

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Основен в 1947 г.
Выходит 12 раз в год

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ն Գ Ի Ա

Ա. Թ. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Դրիգորյան, Վ. Մ. Թառայան, Մ. Հ. Իսկիյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրենյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Ցեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. 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, Բարեկամության, 24դ, հեռ. 56-08-31

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

Ընդհանուր և ֆիզիկական բնիք

Խաչատրյան Լ. Ա., Մանրաշյան Ա. ձ. — Ռեակտորի մեխանիկական զգեստությունը էթանի գազաֆազ օքսիդացման վրա	203
Փիրումյան Գ. Պ., Սիմոնյան Լ. Խ., Գևորգյան Մ. Գ., Բեյլիբյան Ն. Մ. — Մոմբաթթվի, կալիումի սուլֆատի և պերսուլֆատի զգեստությունը ՕՇ-20 և ՕՇ-55 ոչ խոնգին ՄԱՆ-երի ազդեցության առեժանի վրա	209
Բարսամյան Ս. Թ. — Էլեկտրական բեռնացման պրոցեսի թերմոդինամիկան պոլիմերներում	214
Մարգարյան Շ. Ա., Փիրումյան Գ. Պ., Բեյլիբյան Ն. Մ. — Պոլիօքսիէթիլենացված հեթադեկանոլ-20-ի հիդրատացիայի ուսումնասիրությունը ՄՄԻ մեթոդով	224

Մեթոդական և ամալիսիկ բնիք

Մանկիյան Մ. Գ., Հովհաննիսյան Կ. Բ. — Ավտոկլավում երկրաշափահանորեն մոդիֆիկացված սիլիկատոգի ուլտրաժապակեն կառուցվածքի եռակալումը	229
--	-----

Օրգանական բնիք

Շաննազարյան Գ. Մ., Շադարյան Շ. Լ. — Բիս-Ֆուր- և բիս-դիջուրդինիլային միացությունների ստացումը քլորալիլքլորիդների ալիլային միացությունների ուղիով	236
Մակարյան Գ. Մ., Սարգսյան Մ. Ս., Բադալյան Շ. Հ. — Ջնագեցած միացությունների ռեակցիաները XLVII. Նիկելի (II) խլորանների ռեակցիաները պրոպարգիլային հալոգենիդների հետ	241
Վարդանյան Ռ. Ս., Իսրահիլյան Ռ. Գ., Վարդանյան Ս. Հ. — Բ- և Բ,Բ-Տեղակալված α-ֆենիլակրիլոնիտրիլների ստացման նոր եղանակ	245
Մնջոյան Հ. Լ., Գրիգորյան Ն. Ա. — Երկհիմն թթուների թթուցյալներ, XI. Գլուտարաթթվի և խցանաթթվի Բ-գրիմթիլադինոսիլիլ էսթերների շարքում	250
Գյուլյուզադյան Լ. Վ., Վան-Նոյկ-Խիոնգ, Դուրզարյան Վ. Հ. — Դիքլորմեթիլ-4-մեթիլ-2,3-դիհիդրոթիենո(3,2-Ը)քիմիկատների նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներ	254
Պողոսյան Ս. Հ., Թերզյան Ա. Գ., Թադևոսյան Գ. Տ., Պարբև Դ. Զ., Վլասենկո Է. Վ. — Ինդուլի թթուցյալներ, LX. 1,2,3,4,4a,5,7,8,13b,13c-Դիկալիդրո-13H-բենզ(ց)ինդուլ(2,3-ա)ինդուլիդներ և 1,2,3,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-դիգենիդիդրոինդուլ(1,2-ա)ինդուլ(2,3-Ը)ադեպիններ	260
Պողոսյան Գ. Մ., Ասատրյան Ի. Հ., Զապիշնի Վ. Ն. — 2-Տեղակալված 4,6-բիս-(պ-կարբոքսիֆենոքսի)-սիմ-տրիպրիլների հիման վրա պոլիանհիդրիդներ	267

Կարճ հաղորդումներ

Աղբալյան Ս. Գ., Խաչիկյան Ռ. Զ., Թումանյան Կ. Ի. — Ալիֆատիկ ամինոթթուների նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիան Բ-արոմատիկաթթուներին	273
Բարսամյան Ս. Թ. — Պոլիմերներում էլեկտրական բեռնացման պրոցեսի թերմոդինամիկական հետազոտություն II. Բեռնացման առարկան ազոտի գնահատումը	276
Երիցյան Մ. Լ., Գարամյան Ռ. Ա., Հարությունյան Բ. Ս., Սալյան Կ. Ա. — Տրի- (սաթաթթվի անհիդրիդ)իդրոքսիմուրատի ալիֆատիկ և արոմատիկ ամիններով պնդացման մեխանիզմի ուսումնասիրությունը	279
Երիցյան Մ. Լ., Գարամյան Ռ. Ա., Հարությունյան Բ. Ս., Սալյան Կ. Տ. — Տրի- (սաթաթթվի անհիդրիդ)իդրոքսիմուրատի և նրա վրա հիմնված խեժերի ստացումը	282

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Хачатрян Л. А., Мантян А. А.</i> — Влияние поверхности реактора на газозофазное окисление этана	203
<i>Пирумян Г. П., Симомян Л. Х., Геворкян М. Г., Бейлерян Н. М.</i> — Влияние серной кислоты, сульфата и персульфата калия на степень агрегации НПАВ ОС ¹ -20 и ОС-55	209
<i>Барсаян С. Т.</i> — Термокинетическое исследование процесса электрической поляризации в полимерах. I. Термодинамика поляризации	214
<i>Маркрян Ш. А., Пирумян Г. П., Бейлерян Н. М.</i> — Изучение гидратации полиоксидирированного гексадеканола-20 методом ЯМР	224

