответствует расчетному, если пользоваться приведенными значениями констант реакций 2 и 3.

Остается предположить, что состояние поверхности и обработка ее оказывают существенное влияние на это соотношение.

В соответствии с данными [13] надо полагать, что существует и гетерогенный путь возникновения метилового спирта из гидроперекиси метила, которая накапливается в реакции в измеряемых количествах и в наших условиях. При этом соотношение между гомогенным и гетерогенным путями образования, естественно, будет зависеть от состояния и обработки поверхности, а также от величины S/V (где S —поверхность и V —объем реакционной зоны).

Вопрос этот должен быть предметом специальных исследований.

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻԱՅՈՒՄ ՄՐՋՆԱԹՔՎԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐ ՌԴԻԿԱԼՆԵՐԸ

Օ. Մ. ՆՊԱՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանի թերմիկ օքսիդացումը 513°C -ում ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$)։ Ուսումնասիրված է բոլոր միջանկյալ նյութերի (H_2O_2 , HCOOH , օրգանական պերօքսիդներ, CH_3OH , CH_2O) և վերջանյութերի (H_2O , CO , CO_2 , H_2) կուտակման, ինչպես նաև ելանյութերի ծախսման կինետիկան։

Ռադիկալների սառեցման մեթոդով բեակցիոն զոնայում չափված է պերօքսիդային ռադիկալների կոնցենտրացիան ($0,8-1,0 \cdot 10^{13}$ մասնիկ/սմ³)։ Ցույց է տրված, որ մեթանի գազաֆազ օքսիդացման ռեակցիայում հիմնական թթվածին պարունակող նյութերի, այդ թվում մրջնաթթվի առաջացումը պայմանավորված է RO_2 ռադիկալների միջև ընթացող քառակուսային և ավելի ակտիվ RO ռադիկալների հետագա շղթայի զարգացման ռեակցիաներով։

POSSIBLE ROUTES OF FORMIC ACID FORMATION IN THE OXIDATION OF METHANE

O. N. NIAZIAN, L. A. KHACHATRIAN and A. H. MANTASHIAN

The thermic oxidation of methane at 513°C has been studied. $P_{in} = 117$ and 234 torr with an initial composition of the reaction mixture of methane and oxygen in the ratio of 1:2. The kinetics of accumulation of all intermediates (H_2O_2 , $HCOOH$, organic peroxides, CH_3OH , CH_2O) and final reaction products (CO , CO_2 , H_2O , H_2) and that of consumption of the initial substances have been studied.

The concentration of peroxide radicals in the reaction zone $[(0.8-1) \cdot 10^{13} \text{ part/cm}^3]$ has been measured by the radical freezing method. The formation of the main oxygen-containing reaction products and among them that of formic acid in the gas phase oxidation of methane may be explained by quadratic reactions taking place between radicals and by further chain propagation reactions of more active RO radicals.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, ЖФХ, 41, 341 (1977).
2. А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 46, 3030 (1972).
3. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газо-фазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, 1975.
4. А. А. Манташян, М. А. Бейбутиян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 202, 120 (1972).
5. Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, Л. А. Хачатрян, А. А. Манташян, Кин. и кат. 17, 304 (1976).
6. G. L. Bauerle, J. Fire and Flammabil, 5, 190 (1974).
7. Р. В. Паронян, В. К. Саркисян, ЖАХ, 19, 604 (1974).
8. D. A. Parkes, XV-th Symp. on Combustion. Tokyo, 1974, p. 150.
9. I. A. Vardanyan, G. A. Sachyan, A. G. Piliposyan, A. B. Nalbandyan, Comb. and Flame, 22, 153 (1974).
10. N. Pellni, S. Antonik, Bull. soc. chim. France, 12, 2735 (1974).
11. Е. М. Кегелян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 17, 856 (1976).
12. В. Н. Кондратьева, Константы скорости газофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1971.
13. I. P. Fisher, G. R. Tipper, Trans. Far. Soc., 59, 1163 (1963).

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ—ХЕЛАТ АМИНОАЦЕТАТА СЕРЕБРА

Дж. Г. ЧШМАРИТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1976

Изучена кинетика полимеризации акриламида в воде, инициированной системой персульфат калия—хелат аминокеттата серебра. Определена скорость инициирования методом ингибирования и из зависимости обратной величины средней степени полимеризации от $[P]_0^{1/2}$. Установлено, что глицин участвует в акте передачи цепи. Рассчитаны коэффициент передачи цепи через молекулу глицина и его температурная зависимость.

Рис. 4, табл. 7, библи. ссылок 11.

В литературе имеется мало работ по изучению кинетики полимеризации акриламида в присутствии окислительно-восстановительных систем, хотя последние представляют практический интерес.

Фото- и радиационная полимеризации акриламида (АА) в воде изучены Дейнтоном и сотр. [1, 2], по данным которых, отношение

$\frac{K_p}{\sqrt{K_{обр}}}$ не зависит от способа инициирования и рН среды.

Громовым показано, что скорость полимеризации АА зависит от природы растворителя. Кинетика полимеризации АА в воде сложна, т. к. зависимость суммарной скорости от концентраций инициатора и мономера во многом зависит от природы инициатора. Скорость полимеризации (W_n) АА в воде можно выразить обобщенным уравнением

$$W_n = K [I]^a [M]^b \quad (1)$$

где $0,35 < a \leq 0,5$ и $1 \leq b \leq 2$ [1, 2, 3—8].

В настоящей работе изложены кинетические данные, полученные при полимеризации АА в воде, инициированной системой $K_2S_2O_8$ — NH_2CH_2COOAg . Согласно нашим данным [9], эта система является источником свободных радикалов при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

W_n определялась dilatометрически. Dilатометр заполнялся под (01 ~) жомм(мвв 4 тор). Температура поддерживалась постоянной с

точностью $\pm 0,05^\circ$. Скорость иницирования определялась методом ингибирования. В качестве ингибитора брался 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (NRO \cdot). W_n определялась с учетом того, что объем сокращается на $7,85 \cdot 10^{-4}$ мл при 100% конверсии $5,2 \cdot 10^{-5}$ молей АА [7]. Среднечисловой молекулярный вес рассчитывался по формуле

$$[\eta]_{30^\circ (\text{H}_2\text{O})} = 6,8 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_n^{0,66}.$$

$[\eta]$ определялась в присутствии электролита (NaCl).

Данные по изучению влияния начальных концентраций АА, $[M]$, персульфата калия $[P]$, глицина $[A]$ и Ag^+ на W_n при 25° приведены в табл. 1—4.

Таблица 1

$$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}, [A]_0 = [\text{KOH}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}, [\text{Ag}^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$[M]_0$, моль/л	0,25	0,375	0,5	0,75
$10^3 \cdot W_n$, моль/л·мин	0,5	0,7	1,0	1,33

Таблица 2

$$[A]_0 = [\text{KOH}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}, [M]_0 = 0,25, [\text{Ag}^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$10^3 \cdot [P]_0$, моль/л	0,6	1	2	3
$10^3 \cdot W_n$	0,2	0,37	0,55	0,65

Таблица 3

$$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}, [M]_0 = 0,25, [\text{Ag}^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$10^3 \cdot [A]_0 = [\text{KOH}]_0$, моль/л	2	3	4	5
$10^3 \cdot W_n$	0,25	0,34	0,42	0,55

Таблица 4

$$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}, [A]_0 = [\text{KOH}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}, [M]_0 = 0,25 \text{ моль/л}$$

$10^3 \cdot [\text{Ag}^+]$, г·ион/л	0,5	1	1,5	2
$10^3 \cdot W_n$	0,2	0,3	0,4	0,5

На основании данных табл. 1—4 получаем

$$W_n = K_{\text{эфф}} [P]_0^{1/2} \cdot [\text{комплекс}]_0^{1/2} \cdot [M]_0, \quad (2)$$

что совпадает с классическим уравнением скорости радикальной полимеризации в стационарной области.

Таким образом,

$$K_{эфф} = K_p (K_{ин} : K_{обр})^{1/2} \quad (3)$$

Температурная зависимость скорости полимеризации акриламида определялась на основании рис. 1.

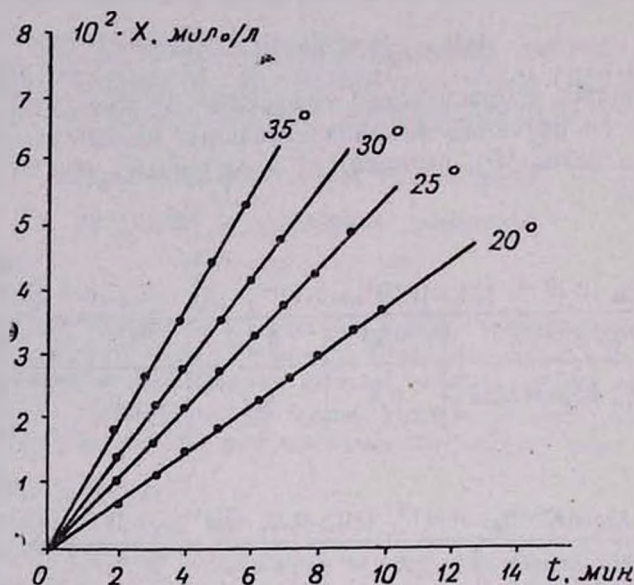


Рис. 1. Влияние температуры на кинетику полимеризации акриламида при $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, $[Ag^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$, $[M]_0 = 0,25$ моль/л.

Из (2) следует, что при неглубоких превращениях

$$K_{эфф} = \frac{W_{ин}}{[P]_0^{1/2} \cdot [\text{комплекс}]_0^{1/2} \cdot [M]_0} = 3 \cdot 10^9 \exp(-11900/RT) \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1} \quad (4)$$

Из (2) следует также, что

$$W_{ин} = K_{ин} [P]_0 \cdot [\text{комплекс}]_0 \quad (5)$$

Для проверки этого предположения и расчета $K_{ин}$, а следовательно, и $\frac{K_p}{\sqrt{K_{обр}}}$ по (3) нами определялась $W_{ин}$ методом ингибирования.

Из табл. 5 следует, что

$$\tau = a [RNO \cdot], \quad (6)$$

где τ —продолжительность индукционного периода.

Таблица 5

$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0,25$, $[Ag^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л				
$10^3 \cdot [RNO \cdot]_0$, моль/л	4	6	8	10
τ , мин	50	80	102	128

$$W_{ин} = \frac{[RNO\cdot]}{\tau} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ М мин}^{-1} \text{ при } 25^\circ$$

Из рис. 2 и 3 следует, что

$$W_{ин} = K_{ин} \cdot [\text{комплекс}]_0 \cdot [P]_0 \quad (7)$$

откуда

$$K_{ин} = \frac{W_{ин}}{[P]_0 \cdot [\text{комплекс}]_0} = 7,8 \cdot 10^{-2} \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1} \quad (8)$$

при 25° .

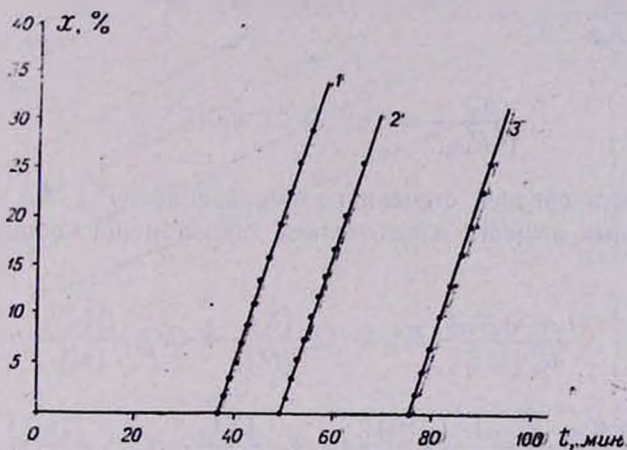


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации акриламида при 25° в присутствии постоянного количества ингибитора и при различных начальных концентрациях персульфата калия: 1 — $[P]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$, 2 — $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, 3 — $[P]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $[A]_0 = [KOH] = 5 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0,25$, $[Ag^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$, $[RNO\cdot] = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

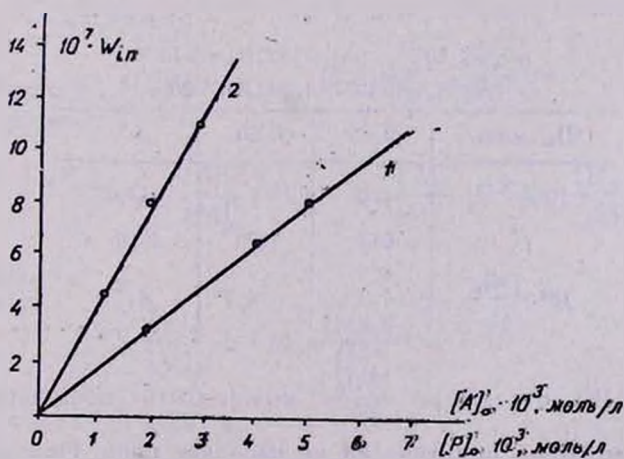


Рис. 3. Зависимость скорости иницирования от начальных концентраций реагентов: 1 — хелата аминоксета серебра, 2 — персульфата калия.

Температурная зависимость скорости инициирования полимеризации акриламида выражается уравнением

$$K_{ин} = 9 \cdot 10^9 \exp(-16000/RT) \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$$

Определением эффективных величин энергий активаций полимеризации и акта инициирования нами была вычислена разность $(E_p - 1/2E_{обp})$, равная 3,9 ккал/моль. Определено также значение отношения $\frac{K_p}{\sqrt{K_{обp}}}$ при разных температурах.

$$\frac{K_p}{\sqrt{K_{обp}}} = 2,34 \cdot 10^4 \exp(-3900/RT) \text{ M}^{-1/2} \text{ мин}^{-1/2},$$

при 25°

$$\frac{K_p}{\sqrt{K_{обp}}} = 31,2 \text{ M}^{-1/2} \text{ мин}^{-1/2}.$$

Зависимость средней степени полимеризации (\bar{P}_n) АА от концентраций исходных веществ определялась при помощи общезвестного уравнения

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{P}_n} &= \frac{(1 + \lambda) K_{обp}}{K_p^2 [M]_0^2} W_n + C_X \frac{[X]_0}{[M]_0} + C_{H_2O} \frac{[H_2O]}{[M]_0} = \\ &= \frac{2K_{обp} \cdot K_{эфф} [A]_0^{1/2} [P]_0^{1/2}}{K_p^2 [M]_0} + C_X \frac{[X]_0}{[M]_0} + C_{H_2O} \frac{[H_2O]}{[M]_0} \end{aligned} \quad (9)$$

В (9) $\lambda \approx 1$ [10].

Нетрудно заметить, что \bar{M}_n линейно растет с увеличением $[M]_0$ (табл. 6); этот факт находится в полном согласии с вышеприведенными кинетическими данными.

Таблица 6

$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH] = 5 \cdot 10^{-5}$,
 $[Ag^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 25^\circ$

$[M]_0$, моль/л	0,25	0,50	0,75
$10^{-4} \cdot \bar{M}_n$	4,48	7,3	11,0
\bar{P}_n	630	1020	1550
$10^4 \cdot \frac{[M]_0}{P_n}$	4,3	4,7	4,7

Согласно (9), отношение $\frac{[M]_0}{\bar{P}_n}$ может быть постоянным в том случае, если мономер практически не передает цепи. Поэтому в дальнейшем в (9) C_M не будет учитываться, что совпадает с данными, полученными в работе [11]. При отсутствии передачи цепи на $S_2O_8^{2-}$

($C_{S_2O_8} = 0$) [12] из (9) следует линейная зависимость между $\frac{1}{\bar{P}_n}$ и $[P]_0^{1/2}$, которая хорошо выполняется (рис. 4, кр. а).

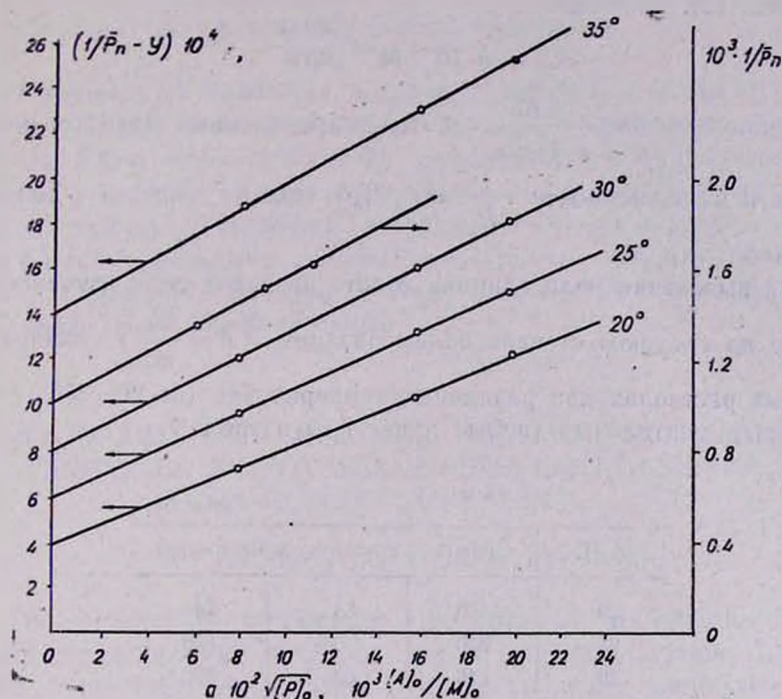


Рис. 4. Зависимость $\left(\frac{1}{\bar{P}_n} - Y\right)$ от $\frac{[A]_0}{[M]_0}$ при разных температурах и $[M]_0 = 0,25$,

$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$, $[Ag^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. а — зависимость $\frac{1}{\bar{P}_n}$ от $[P]_0^{1/2}$ при $[M]_0 = 0,25$,

$[A]_0 = [KOH]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, $[Ag^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 25^\circ C$.

Из литературы [11] известно, что $C_{H_2O}^{25^\circ} = 2 \cdot 10^{-5}$.

Таким образом,

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{2K_{обp}}{K_p^2} K_{эфф} \frac{[A]_0^{1/2}}{[M]_0} [P]_0^{1/2} + C_A \frac{[A]_0}{[M]_0} + C_{H_2O} \frac{[H_2O]}{[M]_0} \quad (10)$$

Согласно рис. 4,

$$C_A \frac{[A]_0}{[M]_0} + C_{H_2O} \frac{[H_2O]}{[M]_0} = 1 \cdot 10^{-3},$$

откуда $C_A = 0,049$ при 25° и

$$\frac{2K_{обp}}{K_p^2} K_{эфф} \frac{[A]_0^{1/2}}{[M]_0} = \operatorname{tg} \alpha = 5 \cdot 10^{-3}$$

Отсюда,

$$\frac{K_p}{\sqrt{K_{обр}}} = 28,8 \text{ М}^{-1/2} \text{ мин}^{-1/2} \text{ при } 25^\circ.$$

Пользуясь (3), получаем

$$K_{ин} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}.$$

Совпадение значений $\frac{K_p}{\sqrt{K_{обр}}}$ и $K_{ин}$, определенных методом ингибирования и из зависимости $\frac{1}{\bar{P}_n} = f([P]_0^{1/2})$, можно считать удовлетворительным.

Для выяснения роли глицина в акте передачи цепи изучалось его влияние на среднюю степень полимеризации $\left(\bar{P} = \frac{\bar{M}_n}{m_1}\right)$ акриламида в водных растворах при различных температурах (от 20—35°).

Экспериментальные данные приведены в табл. 7.

Таблица 7

$t, ^\circ\text{C}$	Средняя степень полимеризации		
20	1470	833	746
25	900	700	630
30	746	630	500
35	500	420	357
	2	4	5
$10^3 \cdot [A]_0 = [\text{KOH}]_0, \text{ моль/л}$			

Как видим, с увеличением начальных концентраций глицина средняя степень полимеризации уменьшается.

Для расчета коэффициента передачи цепи было использовано уравнение

$$\frac{1}{\bar{P}_n} - Y = a + C_A \frac{[A]_0}{[M]_0}, \quad (11)$$

где

$$Y = \frac{2K_{обр}}{K_p^2} \cdot \frac{W_n}{[M]_0^2}.$$

Зависимость коэффициента передачи цепи через молекулу глицина от температуры выражается уравнением

$$C_A = 2 \cdot 10^2 \exp(-5000/RT).$$

ԿԱԼԻՈՒՄ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ—ԱՐԾԱԹԻ ԱՄԻՆԱԱՑԵՏԱՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ
ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐԻՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ջ. Հ. ՃԵՄԱՐԻՏՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ինհիբիտորային եղանակով որոշված է $K_2S_2O_8 + NH_2CH_2COOAg$ համակարգով ջրային լուծույթում ակրիլամիդի պոլիմերման հարուցման արագությունը և նրա կախումը առանձին բաղադրիչների կոնցենտրացիաներից: Պարզված է պոլիմերման արագության կախումը պերսուլֆատի, Ag^+ -ի, գլիցինի, ակրիլամիդի սկզբնական կոնցենտրացիաներից և շերմաստիճանից: Ցույց է տրված, որ գլիցինը մասնակցում է շղթայի փոխանցման ակտին, որոշված է գլիցինի մոլեկուլով շղթայի փոխանցման գործակիցը և նրա շերմաստիճանային կախվածությունը:

INVESTIGATION OF ACRYLAMIDE POLYMERIZATION KINETICS
INITIATED BY POTASSIUM PERSULPHATE-SILVER
GLYCINATE SYSTEM

J. H. CHSMARITIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of acrylamide polymerization in aqueous solutions initiated by potassium persulphate-silver glycinate system has been studied. It has been shown that glycine molecules participate in the chain transfer. Its coefficient and the temperature dependence of the latter have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. S. Dainton, W. D. Sisley, Trans. Far. Soc., 59, 1369 (1963).
2. D. J. Currie, F. S. Dainton, W. S. Watt, Polymer, 6, 45 (1965).
3. F. S. Dainton, Trans. Far. Soc., 53, 476, 489, 499, 666 (1953).
4. C. Hsia-Chen, J. Pol. Sci., A-3, 1107, 1155 (1965).
5. S. Toppet, G. Delzenne, J. Pol. Sci., A-2, 1069 (1964).
6. E. Covell, A. Mecks, Makr. Chem., 78, 145, 178 (1964); J. Pol. Sci., A-1, 4, 54 (1966).
7. J. Gezy, H. Nasr, Kolor Ert (Hungary), 12, 138 (1970).
8. Н. М. Бейлерян, Б. А. Одабашян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 28, 805 (1973).
9. Дж. Г. Чшмаритян, Н. М. Бейлерян, Э. А. Мкртчян, Арм. хим. ж., 27, 819 (1974).
10. C. H. Bamford, R. W. Dyson, G. C. Eastmond, Polymer, 10, 385 (1969).
11. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, И. М. Оганян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ МВР ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ОТ ГЛУБИНЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ В МЕТАНОЛЬНОМ РАСТВОРЕ СИСТЕМАМИ ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА И ТРИЭТАНОЛАМИН—ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА

Р. Г. МЕЛКОНЯН, С. Л. МХИТАРЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Г. А. МАРМАРЯН,
 Д. Д. ГРИГОРЯН и Ж. Н. ЧОБАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 III 1976

Установлено, что при $O < [TR\dot{A}]/[PB] < 1$ винилацетат (ВА) в концентрированном метанольном растворе полимеризуется с самоускорением, подавляемым при $(TR\dot{A})/(PB) > 2$. В полном согласии с теорией в первом случае \overline{M}_v растет симбатно с самоускорением, во втором — \overline{M}_v практически не зависит от конверсии. Увеличение исходной концентрации ТРЭА приводит, с одной стороны, к уменьшению \overline{M}_v и степени разветвленности, с другой — к увеличению полидисперсности независимо от глубины превращения, хотя ТРЭА существенно не влияет на $\overline{M}_v(\max)$ (≈ 25000).

Рис. 4, библи. ссылок 4.

Полимеризация почти всех классических мономеров, в том числе ВА, в массе или в присутствии малых добавок разбавителей протекает с самоускорением, не только нарушающим стационарность процесса, но и ухудшающим физико-химические свойства полимера. В [1, 2] показано, что при применении в качестве иницирующей системы триэтанолламин (ТРЭА)—перекись бензоила (ПБ) в соотношении $[TR\dot{A}]/[PB] = 1:1$ для полимеризации ВА в концентрированном растворе метанола в указанных условиях гель-эффект (самоускорение) подавляется и до 90—92% конверсии соблюдается стационарность процесса. Авторами приведенных работ не изучено влияние данной иницирующей системы на свойства полученного поливинилацетата (ПВА).

Целью настоящей работы является исследование влияния иницирующей системы ТРЭА—ПБ на некоторые свойства полученных полимеров.

Экспериментальная часть

Очистка исходных веществ описана в [3, 4]. Опыты по полимеризации проводились в круглодонной трехтубусной колбе, снабженной обратным холодильником и стеклянной мешалкой, в атмосфере аргона, очищенного от кислорода, при постоянной температуре $(50 \pm 0,5)^\circ$.

Глубина конверсии определялась гравиметрически. Образцы ПВА осаждались из *n*-гексана и высушивались до постоянного веса под вакуумом. Средние молекулярные веса (\overline{M}_v) образцов ПВА и продукта его омыления—поливинилового спирта (ПВС), определялись вискозиметрически. Степень разветвленности (Q) образцов ПВА определялась по формуле

$$Q = \overline{P}_{\text{ПВА}} \cdot \overline{P}_{\text{ПВС}} \overline{P}_{\text{ПВА}} - \overline{P}_{\text{ПВС}},$$

где Q — число звеньев в полимерной цепи, соответствующее одному ветвлению, \overline{P} — средняя степень полимеризации.