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Манвелян М. Г., Оганесян К. Б.</i> — Спекание ультрапористой структуры геометрически модифицированного в автоклаве кремнезема	229
--	-----

Органическая химия

<i>Шахназарян Г. М., Шахбатьян Ш. Л.</i> — Получение бис-хлор- и бис-дихлорвиниловых соединений рекомбинацией аллильных остатков хлораллилхлоридов в присутствии железа	236
<i>Макарян Г. М., Саргсян М. С., Бадамян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. XLVII. Реакции хелатов никеля (II) с пропаргильными галогенидами	241
<i>Вартанян Р. С., Израелян Р. Г., Вартанян С. А.</i> — Новый способ получения β - и β,β -замещенных α -фенилакрилонитрилов	245
<i>Миджоян О. Л., Григорян Н. А.</i> — Производные двухосновных карбоновых кислот. XI. Четвертичные аммониевые соли аминокэфиров глутаровой и пробковой кислот	250
<i>Гюльбудагян Л. В., Ван Нгок Хыонг, Дургарян В. Л.</i> — Реакции нуклеофильного замещения 2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолинов	254
<i>Погосян С. А., Терзян А. Г., Татевосян Г. Т., Партев Д. Э., Власенко Э. В.</i> — Производные индола. LX. 1,2,3,4,4a,5,7,13b,13c-Декагидро-13Н-бенз(g)индоло(2,3-а)индолизины и 1,2,3,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-декагидрониндоло(1,2-а)индоло(2,3-с)азепины	260
<i>Погосян Г. М., Асатурян И. А., Заллишский В. Н.</i> — Полиангидриды на основе 2-замещенных 4,5-бис(n-карбоксифеноксид)-s-триазинов	267

Краткие сообщения

<i>Азбатьян С. Г., Хачикян Р. Дж., Туманян К. И.</i> — Присоединение алифатических аминокислот к β -аронлакриловым кислотам	273
<i>Барсаян С. Т.</i> — Термокинетическое исследование процесса электрической поляризации в полимерах. II. Оценка элементарного акта поляризации	276
<i>Ерицян М. Л., Карамян Р. А., Арутюнян Б. С., Есаян К. А.</i> — Отверждение трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурата алифатическими и ароматическими аминами	279
<i>Ерицян М. Л., Карамян Р. А., Арутюнян Б. С., Есаян К. А.</i> — Получение трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурата и смол на его основе	282

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Khachatryan L. A., Mantashian A. H.</i> — The Influence of the Reaction Vessel Surface on the Gas Phase Oxidation of Ethane	203
<i>Piroumian G. P., Simontan L. Kh., Gevorkian M. G., Beylerian N. M.</i> — The Influence of Sulphuric Acid, Potassium Sulphate and Persulphate on the Agregation Degree of Non-Ionic OC Type Detergents	209
<i>Barsamlan S. T.</i> — Thermodynamics of Electrical Polarization Processes in Polymers. I.	214
<i>Markarian Sh. A., Piroumian G. P., Beylerian N. M.</i> — PMR Study of Poly-oxyethylated Hexadecanol-20 Hydratation	224

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Manvellan M. G., Hovhanissian K. B.</i> — Caking of the Ultraporous Structure of Silica Geometrically Modified in an Autoclave	229
---	-----

Organic Chemistry

<i>Shahnazarian G. M., Shahbatian Sh. L.</i> — Preparation of <i>bis</i> -Chloro and Dichlorovinyl Compounds by the Recombination of the Allylic Moiety of Chlorallylchlorides in the Presence of Iron	236
<i>Makarian G. M., Sargsian M. S., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. XLVII. Reactions of Nikel (II) Chelates with Propargylic Halides	241
<i>Vartanian R. S., Israellian R. G., Vartanian S. H.</i> — A New Method of Preparation of β and β,β -Substituted α -Phenylacrylonitriles	245
<i>Mnjoyan H. L., Grigorian N. A.</i> — Derivatives of Dicarboxylic Acids. XI. Quaternary Ammonium Salts of β -Dimethylaminoalkyl Esters of Glutaric and Cinnamic Acids	250
<i>Gulbudaghian L. V., Van Ngok Huong, Durgarian V. H.</i> — The Nucleophile Substitution Reactions of 2-Dichloromethyl-4-methyl-2,3-dihydrothieno-(3,2-c)quinolines	254
<i>Poghossian S. H., Terzian A. G., Tatevossian G. T., Parte D. Z., Vlasenko E. V.</i> — Indole Derivatives. LX. 1,2,3,4,4a,5,7,8,13b,13c-Decahydro-13H-benz(g)Indolo(2,3-a)Indolizines and 1,2,3,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-Dodecahydroisoindolo(1,2-a)Indolo(2,3-c)azepines	260
<i>Poghossian G. M., Assaturian I. H., Zaplitshny V. N.</i> — Preparation of Polyanhydrides on the Basis of 2-Substituted-4,6- <i>bis</i> (<i>p</i> -carboxyphenoxy)-s-triazines	267

Short Communications

<i>Aghballan S. G., Khachikian R. J., Tumanian K. I.</i> — The Nucleophilic Addition of Aliphatic Amino Acids to β -Aroylacrylic Acids	273
<i>Barsamlan S. T.</i> — A Thermokinetic Investigation of the Electrical Polarization Process. II. The Evaluation of the Elementary Act of Polarization	276
<i>Yeritsian M. L., Karamian R. A., Aroutyunian B. S., Essalan K. A.</i> — Improvements in the Curing Mechanism of tris(Succinic Acid Anhydride)-Isocyanurate with Aliphatic and Aromatic Amines	279
<i>Yeritsian M. L., Karamian R. A., Aroutyunian B. S., Essalan K. A.</i> — Preparation of tris-(Succinic Acid Anhydride) Isocyanurate and Resins Based on the Formed	282



ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.943+547.212

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРА НА ГАЗОФАЗНОЕ
ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНА

Л. А. ХАЧАТРЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 XI 1977

Изучалось влияние поверхности реактора на газофазное окисление этана в струевых условиях в цилиндрических кварцевых сосудах различных размеров при атмосферном давлении в интервале 313—434°C. В реакторах, промытых плавиковой кислотой и обработанных реакцией окисления метана или этана, при изменении времени контакта наблюдаются резкие переходы от практически незаметной реакции к значительным превращениям (при 434° выгорание этана составляет ~31% от исходной смеси).

В свежих, специально не обработанных реакторах явления скачкообразного изменения скорости процесса не наблюдается.

Рис. 5, библиограф. 4.

При изучении окисления этана в струевых условиях [1] было обнаружено, что в реакторах диаметром больше 3 см богатые горючим смеси при определенных скоростях струи приводят к появлению пульсаций по давлению (в интервале 500—600°), вовлекая в реакцию более 40% исходного вещества—этана. Авторы отмечают, что в реакторах, промытых плавиковой кислотой, это явление не наблюдается. Однако ингибирующее воздействие стенок исчезает после сильного прокаливания реактора. Была установлена также критическая температура—500°, ниже которой пульсации исчезают. Наблюдаемый режим в [1] назван холоднопламенным окислением.

Аналогичное явление было отмечено при окислении метана в струевых условиях в цилиндрическом пирексовом реакторе ($l=33$ см, $d=8$ см) при 465 и 485° [2].

Изучению явления резкого перехода от практически незаметной реакции к значительным превращениям при окислении этана посвящена и настоящая работа. Однако в отличие от [1] нам удалось наблюдать это явление как в реакторах, промытых плавиковой кислотой, но обработанных в течение длительного времени реакцией окисления этана или метана, так и при значительно более низких температурах, чем критическая температура, отмеченная в [1]. Опыты проводились

в струевых условиях в цилиндрических кварцевых сосудах различных размеров при атмосферном давлении. Стенки реактора предварительно промывались слабым водным раствором плавиковой кислоты, затем в течение длительного времени (2 месяца) обрабатывались путем проведения термической реакции окисления метана или этана. Продукты реакции и исходные вещества в реагирующей смеси анализировались хроматографически. Методики опытов и анализа продуктов подробно описаны в [3].

В большом реакторе, использованном нами ($d=6,9$ см, $V=750$ см³) явление скачкообразного изменения скорости наблюдалось при больших временах контакта, достигающих 6 мин. 50 сек. при 355°С ($C_2H_6:O_2=2:1$). При меньших временах контакта анализируемые количества продуктов реакции не обнаруживаются. При указанном времени контакта после обработки реактора потоком реагирующих газов в течение 1,5 часа наблюдаются резкое возрастание выхода продуктов и столь же резкое расходование этана и кислорода. Скачкообразное изменение превращения сопровождается сильным тепловыделением. Только с помощью автоматического терморегулирования удается проводить реакцию в изотермических условиях.

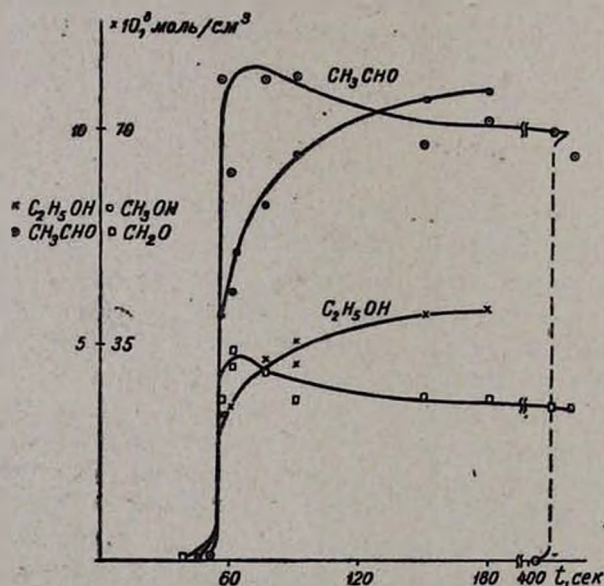


Рис. 1. Кинетические кривые накопления кислородсодержащих продуктов. Смесь $2C_2H_6:O_2$, $T=355^\circ\text{C}$, давление атмосферное.

Если эксперимент начать с больших времен контакта и идти по пути его снижения (обратный эксперимент), то сразу устанавливаются высокие выходы продуктов, мало изменяющиеся с уменьшением времени контакта (рис. 1,2). Далее при определенных скоростях струи дальнейшее ее увеличение приводит к резкому опадению выходов и ско-

рость реакции становится ничтожно малой, но теперь уже при значительно меньших временах контакта ($t_k \approx 54$ сек. вместо 6 мин. 50 сек. в прямом эксперименте). Таким образом, в данном случае сильно сокращается период индукции (рис. 1,2). Если после этого повторить прямой эксперимент, т. е. идти по пути увеличения времени контакта, то период индукции вновь возрастает до прежнего значения—6 мин. 50 сек. Воспроизводится и обратный эксперимент.