МВР полимеров определялось из кривых турбидиметрического титрования соответствующих образцов ПВА на основе построенной нами номограммы для системы поливинилацетат—метанол—вода.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, при иницировании только ПБ и $[\text{ТРЭА}]/[\text{ПБ}] = 1:1$ (кр. 1 и 2) полимеризация протекает с самоускорением. При $[\text{ТРЭА}]/[\text{ПБ}] \geq 2$ самоускорение полностью подавляется. Авторами работы [2] это явление объясняется ингибирующим

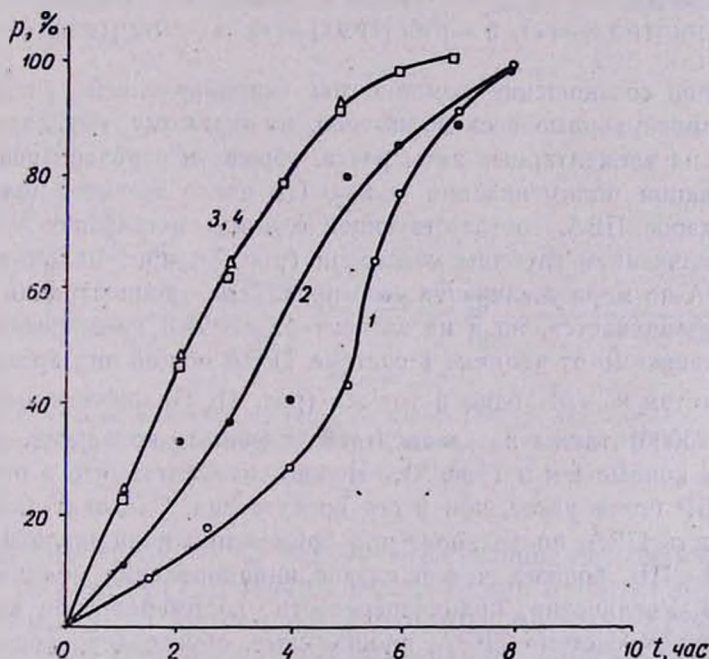


Рис. 1. Зависимость глубины превращения винилацетата от времени, %:
1 — $[\text{ПБ}]/[\text{ТРЭА}] = 1:0$, 2 — $[\text{ПБ}]/[\text{ТРЭА}] = 1:1$, 3 — $[\text{ПБ}]/[\text{ТРЭА}] = 1:2$,
4 — $[\text{ПБ}]/[\text{ТРЭА}] = 1:3$.

действием одного из продуктов взаимодействия перекиси бензоила с триэтанолламином. Естественно полагать, что устранение геля-эффекта должно способствовать улучшению физико-химических свойств полу-

ченного полимера. Из рис. 2 следует, что при иницировании полимеризации только ПБ и $[\text{ТРЭА}]/[\text{ПБ}] \leq 1$, (η) симбатно увеличивается с глубиной конверсии, а при иницировании системой $[\text{ТРЭА}]/[\text{ПБ}] \geq 2$ (η) остается постоянной.

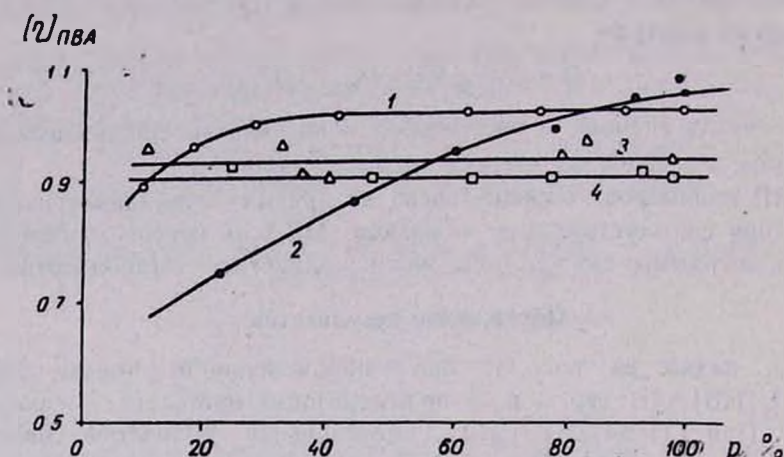


Рис. 2. Зависимость $[\eta]_{\text{ПВА}}$ от глубины конверсии: 1 — $[\text{ПС}]/[\text{ТРЭА}] = 1.0$, 2 — $[\text{ПБ}]/[\text{ТРЭА}] = 1.1$, 3 — $[\text{ПБ}]/[\text{ТРЭА}] = 1.2$, 4 — $[\text{ПБ}]/[\text{ТРЭА}] = 1.3$.

Влияние соотношения компонентов иницирующей системы на средние молекулярные веса полимеров, по-видимому, обусловлено его влиянием на элементарные акты роста, обрыва и передачи цепей. При иницировании полимеризации только ПБ число звеньев в полимерной цепи образцов ПВА, соответствующей одному ветвлению, уменьшается с увеличением глубины конверсии (рис. 3), при наличии в системе ТРЭА по мере увеличения его начальных концентраций оно не только увеличивается, но и не зависит от степени превращения мономера. Независимо от наличия в системе ТРЭА общий вид кривых МВР в координатах $W-\bar{M}_v$ один и тот же (рис. 4). Положение максимума ($\bar{M}_{v_{\max}} = 25000$) также не зависит от глубины конверсии. Однако, сравнивая кривые 1 и 2 (рис. 4), можно заметить, что в отсутствие ТРЭА МВР более узкое, чем в его присутствии. Следовательно, полидисперсность ПВА, полученного при применении иницирующей системы ТРЭА—ПБ, больше, чем в случае иницирования полимеризации одной ПБ. Увеличение полидисперсности полимеров при наличии в иницирующей системе ТРЭА, по-видимому, обусловлено дополнительной реакцией передачи цепи через молекулы триэтаноламина и продуктов реакции ТРЭА+ПБ. Об этом свидетельствуют значения средних молекулярных весов образцов ПВА, полученных при одинаковых глубинах конверсии ($P=100\%$) в одном случае в отсутствие ТРЭА ($\bar{M}_v = 230000$), в другом—при иницирующей системе $[\text{ТРЭА}]/[\text{ПБ}] = = 3:1$ ($\bar{M}_v = 190000$).

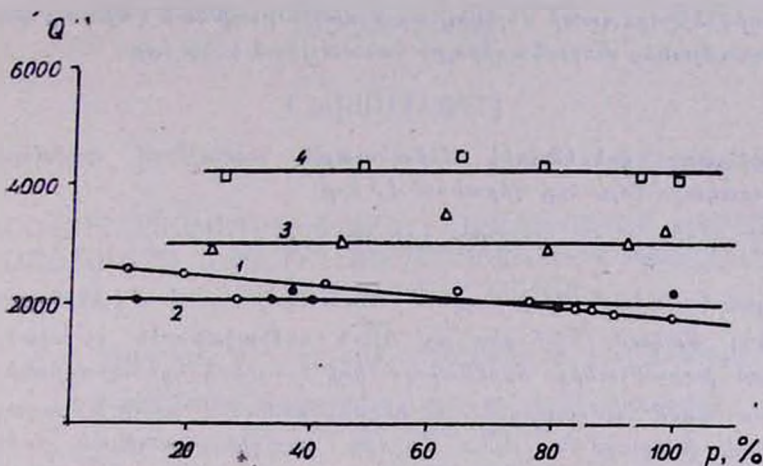


Рис. 3. Зависимость разветвленности (Q) образцов ПВА от глубины конверсии: 1 — $[PB]/[TRDA]=1:0$, 2 — $[PB]/[TRDA]=1:1$, 3 — $[PB]/[TRDA]=1:2$, 4 — $[PB]/[TRDA]=1:3$.

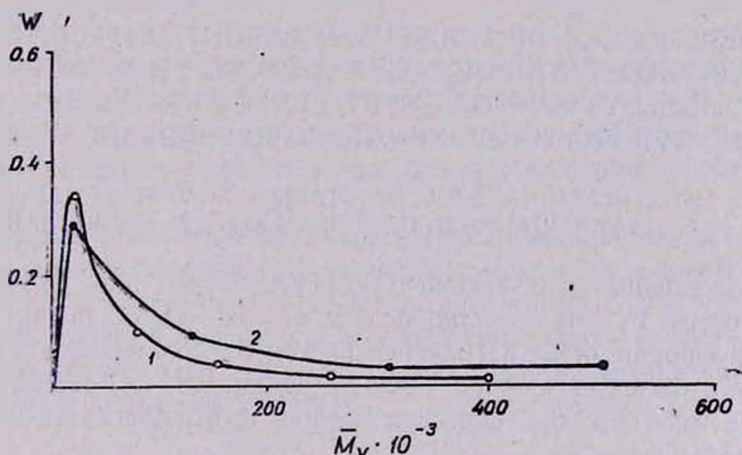


Рис. 4. Кривые молекулярно-весового распределения для образцов 100% конверсии: 1 — ПВА, полученный иницированием только ПВ, 2 — ПВА, полученный иницированием $[PB]/[TRDA]=1:3$.

ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴ ԵՎ ՏՐԻԷՔԱՆՈԼԱՄԻՆ-ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴ
ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՄԵՔԱՆՈԼԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԻՑ ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ
ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՐ-ԿՇՈՒՅՑԻՆ ԲԱՇԽՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԿԱԽՎԱԾ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ԽՈՐՈՒԹՅՈՒՆՑԻՆ

Ռ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ, Ս. Լ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ,
Գ. Ա. ՄԱՐՄԱՐՅԱՆ, Ջ. Դ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ժ. Ն. ՋՈՐԱՆՅԱՆ

Բենզոլի պերօքսիդ և տրիէթանոլամին-բենզոլի պերօքսիդ համակարգով
հարուցված մեթանոլային լուծույթում վինիլացետատի պոլիմերումից ստաց-

ված պոլիվինիլացետատի մոլեկուլյար-կշռային բաշխման կախումը փոխարկման խորությունից ուսումնասիրելիս հաստատված է, որ երբ

$$[\text{TPЭA}]/[\text{ПБ}] \leq 1 \quad (1)$$

վինիլացետատը կոնցենտրիկ մեթանոլային լուծույթում պոլիմերվում է ինքնաարագացմամբ, որը վերանում է, երբ

$$[\text{TPЭA}]/[\text{ПБ}] \geq 2 \quad (2)$$

Տեսութայան համաձայն (1)-ի դեպքում \overline{M}_0 -ն սիմբատ աճում է ինքնաարագացման հետ: Սակայն (2)-ի դեպքում \overline{M}_0 -ն գործնականորեն կախված չէ փոխարկման խորությունից: Տրիէթանոլամինի ելային կոնցենտրացիայի մեծացումը հարուցող համակարգում մի կողմից բերում է \overline{M}_0 -ի և ճյուղավորման աստիճանի փոքրացման, մյուս կողմից պոլիդիսպերսութայան մեծացման, անկախ փոխարկման խորությունից, չնայած այն բանին, որ տրիէթանոլամինը էպպես չի ազդում \overline{M}_0 (max)-ի վրա (\overline{M}_0 (max) ≈ 25000),

DEPENDENCE OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION ON VINYLACETATE POLYMERIZATION DEPTH IN METHANOL SOLUTION INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE AND TRIETHANOLAMINE—BENZOYL PEROXIDE SYSTEM

R. G. MELKONIAN, S. L. MKHITARIAN, N. M. BEYLERIAN,
G. A. MARMARIAN, J. D. GRIGORIAN and J. N. CHOBANIAN

It is established that when $0 \leq [\text{TEA}]/B_p \leq 1$ the polymerization of VA occurs by self acceleration with an increase of in the presence of small amounts of CH_3OH . When $[\text{TEA}]/[B_p] \geq 2$ there is no self acceleration, decreases and the obtained polymer is less branched in the presence of TEA the molecular weight distribution-curve is a little broadened.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Տ. Լ. Մխիտարյան, Օ. Ա. Շալտյկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Արմ. քիմ. թ., 21, 375 (1968).
2. Տ. Լ. Մխիտարյան, Օ. Ա. Շալտյկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Արմ. քիմ. թ., 22, 384 (1969).
3. Ն. Մ. Բեյլերյան, Ր. Գ. Մելկոնյան, Օ. Ա. Շալտյկյան, Մոլ. թ. ԵԳՄ (սեր. եսեսթ. նա-յւ), № 2, 25 (1970).
4. Բ. Մ. Տոգոմոյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Օ. Ա. Շալտյկյան, ԴԱՆ Արմ. ՏՏՐ 34, 201 (1962).

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРОВ ПОЛОЖЕНИЯ В РЯДУ АЛКОКСИБЕНЗИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИОКСИПИРИМИДИНОВ

Р. Г. МИРЗОЯН, Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН и А. А. АРОЯН

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

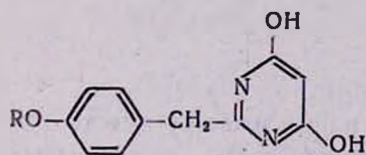
Поступило 9 XII 1975

Показано, что масс-спектрометрический метод позволяет надежно идентифицировать изомеры положения в ряду алкоксибензилзамещенных диоксипиримидинов.

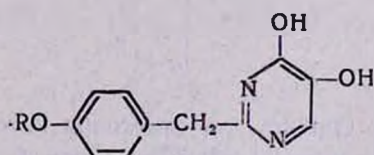
Табл. 5, библиограф. ссылки 4.

В предыдущих работах были исследованы масс-спектры алкоксибензилзамещенных 2,4-, 4,5- и 4,6-диоксипиримидинов [1, 2]. Настоящая работа посвящена использованию масс-спектрометрии для определения изомеров положения в ряду алкоксибензилзамещенных диоксипиримидинов.

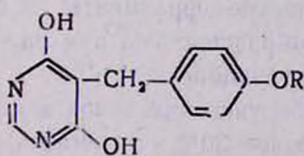
Из ранее рассмотренных алкоксибензилдиоксипиримидинов в ряду метоксибензилпроизводных изомерами положения являются соединения I, III и V, а в ряду этоксибных аналогов—II, IV и VI. Однако, учитывая, что 6—CH₃-группа в случае производных урацила вносит лишь небольшой вклад в картину распада, для сравнения можно использовать и соединения VII и VIII.



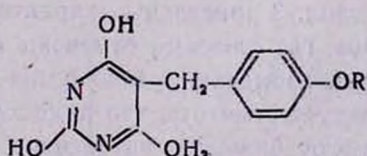
I. R=CH₃, II. R=C₂H₅



III. R=CH₃, IV. R=C₂H₅



V. R=CH₃, VI. R=C₂H₅



VII. R=CH₃, VIII. R=C₂H₅

Изомерия положения отражается прежде всего на величине стабильности молекулярного иона W_м, представляющей собой процент-

ное отношение интенсивности пика молекулярного иона к сумме интенсивностей всех пиков в спектре. Как видно из табл. 1, эта величина возрастает при переходе от 2-(*п*-метоксибензил)-4,5-диоксиимидина (III) к 2-(*п*-метоксибензил)-4,6-(I) и к 5-(*п*-метоксибензил)-4,6-диоксиимидинам (V).

Таблица 1

Стабильность молекулярных ионов метоксибензилзамещенных изомеров			
Соединение	III	I	V
W_M	17	21	28

Заметное увеличение стабильности молекулярных ионов при переходе к изомеру V может быть связано с более высокой электронной плотностью в положении 5 пиримидинового ядра по сравнению с положением 2 [3]. В силу этого $C_{\text{пиримидин}} - C_{\text{бензил-связь}}$ в положении 5 гораздо прочнее, чем в других положениях. С последним обстоятельством, очевидно, связано также уменьшение суммарной интенсивности пиков фрагментов, обусловленных разрывом этой связи, при переходе от соединений I, III к соединению V (табл. 2).

Таблица 2

Интенсивность пиков ионов, образующихся при разрыве
 $C_{\text{пиримидин}} - C_{\text{бензил-связь}}$ в спектрах изомеров
(% от суммарной)

Соединение	<i>m/e</i> фрагмента			Суммарная интенсивность
	121	111	91	
I	11	5	4	20
III	14	—	7	21
V	6	—	2	8

Однако для отнесения к тому или иному изомеру вместо указанных количественных значений лучше использовать качественные различия, обусловленные специфическими направлениями распада.

В табл. 3 приведены характеристические фрагменты в спектрах изомеров, где плюсами отмечены ионы, образующиеся при распаде тех или иных изомеров, а минусами—не образующиеся.

Следует отметить, что пики характеристических ионов в масс-спектрах имеют большую интенсивность (более 30% от максимального пика), что делает их пригодными для использования как реперных при качественном и количественном масс-фрагментометрическом анализе.

В табл. 4 приведены массовые числа и структуры некоторых характеристических ионов, указанных в табл. 3.

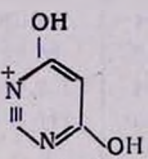
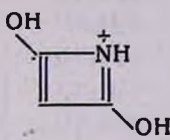
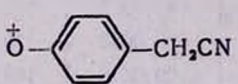
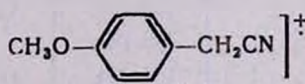
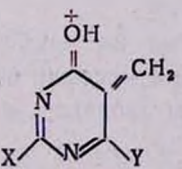
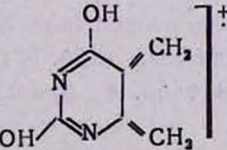
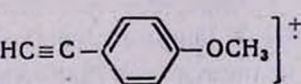
Таблица 3

Характеристические фрагменты в спектрах изомеров

Фрагменты	И з о м е р ы							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<i>a</i>	+	+	—	—	—	—	—	—
<i>б</i>	+	+	+	+	—	—	—	—
<i>в</i>	+	+	+	+	—	—	—	—
<i>д</i>	+	+	+	+	—	—	—	—
<i>е</i>	+	+	+	+	—	—	—	—
<i>ж</i>	—	—	—	—	+	+	+	+
<i>и</i>	—	—	—	—	—	—	+	+
<i>к</i>	—	—	—	—	+	+	—	—
<i>л</i>	—	—	—	—	+	+	—	—
<i>м</i>	—	—	—	—	+	+	—	—
<i>н</i>	—	—	—	—	+	+	—	—
<i>о</i>	—	—	—	—	—	—	+	+
<i>р</i>	—	—	—	—	—	—	+	+
<i>с</i>	—	—	—	—	—	—	+	+

Таблица 4

 Строение и массовые числа некоторых характеристических фрагментов
 изомеров I, III, V и VII

Соединение	Массовые числа и строение фрагментов		
I, III	 <i>a</i> , <i>m/e</i> 111	 <i>б</i> , <i>m/e</i> 86	$\text{NC}-\text{N}^+\equiv\text{C}-\text{OH}$ <i>в</i> , <i>m/e</i> 69
	 <i>д</i> , <i>m/e</i> 132	 <i>е</i> , <i>m/e</i> 147	
	 <i>ж</i> , <i>m/e</i> 125, X=H, Y=OH <i>м/e</i> 139, X=OH, Y=CH ₃	 <i>и</i> , <i>m/e</i> 138	 <i>к</i> , <i>m/e</i> 132

Соединение	Массовые числа и строение фрагментов		
V, VII	$\text{HC}^+=\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ <i>л, m/e 133</i>	$\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ <i>м, m/e 160</i>	⁺
	$\text{O}=\text{C}=\text{C}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ <i>н, m/e 161</i>		
	$[\text{M}-\text{R}-\text{HNCO}]^+$ <i>о, m/e 188</i>	$[\text{ж}-\text{HNCO}]$ <i>р, m/e 96</i>	$[\text{и}-\text{HNCO}]^+$ <i>с m/e 95</i>

Строение ионов предположено на основании данных масс-спектров высокого разрешения* (табл. 5) и меченых аналогов.

Таблица 5
Результаты определения элементного состава некоторых характеристических ионов в масс-спектрах изомеров I и V

Соединение	Номинальное значение массы ионов	Молекулярная формула	m/e	
			вычислено	определено
I	69 (<i>в</i>)	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$	69,0088	69,0095
	69 (<i>в'</i>)	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$	69,0214	69,0206
	86 (<i>б</i>)	$\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_2$	86,0242	86,0266
	111 (<i>а</i>)	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$	111,0194	111,0278
	111 (<i>а'</i>)	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2$	111,0320	111,0278
V	125 (<i>ж</i>)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$	125,0351	125,0350
	132 (<i>к</i>)	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$	132,0575	132,0573
	133 (<i>л</i>)	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$	133,0653	133,0648
	160 (<i>м</i>)	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$	160,0525	160,0616
	160 (<i>м'</i>)	$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	160,0636	160,0616
	161 (<i>н</i>)	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$	161,0602	161,0616

Масс-спектры высокого разрешения сняты на приборе JMS-01-SG-2 (фирма «Jeol»). По данным табл. 5, пики с массами 69, 111 и 160 являются составными. В табл. 4 приведены только ионы составов *в*, *д* и *м*.

ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼԱՏԵՂԱԿԱԼՎԱՄ ԴԻՕՔՍԻՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ
ՇԱՐՔՈՒՄ ԴԻՐՔԱՅԻՆ ԻՋՈՄԵՐՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԿ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ռ. Հ. ՄԻՐՋՈՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ մասս-սպեկտրոմետրիկ մեթոդը կարելի է հաջողությամբ կիրառել ալկօքսիբենզիլտեղակալված դիօքսիպիրիմիդինների շարքում դիրքային իզոմերների հայտնաբերման ու հաստատման համար:

MASS SPECTROMETRIC DETERMINATION OF POSITION ISOMERS
IN ALKOXYBENZYL SUBSTITUTED DI-OXYPYRIMIDINES

R. H. MIRZOYAN, R. G. MELIK-ÖHANJANIAN and H. A. HAROYAN

Mass spectrometry has been shown to be a reliable method for the identification of position isomers in alkoxybenzyl-di-oxypyrimidines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ր. Գ. Միրզոյան, Ր. Գ. Մելիկ-Օգանջանյան, Հ. Ա. Արոյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 28, 195 (1975).
2. Հ. Ա. Արոյան, Մ. Ա. Կալդրիկյան, Շ. Ա. Խրիստիանյան, Ր. Գ. Միրզոյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 27, 963 (1974).
3. Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфильда, ИЛ, М. т. 6, 1960, стр. 207.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХІХ. КИНЕТИКА ЦИКЛИЗАЦИИ АЛЛИЛ-2,4-ПЕНТАДИЕНИЛ(ФУРФУРИЛ)- АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В 2-АЦИЛ- ТЕТРАГИДРО(5,7-ЭПОКСИТЕТРАГИДРО)ИЗОИНДОЛИНЫ

Т. Р. МЕЛИКЯН, Г. О. ТОРОСЯН, Р. С. МКРТЧЯН,
 К. Ц. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 V 1976

Спектрофотометрическим методом изучена кинетика циклизации аллил-2,4-пентаденил(фурфурил)амидов карбоновых кислот в водной среде. По своему положительному влиянию на скорость циклизации ацильные группы располагаются в следующем порядке:

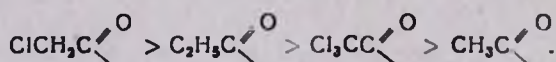
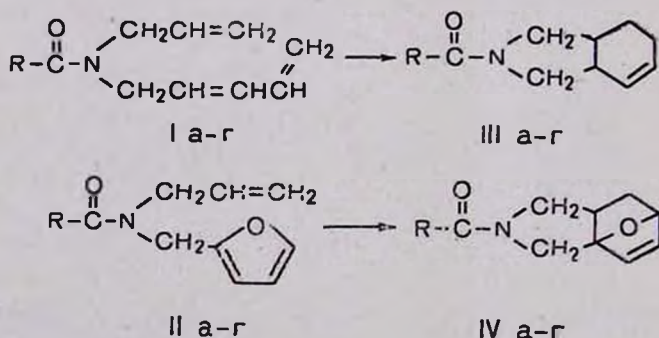


Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки. 3.

Аллил-2,4-пентаденил(фурфурил)амиды карбоновых кислот подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием производных 2-ацилтетрагидроизоиндолина (5,7а-эпокситетрагидроизоиндолина) [1, 2].



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{ClCH}_2, \text{Cl}_2\text{C}.$

В настоящей работе для выяснения механизма циклизации и установления влияния природы ацильных групп на скорость циклизации изучены кинетические закономерности циклизации аллил-2,4-пентаденил (фурфурил) амидов карбоновых кислот в водной и водно-спиртовой средах.

Экспериментальная часть

Аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амиды получены по [2].

Кинетика циклизации была изучена спектрофотометрическим методом на приборе СФ-4а при длинах волны 225-235 нм, соответствующих максимальной разности поглощения исходных и циклизированных амидов. Для всех соединений наблюдается выполнимость закона Ламберта-Бера.

Таблица

Кинетические данные циклизации амидов Ia-г и IIa-г в водном растворе

Соединение	R	T, °C	$K \cdot 10^3$, мин	E, ккал	lg A	$-S^*$, энтр. ед.	$K \cdot 10^3$, мин 25°
Ia	CH ₃	55,2	0,0146	20,36	9,78	10,18	0,00061
		64,3	0,034 (0,029)*				
		70,1	0,066 (0,054)*				
		86,2	0,202				
Iб	C ₂ H ₅	56,0	0,039	16,85	8,71	20,34	0,00266
		65,2	0,076				
		73,1	0,176				
		86,3	0,350				
Iв	ClCH ₂	53,4	0,101	16,17	7,87	24,53	0,00734
		65,2	0,234				
		75,6	0,440				
		86,0	0,980				
Iг	Cl ₂ C	57,3	0,044	15,38	7,06	28,22	0,00331
		66,5	0,081				
		74,9	0,140				
		86,2	0,300				
IIa	CH ₃	55,5	0,061	18,00	8,79	20,31	0,00352
		64,8	0,120 (0,110)*				
		75,5	0,290 (0,240)*				
		85,9	0,590				
IIб	C ₂ H ₅	55,3	0,071	18,45	9,71	16,10	0,0135
		65,5	0,0360				
		75,2	0,360				
		85,3	0,770				
IIв	ClCH ₂	58,1	0,230	16,92	8,57	21,60	0,0130
		67,5	0,490				
		74,5	0,940				
		84,6	1,480				
IIг	Cl ₂ C	56,1	0,110	14,75	6,88	29,04	0,0104
		66,2	0,220				
		75,5	0,380				
		84,5	0,660				

* Водным этанолом.

Водный раствор амидов концентрации 10^{-3} — 10^{-4} н термостатировался в кварцевых кюветах. Кинетические кривые описываются уравнением для необратимых реакций первого порядка. Эффективные константы скорости ($K_{\text{эф}}$) вычислялись по уравнению

$$K_{эфф} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{D_0 - D_{\infty}}{D - D_{\infty}}$$

где D_0 , D , D_{∞} — начальная, текущая и конечная оптические плотности реакционной смеси. $K_{эфф}$ сохраняет постоянство вплоть до глубоких степеней превращения исходного амида в продукт циклизации.

Из зависимости $[\lg K - 1/T \cdot 10^{-3}]$ вычислялись энергии активации, $\lg A$ и $-\Delta S^{\ddagger}$, а также значения констант скорости при 25° (табл.).

Обсуждение результатов

Из приведенных в таблице данных видно, что скорость циклизации возрастает при переходе от аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)ацетамида (Ia, IIa) к аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)трихлорацетамиду (Iг, IIг), аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)пропионамиду (Iб, IIб) и аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)моноклорацетамиду (Iв, IIв).

Во всех случаях ΔS^{\ddagger} имеет большое отрицательное значение — свидетельство о высокоупорядоченном синхронном переходном состоянии. Об этом говорит и ничтожная разница в величинах $K_{эфф}$ при замене растворителя (воды — водным этанолом).

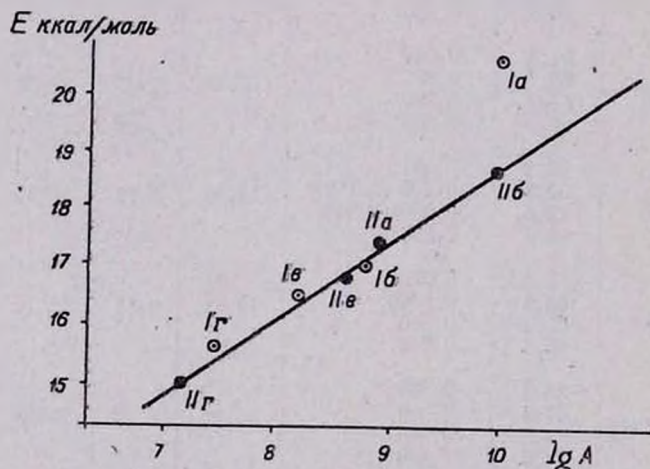
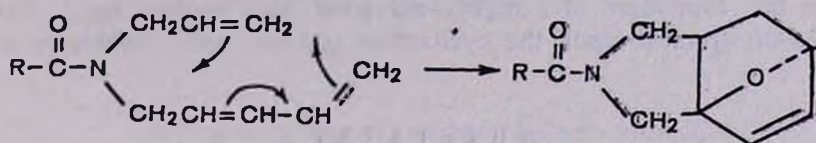


Рис. График зависимости между $\lg A$ и энергией активации амидов Ia-г и IIa-г. \circ — аллил-2,4-пентадиенилациламиды (Ia-г), \bullet — аллилфурфурилациламиды (IIa-г).

Как видно из рисунка, зависимость между $\lg A$ и E для Iб-г и IIб-г является линейной. По-видимому, имеем дело с изокINETической серией, т. е. циклизация амидов протекает через однотипное переходное состояние [3]. Амиды Ia и IIa выпадают из этой серии.

Реакция не катализируется кислотами Льюиса ($ZnCl_2$, $CuCl$).

Процесс циклизации можно представить схемой



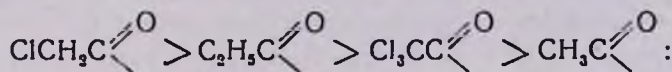
На модели («Courtauld Atomic Models») видно, что трихлорацетильная группа в амидах Iг и IIг создает пространственные затруднения. Этим, по-видимому, можно объяснить уменьшение скорости реакции в случае Iг и IIг.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱԴՐՈՒՄ

CXXIX. 2-ԱՑԻԼՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈ (5,7-ԷՊՕՔՍԻՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈ) ԻՋՈՒՆԴՈՒՆՆԵՐԻ
ԱՌԱՋԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԼԻԼ-2,4-ՊԵՆՏԱԴԻՆԻԼ-
(ՖՈՐՖՈՐԻԼ)ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՑԻԿԼԻԶԱԿՈՆ

Տ. Ռ. ՄԵԼԻԿՅԱՆ, Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Ս. ՄԿՐՏՅԱՆ,
Կ. Ծ. ԲԱԶՄԱՋՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Աշխատանքը նվիրված է կարբոնաթթուների ալիլ-2,4-պենտադիենիլ(ֆուր-
ֆուրիլ)ամինների ցիկլման կինետիկայի ուսումնասիրմանը: Ցույց է տրված,
որ ացիլ խմբերը ցիկլման վրա թողած իրենց դրական ազդեցությամբ դասա-
վորվում են հետևյալ հաջորդականությամբ՝



Ստացված կինետիկական տվյալները խոսում են ցիկլման ալիպատի մե-
խանիզմի օգտին, ըստ որի առաջանում է բարձրկարգավորված միջանկյալ
վիճակ: Հավաքված մոդելից երևում է, որ տրիքլորացետիլ խումբը ստեղծում
է տարածական դժվարություններ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND
AMMONIUM COMPOUNDS

CXXIX. KINETICS OF 2-ACYL-TETRAHYDRO-(5,7a-EPOXYTETRAHYDRO)-
ISOINDOLINE FORMATION THROUGH CYCLIZATION OF ALLYL-2,7-PENTA-
DIENYL(FURFURYL)CARBOXYLIC ACID AMIDES

T. R. MELIKIAN, G. H. TOROSSIAN, R. S. MKRTCHIAN, K. Ts. TAHMAZIAN
and A. T. BABAYAN

The work has been devoted to kinetic studies of allyl-2,4-penta-
dienyl(furfuryl)carboxylic acid amide cyclization. The positive influence
of the acyl groups on the cyclization has been determined and clas-
sified. The data obtained are in favour of such a mechanism which in-

volves the formation of a highly regulated intermediate state. The influence of structure upon the cyclization rate has been considered too.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, Т. Р. Меликян, Арм. хим. ж., 29, 90 (1976).
2. А. Т. Бабалян, Т. Р. Меликян, Г. О. Торосян, Р. С. Мкртчян, К. Ц. Тагмазян, Арм. хим. ж., 29, 389 (1976).
3. I. E. Leffler, J. Org. Chem., 20, 1202 (1955).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.1.112.2

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Me}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ ($\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

К. А. КОСТЯНЯН, Ю. П. ТАРЛАКОВ, Г. Т. ШАХМУРАДЯН и А. М. ШЕВЯКОВ

Поступило 3 XII 1974

На основании анализа ИК спектров $\text{Me}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ стекол высказано предположение, что склонность ионов кадмия образовывать ковалентные связи типа Sd^3 определяется их преимущественным стремлением занимать тетраэдрические узлы и образовывать искаженные октаэдры CdO_6 . Важную роль при этом играют кристаллохимические особенности щелочных ионов.

Рис. 6, библиограф. ссылки 8.

Расположение кадмия в ряду $\text{Zn}^{2+}-\text{Cd}^{2+}-\text{Pb}^{2+}$ позволяет предположить, по аналогии со свинцом, наличие для ионов кадмия связующей функции в структуре стекла. При исследовании электрических свойств, плотности, кристаллизационной способности щелочно-кадмиево-силикатных стекол было замечено, что в некоторых случаях зависимость их свойств от содержания окиси кадмия показывает заметную аномалию. Это обстоятельство было объяснено ее кристаллохимическими особенностями [1—3].

В настоящей работе приводятся результаты ИК спектроскопического исследования некоторых стекол в системе $\text{Me}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$. Спектры поглощения получены на спектрофотометре UR-20 с использованием методики вакуумной запрессовки 1,5 мг вещества в 700 мг бромистого калия. Спектры представлены на рис. 1—5. На рис. 6 приведена корреляция между смещением высокочастотной полосы в спектрах и количеством вводимой окиси кадмия.

ИК спектры стекол (рис. 1—5) в области $400-1600 \text{ см}^{-1}$ состоят из трех размытых полос, обусловленных различными видами колебаний атомов в решетке стекла. Наиболее сильные изменения в зависимости от состава характерны для высокочастотной полосы в интервале $900-1100 \text{ см}^{-1}$, относящейся к антисимметричным валентным колебаниям мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. С увеличением содержания окиси кадмия эта полоса смещается в сторону низких частот. Изменения в зависимости от состава для полосы в области $400-600 \text{ см}^{-1}$, связанной с деформационными колебаниями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, касаются в основном формы и ее

интенсивности. Интенсивность полосы симметричных валентных колебаний Si-O-Si [4, 5] ($700\text{--}800\text{ см}^{-1}$) с увеличением количества окиси кадмия уменьшается. При некоторых составах в спектре появляется ряд отдельных слабовыраженных максимумов, отражающих микронеоднородное строение за счет полиструктурности матрицы стекла (рис. 5).

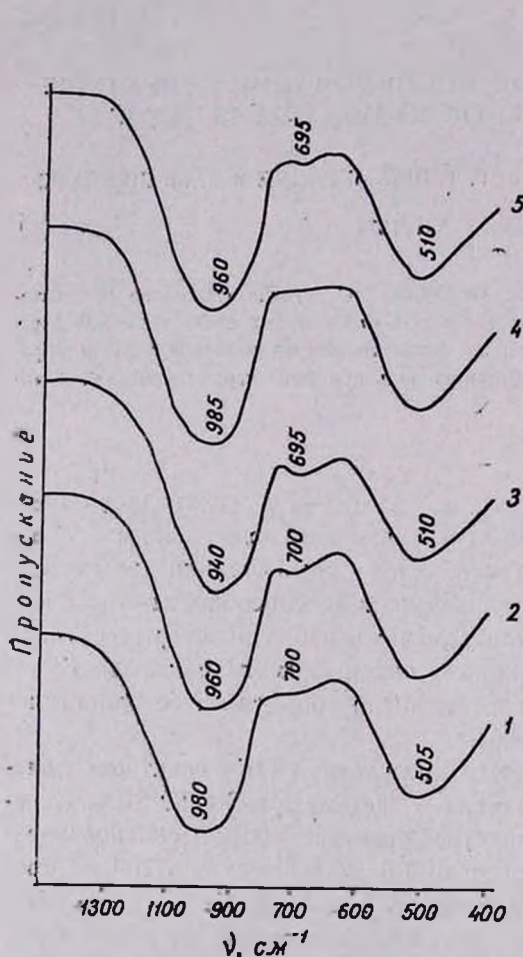


Рис. 1. Спектры поглощения образцов стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$: 1— $15\text{Li}_2\text{O} \cdot 35\text{CdO}$; 2— $15\text{Li}_2\text{O} \cdot 40\text{CdO}$; 3— $15\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{CdO}$; 4— $20\text{Li}_2\text{O} \cdot 30\text{CdO}$; 5— $20\text{Li}_2\text{O} \cdot 35\text{CdO}$.

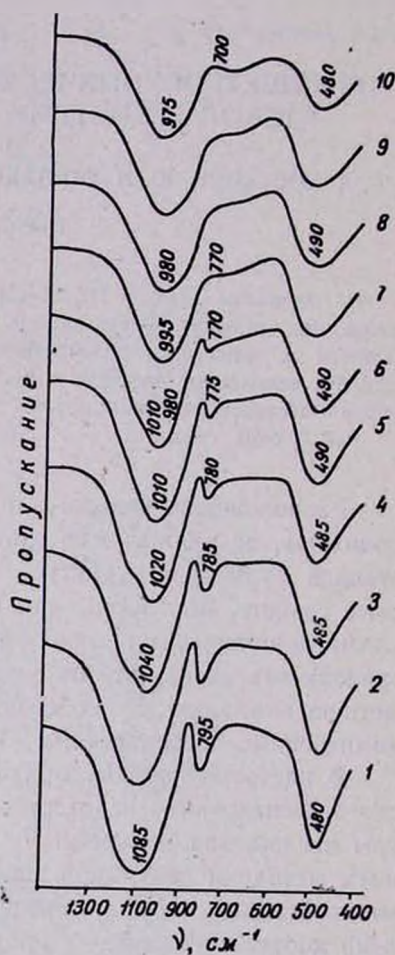


Рис. 2. Спектры поглощения образцов стекол с 15 мол. % Na_2O : 1— 85SiO_2 ; 2— $5\text{CdO} \cdot 80\text{SiO}_2$; 3— $15\text{CdO} \cdot 70\text{SiO}_2$; 4— $20\text{CdO} \cdot 65\text{SiO}_2$; 5— $25\text{CdO} \cdot 60\text{SiO}_2$; 6— $30\text{CdO} \cdot 55\text{SiO}_2$; 7— $35\text{CdO} \cdot 50\text{SiO}_2$; 8— $40\text{CdO} \cdot 45\text{SiO}_2$; 9— $45\text{CdO} \cdot 40\text{SiO}_2$; 10— $50\text{CdO} \cdot 35\text{SiO}_2$.

Рассмотрим данные, относящиеся к стеклам с 15 и 20 мол. % Li_2O . ИК спектры (рис. 1) содержат две широкие интенсивные полосы, ха-

рактерные для стекол, структура которых построена в основном из фрагментов метасиликатных цепей [6]. Положение и интенсивность полосы с максимумом при 700 см^{-1} изменяется с содержанием катионов кадмия в структуре стекла. Сравнение спектров бинарных и трехкомпонентных стекол показывает различие в положениях максимумов основных полос, объясняющееся природой вводимых катионов (рис. 2—5, для 15 мол. % Li_2O и 85 мол. % SiO_2 полосы занимают положения $1100, 810, 476 \text{ см}^{-1}$). При 20 мол. % Li_2O (рис. 1, сп. 4, 5) неоднородность стекла увеличивается, что выявляется в расщеплении и размытии полос колебательного спектра.

На рис. 2, 3 приведены спектры стекол, содержащих от 0 до 50 мол. % CdO с постоянным содержанием Na_2O 15 и 20 мол. %. Интенсивность полосы валентных колебаний мостика $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ падает с уменьшением содержания SiO_2 в стекле. Положение полосы 795 см^{-1} , имеющей в спектре стекла состава 15 мол. % Na_2O и 85 мол. % SiO_2 максимальную интенсивность, смещается с увеличением количества окиси кадмия в низкочастотную область вплоть до состава с 40 мол. % CdO . Спектры стекол с 45 и 50 мол. % CdO подобны спектрам стекол с 15 мол. % Li_2O (рис. 1 и 2, сп. 9 и 10), низкочастотное положение при эквимольных составах определяется природой щелочного катиона.

Большой интерес представляет характер смещения максимума первой (высокочастотной) основной полосы в низкочастотную область в зависимости от содержания окиси кадмия, т. к. высокочастотные колебания мостика в значительной степени определяются колебаниями атомов кислорода и поэтому их положение зависит от типа структуры. Смещение максимума от состава, как видно из кривой (рис. 6—а), происходит неравномерно. На этой кривой имеются три горизонтальных участка, соответствующих составам 10, 25 и 40 мол. % CdO . Подобный характер смещения максимума основной полосы в работе [7] был сопоставлен с диаграммой состояния. Оказалось, что на кривой имеются площадки, отвечающие определенным химическим соединениям. На основании изложенного можно предположить, что площадки на кривой рис. 6-а характеризуют тенденцию стекла к сохранению своей структуры в областях 10—15, 25—30, 40—45 мол. % CdO , а в точках перелома происходят соответствующие перестройки микроучастков структуры. Как показали наши исследования, фазовый состав продуктов кристаллизации стекол с 15 мол. % Na_2O меняется в названных точках: в области 0—15 мол. % основными фазами являются кристобалит, ортосиликат кадмия, 20—30 мол. % — кристобалит, метасиликаты кадмия и натрия, 30—50 мол. % CdO — метасиликат кадмия, ортосиликаты кадмия и натрия и окись кадмия. Дополнительным свидетельством в пользу стабильности образующихся структур является большая область стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ [1]. При рассмотрении зависимостей электропроводности [2] и величин плотности [3] от состава на кривых были обнаружены изломы в точке, отвечающей 30 мол. % окиси кадмия, т. е. составу, начиная с кото-

рого определяющую роль в формировании матрицы стекла играют катионы кадмия. По-видимому, область составов с 20—30 мол. % окиси кадмия является переходной по степени связанности кремнекислородного каркаса, когда часть ионов кадмия выступает в роли модификатора. Количество микроучастков, в которых часть катионов кадмия, подобно катионам кальция, встраивается в кремнекислородный каркас, увеличивается в области 0—20 мол. % CdO . Степени полимеризации кремнекислородного каркаса этих стекол и натрий-кремнекислородных стекол близки, что находит свое выражение в величинах смещения максимумов основных полос.

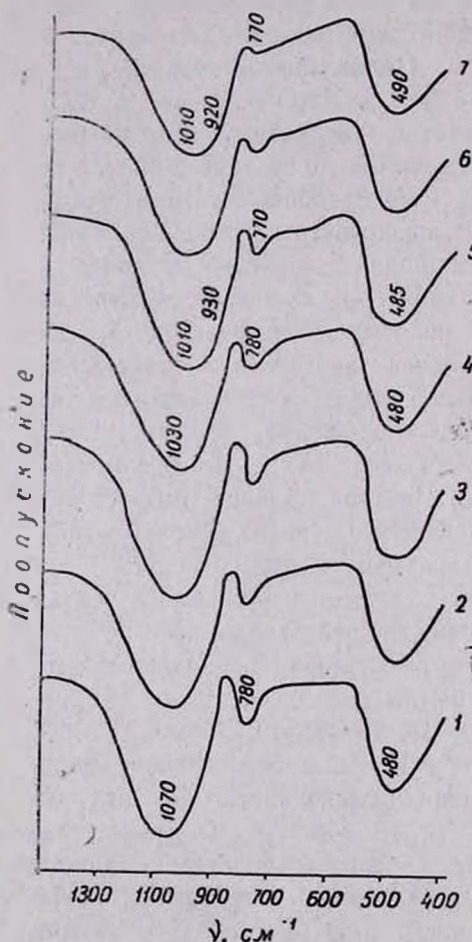


Рис. 3. Спектры поглощения образцов стекол с 20 мол. % Na_2O : 1 — 80SiO_2 ; 2 — $5\text{CdO} \cdot 75\text{SiO}_2$; 3 — $10\text{CdO} \cdot 70\text{SiO}_2$; 4 — $15\text{CdO} \cdot 65\text{SiO}_2$; 5 — $20\text{CdO} \cdot 60\text{SiO}_2$; 6 — $25\text{CdO} \cdot 55\text{SiO}_2$; 7 — $30\text{CdO} \cdot 50\text{SiO}_2$.

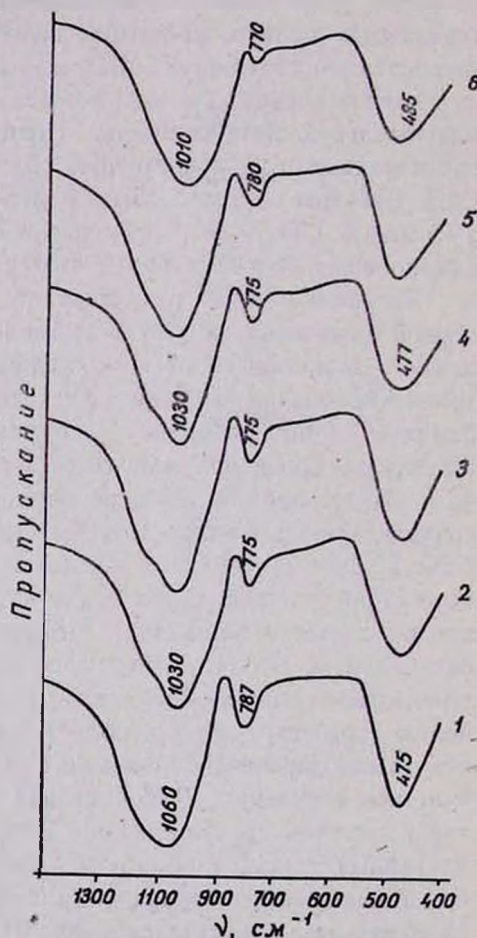


Рис. 4. Спектры поглощения образцов стекол с 15 мол. % K_2O : 1 — 80SiO_2 ; 2 — $5\text{CdO} \cdot 80\text{SiO}_2$; 3 — $10\text{CdO} \cdot 75\text{SiO}_2$; 4 — $15\text{CdO} \cdot 70\text{SiO}_2$; 5 — $20\text{CdO} \cdot 65\text{SiO}_2$; 6 — $25\text{CdO} \cdot 60\text{SiO}_2$.

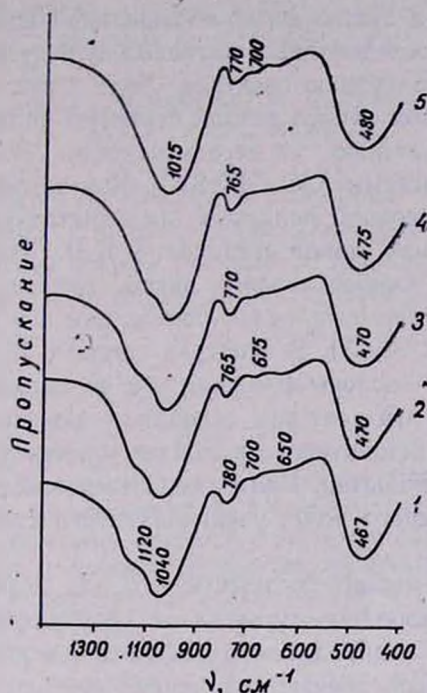


Рис. 5. Спектры поглощения образцов стекол с 20 мол. % K_2O : 1 — 85SiO_2 ; 2 — $5\text{CdO} \cdot 75\text{SiO}_2$; 3 — $10\text{CdO} \cdot 70\text{SiO}_2$; 4 — $15\text{CdO} \cdot 65\text{SiO}_2$; 5 — $20\text{CdO} \cdot 60\text{SiO}_2$.

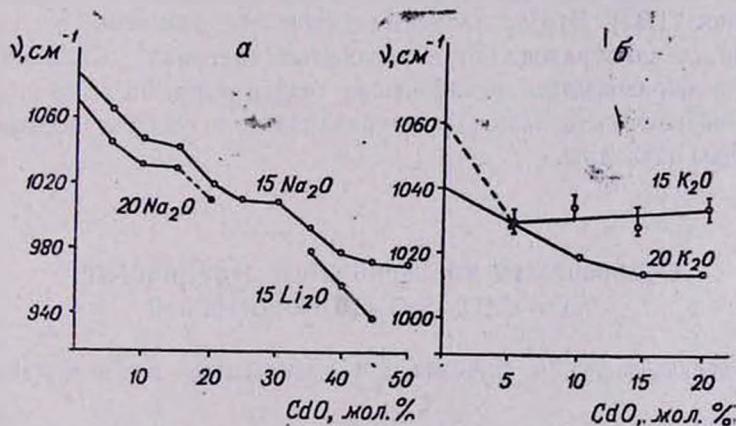


Рис. 6. Положение максимума основной полосы в ИК спектрах стекол в зависимости от состава ($15\text{Na}_2\text{O}$, $15\text{K}_2\text{O}$ и т. д. с постоянным содержанием указанного оксида, мол. %).

Рассмотрение спектров поглощения стекол с 20 мол. % Na_2O (рис. 3 и 6) показывает, что и в этом случае изменения во многом сходны между собой. Однако у стекол с 20—30 мол. % CdO в спектрах на основной полосе появляется новая полоса поглощения, интенсивность которой при этом меняется незначительно (плечо 930 см^{-1}), что

связано с наличием в стекле фазы, обогащенной щелочью [8]. Следовательно, спектры исследованных литневых и натриевых стекол представляют собой суперпозицию спектров ряда структур, каждая из которых будет иметь элементы с разной степенью полимерности, что может привести к увеличению их несовместности. Этот процесс имеет место и в стеклах системы $K_2O-CdO-SiO_2$. Как видно из рис. 6 б, смещение максимума основной полосы в низкочастотную область наблюдается лишь в спектрах стекол с 20 мол. % K_2O . Интенсивность этой полосы возрастает с концентрацией окиси кадмия, а положение ее максимума остается относительно высоким, как и в спектрах стекол с 20 мол. % Na_2O (рис. 5 и 3). В спектрах стекол с 15 мол. % K_2O изменения интенсивности полосы 1030 см^{-1} и ее смещения практически не наблюдается. Все это дает нам основание полагать, что подобный характер изменений в спектрах обусловлен наличием в стеклах высококремнеземистых силикатов. Ионы кадмия в основном играют роль центрального связующего иона, увеличивающего степень связанности каркаса.

Таким образом, можно заключить, что для изученных стекол характерно микронеоднородное строение с упорядоченным расположением атомов кадмия в определенных областях, в которых, по-видимому, формируются определенные группировки, близкие по составу и строению к соответствующим химическим соединениям [7]. Близость ионных радиусов натрия (0,98) и кадмия (0,99) способствует образованию более совместимых структур, чем в силикатах с литием (0,68) или калием (1,33). Это подтверждает наше представление о сложности процессов стеклообразования в изучаемых системах. Склонность ионов Cd^{2+} образовывать ковалентные связи типа Sd^3 , по-видимому, дает им возможность занимать тетраэдрические узлы и образовывать искаженные октаэдры.

ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ $M_2O-CdO-SiO_2$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԻՆ, ՅՈՒ. Պ. ՏԱՐԼԱԿՈՎ, Հ. Տ. ՇԱԽՄՈՐԱԴՅԱՆ Լ Ա. Մ. ՇԵՎՅԱԿՈՎ

ԻԿ սպեկտրների հիման վրա ենթադրված է, որ կադմիումի իոնները մասնակցում են ապակու տարածական ցանցի կառուցմանը: Կադմիումի օքսիդի շատ քանակությունների (35—50 մոլ. %) դեպքում տարածական ցանցի առաջացման համար հիմնական դերը կատարում են կադմիումի իոնները:

INFRA-RED SPECTRAL INVESTIGATION OF GLASSES IN THE
SYSTEM $\text{M}_2-\text{OCdO}-\text{SiO}_2$ K. A. KOSTANIAN, Y. P. TARLAKOV, H. T. SHAKHMURADIAN
and A. M. SHEVIAKOV

Data obtained from IR spectral investigations suggest that cadmium ions participate in the formation of the glass spatial lattice. When the cadmium oxide content is more than 35--50 mole per cent cadmium ions become mainly responsible for the lattice formation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костанян, Г. Т. Шахмурадян, С. Г. Джавукцян, Арм. хим. ж., 26, 898 (1973).
2. К. А. Костанян, Г. Т. Шахмурадян, Арм. хим. ж., 28, 692 (1975).
3. К. А. Костанян, Г. Т. Шахмурадян, С. Г. Джавукцян, Арм. хим. ж., 29, 218 (1976).
4. А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, Изд. «Наука», 1963.
5. А. П. Миргородский, А. Н. Лазарев, Опт. и спектр., 34, 895 (1973).
6. Ю. П. Тарлаков, М. Г. Кузнецова, Э. Ф. Холоднова, Т. В. Цветкова, А. М. Шевяков, Сб. «Исследование структурного состояния неорганических веществ», РТП ЛТИ им. Ленсовета, Л., вып. I, 1974.
7. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов, Под. ред. А. Г. Власова и В. А. Флоринской, Изд. «Химия», Л., 1972.
8. Инфракрасные спектры щелочных силикатов, Под ред. А. Г. Власова и В. А. Флоринской, Изд. «Химия», Л., 1970.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКАНИЯ МЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ

Э. Б. ОГАНЕСЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН, К. В. ЦАКАНЯН,
 Ж. В. ГАБРИЕЛЯН и Г. Х. ГАРИБЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 VIII 1976

Проведено электронно-микроскопическое исследование спекания метасиликата кальция. Показано, что для CaSiO_3 характерно глобулярное строение скелета. Спекание метасиликата кальция проходит в два этапа: первый—низкотемпературное, поверхностное спекание до 400° , сопровождается припеканием глобул в местах точечного контакта, второй—объемное спекание при $t > 700^\circ$, сопровождается постепенным «срастанием», а затем и вязкотекучим «слиянием» множества глобул в грубодисперсную пористую и стеклообразную массу. При $t > 800^\circ$ наблюдается кристаллизация CaSiO_3 с образованием нескольких кристаллических фаз, из которых преобладает волластонит.

Оптимальная температура обработки для повышения адсорбционной активности CaSiO_3 $200\text{--}250^\circ$. При применении его в качестве наполнителя полимеров рекомендуется t обработки $400\text{--}600^\circ$, при которой поверхность CaSiO_3 «очищается» от CaCO_3 и образуется рыхлоупакованная широкопористая структура.

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылок 23.

В работе [1] было показано, что метасиликат кальция, получаемый по способу [2, 3], может быть использован в качестве активного наполнителя полимеров. На качество полимера определенное влияние оказывают дисперсность и пористость наполнителя, регулируемые термической обработкой [4—6].

В настоящей работе приведены результаты электронно-микроскопического исследования влияния термической обработки на структуру CaSiO_3 . Подобные исследования ранее не проводились, по-видимому, из-за трудности препарирования тонкодисперсного порошка CaSiO_3 (снятие реплики).

В качестве исходного образца был взят CaSiO_3 опытно-заводского производства, содержащий до 5 вес. % CaCO_3 . Электронно-микроскопическое исследование проводилось по [7]. Для всех образцов определялась величина удельной поверхности S (по БЭТ, из изотерм адсорбции криптона [8]) и снимались спектры поглощения (смесь KBr с 0,02 вес. % образца). В ряде случаев дополнительно снимались рентгенограммы.

Условия термической обработки и основные результаты исследования приведены в таблице.

Таблица

Влияние термической обработки на адсорбционно-структурные характеристики CaSiO_3 . Продолжительность обработки 4 часа

№ образца	Температура обработки, °C	Величина удельной поверхности, S , $\text{м}^2/\text{г}$	Средний объем пор, $V_{\text{ср}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, $d_{\text{ср}}$, Å	Структура
1	150	156,8	0,72	183	глобулярная
2	200	184,0	0,71	153	"
3	250	185,4	0,72	156	"
4	300	158,5	0,71	179	"
5	400	133,7	0,69	202	глобулярная, агрегация
6	500	137,5	0,66	193	"
7	600	134,3	0,66	195	бидисперсная—глобулы, агрегаты
8	700	42,5	0,22	200	широкопористая, стекловидная
9	800	14,0	—	—	губчатая, стекловидная, кристаллы
10	900	7,4	—	—	стекловидная, кристаллы
11	1000	6,0	—	—	"
12	1200	5,6	—	—	"

Примечание: $V_{\text{ср}}$ определялся "экспикаторным" способом — по поглощению паров бензола, 1 : образец, предварительно высушенного при 100° до постоянного веса. $d_{\text{ср}}$ определялся из соотношения $d_{\text{ср}} = \frac{4V_{\text{ср}}}{S}$, справедливого для корпускулярных систем.

Как видно из таблицы и рис. 1, прогрев CaSiO_3 до 250° сопровождается ростом поверхности, при 300° S несколько уменьшается, оставаясь постоянной в интервале $400-600^\circ$, и резко сокращается при 700° .

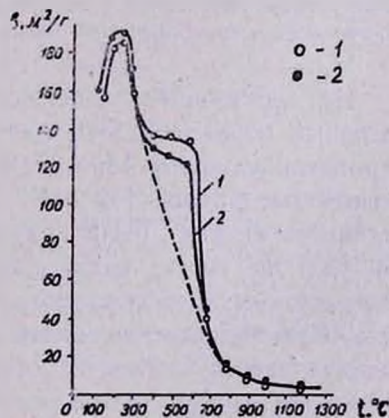


Рис. 1. Зависимость величины удельной поверхности от температуры прогрева образцов метасиликата кальция, содержащих до: 1 — 5 вес. % CaCO_3 ; 2 — 3 вес. % CaCO_3 .

Кривая зависимости поверхности CaSiO_3 от температуры прогрева (рис. 1) несколько отличается от кривых, полученных для других аморфных силикатных материалов [9—12]. Характерное для послед-

них линейное падение S с ростом температуры до $200\text{--}250^\circ$ в случае CaSiO_3 нарушено (в области $400\text{--}600^\circ$).

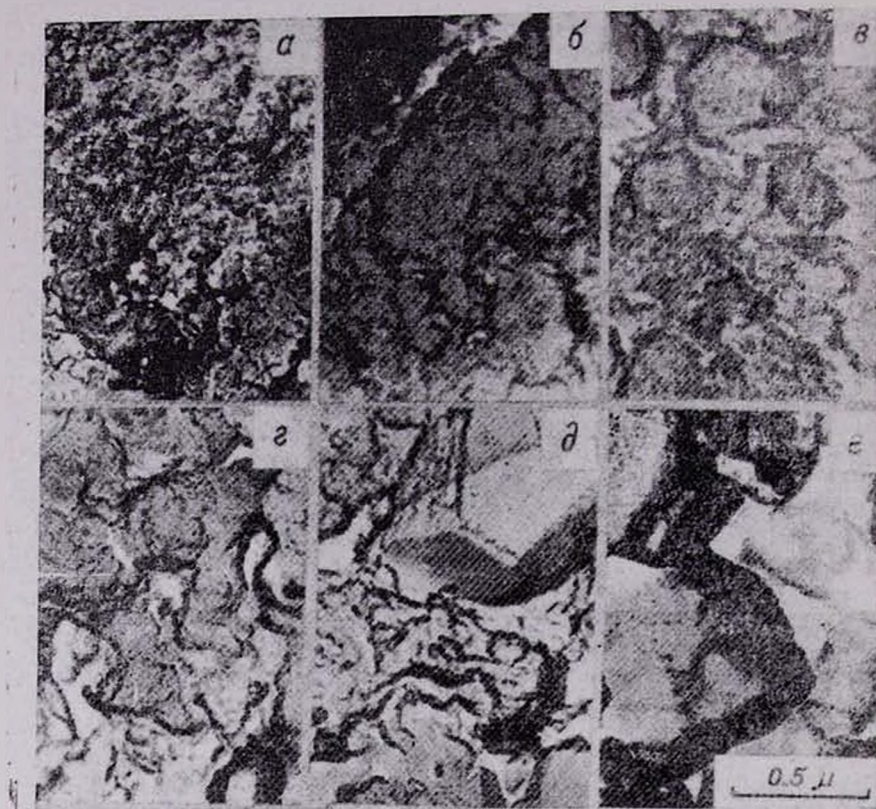


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки самооттененных платиной угольных реплик, полученных с поверхности образцов метасиликата кальция: исходного—*а* и термически обработанных при 400° —*б*, 600° —*в*, 700° —*г*, 800° —*д*, 900° —*е*.

На электронно-микроскопическом снимке (рис. 2а) видно, что исходный образец CaSiO_3 имеет глобулярное строение скелета с размером глобул $D_{\text{с.п.}}$ $150\text{--}300 \text{ \AA}$, что характерно для аморфных силикатных материалов [12—14]. Аморфизированные образцы различных силикатов кальция были получены и в [15]. Выдержка CaSiO_3 при $150\text{--}300^\circ$ не вносит каких-либо изменений в морфологию образца. Электронно-микроскопические снимки образцов 1—4 подобны рис. 2а. При 400° наблюдается заметное уплотнение скелета (рис. 2б). Индивидуальность глобул, их сферическая форма заметно нарушены—множество глобул плотно «срослись» друг с другом. Постепенное повышение температуры до 600° вызывает «стягивание» глобул в отдельные группировки—агрегаты (рис. 2в). Для образца характерна би-дисперсная упаковка—рыхлоупакованные агрегаты (о рыхлости упаковки можно судить по тональности отдельных участков снимка), со-

стоящие из множества плотноупакованных, почти полностью «сросшихся» глобул. При 700° глобулярная структура отсутствует (рис. 2г). На снимке видна бесформенная масса с широкими порами—полостями (более светлые участки). Следы глобулярной структуры проматриваются на поверхности плотной массы. Такая структура характерна для пористых, губчатых стекол. Грубодисперсное, неоднородное строение скелета имеет образец 9. На снимке видны губчатая структура, области плотной массы и кристаллическое образование слоистого строения. ИК спектр образца подобен спектру волластонита [6] (кр. 5, 7 рис. 3), в то время как ИК спектры предыдущих образцов идентичны спектру стекловидного CaSiO_3 [6] (рис. 3, кр. 1—4). Образование волластонита при 800° отмечалось в [7] при термической обработке различных гидросиликатов кальция. При 900° количество и размеры кристаллических образований заметно увеличиваются (рис. 2е). И наконец, образец CaSiO_3 , прокаленный при 1000° , почти полностью состоит из волокнисто-слоистой структуры (рис. 4а), которую, на основании [7] и данных ИК спектра (рис. 3, кр. 6), можно отнести к волластониту. На отдельных участках реплики наблюдаются микрообласти широкопористой расплывшейся массы (рис. 4б), плотноупакованных блоков (рис. 4в) и группировок из наложенных кристаллов кубической формы (рис. 4г). Наряду с вышеописанной структурой (рис. 4а-г) в CaSiO_3 при 1200° наблюдаются и другие кристаллические образования, по форме напоминающие «иглы»—крупные, с параллельной линией роста (рис. 4д), и более мелкие (рис. 4е), беспорядочно расположенные на поверхности плотной массы.

Многофазовость кристаллической структуры образцов 11, 12 была подтверждена и рентгенографически. На дебаграммах этих образцов, помимо основных линий межплоскостных базисных расстояний—1,705; 296; 3,3; характерных для волластонита [18], отмечаются более

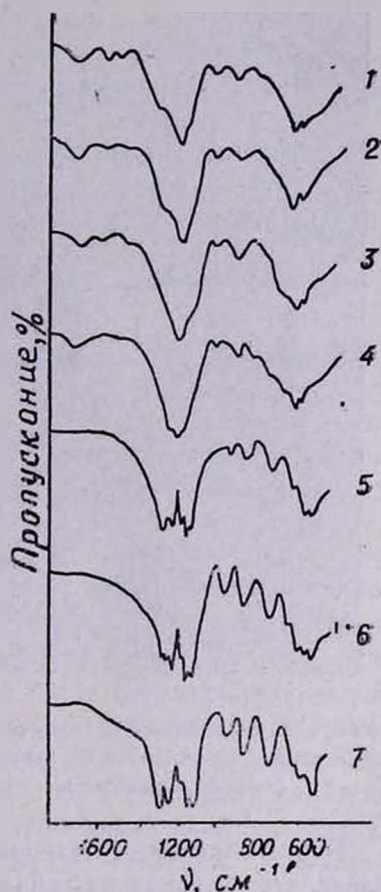


Рис. 3. ИК спектры поглощения эталонных [6] образцов метасиликата кальция: стекловидного — 1, волластонита — 7 и метасиликата кальция (5 вес. % CaCO_3): исходного — 2 и термически обработанных при 400° — 3, 600° — 4, 800° — 5, 1000° — 6.

слабые рефлексы, например, 1,87; 1,9; 2,03; 2,81 и т. д., которые можно отнести к другим кристаллическим новообразованиям силиката кальция. В ИК спектрах деформационные колебания остова решетки этих кристаллов перекрываются более сильными полосами соответствующих колебаний основного компонента—воластонита (по снимкам более 90% поверхности).

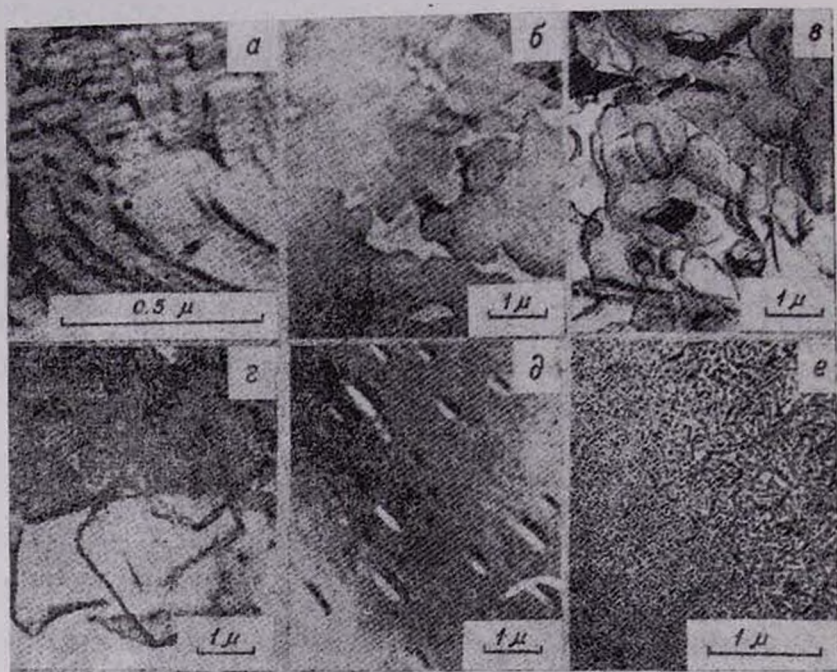


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки сахооттененных платиной угольных реплик, полученных с поверхности образцов метасиликата кальция, термически обработанных при 1000° — а, б, в, г и 1200° — д, е.

Таким образом, электронно-микроскопическое исследование показывает, что спекание метасиликата кальция проходит по механизму, общему для корпускулярных систем [12, 19, 20]. Прогрев CaSiO_3 до 250° сопровождается лишь удалением адсорбированной воды, т. к. при постоянном значении $V_{\text{ср}}$ наблюдается лишь рост поверхности—структурные изменения на снимках не наблюдаются. Спекание глобулярного скелета начинается при $t > 250^\circ$ и состоит из двух этапов. Первый—низкотемпературное спекание до 600°, характеризуется поверхностным припеканием глобул. Преимущественное размягчение вещества в местах точечного контакта (диффузия вакантных мест к поверхности глобул) приводит к постепенному «срастанию» глобул в области контактирования. Это вызывает общее стягивание структуры и агрегацию глобул (постепенное уменьшение $V_{\text{ср}}$). Уплотнение структуры в одном месте (внутри агрегатов) приводит к образо-

ванию пустот в другом (между агрегатами). Для образцов 6, 7 характерна бидисперсная пористость—пустоты между «сросшимися» глобулами и широкие поры между агрегатами (по снимкам $\sim 2000\text{\AA}$ и более). Такое укрупнение элементов структуры должно сопровождаться уменьшением поверхности, причем, если учесть возрастающую с температурой дегидратацию поверхности силикатного материала [21] (удаление поверхностных ОН-групп), то сокращение s должно быть значительным. Однако, как это видно из рис. 1, s в интервале $400\text{—}600^\circ$ не меняется. В [4—6] было показано, что для карбонизированного метасиликата кальция (содержание CaCO_3 более 20 вес.%) при 600° возможен даже рост поверхности.

При $400\text{—}600^\circ$ в структуре CaSiO_3 протекают два параллельных процесса: с одной стороны, поверхностное припекание и агрегация глобул (уменьшение s), с другой—своего рода «очищение» CaSiO_3 от экранирующих его поверхность примесных включений CaCO_3 (температурное разложение CaCO_3 [4]). По-видимому, в нашем случае скорости протекания процессов и соотношение CaSiO_3 к CaCO_3 примерно уравниваются. На рис. 1 приведена кривая зависимости s от t для другого образца CaSiO_3 , содержащего ~ 3 вес. % CaCO_3 . И в этом случае в интервале $400\text{—}600^\circ$ отмечается постоянство s , хотя площадка и несколько уже, т. к. имеет более пологий ход. Можно предположить, что для чистого CaSiO_3 зависимость s от t будет проходить по пунктирной линии, т. е. подчиняться общей закономерности линейного падения s с ростом температуры прогрева. К сожалению, получить достаточно чистые образцы CaSiO_3 в обычных условиях очень трудно, т. к. карбонизация образца возможна не только в процессе синтеза (атмосферный CO_2), но и при промывке, фильтрации и сушке. Известно, что метасиликат кальция в водной среде подвергается гидролизу [2], поэтому образование свободного CaO увеличивает возможность образования CaCO_3 . Если представить, что гидролиз проходит прежде всего на поверхности глобул CaSiO_3 , то в результате карбонизации должен образоваться своего рода карбонатный «чехол», экранирующий действительную поверхность образца (толщина «чехла» и степень покрытия поверхности глобулы зависят от степени карбонизации).

Второй этап спекания начинается при $t \geq 700^\circ$ и характеризуется интенсивным массовым «срастанием» глобул в плотную стеклообразную массу. При этом наблюдается как внутри-, так и межагрегатное спекание. При этой температуре и выше явление размягчения дисперсной массы способствует взаимному «слиянию» множества глобул в одно целое (вязкотекучее состояние—результат интенсивной диффузии вакантных мест [19, 20]). Объемное спекание сопровождается резким сокращением S и $V_{\text{ср}}$ (очищение поверхности от CaCO_3 при этих температурах обработки не оказывает существенного влияния на S из-за большой скорости процесса спекания).

В образовавшейся вязкотекучей стеклообразной массе становится возможной ориентированная, направления перегруппировка строительных блоков структуры—кальций-кремнекислородных тетраэдров, в цепочки волластонитовой структуры. Образование в первую очередь волластонита подтверждается слабыми рефlekсами псевдоволластонита на дебаеграммах исходного образца CaSiO_3 . С ростом температуры прогрева скорость кристаллизации CaSiO_3 возрастает, причем наряду с волластонитом наблюдаются и другие новообразования, представляющие собой различные кристаллические структуры силиката кальция. Точная идентификация кристаллов при данной постановке эксперимента затруднена (кроме волластонита). Нами планируется более детальное рентгеноструктурное и кристаллооптическое исследование, предусматривающее разделение компонентов кристаллической структуры. На основании проведенных опытов можно заключить, что для получения активных сорбентов термическую обработку следует проводить при $200\text{—}250^\circ$, когда происходит наибольшее увеличение поверхности CaSiO_3 . Если же присутствие CaCO_3 в CaSiO_3 нежелательно, то необходима более высокотемпературная обработка при $400\text{—}600^\circ$. Кроме «очищения» образца, такая обработка дает возможность получать широкопористые структуры, поры которых (зазоры между агрегатами) доступны крупным молекулам полимеров. Поэтому и применение такого наполнителя, термически обработанного при 600° , дало возможность в [1,4—6] получить полимер со значительно улучшенными физико-механическими свойствами.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԹԵՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆ-ՄԻԿՐՈՍԿՈՊԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Կ. Վ. ՑԱԿԱՆՅԱՆ
Ժ. Վ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ և Գ. Ղ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ

Առաջարկվում է CaSiO_3 ադսորբցիոն հատկությունները բարձրացնելու համար կատարել ջերմային մշակում $200\text{—}250^\circ$ ։ Այն դեպքում, երբ CaSiO_3 օգտագործվում է որպես լցանյութ պոլիմերների ստացման բնագավառում, անհրաժեշտ է կատարել ջերմային մշակում $400\text{—}600^\circ$, որի ժամանակ CaSiO_3 մակերեսը «մաքրվում է» CaCO_3 -ից և մանրադիսպերս գլորուլային կառուցվածքը վեր է ածվում լայնածակոտկեն փխրուն ստրուկտուրային կառուցվածքի։

ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF CALCIUM METASILICATE CALCINATION PROCESS

E. B. HOVHANESSIAN, K. B. HOVHANESSIAN, K. V. TSAKANIAN,
G. V. GABRIELIAN and G. H. GARIBIAN

A thermal treatment at $200\text{—}250^\circ\text{C}$ was suggested to raise the adsorption qualities of CaSiO_3 . It must be carried out in a temperature

range of 400–600°C if CaSiO_3 is meant to be used as a filler for polymers. During the latter treatment the CaSiO_3 surface is said to be cleaned from ingredients and the finely dispersed globular structure is transformed into a frail one with large pores.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Ирген, Е. А. Чиркова, Сб. «Макромолекулы на границе раздела фаз», Изд. «Наукова думка», К., 1971, стр. 208.
2. М. Г. Манвелян, А. А. Айрапетян, В. Д. Галстян, Изв. АН Арм. ССР, сер. хим., 14, № 3, (1961).
3. М. Г. Манвелян, С. В. Геворкян, Г. Г. Бабаян, ЖВХО, 7, 75, (1962).
4. Е. А. Чиркова, Ю. А. Эльтеков, Б. А. Ирген, ЖФХ, 48, 2822 (1974).
5. Л. А. Ирген, Е. А. Чиркова, Ю. А. Эльтеков, Механика полимеров, вып. 2, 1973, стр. 253.
6. Л. А. Ирген, Е. А. Чиркова, М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, Авт. свид., № 454168, 25. 12. 1974.
7. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Арм. хим. ж., 26, 378 (1973).
8. А. В. Киселев, А. Я. Королев, Р. С. Петрова, К. Д. Щербакова, Колл. ж., 22, 672 (1960).
9. М. Г. Манвелян, Г. И. Микаэлян, Э. Б. Оганесян, Э. Б. Овсепян, Н. А. Манукян, Химия и технология топлив и масел, вып. 6, 1963, стр. 33.
10. Г. Рус, Сб. Каталнз, Катализаторы органических реакций, ИЛ, М., 1955, стр. 115.
11. R. A. Nordshtand, W. E. Kreger, H. E. Ries, J. Phys. Coll. Chem. 55, 621 (1951)
12. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, Колл. ж., 29, 95 (1967).
13. А. В. Киселев, Е. А. Леонтьев, В. Е. Лукьянович, Ю. С. Никитин, ЖФХ, 30, 2149 (1956).
14. E. L. Crapan, Acta Chim. scient. hung., 49, 165 (1966).
15. Н. А. Торопов, Х. С. Никогосян, А. И. Бойков, ЖНХ, 1159 (1959).
16. H. Moenke, Mineralspektren, Vol. I, 1962; Vol. II, 1964. Akademie Verlag, Berlin.
17. Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН СССР, 119, 123 (1958).
18. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Гостгеолтехиздат, М., 1957, карт. № 717.
19. Я. И. Френкель, Ж., эксп. теор. физики, 16, 29 (1946).
20. В. Я. Пинес, Усп. физ. наук, вып. 4, 501 (1954).
21. Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, ЖФХ, 39, 453 (1965).

МЕРКУРОРЕДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА И МЕДИ «БИАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ» МЕТОДОМ

Г. Н. ШАПОШНИКОВА, В. М. ТАРАЯН и Г. С. АЧАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 X 1976

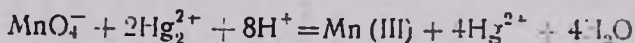
Разработано меркуроредуктометрическое определение марганца (VII), железа (III) и меди (II) «биамперометрическим» методом. Метод позволяет расширить оптимальный интервал концентрации и повысить чувствительность определения до 10^{-6} — 10^{-7} М. Возможно совместное определение марганца, железа и меди в присутствии железа. Разработанная методика применена к анализу продуктов промышленного производства.

Рис. 4, табл. 6, библиограф. ссылок 2.

Ранее были разработаны амперометрические варианты меркуроредуктометрического определения марганца, железа и меди [1, 2].

В ряде случаев «биамперометрический» метод титрования (т. е. с применением двух поляризованных электродов) позволяет обеспечить более оптимальные условия для определения малых количеств вещества, а именно, расширяется оптимальный интервал концентрации и несколько повышается чувствительность определения. Данное исследование посвящено исследованию возможностей и особенностей «биамперометрического» определения марганца (VII), железа (III) и меди (II) меркуросолями.

а) *Меркуроредуктометрическое определение марганца.* Определение основано на реакции



Титрование перманганат-иона меркуросолями проводили при разных концентрациях серной кислоты (0,1—5,0н). Изучение смешанной катодно-анодной волны меркуроиона показывает, что для одновременного протекания катодного и анодного процессов, необходимых для возникновения тока в цепи, достаточно небольшое напряжение в пределах 0,1 в. Вплоть до достижения конечной точки сдвиг тока близка к нулю, поскольку в растворе нет ионов, обеспечивающих одновременно катодный и анодный процессы (рис. 1).

После эквивалентной точки избыточное количество меркуроиона приводит к увеличению силы тока. Перегиб на кривой титрования достаточно четкой. Возможно титрование $1,44 \cdot 10^{-3} - 5,76 \cdot 10^{-7}$ М растворов Мп(VII), что заметно расширяет оптимальный интервал определяемой концентрации марганца по сравнению с титрованием по току его восстановления или же по току окисления реагента [1].