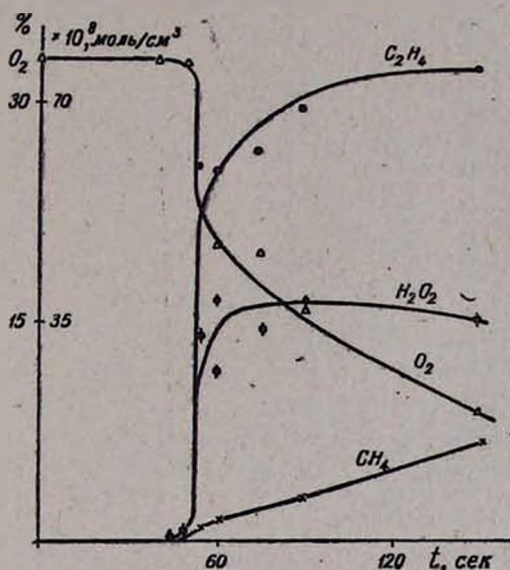


Рис. 2. Кинетические кривые накопления продуктов: C_2H_4 , H_2O_2 , CH_4 и расходования кислорода. Смесь $2C_2H_6 : O_2$, $T=355^\circ C$, давление атмосферное.

При понижении температуры до 313° уменьшение выхода продуктов при увеличении скорости струи наблюдается уже при 70 сек. С повышением температуры изменяется также разность периодов индукции в прямом и обратном экспериментах. При 434° (смесь $2,5 C_2H_6 : O_2 : 3N_2$, давление атмосферное) эта разница исчезает и кинетические кривые, полученные в прямом и обратном экспериментах, совпадают (рис. 3—5). В этом случае, начиная с $t_k \approx 60$ сек., незначительные изменения времени контакта приводят к резкому возрастанию выхода продуктов и столь же резкому расходу этана и кислорода (при $t_k = 64$ сек. выгорание этана составляет $\sim 31\%$ исходной смеси, кислорода $\sim 86,5\%$).

При 434° появляется новый ряд продуктов (рис. 5), которые в анализируемых количествах при более низких температурах не обнаруживались. Трудно сказать что-либо об их связи с наблюдаемым явлением критического, скачкообразного изменения превращения. Однако можно предполагать, что продукты реакции при высоких температурах обрабатывают поверхность реактора более эффективно и приводят к сокращению периода индукции. Необходимо отметить также,

что увеличение температуры не только уменьшает разность периодов индукции в прямом и обратном экспериментах, но и в целом сокращает период индукции реакции и увеличивает выгорание в режиме скачкообразного изменения.

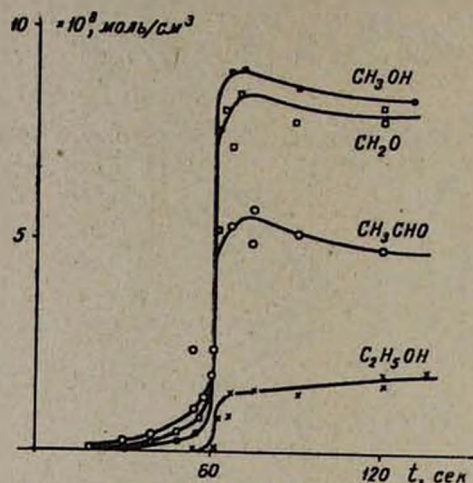


Рис. 3. Кинетические кривые накопления кислородсодержащих продуктов. Смесь $2,5\text{C}_2\text{H}_6 : \text{O}_2 : 3\text{N}_2$, $T=434^\circ\text{C}$, давление атмосферное.

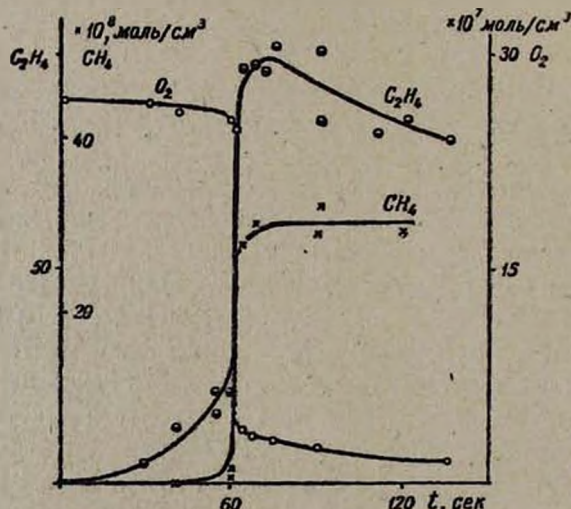


Рис. 4. Кинетические кривые накопления продуктов: C_2H_6 , CH_4 и расходования кислорода. Смесь $2,5\text{C}_2\text{H}_6 : \text{O}_2 : 3\text{N}_2$, $T=434^\circ\text{C}$, давление атмосферное.

Для установления влияния размеров сосуда на наблюдаемые закономерности изучалось окисление этана в реакторе меньших размеров ($d \approx 4$ см, $V=210$ см³, промытый HF), поверхность которого долгое время обрабатывалась термической реакцией окисления метана. Даже после такой обработки, когда в реакторе с $d=6,9$ см ($V=$

$=750 \text{ см}^3$) было возможно наблюдать протекание реакции в режиме скачкообразного изменения скорости процесса, было зафиксировано только едва заметное превращение реагирующей смеси при 355° (смесь $2\text{C}_2\text{H}_6:\text{O}_2$, $P_{\text{общ}} = \text{атм.}$).