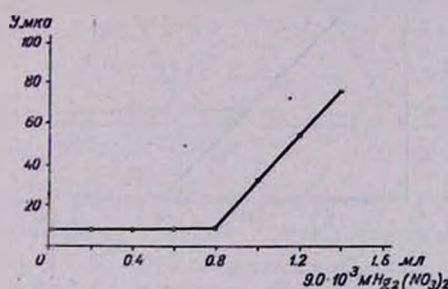


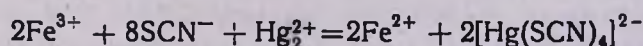
Рис. 1. Кривая „биперометрического“ титрования $1,44 \cdot 10^{-4}$ М раствора перманганата меркуронитратом ($E=0,1$ в).

Таблица 1

Результаты меркуроредуктометрического определения марганца „биперометрическим“ методом ($n=5$, $\alpha=0,95$)

Взято Мп, мг	Найдено Мп, мг \bar{X}	$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	Доверительный интервал $\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $w = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$
0,4950	0,4936	$1,118 \cdot 10^{-3}$	$0,4936 \pm 1,47 \cdot 10^{-3}$	0,24
0,3960	0,3949	$1,044 \cdot 10^{-3}$	$0,3949 \pm 1,30 \cdot 10^{-3}$	0,26
0,1980	0,1969	$1,044 \cdot 10^{-3}$	$0,1969 \pm 1,30 \cdot 10^{-3}$	0,53
0,0990	0,0984	$5,47 \cdot 10^{-4}$	$0,0984 \pm 6,80 \cdot 10^{-4}$	0,55
0,00495	0,00494	$4,36 \cdot 10^{-5}$	$0,00494 \pm 5,41 \cdot 10^{-5}$	0,87
0,00198	0,00197	$5,47 \cdot 10^{-6}$	$0,00197 \pm 6,80 \cdot 10^{-6}$	0,27
0,00049	0,00048	$8,21 \cdot 10^{-6}$	$0,00048 \pm 1,02 \cdot 10^{-5}$	1,68
0,00019	0,00019			

б) Меркуроредуктометрическое определение железа (III). В основу определения была положена реакция



Титрование железа с двумя поляризованными платиновыми электродами проводили при наложении на электроды напряжения 0,1 в. При «биперометрическом» титровании более концентрированных растворов железа на кривой титрования появляется «горб». Возможно

титрование $3,9 \cdot 10^{-3} - 3,9 \cdot 10^{-6}$ М растворов железа (III), т. е. оптимальный интервал концентрации по сравнению с титрованием по току восстановления железа (III) расширяется [2].

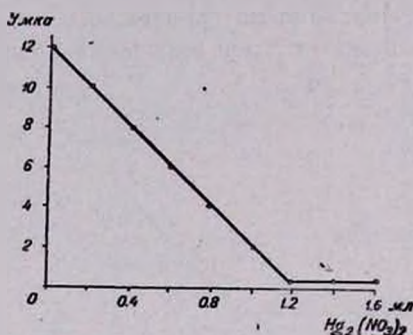


Рис. 2. Кривая „биамперометрического“ титрования $4,8 \cdot 10^{-5}$ М железа (III) меркуронитратом при напряжении 0,1 в ($[\text{SCN}^-] = 1,6 \cdot 10^{-2}$ М, $M_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} = 4,66 \cdot 10^{-4}$).

Таблица 2

Результаты меркуроредуктометрического определения железа (III) „биамперометрическим“ методом ($n=5$, $\alpha=0,95$)

Взято Fe (III), мг	Найдено Fe (III), мг \bar{X}	$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	Доверительный интервал $\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $w = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$
5,20800	5,17670	$2,857 \cdot 10^{-2}$	$5,17670 \pm 3,54 \cdot 10^{-2}$	0,55
2,08320	2,05824	$2,278 \cdot 10^{-2}$	$2,05824 \pm 2,83 \cdot 10^{-2}$	1,10
1,04160	1,03740	$5,177 \cdot 10^{-3}$	$1,03740 \pm 6,43 \cdot 10^{-3}$	0,49
0,62496	0,62371	$1,136 \cdot 10^{-3}$	$0,62371 \pm 1,41 \cdot 10^{-3}$	0,18
0,41664	0,41537	$1,136 \cdot 10^{-3}$	$0,41537 \pm 1,41 \cdot 10^{-3}$	0,26
0,20832	0,20790	$5,696 \cdot 10^{-4}$	$0,20790 \pm 7,00 \cdot 10^{-4}$	0,27
0,05210	0,05177	$4,400 \cdot 10^{-4}$	$0,05177 \pm 5,50 \cdot 10^{-4}$	0,84
0,03125	0,03106	$2,175 \cdot 10^{-4}$	$0,03106 \pm 2,70 \cdot 10^{-4}$	0,70
0,00521	0,00519	$1,880 \cdot 10^{-5}$	$0,00519 \pm 2,33 \cdot 10^{-5}$	0,36

Разработан метод совместного определения марганца (VII) и железа (III) меркуронитратом «биамперометрическим» титрованием на искусственных смесях, содержащих марганец (VII) и железо (III). Сначала титровали марганец (VII), затем к раствору добавляли роданид и оттитровывали железо (III). Соответственно этому на кривой титрования (рис. 3) отмечаются две эквивалентные точки: первая для марганца, а вторая для железа.

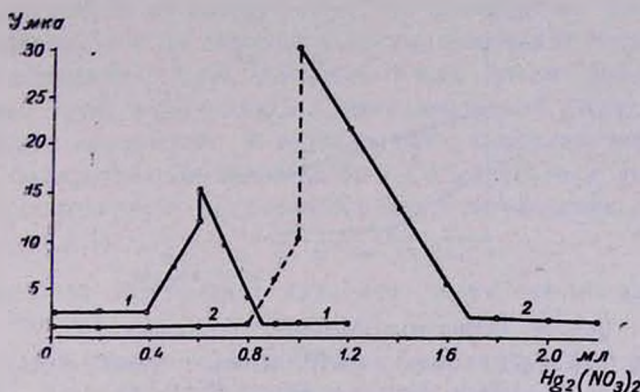


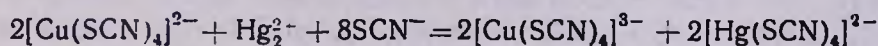
Рис. 3. Кривые «биамперометрического» совместного титрования марганца (VII) и железа (III) меркуронитратом: 1— $3,4 \cdot 10^{-5}$ М раствора перманганата и $1,5 \cdot 10^{-4}$ М раствора железа (III); 2— $6,8 \cdot 10^{-5}$ М раствора перманганата и $3,04 \cdot 10^{-4}$ М раствора железа (III) ($M_{Hg_2(NO_3)_2} = 4,25 \cdot 10^{-3}$).

Таблица 3

Результаты меркуроредуктометрического определения марганца (VII) и железа (III) в искусственных смесях «биамперометрическим» методом

Взято Mn, мг	Найдено Mn, мг \bar{X}	Относит. ошибка, %	Взято Fe, мг	Найдено Fe, мг \bar{X}	Относит. ошибка, %
0,18650	0,18464	−1,00	0,4244	0,4223	−0,50
0,18650	0,18464	−1,00	0,2122	0,2101	−1,00
0,09328	0,09245	−1,00	1,0610	1,0589	−0,20
0,09328	0,09245	−1,00	0,2122	0,2111	−0,50
0,04600	0,04472	−2,77	0,2122	0,2111	−0,50
0,04664	0,04655	−0,20	0,01061	0,01051	−1,00
0,01865	0,01854	−0,49	0,02122	0,02111	−0,50
0,009328	0,009235	−1,00	0,1061	0,1040	−2,00

г) Меркуроредуктометрическое определение меди. Реакцию, протекающую между медью (II) и меркуроионами, можно выразить уравнением



Титрование меди проводили при напряжении на электродах 0,1 в. Возможно титрование $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ М растворов меди, т. е. подобно «биамперометрическому» титрованию марганца (VII) и железа (III), в случае с медью также наблюдается увеличение интервала оптимальных концентраций по сравнению с амперометрическим титрованием по току восстановления меди [2].

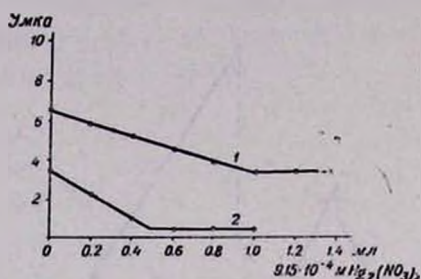


Рис. 4. Кривые «биамперометрического» титрования $3,66 \cdot 10^{-5}$ М (1) и $1,83 \cdot 10^{-5}$ М (2) раствора меди (II) меркуронитратом в присутствии 0,08 н раствора роданида ($E=0,1$ в).

Таблица 4

Результаты меркуроредуктометрического определения меди (II) «биамперометрическим методом» ($n=5$, $\alpha=0,95$)

Взято Cu, мг	Найдено Cu, мг \bar{X}	$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	Доверительный интервал $\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $w = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$
5,8560	5,8215	$3,15 \cdot 10^{-2}$	$5,8215 \pm 3,91 \cdot 10^{-2}$	0,54
2,9250	0,9133	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$2,9133 \pm 1,41 \cdot 10^{-2}$	0,39
0,2342	0,2335	$0,64 \cdot 10^{-3}$	$0,2335 \pm 7,90 \cdot 10^{-4}$	0,27
0,1171	0,1168	$2,82 \cdot 10^{-4}$	$0,1168 \pm 3,50 \cdot 10^{-4}$	0,24
0,05856	0,05833	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$0,05833 \pm 1,26 \cdot 10^{-4}$	0,18
0,02928	0,02916	$1,66 \cdot 10^{-4}$	$0,02916 \pm 2,06 \cdot 10^{-4}$	0,57
0,00585	0,00583	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$0,00583 \pm 3,90 \cdot 10^{-5}$	0,55

«Биамперометрические» варианты определения марганца, железа и меди меркуросолями были применены к их определению в продуктах промышленного производства.

1. Определение марганца в цементах.

Ход анализа. 0, 5 г цемента смачивали 10 мл воды в фарфоровой чашке, прибавляли при помешивании 10 мл соляной кислоты, выпаривали содержимое чашки с 5—6 мл конц. соляной кислоты, покрывали чашку часовым стеклом и оставляли стоять в течение 5 мин. Затем добавляли 15—20 мл горячей воды и фильтровали через плотный беззольный фильтр. Солянокислый раствор не пригоден для дальнейшего окисления марганца, поэтому выпариванием с серной кислотой его переводили в сернокислый. Затем марганец окисляли персульфатом до марганца (VII), доводили объем до 50 мл и титровали аликвоту меркуронитратом при оптимальных условиях [1] (табл. 5).

2. Определение железа в клинкере.

Ход анализа. Навеску клинкера смачивали 10 мл воды в фарфоровой чашке, прибавляли при помешивании 10 мл соляной кислоты

и выпаривали досуха на водяной бане. По охлаждении смачивали содержимое чашки 5—7 мл соляной кислоты, покрывали чашку часовым стеклом и оставляли стоять в течение 5 мин. Затем добавляли 15—20 мл горячей воды и фильтровали через неплотный фильтр. Солянокислый раствор переводили в сернокислый выпариванием с серной кислотой. Объем доводили водой до 50 мл и аликвотную часть титровали меркуронитратом в оптимальных для определения железа условиях [2] (табл. 5).

3. Совместное определение марганца и железа в магнезитовом кирпиче.

Ход анализа. Навеску магнезитового кирпича растворяли в серной кислоте (1:1). Марганец (II) окисляли до марганца (VII) персульфатом аммония, доводили раствор до определенного объема (50 мл) и аликвотную часть титровали меркуронитратом. Сперва титровали марганец, затем добавляли раствор роданида и титровали железо (III) (табл. 5).

Таблица 5

Результаты определения марганца и их смеси в цементе, клинкере и магнезитовом кирпиче

Наименование пробы		Определено		Найдено бинамперометрическим методом ($n=5$)
		фотометрич. методом	по паспорту	
Цемент черный № 1	Mn	0,88	—	0,87
Цемент черный № 2	Mn	1,30	—	1,28
Клинкер желтый № 1	Fe ₂ O ₃	0,413	—	0,408
Клинкер желтый № 2	Fe ₂ O ₃	0,750	—	0,720
Пыль клинкерная № 1	Fe ₂ O ₃	1,850	—	1,850
Магнезитовый кирпич	Fe ₂ O ₃		2,71	2,69
№ 82 (С. о.)	MnO		0,057	0,055

4. Меркуроредуктометрическое определение меди.

Ход анализа. Навеску стандартного образца или руды разлагали царской водкой или азотной кислотой и денитрировали серной кислотой. Железо (III) маскировали добавлением фторида. Раствор доводили до определенного объема и аликвотную часть титровали в оптимальных условиях меркуронитратом [2] (табл. 6).

Таблица 6

Результаты определения меди меркуронитратом в стандартных образцах ($n=4$)

Наименование пробы	Содержание Cu по пас- порту, ‰	Найдено Cu, ‰	Относительная ошибка, ‰
Стандартный образец КММХ-1 хво- стов Cu—Mo руды	0,0850	0,0846	—0,47
Стандартный образец КММХ-2 хво- стов Cu—Mo руды	0,0580	0,0566	—2,41
Стандартный образец КМИР-1 хво- стов Cu—Mo руды	0,510	0,520	+1,96

ՄԱՆԳԱՆԻ, ԵՐԿԱԹԻ ԵՎ ՊՂՆՁԻ ՄԵՐԿՈՐՈՆԻՏԻՆԻՏԻՆԱՏԻՆԻ
ՈՐՈՇՈՒՄ «ԲԻԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ» ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ Ե Դ. ՀԱՃԱՐՅԱՆ

Մշակված է մանգանի (VII), երկաթի (III) և պղնձի (II) մերկուրոնո-
դուկտոմետրիկ որոշում «բիամպերաչիական» եղանակով, Նդանակը թույլ է
տալիս ընդարձակելու կոնցենտրացիայի օպտիմալ մարզը և բարձրացնելու
որոշման զգայունությունը մինչև 10^{-6} — 10^{-7} Մ: Հնարավոր է երկաթի և ման-
գանի համատեղ որոշում, ինչպես նաև պղնձի որոշում երկաթի ներկայու-
թյամբ: Մշակված եղանակը կիրառված է արդյունաբերական պրոդուկտների
անալիզի համար:

MERCUROREDUCTOMETRIC DETERMINATION OF MANGANES,
IRON AND COPPER BY THE BIAMPEROMETRIC METHOD

G. N. SHAPOSHNIKOVA, V. M. TARAYAN and K. S. HAJARIAN

A new biampereometric method to determine manganese, iron, and
copper with mercuronitrate has been worked out. This method permits
to enlarge the optimum concentration range and raise the determination
sensitivity up to $n. 10^{-6}$ — 10^{-7} M.

This method renders possible simultaneous determinations of iron
and manganese in combination, and a copper in the presence of iron.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Г. С. Ачарян, Г. А. Дарбинян, Зав. лаб., 1972,
№ 3, стр. 257.
2. В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Г. С. Ачарян, Арм. хим. ж., 26, 25 (1973).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.841+547.811

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 2-АЛКИЛ(АРИЛ)-4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНОВ В ПРОИЗВОДНЫЕ ДИ- И ТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

А. А. ГЕВОРКЯН и Г. Г. ТОКМАДЖЯН

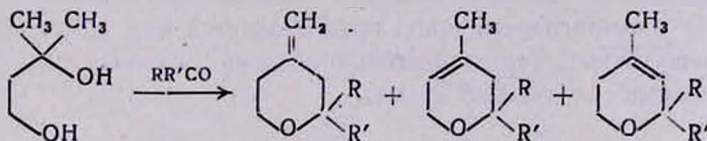
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 IX 1976

Обнаружена реакция рециклизации 2-алкил(арил)-4,4-диметил-1,3-диоксанов в производные ди- и тетрагидропиранов под влиянием кислых катализаторов. Обсуждается механизм реакции.

Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

Ранее было показано, что 2-метилбутандиол-2,4 при взаимодействии с альдегидами образует 2-алкил(арил)-4,4-диметил-1,3-диоксаны. В случае кетонов выделить соответствующие диоксаны не удается—получается смесь метилдигидропиранов и метилентетрагидропирана со значительным преобладанием 2,2-диалкил-5,6-дигидропирана [1].

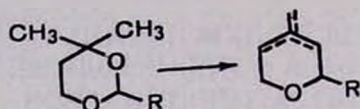


Для объяснения этого факта можно было предположить или дегидратацию 2-метилбутандиола-2,4 в 2-метилбутен-1-ол-4, реагирующий далее с кетонами по ранее описанной нами схеме [2], или промежуточное образование 2,2-диалкил-1,3-диоксана, рециклизующегося в производные ди- и тетрагидропиранов под влиянием кислого катализатора.

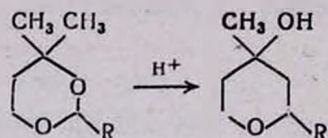
Методом ГЖХ показано, что в условиях эксперимента (*n*-толуолсульфокислота, кипящий бензол) имеет место образование 2-метилбутен-1-ола-4.

Однако этот факт не исключал возможности получения пирана и из производных 4,4-диметил-1,3-диоксана. С целью проверки этой альтернативы нами было изучено поведение более доступных 2-замещенных 4,4-диметил-1,3-диоксанов под влиянием различных кислых катализаторов—*n*-толуолсульфокислоты, фосфорной, серной кислот и т. д.

Было замечено, что под влиянием *п*-толуолсульфокислоты в бензоле 2-алкил(арил)-4,4-диметил-1,3-диоксаны, действительно, подвергаются изменению, но трудно—производные пирана накапливаются очень медленно. Замена *п*-толуолсульфокислоты концентрированными фосфорной или серной кислотами и применение более жестких условий привели к желаемым результатам—рециклизации 2-алкил-4,4-диметил-1,3-диоксанов согласно следующей схеме [3]:



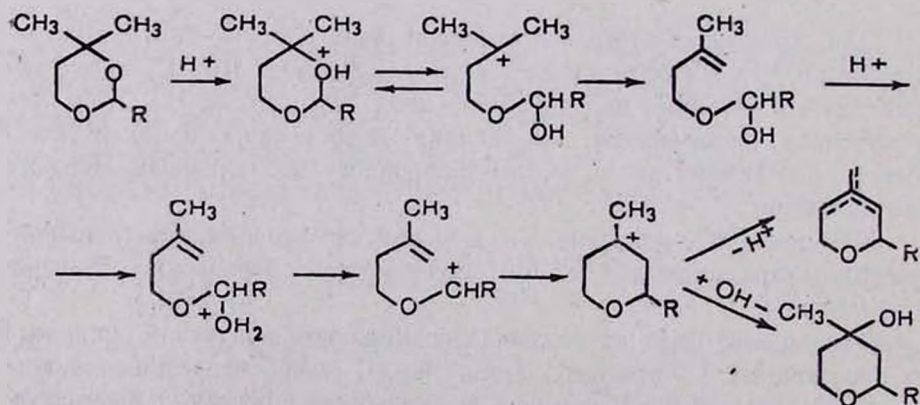
С применением разбавленных фосфорной или серной кислот количество образующихся дигидропиранов сильно уменьшилось. Основными продуктами реакции в этом случае стали 2-алкил-4-метилтетрагидропиранолы-4—продукты изомеризации исходных 2-алкил-4,4-диметил-1,3-диоксанов.



Строение полученных тетрагидропиранолов доказано встречным синтезом по [4].

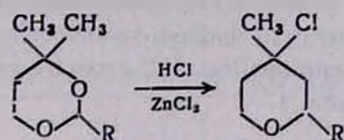
Исследования показали, что в аналогичных условиях серная кислота по изомеризирующей способности превосходит фосфорную.

Превращение 2-алкил(арил)-4,4-диметил-1,3-диоксанов в производные ди- и тетрагидропиранов представляется нам протекающим через промежуточный тетрагидропиранильный карбкатион, образующийся согласно следующей схеме:



Образование промежуточного тетрагидропиранильного карбкатиона подтверждается также получением 4-хлор-4-метилтетрагидропи-

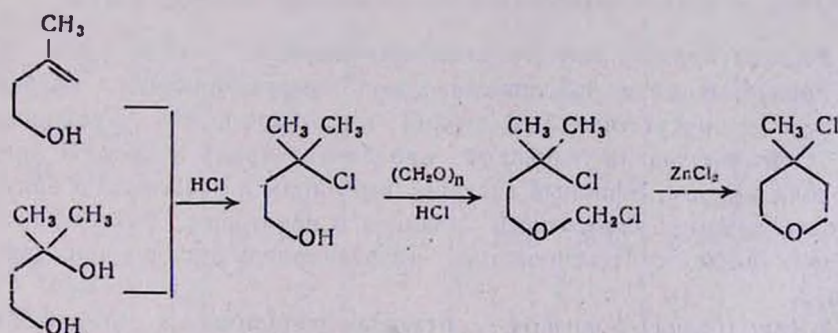
рана при применении хлористого водорода вместо серной и фосфорной кислот [5].



Строение 2-алкил-4-хлор-4-метилтетрагидропиранов установлено встречным синтезом по [4].

Однако тот факт, что выходы продуктов редко превышают половину ожидаемых, говорит о том, что приведенная схема не полностью отражает картину происходящих процессов. Другим вероятным направлением стабилизации ключевого карбкатиона является присоединение анионов. В ранних исследованиях [6] мы предполагали, что образующиеся при этом продукты могут снова перейти в производные пирана.

В настоящее время получено прямое доказательство этого пути образования производных пирана. Нами получен α -хлорметиловый эфир γ -хлоризоамилового спирта и осуществлена циклизация в известный 4-хлор-4-метилтетрагидропиран. Исходный хлоргидрин получен взаимодействием хлористого водорода с 2-метилбутандиолом-2,4 и 2-метилбутен-1-олом-4.



Строение хлоргидрина и его хлорметилового эфира подтверждено данными ЯМР и ИК спектроскопии.

Экспериментальная часть

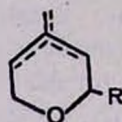
Индивидуальность и идентичность всех синтезированных соединений контролировались ГЖХ на приборе ЛХМ-8Д с катарометром. Разделение проводилось на аналитической колонке длиной 3 м с трицанэтоксипропаном (3 и 5%) на целите-545 и хроматоне и с аплезоном-L (6%) на хроматоне. Температура разделения 80—130°, скорость газа-носителя (гелий) 20—40 мл/мин.

2-Алкил-4-метил(метилен)дигидропираны. 0,05 моля 2-алкил-4,4-диметил-1,3-диоксана нагревали при перемешивании с 2 мл фосфорной

кислоты в 1,4-диоксане 5—6 час. Реакционную смесь нейтрализовали водным раствором поташа и продукт экстрагировали эфиром. Экстракт высушивали и разгоняли в вакууме. Выходы, данные элементного анализа, некоторые физико-химические константы и соотношение изомеров синтезированных 2-алкил-4-метил(метилен)дигидропиранов приведены в табл. 1.

Таблица 1

2-Алкил-4-метил(метилен)дигидропираны



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %		Соотношение изомеров*
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
C_2H_5	44	40—42/10	1,4500	0,9010	76,23	76,18	11,12	11,11	15:80:5
C_3H_7	30	60—61/14	1,4490	0,8850	77,28	77,14	11,43	11,43	12:80:8
изо- C_3H_7	22	54—55/11	1,4490	0,8364	76,83	77,14	11,78	11,43	18:77:5
изо- C_4H_9	33	66—68/12	1,4482	0,8609	77,72	77,80	11,76	11,70	4:93:3

* По площадям хроматографических пиков 2-алкил-4-метилтетрагидропирана, 2-алкил-4-метил-3,6-дигидропирана и 2-алкил-4-метил-5,6-дигидропирана.

2-Алкил(арил)-4-метилтетрагидропиранолы-4. 0,05 моля 2-алкил(арил)-4,4-диметил-1,3-диоксана при перемешивании нагревали 5—6 час. в присутствии 34% серной кислоты при 80°. Реакционную смесь нейтрализовали порошком карбоната калия и продукт экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт высушили и разогнали в вакууме. Выходы, данные элементного анализа и некоторые физико-химические константы синтезированных тетрагидропиранолов приведены в табл. 2.

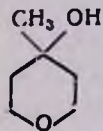
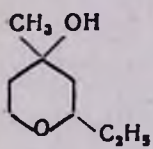
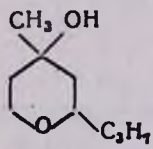
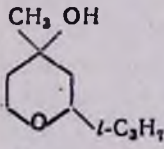
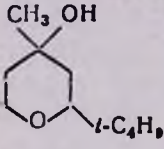
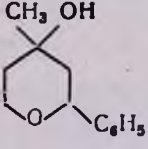
2-Алкил(арил)-4-метил-4-хлортетрагидропираны. В смесь 0,05 моля 2-алкил(арил)-4,4-диметил-1,3-диоксана, 30 мл хлороформа и каталитического количества $ZnCl_2$ при перемешивании и нагревании (60°) медленно пропускали ток сухого хлористого водорода в течение 5 час. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, промывали раствором поташа и водой до нейтральной реакции. Эфирный экстракт высушивали и разгоняли в вакууме (табл. 3).

2-Метил-2-хлорбутанол-4. а) В охлаждаемые 17,2 г (0,2 моля) 2-метилбутен-1-ола-4 в 20 мл сухого эфира при перемешивании пропускали ток сухого хлористого водорода при —5—10° в течение 6—7 час. Реакционную смесь высушили над хлористым кальцием и после отгонки эфира продукт разогнали в вакууме. Получено 17,8 г (71%) вещества с т. кип. 71—73°/9 мм, n_D^{20} 1,4480, d_4^{20} 1,0924. Найдено %: Cl 29,15. $C_5H_{11}OCl$. Вычислено %: Cl 28,90.

б) Аналогично из 10,4 г (0,1 моля) 2-метилбутандиола-2,4 получено 7,96 г (65%) хлорспирта с т. кип. 71—73°/9 мм, n_D^{20} 1,4480, d_4^{20} 1,0924. Найдено %: Cl 29,05. $C_5H_{11}OCl$. Вычислено %: Cl 28, 90.