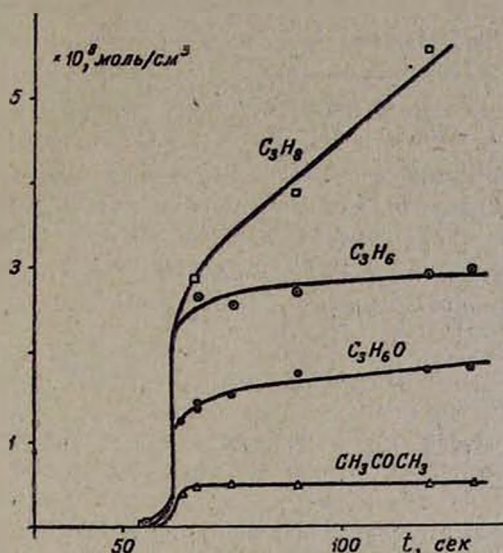


Рис. 5. Кинетические кривые накопления продуктов: C_3H_8 , C_3H_6 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ и CH_3COCH_3 . Смесь $2,5\text{C}_2\text{H}_6:\text{O}_2:3\text{N}_2$, $T=434^\circ\text{C}$, давление атмосферное.

Однако обработка поверхности путем проведения реакции при более высокой температуре (405°) с последующим медленным снижением ее позволило при 355° вновь наблюдать скачкообразное изменение скорости процесса. Опыты в сосуде с большим диаметром ($d=6$ см, $V=485$ см³), который после промывки 5% водным раствором плавиковой кислоты не обрабатывался специально медленной реакцией, при 380° показали, что пропускание реакционной смеси в течение нескольких дней через реактор не приводит к обработке ее поверхности и заметным превращениям. Реакция протекает только при температурах выше 400° . При понижении температуры до 355° реакция снова исчезает и скачкообразного изменения скорости не наблюдается.

Эти данные указывают на сильную зависимость протекания реакции от размеров реактора и состояния поверхности («свежая» или «старая», обработанная). В связи с этим можно отметить результаты, полученные Ноксом и Норришем, отмечающих, что возникновение холодных пламен в этан-кислородных смесях в статических условиях возможно наблюдать при $300\text{—}380^\circ$ в реакторах больших объемов и давлениях выше 600 тор (если в реагирующей смеси процентный состав этана большой) [4].

ՌԵԱԿՏՈՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷԹԱՆԻ ԳԱԶՓԱՅԱԶ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՎՐԱ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Ե Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՏՅԱՆ

313÷434 ջերմաստիճանային տիրույթում մթնոլորտային ճնշման տակ ուսումնասիրվել է ռեակտորի մակերեսի ազդեցությունը էթանի գազաֆազ օքսիդացման վրա շիթային պայմաններում: Ֆտորաջրածնական թթվի լուծույթով ողողված և մեթանի կամ էթանի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայով մշակված ռեակտորներում կոնտակտի ժամանակի փոփոխությունից նկատվում են կտրուկ, թռիչքաձև փոփոխություններ զործնականորեն աննշարելի ռեակցիայից դեպի մեծ փոխարկումներ (434°C -ում էթանի ծախսը կազմում է $\sim 31\%$ $\tau=64$ վայրկյանի դեպքում): Թարմ, հատուկ չմշակված ռեակտորներում սրողեսի արագության թռիչքաձև փոփոխություն չի նկատվում:

THE INFLUENCE OF THE REACTION VESSEL SURFACE ON THE GAS PHASE OXIDATION OF ETHANE

L. A. KHACHATRIAN and A. H. MANTASHIAN

The influence of the surface of different reaction vessels on the gas phase oxidation of ethane was studied in flow system at atmospheric pressure and in the temperature range of 313—434°C.

A sharp change from a practically unmeasurable reaction to a considerable conversion was observed on varying the contact time (at 434°C and $\tau_{\text{cont}}=64$ sec. the consumption of ethane was 31%) in vessels treated with hydrofluoric acid and then by thermal oxidation reaction of methane or ethane. This did not occur in fresh, untreated reactors.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. A. Gray, J. Chem. Soc., 1953, 741.
2. B. Meriaux, M. Lucquin, C. r., Serie C, 261 (1976).
3. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниязян, Арм. хим. ж., 31, 49 (1978).
4. J. H. Knox, R. G. W. Norrish, Trans. Far. Soc., 50, 928 (1954).

ВЛИЯНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, СУЛЬФАТА И ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ НА СТЕПЕНЬ АГРЕГАЦИИ НПАВ ОС¹-20 И ОС-55

Г. Н. ПИРУМЯН, Л. Х. СИМОНЯН, М. Г. ГЕВОРКЯН и Н. М. БЕИЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 V 1977

Методом светорассеяния изучено влияние H_2SO_4 , K_2SO_4 и $K_2S_2O_8$ на степень агрегации НПАВ ОС¹-20 и ОС-55. Исследование разбавленных водных ($\sim 1\%$) и водно-солевых растворов НПАВ показало, что агрегаты (мицеллы) имеют форму, близкую к сферической, и что степень агрегации молекулы НПАВ существенно зависит от свойств окружающей среды (растворителя). Уменьшение степени агрегации молекул НПАВ с увеличением концентрации добавок не зависит от длины оксиэтиленовой цепочки и природы применяемых добавок.

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

В последнее время внимание исследователей привлекают вопросы, связанные с механизмами реакций в присутствии поверхностно-активных веществ. Быстрое расширение производства и применение неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) связано не только со снижением их стоимости, но и главным образом с теми преимуществами, которые имеются у этой группы ПАВ, позволяющими широко использовать неионогенные ПАВ во многих областях химической науки и технологии. Они состоят в том, что их свойства можно последовательно изменять в широком диапазоне, легко регулируя длину полиоксипропиленовой цепи и используя в смесях с другими веществами, т. к. они химически инертны и устойчивы к изменению pH.

Проведенные ранее работы [1—5] по изучению влияния НПАВ ОС¹-20 и ОС-55 на термический распад персульфата калия показали, что его распад в присутствии этих эмульгаторов намного увеличивается. Для выяснения причины влияния НПАВ была поставлена задача определения мицеллярных весов (числа агрегации) этих эмульгаторов и влияния на них персульфата калия. Вместе с тем для определения влияния SO_4^{2-} и HSO_4^- , образующихся при термическом распаде $S_2O_8^{2-}$, нами изучалось также влияние K_2SO_4 и H_2SO_4 на степень агрегации НПАВ. Для решения поставленной задачи применен метод светорассеяния. Опыты велись на приборе фирмы «SOFICA».

Для исследований использовались технические образцы НПАВ марок ОС¹-20 $[C_{16}H_{33}O(CH_2CH_2O)_{20}H]$ и ОС-55 $[C_{16}H_{33}(CH_2CH_2O)_{55}H]$.

Перед измерением светорассеяния разбавленные растворы НПАВ обезпыливались фильтрами Шотта № 4. Инкременты показателей пре-

ломления водных растворов НПАВ определялись дифференциальным рефрактометром ИРФ-23. $\frac{dn}{dc}$ оказались зависящими от добавления кислоты и соли в пределах 0,145—0,160.

Измерения интенсивности светорассеяния проводились на фотогонподиффузомере фирмы «SOFICA» при неполяризованном монохроматическом свете с длиной волны в вакууме $\lambda_0 = 546$ н.м.

Измерялась также анизотропность мицелл НПАВ (факторы деполяризации) при горизонтально и вертикально поляризованном свете с той же длиной волны. Нами исследованы разбавленные ($\sim 1\%$) водные и водно-солевые растворы указанных НПАВ.

В качестве добавок изучались H_2SO_4 , K_2SO_4 , $K_2S_2O_8$, т. к. в вышеуказанных работах показано, что существует мицеллярное влияние ОС¹-20 и ОС-55 на термический распад $K_2S_2O_8$.

В соответствии с теорией светорассеяния в разбавленных коллоидных растворах [6] для рассеивающих частиц с размерами меньшими, чем $1/20$ длины волны света, выполняется соотношение

$$\frac{H_c}{R_{90u}} = \frac{1}{M} + 2A_2C, \quad H_c = \frac{6\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{N\lambda_0^4} \quad (1)$$

где R_{90u} — интенсивность неполяризованного света под углом 90° ; n_0 — показатель преломления растворителя; C — концентрация, г/мл; N — число Авогадро; λ_0 — длина волны падающего света в вакууме; M — средневесовой молекулярный вес коллоидных частиц; A_2 — второй вириальный коэффициент.

Степень агрегации определяли по формуле

$$\alpha = \frac{M_u}{M_a} \quad (1)$$

где M_u — мицеллярный вес агрегата (мицеллы) [по формуле (1)]; M_a — молекулярный вес детергента (НПАВ).

Результаты определения мицеллярных весов ОС¹-20 и ОС-55 в воде и водно-солевых растворах H_2SO_4 , K_2SO_4 и $K_2S_2O_8$ приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Молекулярные характеристики растворов ОС¹-20 при различных добавках

Конц. добавки, моль/л	K_2SO_4			$K_2S_2O_8$			H_2SO_4		
	$\bar{M}_u \cdot 10^{-4}$	a	$A_2 \cdot 10^4$	$\bar{M}_u \cdot 10^{-4}$	a	$A_2 \cdot 10^4$	$\bar{M}_u \cdot 10^{-4}$	a	$A_2 \cdot 10^4$
0	9,60	85,50	0,95	9,60	85,5	0,95	9,60	85,50	0,95
0,010	8,45	75,30	1,00	8,55	76,2	1,20	6,70	59,70	1,25
0,025	7,80	69,50	1,00	7,70	68,6	1,75	—	—	—
0,035	6,75	60,16	1,30	7,25	64,6	1,90	—	—	—
0,050	6,25	55,70	1,50	6,70	59,7	2,00	5,65	50,35	1,50
0,100	—	—	—	—	—	—	5,40	48,12	1,75

Таблица 2

Молекулярные характеристики растворов НПАВ ОС-55 при различных добавках

Конц. добавки, моль/л	K_2SO_4			$K_2S_2O_8$			H_2SO_4		
	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	a	$A_2 \cdot 10^4$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	a	$A_2 \cdot 10^4$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	a	$A_2 \cdot 10^4$
0	16,1	54,47	1,50	16,1	54,47	1,50	16,1	54,47	1,50
0,010	13,7	51,46	1,45	14,1	52,97	1,50	12,0	45,00	1,62
0,025	11,7	43,95	1,55	12,0	45,00	1,60	10,8	40,00	1,65
0,035	10,8	40,57	1,70	11,2	42,00	1,80	—	—	—
0,050	10,0	37,56	1,72	10,5	39,40	1,85	9,5	35,00	1,90
0,100	—	—	—	—	—	—	8,5	31,00	1,95

Характер зависимости мицеллярных весов от концентрации солей приведен на рис. 1, 2.

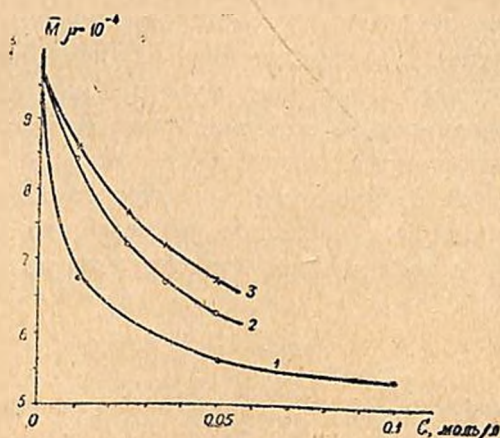


Рис. 1. Зависимость мицеллярных весов НПАВ ОС-20 от концентрации добавок H_2SO_4 , K_2SO_4 , $K_2S_2O_8$. 1 — H_2SO_4 , 2 — K_2SO_4 , 3 — $K_2S_2O_8$.