Таблица 2

2-Алкил(арил)-4-метилтетрагидропиранолы-4

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
	37	66—70/1,5	1,4551	1,0215	62,00	62,07	10,70	10,35
	41	68—70/1	1,4619	0,9588	66,78	66,66	10,98	11,11
	38	78—80/3	1,4565	0,9551	68,52	68,35	11,70	11,39
	25	72—74/2	1,4600	0,9677	68,54	68,35	11,40	11,39
	37	93—95/3	1,4572	0,9516	70,02	69,76	11,80	11,6
	32	136—138/3	1,5380	—	74,65	75,00	8,30	8,30

3-Метил-3-хлорбутилхлорметилловый эфир. В охлаждаемую смесь 6,125 г (0,05 моля) 2-хлор-2-метилбутанола-4, 1,7 г параформа и 5 мл хлористого метилена при перемешивании медленно пропускали ток сухого хлористого водорода при —5—10° в течение 4 час. Реакционную смесь высушивали над хлористым кальцием и разогнали в вакууме. Получено 6,8 г (80%) вещества с т. кип. 74—76°/9 мм, n_D^{20} 1,4560, d_4^{20} 1,2078. Найдено %: Cl 41,08. $C_6H_{12}OCl_2$. Вычислено %: Cl 41,50. С три-метиламином моментально образует соль.

2-Алкил(арил)-4-метил-4-хлортетрагидропираны

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм.	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %		Cl, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
	60	47—48/9	1,4480	1,0455	56,59	56,56	8,70	8,75	23,55	23,90
	49	79—81/12	1,4556	1,0050	59,40	59,07	9,65	9,23	21,80	21,84
	44	80/10	1,4510	0,9963	68,18	68,18	9,53	9,63	19,85	20,11
	45	85—86/15	1,4575	1,0000	61,32	61,18	9,25	9,63	19,91	20,11
	54	93—94/12	1,4550	0,9769	62,54	62,90	10,20	9,9	18,35	18,60
	43	143—145/10	1,5292	1,0948	68,33	68,40	6,95	7,13	16,45	16,78

4-Метил-4-хлортетрагидропиран. Смесь 5,7 г (0,03 моля) 3-метил-3-хлорбутилхлорметилового эфира и 5 мл сухого диэтилового эфира кипятили в присутствии 1 г хлористого цинка 12 час. Добавили воду, продукт экстрагировали эфиром, эфирный экстракт высушили и разогнали в вакууме. Получено 2,7 г (60%) вещества с т. кип. 44—45°/10 мм, n_D^{20} 1,4580. Найдено %: Cl 26,30. $C_6H_{11}OCl$. Вычислено %: Cl 26,25.

2-ԱԼԿԻԼ(ԱՐԻԼ)-4,4-ԴԻՄԵԹԻԼ-1,3-ԴԻՕՔՍԱՆՆԵՐԻ
ՎԵՐԱՑԻՎԼՈՒՄԸ ԴԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ Լ Գ. Գ. ԹՈՔՄԱՋՅԱՆ

Հայտնաբերված է, որ 2-ալկիլ(արիլ)-4,4-դիմեթիլ-1,3-դիօքսանները թթվային կատալիզատորների ազդեցության տակ ենթարկվում են վերացիկման, առաջացնելով դի- և տետրահիդրոպիրանների ածանցյալներ: Հնդ որում քլորաջրածնի ներկայությամբ առաջանում են 2-ալկիլ-4-մեթիլ-4,4-քլորտետրահիդրոպիրաններ, ֆոսֆորական թթվի ներկայությամբ՝ 3 իզոմեր պիրանների՝ 2-ալկիլ-4-մեթիլենտետրահիդրոպիրանի, 2-ալկիլ-4-մեթիլ-3,6-դիհիդրոպիրանի և 2-ալկիլ-4-մեթիլ-5,6-դիհիդրոպիրանի խառնուրդ, իսկ նոսր ծծմբական թթուն իզոմերացնում է 2-ալկիլ-4,4-դիմեթիլ-1,3-դիօքսաններն, առաջացնելով 2-ալկիլ-4-մեթիլտետրահիդրո-4-պիրանոլներ:

RECYCLIZATION OF 2-ALKYL(ARYL)-4,4-DIMETHYL-1,3-DIOXANES
INTO DI- AND TETRAHYDROPYRAN DERIVATIVES

A. A. GEVORKIAN and G. G. TOKMAJIAN

It has been established that 2-alkyl(aryl)-4,4-dimethyl-1,3-dioxanes undergo recyclization under the action of acid catalyses forming di- and tetrahydropyran derivatives.

In the presence of hydrogen chloride the corresponding 4-chloro-tetrahydropyran derivatives are formed; concentrated phosphoric acid leads to the formation of a mixture of three isomeric derivatives, namely: 2-alkyl-4-methylene tetrahydropyrans, 2-alkyl-4-methyl-3,6-dihydropyrans and alkyl-4-methyl-5,6-dihydropyrans, while isomerization takes place in the presence of dilute sulphuric acid with the formation of the corresponding 4-methyltetrahydro-4-pyransols.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, Арм. хим. ж., 29, 888 (1976).
2. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 276 (1976).
3. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 278 (1976).
4. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, Р. С. Мкртчян, Арм. хим. ж., 28, 508 (1975).
5. А. А. Геворкян, Л. А. Свакян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, П. И. Казарян, ХГС, 1975, 1573.
6. А. А. Геворкян, Ш. О. Бсдалян, А. А. Манукян, ХГС, 1973, 11437.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТЕТРАМЕТИЛЕНСУЛЬФОНА НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Э. М. АСАТРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 15 VII 1976.

Взаимодействие тетраметиленсульфона со стиролом, бутадиеном и изопреном в присутствии каталитических количеств натрия в бензоле приводит к образованию продуктов моно- и ди- α -алкилирования. В случае бутадиена и изопрена имеет место как 1,4-, так и 1,2-присоединение. На примере взаимодействия тетраметиленсульфона с изопреном в гексаметилфосфортриамиде исследовано влияние апротонного биполярного растворителя на ход реакции.

Табл. 2, библи. ссылок 8.

Амины, пмины, алкилароматические соединения, дизамещенные амиды кислот — соединения, содержащие подвижные атомы водорода, алкилируются стиролом, бутадиеном и их алкилпроизводными в присутствии натрия [1—5]. В большинстве случаев реакции протекают гладко, продукты образуются с высокими выходами, что обуславливает препаративный интерес этого метода алкилирования.

В настоящем сообщении изучено α -С-алкилирование тетраметиленсульфона непредельными соединениями в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что взаимодействие тетраметиленсульфона со стиролом в бензоле в присутствии каталитических количеств натрия протекает гладко и приводит к моно- и диалкилированным продуктам (табл. 1). В спектре ПМР диалкилированных производных протоны 2- и 5-метиновых групп проявляются в виде сильно расщепленных мультиплетов в области 2,4—3,0 м. д., что возможно только при симметричном замещении (I). В противном случае (II, III) следовало ожидать наличия триплетных сигналов от протонов 5-метиловых групп в той же области, а при реализации структуры II, кроме этого, проявления триплетов от протонов 3- и 2(1')-метиленовых групп в области 1,2—2,4 м. д. На основании этих данных диалкилированному продукту приписано строение I, что согласуется с данными [6, 7].

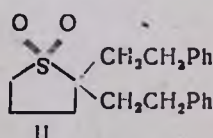
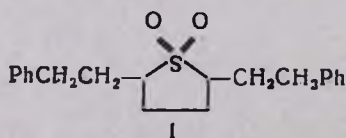
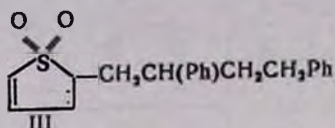


Таблица 1

Алкилирование тетраметилсульфона и его моноалкилированных продуктов непредельными соединениями

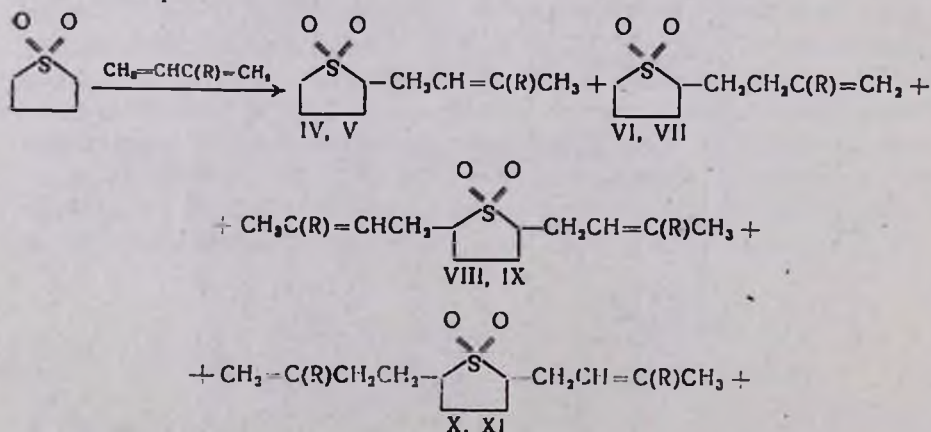
Исходные вещества		Соотношение сульфона и олефина	Продолжит. реакции, час	Температура реакции, °С	Выход про-дуктов, %		Т. кип., °С/мм		n _D ²⁰		d ₄ ²⁰		S, %			
сульфон	олефин				моно-	ди-	моно-	ди-	моно-	ди-	моно-	ди-	найдено		вычислено	
													моно-	ди-	моно-	ди-
тетраметилен-сульфон	стирол	1:1 1:3	0,5	80	69 67	12 17	202—203/2	315—316/3	—	—	—	—	14,71	9,84	14,24	9,75
	бутадиен	1:1 1:3	10	40	56 57	22 25	140—141/3	152—153/2	1,4952	1,5030	1,0387	1,0036	17,93	14,34	18,39	14,03
	изопрен	1:1 1:3	10	40	63 70	7 10	142—143/2	159—160/2	1,4977	1,5015	1,0332	1,1078	16,87	12,37	17,02	12,50
смесь IV и VI	стирол	1:3	3	80	—	83	—	233—235,2,5	—	—	—	—	—	11,69	—	11,51
	изопрен	1:3	10	40	—	76	—	164—165/2	—	1,5011	—	1,0123	—	12,86	—	13,06
смесь V и VII	стирол	1:3	3	80	—	81	—	216—217/2	—	—	—	—	—	10,72	—	10,95

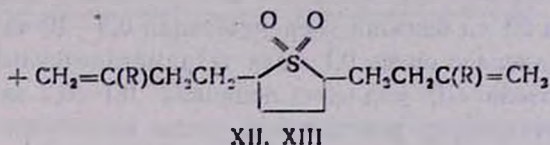


Как видно из данных табл. 1, даже в случае 3-кратного избытка стирола превалирует моноалкилированный продукт.

Взаимодействие тетраметиленсульфона с бутадиеном также приводит к смеси моно- и диалкилированных продуктов с преобладанием первого. В спектре ПМР моноалкилированного продукта соотношение интегральных интенсивностей сигналов олефиновых протонов, проявляющихся в области 4,8—5,3 м. д. и 5,4—6,0 м. д., составляет 3:2. В то же время для 1,2-изомера следовало ожидать соотношения 2:1, а для 1,4-изомера—1:1. Исходя из этого, а также из соотношения интегральных интенсивностей сигналов насыщенных олефиновых протонов, сделан вывод о том, что продукт представляет собой смесь двух изомеров 1,2- и 1,4-присоединения. В ИК спектрах моно- и диалкилированных продуктов наблюдаются две полосы поглощений при 1638 и 1670 см^{-1} , что также указывает на наличие смеси 1,2- и 1,4-изомеров.

Аналогично протекает взаимодействие тетраметиленсульфона с изопреном. В спектре ПМР моноалкилированного продукта наряду с двумя сигналами от *цис*- и *транс*-метильных групп (1,67 и 1,75 м. д., соответственно), расщепленными в дублет ($j=1,5$ гц) за счет взаимодействия с олефиновым протоном, и триплетом от олефинового протона ($\delta=5,15$ м. д., $j=7$ гц), относящимся к 1,4-изомеру, наблюдается также уширенный синглетный сигнал при 4,7 м. д., который может быть отнесен к протонам $=\text{CH}_2$ группы. На основании этого можно утверждать, что продукт алкилирования изопреном также является смесью 1,4- и 1,2-изомеров. В ИК спектрах моно- и диалкилированных продуктов наблюдаются полосы поглощений при 1647 и 1670 см^{-1} , что подтверждает наличие двух изомеров. Соответственно с этими рассуждениями продукты диалкилирования бутадиеном и изопреном должны представлять собой смесь трех изомеров: 1,2—1,2-, 1,2—1,4- и 1,4—1,4-присоединения





IV, VI, VIII, X, XII; R=H. V, VII, IX, XI, XIII; R=CH₃.

Для получения продуктов ди-, три- и тетраалкилирования взаимодействие тетраметиленсульфона с изопреном проведено в биполярном апротонном растворителе—гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА).

Таблица 2

Алкилирование тетраметиленсульфона изопреном в ГМФТА*

Время взаимодействия, час	Выход алкилированного тетраметиленсульфона				Суммарный выход, %
	моно-	ди-	три-**	тетра-***	
3	30	11	5	2	48
5	15	13	21	21	70
8	10	20	27	28	85
15	8	13	26	40	87

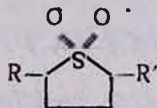
* За ходом реакции следили методом ГЖХ.

** Вязкая жидкость, т. кип. 178–279°/2 мм. S, %: найдено 10,11, вычислено 9,90.

*** Вязкая жидкость, т. кип. 198–199°/2 мм. S, %: найдено 8,03, вычислено 8,21.

Как видно из данных табл. 2, алкилирование в ГМФТА протекает глубже. Этот факт, по-видимому, можно объяснить как полярностью среды, так и специфической сольватацией катиона. Не исключено также образование сильноосновного агента—диметиламидата натрия, в системе щелочной металл—ГМФТА [8].

С целью получения смешанноалкилированных сульфонов изучено взаимодействие смесей IV+VI, V+VII со стиролом, а также IV+VI с изопреном. В результате с хорошими выходами получены XIV–XVI, каждый из которых, по данным ПМР и ИК спектроскопии, является смесью изомеров 1,2- и 1,4-присоединения (табл. 1).



XIV; R=PhCH₂CH₂, R'=C₃H₇; XV; R=PhCH₂CH₂, R'=C₄H₉;

XVI; R=C₃H₇, R'=C₄H₉.

Экспериментальная часть

Алкилирование тетраметиленсульфона стиролом, изопреном и бутадиеном. Смесь 0,1 моля тетраметиленсульфона, 0,1–0,3 моля стирола или изопрена, 0,1 г натрия, 0,05 г ингибитора полимеризации—

УДК 547.317.8.365+547.315+547.413

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

Х. ХЛОРИРОВАНИЕ 2-МЕТИЛГЕКСАДИИН-3,5-ОЛА-2 И 2,7-ДИМЕТИЛОКТА- ДИИН-3,5-ДИОЛА-2,7 ХЛОРНОЙ МЕДЬЮ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ХЛОРИДОВ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 3 VIII 1976

Показано, что хлорирование 2-метилгексадин-3,5-ола-2 хлорной медью в подкис-
 ленных водных растворах приводит к *транс*-1,2-дихлор-5-метилгексен-1-ин-3-олу-5.
 в метаноле же наряду с дихлорспиртом образуется в основном 1,1,2-трихлор-5-метил-
 гексен-1-ин-3-ол-5. Хлорированием 2,7-диметиллоктадин-3,5-диола-2,7 хлорной медью
 в воде получен *транс*-3,4-дихлор-2,7-диметилпектен-3-ин-5-диол-2,7.

Библ. ссылок 12.

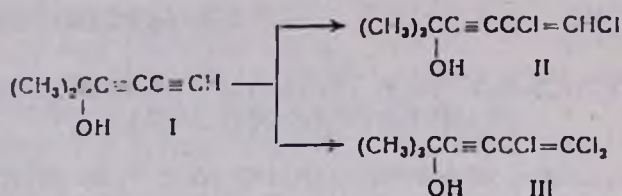
Было показано, что ацетиленовые спирты [1, 2] и гликоли [3, 4]
 при нагревании с водным раствором хлорной меди гладко хлорируются
 с образованием продуктов селективного хлорирования. Следует отме-
 тить, что в то время как бутин-2-диол-1,4 дает почти количественно
транс-2,3-дихлорбутен-2-диол-1,4 [3], дитретичные ацетиленовые гли-
 коли образуют 2,2,5,5-тетразамещенные 3,4-дихлордигидрофураны [4],
 а гексадин-2,4-диол-1,6 — *транс*-2,3,4,5 - тетрахлоргексадиен-2,4-диол-
 1,6 [5].

Представляло интерес исследовать поведение третичного диацети-
 ленового спирта—2-метилгексадин-3,5-ола-2 и дитретичного диацети-
 ленового гликоля—2,7-диметиллоктадин-3,5-диола-2,7 по отношению к
 хлорной меди.

На основании полученных ранее данных и распределения элек-
 тронной плотности в однозамещенных диацетиленовых системах [6]
 можно было ожидать, что с хлорной медью в первую очередь будут
 реагировать концевые ацетиленовые группы с наибольшей электронной
 плотностью.

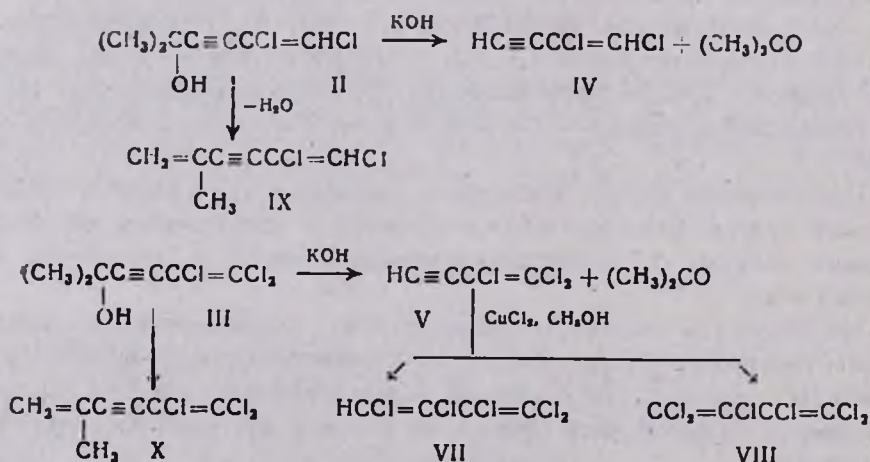
В соответствии с этим показано, что 2-метилгексадин-3,5-ол-2(I)
 при нагревании (50—55°, 5 час.) с хлорной медью в подкисленных
 соляной кислотой (для предотвращения побочной реакции окислитель-
 ной димеризации [7]) водных растворах образует только один продукт

хлорирования—*транс*-1,2-дихлор-5-метилгексен-1-ин-3-ол-5 (II), а в метаноле (при 50—55°) наряду с небольшими количествами II получается в основном 1,1,2-трихлор-5-метилгексен-1-ин-3-ол-5 (III). Соотношение II:III—29:71.

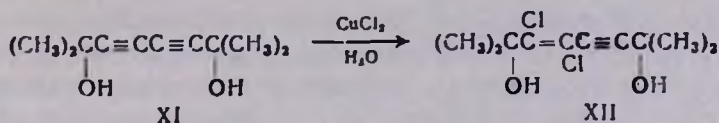


Даже при длительном нагревании (30 час.) с избытком хлорной меди как в воде, так и в метаноле центральная ацетиленовая группа в соединениях II и III практически не хлорируется, что связано, по-видимому, с пространственными затруднениями, создаваемыми атомом хлора в положении 2 [8], препятствующими электрофильной атаке Cu^+Cl .

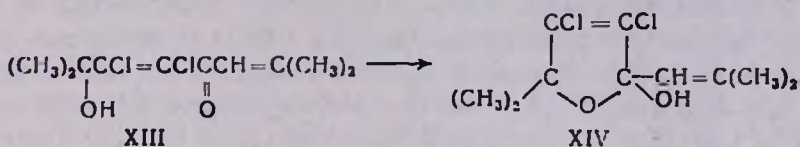
Строение спиртов II и III доказано их расщеплением едким кали на соответствующие 1,2-дихлор- (IV) и 1,1,2-трихлорбутен-1-ины-3 (V) и хлорированием последних хлорной медью. Хлорирование IV хлорной медью в солянокислых растворах полухлористой меди и хлористого аммония привело к *транс-транс*-1,2,3,4-тетрахлорбутadiену-1,3 (VI) [9]. При хлорировании V хлорной медью в метаноле были получены 1,1,2,3,4-пентахлорбутadiен-1,3 (VII) и 1,1,2,3,4-гексахлорбутadiен-1,3 (VIII). Дегидратация спиртов II и III действием серной кислоты в присутствии уксусного ангидрида привела к 1,2-дихлор-5-метилгексадиен-1,5-ину-3 (IX) (84,3%) и 1,1,2-трихлор-5-метилгексадиен-1,5-ину-3 (X) (80,2%), соответственно.



При хлорировании 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7 (XI) хлорной медью в водном растворе (95—96°, 5 час.) был получен только один продукт—*транс*-3,4-дихлор-2,7-диметилуктен-3-ин-5-диол-2,7 (XII) (с выходом 82%).

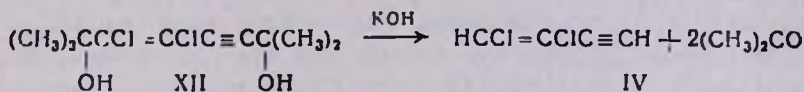


Отметим, что Залькинд и Мельтева [10] при хлорировании дитретичного диацетиленового гликоля XI действием избытка хлора получили сложную смесь продуктов. Авторы предполагают на первой стадии реакции образование соединения XIV в результате изомеризации XII и дальнейшей циклизации XIII.



В нашем случае, т. е. при хлорировании спирта I и гликоля XI хлорной медью в водных растворах, образования как соединения XIV из XI, так и соответствующего кетона из спирта II не наблюдалось.

Строение дихлорида XII установлено почти количественным расщеплением едким кали на ацетон и *транс*-1,2-дихлорбутен-1-ин-3 (IV), а также дальнейшим хлорированием последнего хлорной медью в *транс-транс*-1,2,3,4-тетрахлорбутadiен-1,3 (VI).



Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром, колонка длиной 2 м с полиэтиленгликольсебацинатом 10% на хроматоне N-AW-DMGS, газ-носитель—гелий, 60 мл/мин, температура 140—180° *транс*-1,2-Дихлор-5-метилгексен-1-ин-3-ол-5 (II). Смесь 32 г I [11] (т. кип. 48—49°/2 мм, n_D^{20} 1,4930), 144 г двугидрата хлорной меди и 70 мл 5% соляной кислоты перемешивали при 50—55° 5 час. и разбавляли водой. Органические продукты экстрагировали эфиром и сушили над Na_2SO_4 . После удаления эфира перегонкой выделено 44,2 г (83,4%) II, т. кип. 70—71°/2 мм, n_D^{20} 1,5150, d_4^{20} 1,2054, являющегося по ГЖХ индивидуальным веществом. Найдено %: С 46,49; Н 4,50; Cl 39,10. $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$. Вычислено %: С 46,92; Н 4,46; Cl 39,66. ИК спектр, м^{-1} : 2220 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1570 ($-\text{CCl}=\text{CHCl}-$), 3330 ($-\text{OH}$). 17,9 г II нагревали в вышеуказанных условиях с 52 г двугидрата хлорной меди 30 час. Исходный II почти полностью получили обратно. Аналогичная картина наблюдается при нагревании тех же количеств II и хлорной меди в 50 мл метанола.

транс-1,2-Дихлорбутен-1-ин-3 (IV). Смесь 53,7 г II, 5 г едкого кали и 0,5 г неозона «Д» нагревали на водяной бане до 90°. Отгоняю-

щиеся продукты расщепления собирали в приемнике, охлаждаемом твердой углекислотой. После прекращения интенсивной отгонки продолжали ее под уменьшенным давлением, постепенно снижая его до 100 мм. Смесь сушили над K_2CO_3 . Фракционированием получено 15,9 г (90%) ацетона, т. кип. $52-53^\circ/680$ мм и 20,5 г (56,4%) IV, т. кип. $46-47^\circ/100$ мм, n_D^{20} 1,4920, d_4^{20} 1,1798, являющегося по ГЖХ индивидуальным соединением, идентичным с эталонным образцом [9]. Хлорирование хлорной медью [9] привело к *транс-транс*-1,2,3,4-тетрахлорбутадиену-1,3.

1,2-Дихлор-5-метилгексадиен-1,5-ин-3 (IX). К смеси 12,7 г уксусного ангидрида, 1 г конц. серной кислоты и 0,1 г гидрохинона при охлаждении до 0° и перемешивании прикапали 17,9 г II. Смесь перемешивали 2 часа при 60° . Перегоняли с водяным паром, отделили масло и высушили над $CaCl_2$. Перегонкой получено 13,5 г (84,3%) IX, т. кип. $62-63^\circ/9$ мм, d_4^{20} 1,1316, n_D^{20} 1,5400, являющегося по ГЖХ индивидуальным соединением. Найдено %: C 51,88; H 4,07; Cl 43,84. $C_7H_6Cl_2$. Вычислено %: C 52,17; H 3,72; Cl 44,09. ИК спектр, cm^{-1} : 2200 ($-C\equiv C-$), 1610 ($H_2C=C<$), 1568 (*транс*- $CCl=CHCl$). При длительном (около месяца) стоянии вещество полимеризуется.

1,1,2-Трихлор-5-метилгексен-1-ин-3-ол-5 (III). К раствору 142 г хлорной меди в 350 мл метанола при перемешивании и $45-50^\circ$ прибавили 40 г I, после 2-часовой реакции к смеси прибавили еще 142 г хлорной меди и перемешивание при той же температуре продолжали еще 3 часа. Затем к смеси прибавили воду. Органические продукты реакции экстрагировали эфиром, сушили над Na_2SO_4 . После удаления эфира остаток по ГЖХ содержал в основном II и III в процентном соотношении 29:71. Фракционированием смеси выделено 15,9 г (24%) II и 40,5 г (51,2%) III с т. кип. $91-92^\circ/4$ мм (вещество в приемнике постепенно закристаллизовывалось), т. пл. 30° , d_4^{25} 1,2852, n_D^{20} 1,5250, являющегося по ГЖХ индивидуальным соединением. Найдено %: Cl 49,52. $C_7H_7Cl_3O$. Вычислено %: Cl 49,87. В вышеуказанных условиях III практически не реагирует с избытком хлорной меди при длительном нагревании (30 час.).