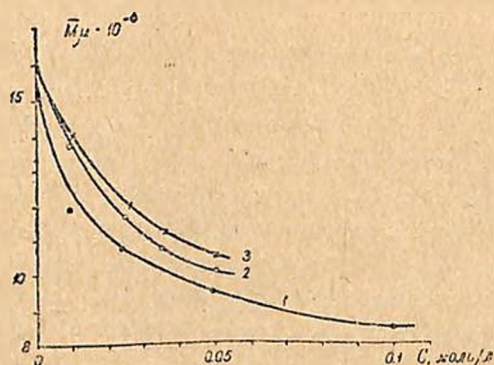


Рис. 2. Зависимость мицеллярных весов НПАВ ОС-55 от концентрации добавок H_2SO_4 , K_2SH_4 , $K_2S_2O_8$. 1 — H_2SO_4 , 2 — K_2SO_4 , 3 — $K_2S_2O_8$.

Обсуждение результатов

Измерение факторов деполяризации Δ_h , Δ_v , $\Delta_u = \frac{1 + \Delta_h}{1 + \Delta_v^{-1}}$ показало, что агрегаты НПАВ имеют почти сферическую форму. Последнее хорошо согласуется с литературными данными.

Характеристическая асимметрия светорассеяния оказалась близкой к единице ($Z = 1,01 \div 1,02$), что не позволило определить размеры агрегата. Можно утверждать, что размеры мицелл представляют собой величину меньшую, чем $\lambda/20$.

Анализ данных по характеристической асимметрии и факторам деполяризации разбавленных растворов НПАВ указывает на то, что агрегаты имеют форму, близкую к сферической, и одновременно являются компактными частицами, размеры которых, как было указано, меньше 20 нм.

Как видно из данных табл. 1 и 2, степень агрегации молекул НПАВ существенно зависит от свойств окружающей среды (растворителя). Систематическое уменьшение степени агрегации молекул НПАВ, очевидно, не зависит от оксиэтиленовой цепочки. Можно предположить, что в данном случае заметное влияние на степень агрегации НПАВ имеют концентрации анионов SO_4^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, а также различие их полярностей. Монотонный рост второго вириального коэффициента (A_2) (табл. 1 и 2) качественно указывает на улучшение «растворимости» мицелл с увеличением концентрации соли.

**ԾՄԲԱԹՔՎԻ, ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՍՈՒՆԱՏԻ ԵՎ ՊԵՐՍՈՒՆԱՏԻ
ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՕՏ՝-20 ԵՎ ՕՏ-55 ՈՉ ԻՈՆՈՂԵՆ ՄԱՆ-ԵՐԻ
ԱԳՐԵԳԱՅՄԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՎՐԱ**

Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Ն. Մ. ՐԵՅԼԵՐՅԱՆ

Լուսացրման մեթոդով ուսումնասիրված է H_2SO_4 -ի, K_2SO_4 -ի և $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -ի ազդեցությունը ՕՏ՝-20 և ՕՏ-55 ոչ իոնողեն ՄԱՆ-երի ագրեգացման աստիճանի վրա: Ոչ իոնողեն ՄԱՆ-երի նոսր ($\sim 1\%$) ջրային և աղա-ջրային լուծույթների ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ ագրեգատները (միցելները) ունեն զնդայինին մոտ ձև և որ ոչ իոնողեն ՄԱՆ-երի ագրեգացման աստիճանը էապես կախված է շրջապատող միջավայրի (լուծիչի) հատկություններից: Ոչ իոնողեն ՄԱՆ-երի ագրեգացման աստիճանի փոքրացումը, հավելույթների կոնցենտրացիաների մեծացման հետ կախված չէ օքսիէթիլենային շղթայի երկարությունից և օգտագործված հավելույթների բնույթից:

THE INFLUENCE OF SULPHURIC ACID, POTASSIUM SULPHATE AND PERSULPHATE ON THE AGREGATION DEGREE OF NON-IONIC OC TYPE DETERGENTS

G. P. PIROUMIAN, L. Kh. SIMONIAN, M. G. GEVORKIAN
and N. M. BEYLERIAN

By light scattering method the agregation degree of non-ionic OC type detergents has been investigated in dilute aqueous solutions in the presence of sulphuric acid, potassium sulphate and persulphate. It is shown that the mycelles have approximatly spheric shape which essentialy depends on medium properties. The agregation degree practically does not depend on the lenght of the allphatic hydrocarbon chair and on the investigated electrolytes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 1974.
2. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 1975.
3. А. Л. Самвелян, Л. Г. Мелконян, Г. П. Пирумян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 1975.
4. Г. П. Пирумян, А. Л. Самвелян, Л. Г. Мелконян, Р. С. Геворкян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 1977.
5. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, А. С. Оганесян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 1976.
6. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Амамуси, Т. Исекура, Коллоидные поверхностно-активные вещества (физ.-хим. свойства), Изд. «Мир», М., 1966.

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРАХ

1. ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛЯРИЗАЦИИ

С. Т. БАРСАМЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 22 X 1976

Показано, что в полимерных конденсированных системах при воздействии электрического напряжения переход статистических элементов макромолекулы из одного состояния в другое происходит с преодолением некоторого энергетического барьера.