1,1,2-Трихлорбутен-1-ин-3 (V). Смесь 55 г III, 5,6 г едкого кали и 0,5 г неозона «Д» нагревали на водяной бане до 75° , продукты расщепления собирали в приемнике, охлаждаемом твердой углекислотой, после прекращения интенсивной отгонки продолжали ее под уменьшенным давлением, постепенно снижая его до 50 мм рт. ст. Отгон сушили над K_2CO_3 , фракционированием в токе азота выделили 12,7 г (85%) ацетона с т. кип. $52-53^\circ/680$ мм и 21,2 г (52,5%) V с т. кип. $42-43^\circ/37$ мм, n_D^{20} 1,5260, являющегося по ГЖХ индивидуальным соединением. При стоянии через день превращается в черную смолистую массу.

Хлорирование 1,1,2-трихлорбутен-1-ина-3 (V) хлорной медью. Смесь 15,5 г V, 14 г ацетона, 50 мл метанола, 1 г гидрохинона и 102,6 г

двугидрата хлорной меди перемешивали при 75—80° 4 часа. Смесь разбавили водой, масло экстрагировали эфиром, сушили над Na_2SO_4 . После отгонки эфира, по ГЖХ, остаток содержал 5% эфира, 1% исходного V, 19,5% VII, 72,2% VIII. Фракционированием смеси выделено 4,3 г (19%) VII с т. кип. 67—69°/9 мм, d_4^{20} 1,5945, n_D^{20} 1,5410 [12] и 15,1 г (58%) VIII с т. кип. 84—85°/10 мм, d_4^{20} 1,6825, n_D^{20} 1,5543 [12].

1,1,2-Трихлор-5-метилгексадиен-1,5-ин-3 (X). К смеси 7 г уксусного ангидрида, 0,5 г конц. серной кислоты и 0,1 г гидрохинона при охлаждении до 0° и перемешивании по каплям прибавили 10 г III. Затем перемешивание продолжали при 60° 2 часа. После обычной обработки выделенное масло по ГЖХ является индивидуальным соединением. Перегонкой выделено 7,3 г (80,2%) X с т. кип. 56—58°/3 мм, d_4^{20} 1,2484, n_D^{20} 1,5505. Найдено %: С 42,58; Н 2,65; Cl 54,20. $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3$. Вычислено %: С 42,96; Н 2,55; Cl 54,46. При стоянии через несколько дней полимеризуется.

3,4-Дихлор-2,7-диметил октен-3-ин-5-диол-2,7 (XII). Смесь 16,6 г XI, 102 г хлорной меди и 100 мл воды перемешивали при 95—98° 5 час., продукты реакции экстрагировали эфиром и высушивали над Na_2SO_4 . После удаления эфира перекристаллизацией остатка из бензола выделили 19,4 г (82%) XII с т. пл. 53°, т. кип. 128—129°/2 мм. Найдено %: С 50,51; Н 5,80; Cl 29,82. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Вычислено %: С 50,62; Н 5,90; Cl 29,95. ИК спектр, см^{-1} : 2230 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1568 ($-\text{CCl}=\text{CCl}-$) и 3550 ($-\text{OH}$). Масс-спектр, снятый на приборе МХ-1303 прямым вводом образца $T_{\text{ир}} 90^\circ$, $I = 150 \text{ ма}$, $U = 36 \text{ в}$ при энергии 36 эв, показывал вещество с молекулярным весом 237 и отдельные осколки $-(\text{CH}_3)_2\text{C}-$ с мол. весом 43 и $-(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{C}-$ с мол. весом 59.

В вышеуказанных условиях XII практически не реагирует с избытком хлорной меди при длительном нагревании (30 час.).

Расщепление 3,4-дихлор-2,7-диметил октен-3-ин-5-диола-2,7. Смесь 19 г XII, 2,5 г едкого кали и 0,5 г неозона «Д» нагревали на водяной бане до 80°. Отгонявшиеся продукты расщепления собирали в приемнике, охлаждаемом твердой углекислотой. Отгонку проводили под уменьшенным давлением, постепенно снижая его до 100 мм рт. ст. После сушки над Na_2SO_4 отгон по ГЖХ содержал 62% ацетона и 38% IV, идентичного с продуктом расщепления II и эталонным соединением [9]. Фракционированием смеси выделено 8,5 г (90%) ацетона с т. кип. 52—53°/680 мм и 6,1 г (62,8%) IV с т. кип. 44—45°/100 мм, n_D^{20} 1,4992. В результате реакции и перегонки получилось также ~3 г смолистого продукта.

Хлорированием 10 г IV хлорной медью, аналогично вышеуказанному опыту, получено 12,8 г (81,2%) VI с т. кип. 58—59°/10 мм, n_D^{20} 1,5290. По ГЖХ является индивидуальным соединением и идентичен с эталонным соединением [9].

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

X. 2-ՄԵԹԻԼՀԵՔՍԱԴԻՆ-3,5-ՕԼ-2-Ի ԵՎ 2,7-ԴԻՄԵԹԻԼՕԿՏԱԴԻՆ-3,5-ԴԻՕԼ-2,7-Ի
ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ՊԴՆՁԻ ՔԼՈՐԻԴՈՎ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ
ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Գ. Մ. ՄԻՐՅԱՆ, Դ. Գ. ՌԱՅԱՅԵԼՅԱՆ, Ա. Պ. ԱԴԱՄՅԱՆ և Ն. Հ. ՓԱՓԱԶՅԱՆ :

Ցույց է տրվել, որ 2-մեթիլհեքսադիին-3,5-օլ-2-ը պղնձի քլորիդի թթվեցրած ջրային լուծույթում առաջացնում է տրանս-1,2-դիքլոր-5-մեթիլհեքսեն-1-ին-3-օլ-5, իսկ մեթիլ սպիրտում դիքլորոսպիրտի հետ միաժամանակ առաջացնում է 1,1,2-տրիքլոր-5-մեթիլհեքսեն-1-ին-3-օլ-5: 2,7-Դիմեթիլօկտադիին-3,5-դիօլ-2,7-ի քլորացումը պղնձի քլորիդով ջրում առաջացնում է տրանս-3,4-դիքլոր-2,7-դիմեթիլօկտեն-3-ին-5-դիօլ-2,7: Երկու միացություններում էլ քլորացման ենթարկվում է միայն մեկ ացետիլենային կապը: Ստացված արգասիքների կառուցվածքն ապացուցված է նրանց հիմնային ճեղքմամբ և ստացված քլորենինային միացությունների հետագա քլորացմամբ: 1,2-Դիքլոր-1,1,2-տրիքլոր-5-մեթիլհեքսեն-1-ին-3-օլ-5-ի դեհիդրատացիայից ստացվել են 1,2-դիքլոր- և 1,1,2-տրիքլոր-5-մեթիլհեքսադիեն-1,5-ին-3:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF COMPOUNDS IN THE
DIACETYLENE SERIES

X. CHLORINATION OF 2-METHYLHEXADIYN-3,5-OL-2 AND
2,7-DIMETHYLOCTADIYN-3,5-DIOL-2,7 WITH CUPRIC CHLORIDE AND SOME
CONVERSIONS OF THE CHLORIDES FORMED

G. M. MKRIAN, D. G. RAFAELIAN, A. P. ADAMIAN and N. H. PAPAZIAN

Chlorination of 2-methylhexadiyn-3,5-ol-2 with cupric chloride in acidified aqueous solutions leads to the formation of trans 1,2-dichloro-5-methylhexen-1-yn-3-ol-5 (I), while in methanol 1,1,2-trichloro-5-methylhexen-1-yn-3-ol-5 (II) is also formed together with I. Chlorination of 2,7-dimethyloctadiyn-3,5-diol-2,7 in a aqueous cupric chloride solutions results in the formation of trans 3,4-dichloro-2,7-dimethylocten-3-yn-5-diol-2,7. In both compounds only a single triple bond was submitted to chlorination. The structure of the chlorinated products was confirmed by their alkaline splitting and by further chlorination of the compounds thus obtained. Finally 1,2-dichloro- and 1,2,2-trichloro-5-methylhexadien-1,5-yn-3 were obtained from dehydration of I and II respectively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, Д. Г. Рафаелян, Л. К. Арушанян, Н. А. Папазян, Арм. хим. ж., 25, 129 (1972).
2. Г. М. Мкрян, Д. Г. Рафаелян, Н. А. Папазян, Арм. хим. ж., 30, 57 (1977).

3. H. Kleinert, H. Fürst, J. pr. chem., 36, 252 (1967).
4. Г. М. Мкрян, Д. Г. Рафаелян, Э. С. Восканян, Н. А. Папазян, Арм. хим. ж., 25, 309 (1972).
5. Г. М. Мкрян, Д. Г. Рафаелян, Н. А. Папазян, Арм. хим. ж., 27, 748 (1974).
6. Ю. И. Порфирьева, Б. Я. Симкин, В. И. Минкин, А. А. Петров, ЖОрХ, 11, 496 (1975).
7. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН Арм. ССР, 16, 17 (1953).
8. Д. Г. Рафаелян, А. П. Адамян, Н. А. Папазян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 28, 585 (1975).
9. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, Д. Г. Рафаелян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 19, 192 (196).
10. Ю. С. Залькинд, Н. И. Мельтева, ЖОХ, 18, 990 (1948).
11. Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1062 (1962).
12. К. А. Кургинян, Р. Г. Карапетян, Г. А. Чухаджян, 27, 661 (1974).

УДК 547.811+818.1+822.3+779.1+787.31

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОВ, ПИРИМИДИНОВ, ИЗОКСАЗОЛОВ И ДИАЗЕЛИНОВ, СКОНДЕНСИРОВАННЫХ С ШЕСТИЧЛЕННЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ СЕРУ, АЗОТ И КИСЛОРОД

А. С. НОРАВЯН, Ш. П. МАМБРЕЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 23 IX 1976

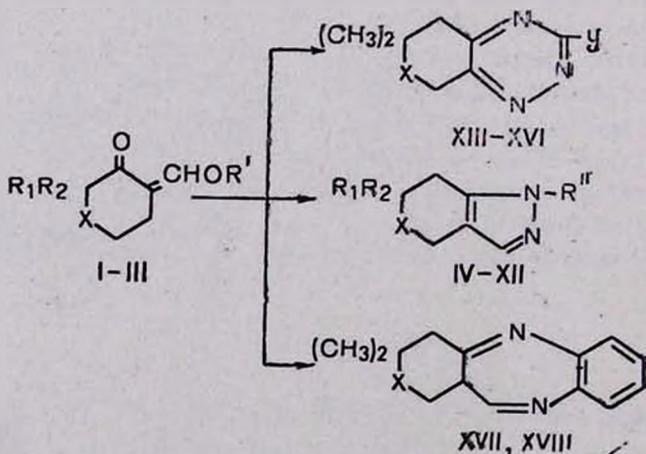
Синтезированы новые пиразолы, пиримидины, изоксазолы и диазепины, сконденсированные с шестичленными O, S, N гетероциклами.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

С целью исследования фармакологической активности ранее нами был получен ряд пиразолов, их производные [1] и изоксазолы [2]. В данной работе осуществлен синтез новых пиразолов, пиримидинов, изоксазолов и диазепинов, сконденсированных с шестичленными O, S, N гетероциклами.

Кетоальдегид II был получен из тиопиранона ранее предложенным нами методом [3].

Взаимодействием II с гидразином и I, II с фенилгидразином, семикарбазидом, тиосемикарбазидом получены соответствующие пиразолы IV—XII.

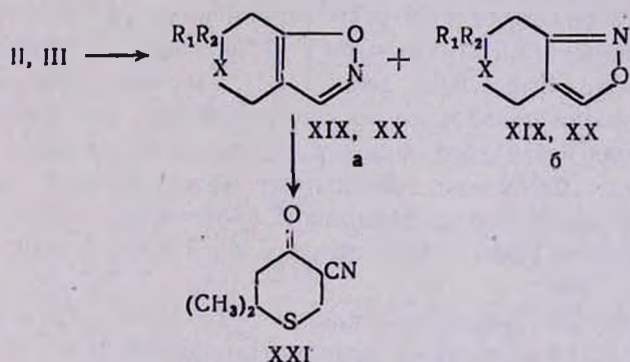


- I. $X=O$, $R_1=R_2=CH_3$, $R'=H$; II. $X=S$, $R_1=R_2=CH_3$, $R'=H$; III. $X=NCH_3$, $R'=Na$, $R_1=H$, $R_2=CH_3$; IV. $X=S$, $R_1=R_2=CH_3$, $R'=H$; V. $X=O$, $R_1=R_2=CH_3$, $R'=C_6H_5$; VI. $X=S$, $R_1=R_2=CH_3$, $R'=C_6H_5$; VII. $X=O$, $R_1=R_2=CH_3$, $R=CONH_2$; VIII. $X=O$, $R_1=R_2=CH_3$, $R'=CSNH_2$; IX. $X=S$, $R_1=R_2=CH_3$, $R'=CONH_2$; X. $X=S$, $R_1=R_2=CH_3$, $R'=CSNH_2$; XI. $X=NCH_3$, $R_1=H$, $R_2=CH_3$, $R'=H$; XII. $X=NCH_3$, $R_1=H$, $R_2=CH_3$, $R'=C_6H_5$; XIII. $X=O$, $Y=NH_2$; XIV. $X=O$, $Y=SH$; XV. $X=S$, $Y=NH_2$; XVI. $X=S$, $Y=SH$; XVII. $X=O$; XVIII. $X=S$.

Поскольку в случае 1,2-диметил-4-пиперидона нам не удалось выделить 1,2-диметил-5-оксиметилтен-4-пиперидон, продукты XI, XII были получены из соединения III, образовавшегося в ходе реакции.

Взаимодействием I, II с гуанидингидрохлоридом и тиомочевинной в присутствии этилата натрия получены продукты XIII—XVI.

Соединения XVII и XVIII получают взаимодействием I и II с 2-фенилендиаминами. Показано, что при взаимодействии II, III с гидрохлоридом гидроксиламина в уксусной кислоте при 70—80° образуются продукты XIX, XX, существующие по ТСХ в виде изомеров (а, б). XIXа растворяется в хлорной щелочи, раскрывая цикл и превращаясь в нитрил XXI, а XIXб в этих условиях остается без изменений.



XIX, $X=S$, $R_1=R_2=CH_3$; XX. $X=NCH_3$, $R_1=H$, $R_2=CH_3$.

Экспериментальная часть

2,2-Диметил-5-оксиметилтетрагидротиопиран-4-он (II). Из 0,5 л сухого эфира, 14,1 г (0,1 моля) тиопиранона, 10,95 г (0,15 моля) этилформиата, 2,3 г (1 г-ат) натрия по [3] получено 9,0 г (52,38%) II с т. кип. 110°/5 мм, n_D^{20} 1,5430, d_4^{20} 1,0217. Найдено %: С 55,79; Н 6,90; S 18,76. $C_8H_{12}O_2S$. Вычислено %: С 55,81; Н 6,97; S 18,61. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 132—133°. Найдено %: N 17,21; S 10,23. $C_{14}H_{17}N_4O_6S$. Вычислено %: N 17,44; S 9,96. ИК спектр, ν , cm^{-1} : C=C 1620, C=O 1720, CHO 2720, OH 3500. В ПМР спектре (CCl_4 , ТМС), δ 1,25[6H(CH₃)₂], 2,26[(2H, CH₂)], 4,62[(2H, OCH₂)], 7,2(1H, CHO). $M=172$ м/е

6,6-Диметилтетрагидротиопирано(4,3-d)пиразол (IV), 6,6-диметилтетрагидропирано-, 6,6-диметилтетрагидротиопирано(4,3-d) 1-фенилпиразолы (V, VI). К 15,5 г (0,08 моля) кетоальдегида II, в 50 мл абс. бензола постепенно прибавляют 4 г (0,08 моля) гидразингидрата. Для завершения реакции смесь нагревают 1 час при 90—95°. Растворитель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : $\text{C}=\text{C}$ 1610, $\text{C}=\text{N}$ 1670, NH 3100—3200. ПМР спектр (CCl_4 , ТМС), δ 1,25 [6H, $(\text{CH}_3)_2$], 2,6 [2H, CH_2 в цикле], 4,63 [2H, OCH_2], 7,2 (1H, CH), 12,2 (1H, NH). M 168,228,244 м/е.

5,6-Диметилпиперидино(4,3-d)пиразол и 5,6-диметилпиперидино(4,3-d)-1-фенилпиразол (XI, XII). Смесь 0,02 моля пиперидона, 0,04 моля этилформната, 0,02 г-ат натрия в 5 мл метанола оставляют при комнатной температуре на 6—7 час., затем прибавляют 0,02 моля гидразингидрохлорида или фенилгидразина в 30 мл бензола и нагревают при кипячении 6—8 час. После удаления бензола остаток разбавляют водой, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя получают продукты XI, XII (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : $\text{C}=\text{C}$ 1610, $\text{C}=\text{N}$ 1670. ПМР спектр (CCl_4 , ТМС) δ 1,28 [(3H, CH_3)], 2,39 [3H, $\text{N}-\text{CH}_3$], 3,2 (2H, CH_2), 4,11 (2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 7,11 (1H, $=\text{CH}$), 12,17 (1H, NH). M 151,203 м/е.

Амиды 6,6-диметил-4H-6,7-дигидро-5-пирано-, 6,6-диметил-4H-6,7-дигидро-5-тиопирано(8,9-d)пиразолил-1-карбоновой и тиокарбоновой кислот (VII—X). Смесь 0,02 моля I, II, заранее приготовленного раствора 0,19 моля солянокислого семикарбазида или тиосемикарбазида и 0,24 моля безводного ацетата натрия в 40 мл абс. этилового спирта кипятят 30—60 мин. Добавляют 10 мл воды и охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, эфиром и сушат в эксикаторе (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : $\text{C}=\text{C}$ 1610, NH_2 3160, 3265, 3400. δ_{NH} 1650.

7,7-Диметил-5H-7,8-дигидро-6-пирано-, 7,7-диметил-5H-7,8-дигидро-6-тиопирано(3,4-c)-2-амино(или меркапто)пиримидины (XIII—XVI). К 50 мл абс. спирта постепенно добавляют 0,03 г-ат натрия. К полученному алкоголяту при перемешивании прибавляют 0,03 моля гуанидингидрохлорида или тиомочевины и 0,03 моля I или II. Реакционную смесь кипятят на водяной бане 1—2 часа. После отгонки спирта осадок растворяют в 15 мл кипящей воды и осторожно подкисляют ледяной уксусной кислотой. Выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтровывают и сушат. Выход XIII 50,0%, т. пл. 223°. Найдено %: C 60,28; H 7,46; N 23,41. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено %: C 60,33; H 7,26; N 23,45. Выход XIV 41,0% т. пл. 250°. Найдено %: N 12,00; S 14,19. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}$. Вычислено %: N 12,50; S 14,28. Выход XV 35,35%, т. пл. 249°. Найдено %: 21,07; S 16,38. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$. Вычислено %: N 21,34; S 16,41. Выход XVI 36,62%, т. пл. 155°. Найдено %: N 13,16; S 30,10. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено %: N 13,20; S 30,18. ИК спектр, ν , см^{-1} : $\text{C}=\text{C}$ 1620, $\text{C}=\text{N}$ 1650, NH_2 3200, SH 2665. M = 179, 195, 196, 212 м/е.

Таблица

Замещенные пиразолы тетрагидропиранового, тетрагидротиопиранового и пиперидинового рядов

Вещества	X	R ₁	R ₂	R''	Выход, %	Т. пл., °C Т. кип., °C/мм	Найдено, %				Вычислено, %				Т. пл. гид- рохлорида, °C
							C	H	N	S	C	H	N	S	
IV	S	CH ₃	CH ₃	H	54,6	89—90	57,0	7,07	16,42	—	57,14	7,14	16,60	—	148—149
V	O	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	81,1	127—130/3 n _D ²⁰ 1,5670	73,58	7,59	12,22	—	73,68	7,61	12,28	—	134—135
VI	S	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	81,37	106—107	68,81	6,51	11,40	—	68,85	6,55	11,47	—	113—114
VII	O	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	72,2	140	55,00	6,44	21,02	—	55,37	6,71	21,52	—	—
VIII	O	CH ₃	CH ₃	CSNH ₂	83,01	126	51,31	6,36	19,63	15,23	51,16	6,20	19,88	15,17	—
IX	S	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	86,20	150	51,37	6,34	19,69	15,38	51,16	6,20	19,88	15,17	—
X	S	CH ₃	CH ₃	CSNH ₂	68,18	142	47,53	5,69	18,43	28,00	47,57	5,73	18,49	28,10	—
XI	NCH ₃	H	CH ₃	H	49,66	150/10 n _D ²⁰ 1,5110	63,50	8,63	27,74	—	63,54	8,69	27,79	—	189
XII	NCI ₂	H	CH ₃	C ₆ H ₅	49,28	140	82,68	8,39	13,72	—	82,72	8,42	13,79	—	202

3,3-Диметил-1Н-3,4-дигидропирано-, 3,3-диметил-1Н-3,4-дигидропирано(3,4,11- β)бенз-1,4-дiazепинсульфаты (XVII, XVIII). Смесь 0,03 моля I или II, 0,03 моля *о*-фенилендиамина, 1—2 капль уксусной кислоты в 20 мл этилового спирта нагревают при перемешивании 3 часа и после охлаждения подкисляют разбавленной серной кислотой. Выделяются коричневые кристаллы, которые отделяют, промывают эфиром и после перекристаллизации из спирта сушат в эксикаторе. Выход XVII 83,23%, т. пл. 155°. Найдено %: N 10,62; S 12,20. $C_{14}H_{16}N_2O$. H_2SO_4 . Вычислено %: N 10,69; S 12, 22. Выход XVIII 83,50%, т. пл.—150°. Найдено %: N 10,63; S 23,17. $C_{14}H_{16}N_2S \cdot H_2SO_4$. Вычислено %: N 10,84; S 23,03. ИК спектр, ν , cm^{-1} : C=N 1650 cm^{-1} ; NH 3100. $M = 228$ и 224 м/е.

6,6-Диметилтетрагидропирано(4,3- d)изоксазолы (XIX, а, б). Смесь 5 г (0,027 моля) II, 1,93 г (0,03 моля) гидроксиламингидрохлорида в 30 мл ледяной уксусной кислоты нагревают при перемешивании 7—8 час. при 70—80°. После удаления уксусной кислоты остаток нейтрализуют бикарбонатом натрия, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя перегоняют и получают смесь изомеров XIX а, б с т. кип. 132°/7 мм, n_D^{20} 1,5000. Найдено %: C 56,68; H 6, 43; N 8,19. $C_8H_{11}NOS$. Вычислено %: C 56,80; H 6,50; N 8,28. $R_{1a} = 0,65$; $R_{1b} = 0,71$, Al_2O_3 II ст. активности (метанол—эфир 1:1). ИК спектр ν , cm^{-1} : C=C 1620, C=N 1650. ПМР спектр (CCl_4 , TMC). δ 1,25 (6H, $(CH_3)_2$), 2,8 (2H, CH_2 в цикле), 4,43 (2H, OCH_2), 7,88 (1H, =CH).

Разделение изоксазолов. К охлажденному до 0° раствору метилата натрия, полученного из 0,2 г натрия, растворенного в 10 мл метанола, прибавляют 6 г смеси изоксазолов XIX а, б в 25 мл абс. эфира. Перемешивание продолжают в течение часа, после чего смесь разбавляют 80 мл воды. Эфирный слой отделяют, промывают несколько раз 5% раствором гидроксида калия и сушат над сернокислым магнием. После удаления растворителя остаток перегоняют и получают 2,3 г (38,33%) XIX б с т. кип. 129°/7 мм, n_D^{20} 1,5020, d_4^{20} 1,1411. Найдено %: C 56,68; H 6,43; N 8,19. $C_8H_{11}NOS$. Вычислено %: C 56,80; H 6,50; N 8,28. $R_{1b} = 0,71$ (метанол—эфир, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : C=C 1620, C=N 1650. $M = 169$ м/е. Водный слой при охлаждении подкисляют конц. соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над сернокислым магнием. После удаления растворителя остаток перегоняют и получают 2,02 г (33,3%) XXI с т. кип. 125°/3 мм, n_D^{20} 1,5210, d_4^{20} 1,0856. Найдено %: C 56,68; H 6,43; N 8,19. $C_8H_{11}NO$. Вычислено %: C 56,80; H 6,51; N 8,28. Т. пл. 2,6-динитрофенилгидразона 172°. ИК спектр, ν , cm^{-1} : C=O 1720, CN 2260. $M = 169$ м/е.

5,6-Диметилпиперидино(4,3- d)изоксазол (XX а, б). Смесь 2,52 г (0,02 моля) пиперидона III, 2,92 г (0,04 моля) этилформната, 0,5 г (0,02 г-ат) натрия в 5 мл метанола оставляют при комнатной температуре 6—7 час, после чего прибавляют 1,38 г (0,02 моля) гидрохлорида гидроксилamina и 30 мл уксусной кислоты. Остаток разбавляют водой,

экстрагируют эфиром и сушат над сернокислым магнием. После удаления растворителя перегонкой получают 1,5 г (52,81%) смеси XX а, б, перегнавшейся при 120°/8 мм, n_D^{20} 1,4910. Найдено %: С 67,35; Н 8,45; N 19,67. $C_8H_{12}N_2O$. Вычислено %: С 67,50; Н 8,50; N 19,70. $R_{f_{a,6}} = 0,54$ и 0,69 (этилацетат—петролейный эфир, 2:1). $M = 152$ м/е.

ԵՄՈՒՄՐ, ԱԶՈՏ ԵՎ ԹԹՎԱԾԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎԵՑԱՆԴԱՄԱՆԻ
ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ՀԵՏ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՎԱԾ ՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ,
ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ, ԻՋՕՔՍԱԶՈԼՆԵՐԻ ԵՎ ԴԻԱԶԵՊԻՆՆԵՐԻ
ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Շ. Պ. ՄԱՄԲՐԵՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

2,2-Դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-, 2,2-դիմեթիլ-5-օքսիմեթիլենտետրահիդրոպիրան-4-ոնների հիդրազինհիդրատի, ֆենիլհիդրազինի, սեմիկարբազիդի, թիոսեմիկարբազիդի, գուանիդինի, թիոմիզանյուրի և օրտո-ֆենիլենդիամինի փոխազդեցությամբ ստացված են նոր պիրազոլներ IV—X, պիրիմիդիններ XIII—XVI և 1,4-դիազեպիններ XVII, XVIII: Ստացված են նաև կոնդենսացված պիրիմիդինոպիրազոլներ XI, XII: Նույն կետակապիտուկների, պիրիմիդինի և հիդրօքսիլամին հիդրոքլորիդի փոխազդեցությամբ ստացված է XIXa, б, XXa, б իզոքսազոլների խառնուրդ:

SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF PYRAZOLES, PYRIMIDINES, ISOXAZOLES, AND DIAZEPINES CONDENSED WITH SIX-MEMBERED HETEROCYCLES CONTAINING SULPHUR, NITROGEN AND OXYGEN

A. S. NORAVIAN, Sh. P. MAMBREYAN and S. H. VARTANIAN

A number of new pyrazoles IV—X, pyrimidines XIII—XVI, and 1,4-diazepines XVII, XVIII have been synthesized. By the interaction of 2,2-dimethyltetrahydropyran-4-one and 2,2-dimethyl-5-oxymethylenetetrahydropyran-4-one with hydrazine hydrate, phenylhydrazine, semicarbazide, thiosemicarbazide, guanidine, thiourea, and *o*-phenylenediamine.

Condensed piperidinopyrazoles XI and XII have been also obtained from piperidones.

Reaction of the same keto-aldehydes and piperidones with hydroxylamine hydrochloride lead to a mixture of isoxazoles XIXa, b and XXa, b.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. С. Норавян, Ш. П. Мамбреян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 223 (1975).
2. А. С. Норавян, Ш. П. Мамбреян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 146 (1975).
3. А. С. Норавян, Р. Г. Мирзоян, Ш. П. Мамбреян, А. П. Мкртчян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 27, 581 (1974).

УДК 541.6:547.27/37

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ДИАЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ 2-R-4,6-ДИГЛИЦИЛ-S-ТРИАЗИНА И СОПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

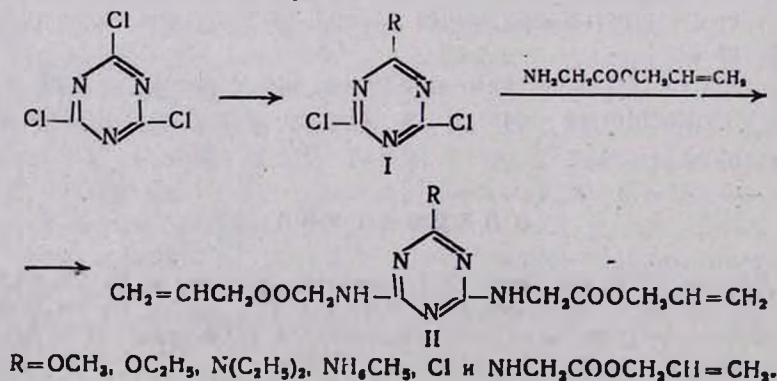
Поступило 9 VII 1976

Осуществлен синтез некоторых аллиловых эфиров 2-R-4,6-диглицил-s-триазины. Показано, что синтезированные эфиры являются эффективными сшивающими агентами при сополимеризации с виниловыми мономерами.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 11.

Известно, что ненасыщенные соединения с двумя изолированными двойными связями применяются для получения полимеров трехмерной структуры. Известно также [1], что полимеры на основе виниловых мономеров (акрилонитрил, метилакрилат и др.) доступные, дешевые, легко обрабатываются, но обладают низкой теплостойкостью. В ряде работ [2—4] сообщается о применении производных *симм*-триазины для сополимеризации с виниловыми мономерами, что значительно улучшает свойства полимеров, в частности термостойкость. Поэтому определенный интерес может представить введение *симм*-триазинового цикла в полимерные цепи акрилонитрила и метилакрилата.

Исходя из вышесказанного и в продолжение исследований в области синтеза полимеров, содержащих в полимерной цепи циклическую группировку *симм*-триазины, представлялось интересным осуществить синтез некоторых сшивающих соединений на основе цианурхлорида и его монозамещенных производных. В [5] нами упоминалось о синтезе диаллилового эфира 2-пиперидил-4,6-диглицил-s-триазины. В настоящей работе осуществлен синтез некоторых других аллиловых эфиров 2-R-4,6-диглицил-s-триазины.



II получали взаимодействием цианурхлорида или его монозамещенных производных с аллиловым эфиром глицина в присутствии триэтиламина. Полученные эфиры представляют собой белые мелкокристаллические порошки, растворимые в ацетоне, спирте, ароматических и хлорсодержащих углеводородах, а также в амидных растворителях. Диаллиловый эфир 2-хлор-4,6-диглицил- и триаллиловый эфир 2,4,6-триглицил-*s*-триазинов плохо растворяются в спирте и ароматических углеводородах. Выходы и некоторые свойства II приведены в табл. 1. Данные ИК спектроскопии (табл. 1) показывают наличие дублетной полосы поглощения, характерной для $C=O$ группы, только в случае алкоксизаместителей. При $R=Cl$ и $NHCH_2COOCH_2CH=CH_2$ для валентных колебаний NH группы обнаружена только одна полоса поглощения. Подобные факты даже в специальной литературе [6] не имеют однозначного объяснения. По-видимому, такие различия в ИК спектрах связаны со структурными факторами.

Как и следовало ожидать, полученные аллиловые эфиры являются эффективными сшивающими (структурирующими) агентами и могут быть использованы для получения полимеров и сополимеров трехмерной структуры. Так, при совместной полимеризации II, $R=OCH_3$, OC_2H_5 , NHC_6H_5 и $N(C_2H_5)_2$ с акрилонитрилом в мольном соотношении 1:99 при 80° в присутствии 0,5% (от общего веса мономеров) перекиси бензоила, образование трехмерного сополимера происходит через 10—15 мин. В аналогичных условиях при сополимеризации указанных диаллиловых эфиров с метилакрилатом желатинизация наступает за 1 час без растворителя и за 2 часа в бензоле. Полученные таким образом сополимеры представляют собой в случае метилакрилата бесцветные, а в случае акрилонитрила белые или слегка желтоватые неплавкие и нерастворимые продукты. Как показали результаты динамического термogrавиметрического анализа (ДТГА), полученные сополимеры имеют большую термостойкость сравнительно с соответствующими гомополимерами (табл. 2 и рис.).

Экспериментальная часть

Исходные соединения. Цианурхлорид—технический продукт, очищали 2-кратной перекристаллизацией из сухого CCl_4 (т. пл. $146-147^\circ$). Акрилонитрил и метилакрилат очищали перегонкой с эффективным дефлегматором. 2,4-Дихлор-6-метокси-, 6-этокси-, 6-диэтиламино- и 6-фениламино-*s*-триазины (I) получали по [7—10]. Аллиловый эфир глицина получали по [5]. Синтез диаллиловых эфиров 2-метокси-, 2-этокси-, 2-диэтиламино- и 2-фениламино-4,6-диглицил-*s*-триазинов осуществляли взаимодействием I с аллиловым эфиром глицина в условиях [5].

*Триаллиловый эфир 2,4,6-триглицил-*s*-триазина (II).* К раствору 9,25 г (0,05 моля) цианурхлорида в 130 мл сухого бензола при перемешивании прикапали раствор 17,32 г (0,15 моля) аллилового эфира

Таблица 1

Свойства аллиловых эфиров 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			ИК С	
			С	Н	N	С	Н	N	группа	ν , см ⁻¹
OCH ₃	45,2	64—66	49,53	5,42	20,63	49,84	5,67	20,76	C=O C=C C=N-сопр. N—H	1750, 1740 1630 1570, 1550, 1540 3390, 3260
OC ₂ H ₅	50,5	93—95	50,93	5,61	19,78	51,27	6,02	19,93	C=O C=C C=N-сопр. N—H	1760, 1740 1630 1590, 1560, 1530 3270, 3430
N(C ₂ H ₅) ₂	67,2	107—108	53,64	6,69	22,03	53,95	6,92	22,21	C=O C=C C=N-сопр. N—H	1750 1630 1590, 1550, 1510 3280, 3240
NHC ₆ H ₅	46,3	145—146	57,60	5,36	21,24	57,27	5,56	21,09	C=O C=C C=N-сопр. N—H	1740 1630 1580, 1530 3350, 3250
Cl	77,1	180—182	45,85	4,48	20,46	45,68	4,72	20,49	C=O C=C C=N-сопр. N—H	1750 1640 1580, 1560, 1540 3270
NHCH ₂ COOCH ₂ CH=CH ₂	57,6	174—176	51,18	5,98	20,20	51,42	5,75	19,98	C=O C=C C=N-сопр. N—H	1730 1630 1560, 1540, 1520 3280

глицина и 15,22 г (0,15 моля) свежеперегнанного триэтиламина в 50 мл сухого бензола при 30°. Перемешивали 1 час при этой температуре и 2 часа при 50—60°. На следующий день отфильтровали, вещество на фильтре тщательно промыли горячей водой (до отсутствия хлор-иона в промывных водах) и высушили при 80°. Очищали перекристаллизацией из бензола.

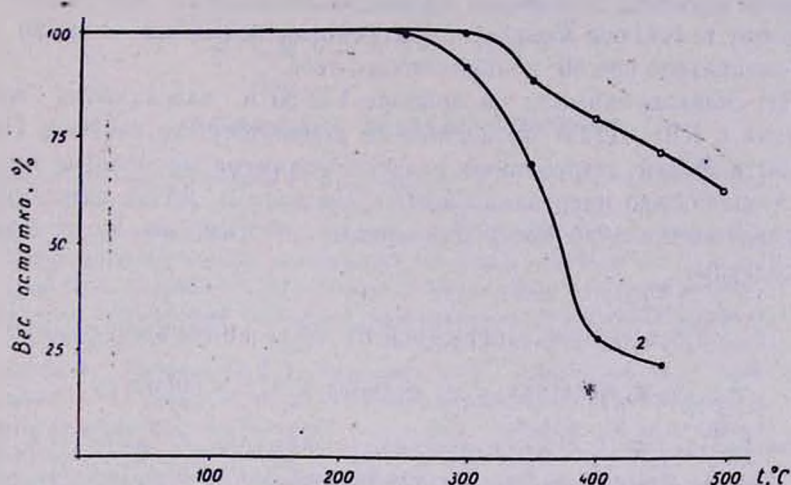


Рис. Динамические термогравиметрические кривые сополимеров диаллилового эфира 2-этоксн-4,6-диглицил-*s*-триазины и акрилонитрила (кр. 1), метилакрилата (кр. 2).

Таблица 2

Некоторые свойства полиакрилонитрила, полиметилакрилата и сополимеров на основе диаллилового эфира 2-этоксн-4,6-диглицил-*s*-триазины (ДАЭДТ)

Гомо- и сополимеры на основе	Т. стеклования, °C	Т. размягчения, °C**	Термостойкость (ДТГА)	Лит. ссылка
Акрилонитрил	>100	300	290	[1]
Акрилонитрил + ДАЭДТ*	—	не разм.	300	
Метилакрилат	8	8	200	[1, 11]
Метилакрилат + ДАЭДТ*	—	не разм.	250	

* Соотношение мономеров 99:1, соответственно (моли).

** Т. разм. определяли в капиллярах обычным способом.

Диаллиловый эфир 2-хлор-4,6-диглицил-*s*-триазины (II). К раствору 9,25 г (0,05 моля) цианурхлорида в 150 мл сухого бензола при перемешивании прикапали раствор 11,51 г (0,1 моля) аллилового эфира глицина и 10,12 г (0,1 моля) свежеперегнанного триэтиламина в 30 мл сухого бензола при температуре не выше 2°. Перемешивали еще 2 часа при этой температуре, 3 часа при комнатной и оставили на ночь. Дальнейшую обработку проводили, как в случае триаллилового эфира. Вы-

ходы и некоторые физико-химические свойства синтезированных аллиловых эфиров 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов приведены в табл. 1.

Сополимеризацию II с акрилонитрилом и метилакрилатом проводили в запаянных ампулах в атмосфере азота при 80°. Образовавшиеся при этом трехмерные полимеры извлекали из охлажденных ампул, промывали хлороформом, метанолом и эфиром. Для полного удаления остатков мономеров полимеры подвергали экстракции хлороформом в приборе Сокслета. Полученные полимеры сушили в вакуум-эксикаторе при 80° до постоянного веса.

ИК спектры снимали на приборе UR-20 в вазелиновом масле и брикетах с КВг. ДТГА проводили на дериватографе системы Паулик. Паулик и Эрдей нагреванием навески полимера на воздухе от 20 до 500° со скоростью нагревания 5°/мин. Из данных ДТГА путем соответствующих вычислений построили кривые зависимости потери веса от температуры.

2-R-4,6-ԴԻԳԼԻՑԻԼ-S-ՏՐԻԱԶԻՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Մ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ Ե Ն. Զ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ

Իրականացված է 2-R-4,6-դիգլիցիլ-s-տրիազինի մի քանի ալիլ էսթերների սինթեզը ծուլց է տրված, որ սինթեզված էսթերները հանդիսանում են էֆեկտիվ կարող ագենտներ վինիլային մոնոմերների համապոլիմերման պրոցեսում:

SYNTHESIS OF SOME DIALLYLIC ESTERS OF 2-R-4,6-DIGLYCYL-S-TRIAZINE

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

Synthesis of the title compounds has been realized and it was shown that these esters may serve as effective sewing agents in the copolymerization with vinyl monomers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров. Изд. «Наука», М., 1970, стр. 54, 207.
2. M. Cohen, G. Cypher, Industr. Engng. chem, 50, 1541 (1958).
3. Пат. ФРГ 1185817 (1965); РЖХим., 20С308П (1966).
4. Ам. пат. 3275592 (1966); РЖХим., 3С246П (1968).
5. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишний, И. А. Асатурян, Арм. хим. ж., 29, 1065 (1976).
6. Л. Белаи, Новые данные по ИК спектрам молекул, Изд. «Мир», М., 1971, стр. 134.
7. J. R. Dudley, J. T. Thurston, F. C. Schaeffer, H. H. Dagfrid, J. H. Clarence, A. Pierrepont, J. Am. Chem. Soc., 73, 2986 (1951).
8. Г. Н. Браз, ЖОХ, 25, 1413 (1955).
9. J. T. Thurston, J. R. Dudley, D. W. Kaiser, J. Hechenblöthner, F. C. Schaeffer, Holm-Hansen, J. Am. Chem. Soc., 73, 2981 (1951).
10. Н. В. Козлова, Д. Ф. Кутепов, Д. Н. Хохлов, А. И. Крымова, ЖОХ, 33, 3304 (1963).
11. Энциклопедия полимеров, Изд. «Советская энциклопедия», М., 1972, т. 2, стр. 201.

Ընդհանուր և փոքրիկական բիմիա

Հովհաննիսյան Է. Ա., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Պ. — Գրուպիոնալգենիդի ցածրըմաստիճանային օքսիդացման կիներտիկա	107
Նիսպյան Օ. Մ., Խաչատրյան Լ. Ա., Մանթաշյան Ա. Հ. — Մեթանի օքսիդացման ռեակցիայում մըջնաթթվի առաջացման հնարավոր ուղիները	114
Ճշմարիտյան Ջ. Հ. Բեյլերյան Ն. Մ. — Կալիում օքսիդացման — արծաթի ամիոն- աղետառ համակարգով հարուցված ակրիլամիդի պոլիմերման կիներտիկայի ուսումնասիրություն	120
Մելրոնյան Ռ. Գ., Մխիթարյան Ս. Լ., Բեյլերյան Ն. Մ., Մարմարյան Գ. Ա., Գրի- գորյան Ջ. Ի., Զոբանյան Ժ. Ն. — Բենզոիլ պերօքսիդ և արիլէթանոլամին- բենզոիլ պերօքսիդ համակարգով հարուցված մեթանոլային լուծույթում վինիլացետատի պոլիմերումից ստացված պոլիվինիլացետատի մոլեկուլյար- կշռային բաշխման ուսումնասիրությունը կախված փոխարկման խորու- թյունից	128
Միրզոյան Ռ. Հ., Մխիթր-Սեմեդյանյան Ռ. Գ., Հարություն Հ. Ա. — Ալկոքսիբենզիլտե- ղակալված դիօքսիպրիմիդինների շարքում դիօքսային իզոմերների որո- շումը մասս-սպեկտրոմետրիկ մեթոդով	133
Մելիքյան Տ. Ռ., Թորոսյան Գ. Հ., Մկրտչյան Ռ. Ս., Թամազյան Կ. Մ., Բա- բայան Ա. Թ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միա- ցությունների բնագավառում, CXXIX. 2-Ացիլտետրահիդրո(3,7-էպօքսի- տետրահիդրո)իզոինոլինների առաջացման կիներտիկան կարրոնաթթուների ախիլ-2,4-ուկնտադինիլ(ֆուրֆուրիլ)ամիդների ցիկլիմամբ	138

Օրգանական և անօրգանական բիմիա

Կոստանյան Կ. Ա., Տարլակով Սու. Պ., Շահմուրադյան Հ. Տ., Շևյակով Ա. Մ. — Ապակիների ին սպեկտրոսկոպիկ հետազոտումը $Me_2O-CdO-SiO_2$ հա- մակարգերում	143
Հովհաննիսյան Է. Բ., Հովհաննիսյան Կ. Բ., Յակոբյան Կ. Վ., Գաբրիելյան Ժ. Վ., Ղարիբյան Գ. Ղ. — Կալցիումի մետաքսիլիկատի թրծման պրոցեսի էլեկ- տրոն-միկրոսկոպիկ ուսումնասիրություն	150
Շասյոյշնիկովա Գ. Ն., Թառայան Վ. Մ., Հաճարյան Գ. Ս. — Մանգանի, երկաթի և պղնձի մերկուրոռեդուկտոմետրիկ որոշում շրջանային պրոպիլալան- նակով	158

Օրգանական բիմիա

Գևորգյան Ա. Ա., Թորմաշյան Գ. Գ. — 2-Ալիլիլ(արիլ)-4,4-դիմեթիլ-1,3-դիօքսան- ների վերադիվումը դի- և տետրահիդրոպիրանների ածանցյալների . . .	103
Մալիսյան Ա. Յ., Լևադյան Է. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Տետրամեթիլեն- սուլֆոնի ալիլիումը չհագեցած միացությունների	172

Մկրյան Գ. Մ., Ռաֆայելյան Դ. Գ., Աղամյան Ա. Պ., Փափազյան Ն. Հ. — Հետազոտություններ դեպոնացիայի շարքի միացությունների բնագավառում, X. 3-Մեթիլենթադրին-3,5-ol-2-ի և 3,7-դիմեթիլօկտադրին-3,5-դիոլ-2,7-ի բերրացումը պղնձի բլորիդով և ստացված բլորիդների մի բանի փոխարկումները	177
Նորավյան Ա. Ս., Մամբրեյան Շ. Պ., Վարդանյան Ս. Հ. — Մծումբ, ազոտ և թթվածին պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլների հետ կոնդենսացված պիրոզոլիներ, պիրիդիններ, իզոբուադոլների և դիազեպիլների նորածանցյալների սինթեզ	184
Պողոսյան Գ. Մ., Զապիշնի Վ. Ն., Ասատրյան Ի. Հ. — 2-R-4,6-Դիդիլիցիլ-5-արիդրինի մի բանի էթերների սինթեզ	190

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Оганесян Эм. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Изучение кинетики низкотемпературного окисления пропионового альдегида	107
Низазян О. М., Хачатрян Л. А., Манташян А. А. — Возможные пути образования муравьиной кислоты в реакции окисления метана	114
Чимариян Дж. Г., Бейлерян Н. М. — Изучение кинетики полимеризации акриламида в водных растворах, инициированной системой персульфат калия—хелат аминаацетата серебра	120
Мелконян Р. Г., Мхитарян С. Л., Бейлерян Н. М., Мармарян Г. А., Григорян Д. Д., Чобанян Ж. Н. — Изучение зависимости МВР поливинилацетата от глубины полимеризации винилацетата, инициированной в метанольном растворе системами перекись бензонла и триэтанолламин—перекись бензонла	128
Мирзоян Р. Г., Мелик-Оганджанян Р. Г., Ароян А. А. — Масс-спектрометрическое определение изомеров в ряду алкоксибензилзамещенных диоксипиримидинов	133
Меликян Т. Р., Торосян Г. О., Мкртчян Р. С., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХХІХ. Кинетика циклизации аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амидов карбоновых кислот в 2-ацилтетрагидро(5,7a-эпокситетрагидро)-изониндолины	138

Неорганическая и аналитическая химия

Костянян К. А., Тарлаков Ю. П., Шахмурадян Г. Т., Шевяков А. М. — ИК спектрометрическое исследование структуры стекол в системе $Me_2O-CdO-SiO_2$ ($Me=Li, Na, K$)	143
Оганесян Э. Б., Оганесян К. Б., Цаканян К. В., Габриелян Ж. В., Гарибян Г. Х. — Электронно-микроскопическое исследование спекания метасиликата кальция	150
Шапошникова Г. Н., Тараян В. М., Ачарян Г. С. — Меркуроредуктометрическое определение марганца, железа и меди «бямперометрическим» методом	158

Органическая химия

Геворкян А. А., Токмаджян Г. Г. — Рециклизация 2-алкил(арил)-4,4-диметил-1,3-диоксанов в производные ди- и тетрагидропиранов	165
Малхасян А. Ц., Асатрян Э. М., Мартиросян Г. Т. — Алкилирование тетраметилсульфона непредельными соединениями	172

<i>Мкрян Г. М., Рафаелян Д. Г., Адамян А. П., Папазян Н. А.</i> — Исследования в области соединений диацетиленового ряда. X. Хлорирование 2-метилгексадин-3,5-ола-2 и 2,7-диметиллоктадин-3,5-диола-2,7 хлорной медью и некоторые превращения полученных хлоридов	177
<i>Игорьян А. С., Мамбреян Ш. П., Вартамян С. А.</i> — Синтез производных пиразолов, пиримидинов, изоксазолов и диазепинов, сконденсированных с шестичленными гетероциклами, содержащими серу, азот и кислород	184
<i>Погосян Г. М., Заплишный В. Н., Асатурян И. А.</i> — Синтез некоторых диаллиловых эфиров 2-R-4,6-диглицил-с-триамина и сополимеры на их основе	190

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Hovhannessian E. A., Vardanian I. A., Nalbandian A. P.</i> — Investigation of low Temperature Propionaldehyde Oxidation Kinetics in Vessels, Treated with Boric Acid and Potassium Chloride	107
<i>Niazian O. M., Khachatryan L. A., Mantashian A. H.</i> — Possible Routes of Formic Acid Formation in the Oxidation of Methane	114
<i>Chshmaritlan J. H., Beylerian N. M.</i> — Investigation of Acrylamide Polymerization Kinetics Initiated by Potassium Persulphate—Silver Glycinate System	120
<i>Melkonian R. G., Mkhitarian S. L., Beylerian N. M., Marmarian G. A., Grigorian J. D., Chobanian J. N.</i> — Dependence of Molecular Weight Distribution on Vinylacetate Polymerization Depth in Methanol Solution Initiated by Benzoyl Peroxide and Triethanolamine—Benzoyl Systems	128
<i>Mirzoyan R. H., Melik-Ohanjanian R. G., Haroyan H. A.</i> — Mass Spectrometric Determination of Position Isomers in Alkoxybenzyl Substituted di-Oxypyrimidines	133
<i>Melikian T. R., Torossian G. H., Mkrtchian R. S., Tahmazian K. Ts., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXXIX: Kinetics of 2-Acyl-tetrahydro-(5,7a-epoxytetrahydro)-isoindoline Formation through Cyclization of Allyl-2,4-pentadienyl-(furfuryl)carboxylic Acid Amides	138

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Kostanian K. A., Tarlov Y. P., Shakhmuradian H. T., Shevlov A. M.</i> — Infra-Red Spectral Investigation of Glasses in the System $M_2O-CdO-SiO_2$	143
<i>Hovhannessian E. B., Hovhannessian K. B., Tsakanian K. V., Gabriellian G. V., Garibian G. H.</i> — Electron Microscopic Study of Calcium Metasilicate Calcination Process	150
<i>Shapochnikova G. N., Tarayan V. M., Hajarlan K. S.</i> — Mercurireductometric Determination of Manganese, Iron, and Copper by the Biamperometric Method	158

Organic Chemistry

<i>Gevorkian A. A., Tokmajian G. G.</i> — Recyclization of 2-Alkyl(aryl-4,4-dimethyl-1,3-dioxanes into di- and Tetrahydropyran Derivatives	165
<i>Malkhassian A. Ts., Assatryan E. M., Martirosian G. T.</i> — Alkylation of Tetramethylensulfone by Unsaturated Compounds	172

<i>Mkrtan G. M., Rafaellian D. C., Adamian A. P., Papazian N. H.</i> — Investigations in the Field of Compounds in the Diacetylene Series. X. Chlorination of 2-Methylhexadiyn-3,5-diol-2 and 2,7-dimethyloctadiyn-3,5-diol-2,7 with Cupric Chloride and Some Conversions of the Chlorides Formed	177
<i>Noravtan A. S., Mambreyan Sh. P., Vartanian S. H.</i> — Synthesis of New Derivatives of Pyrazoles, Pyrimidines, Isoxazoles, and Diazepines Condensed with six-Membered Heterocycles Containing Syphur, Nitrogen, and Oxygen	184
<i>Poghossian G. M., Zaplishni V. N., Assaturian I. H.</i> — Synthesis of Some Diallylic Esters of 2-R-4,5-Diglycyl-s-Triazine	190