На основании экспериментальных данных температурной зависимости диэлектрической поляризации изучена энергия активации процесса поляризации полимеров, величина которой представляется как произведение энергий активации элементарных актов на число кинетических единиц данного объема. По кривой температурной зависимости мольной энергии активации можно оценить изменение кооперативности поляризационного процесса с учетом цепочечного строения полимеров.

Библ. ссылок 14.

В полимерах, имеющих статистическую диэлектрическую проницаемость $\epsilon_c > 3$, дипольные моменты мономеров в основном характеризуют поляризационные свойства полимеров. Поляризационная теория Дебая [1]; основанная на диффузионном вращении диполей, в этом отношении ограничена. Дальнейшее развитие этой теории для сложных систем, в том числе для полимеров [2—6], не разрешило эти ограничения. В связи с этим не следует забывать, что полимерные системы обладают множеством уровней структурных организаций и любой структурный процесс на разных уровнях характеризуется, в частности, своим изменением термодинамического потенциала [7]. При этом дипольные мономеров в системе могут совершать определенный ориентационный поворот по поляризующему полю с преодолением энергетических барьеров разных уровней. В первом приближении, если все эти уровни привести к одному, то, очевидно, что для реализации во всем объеме системы этого элементарного акта будет необходим широкий температурный или временной интервал. Такая же необходимость возникает в случае элементарного акта поляризации сегмента, состоящего, согласно ряду авторов, из 2—4 [8], 10—20 [9, 10] или 36 [11] мономеров. На наш взгляд, только при таком допущении можно будет ожидать постоянных значений энергий активации

процессов поляризации (радикальный или групповой и сегментальный или эластический) в температурных интервалах соответствующих релаксационных состояний полимеров [12].

Кинетический параметр процесса поляризации—усредненное время релаксации «приведенных кинетических единиц»*, определенный на основании вышеуказанной модельной теории для множества высокомолекулярных соединений, показал [11] его довольно сложную температурную и временную зависимость. Это однозначно указывает на изменение длины «приведенной кинетической единицы» по экспериментальным шкалам. Такой результат согласуется с представлением авторов [7] о различных уровнях изменения термодинамического потенциала. Далее в одном из принципов релаксационной термодинамики [7] указано, что полимерные системы, как правило, обладают не одним (в случае простых низкомолекулярных), а несколькими устойчивыми состояниями, отвечающими относительным минимумам свободной энергии (систем, подсистем). Эти состояния можно считать равновесными**, если система может находиться в них достаточно долго по сравнению с временем эксперимента. Поскольку этим состояниям отвечают и малые системы, то к ним можем отнести и «приведенные кинетические единицы», внутренними параметрами которых могут являться: число моновеньев N_m , участвующих в этой единице; время релаксации мономерного звена τ_m ; мономерный коэффициент трения ξ_m .

Далее представим энергетическую характеристику поляризационного процесса в полимерах и их оценку, исходя из экспериментальных возможностей. Обычно эта оценка процесса сводится к мольному объему полимера (из расчета на мономерное звено), в котором имеется разнообразие полимерных организаций [7]. Такой объем содержит N_k «приведенных кинетических единиц». Следовательно,

$$N_k \cdot N_m = N_A \quad (1)$$

где N_A — число Авогадро, N_m и N_k относятся к внешним параметрам мольного объема системы. Далее используем подход альтернативной теории диэлектрической релаксации Кауцмана [7], основанной на теории абсолютных скоростей химической реакции [14]. В изотермическом процессе поляризации полимера представляем ориентацию дипольных моновеньев как поворот на угол $d\Omega$ за время dt с преодолением потенциального барьера ϵ при действии усредненной напряженности поля $\bar{f}$ и вероятности преодоления молекулой барьера в направлении электрического поля, равной

* «Приведенная кинетическая единица» — участок цепи, обладающей дипольным моментом или суммарным вектором дипольного момента от его составляющих отдельных группировок, поляризующихся в целом.

** Равновесное состояние — ранний термин, «квазиравновесное состояние» в новом термодинамическом понимании.

$$w_1 = \frac{svkT}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right) \quad (2)$$

где s —константа молекулы, учитывающая стерические препятствия при ориентации, ΔS —изменение энтропии при переходе молекулы через барьер, k —постоянная Больцмана; h —постоянная Планка; T —абсолютная температура; v —константа вещества, учитывающая долю активированных диполей, совершающих переход. Воздействие напряженности f становится очевидным в выражении функции вероятности из классической теории диэлектрической поляризации [1, 3]

$$w_1 = \frac{\omega_0}{2\pi} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U - \mu_0 f}{kT}\right) \quad (3)$$

где $\frac{\omega_0}{2\pi}$ —собственная частота дипольного моновена, μ_0 —собственный дипольный момент моновена.

$$\Delta U - \mu_0 f = \varepsilon \quad (4)$$

где ΔU —величина энергетического барьера дипольного моновена без воздействия электрического поля— $\mu_0 f$. Вероятность преодоления барьера дипольным моновеном против направления поля равна

$$w_2 = \frac{\omega_0}{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta U + \mu_0 f}{kT}\right) \quad (5)$$

при отсутствии же поля

$$w_1 = w_2 \quad (6)$$

Следовательно, направления дипольных моментов моновеньев в мольном объеме по направлению поля и против будут равновероятными и соотношение их количеств равно единице

$$N_1(0) = N_2(0) = \frac{N_A}{2} \quad (7)$$

При длительном воздействии поля f следует ожидать полную ориентацию диполей $N_1(0)$ в системе, что приводит к установленному значению поляризации. Кауцманом [13] на основании статистической теории Больцмана интерпретированием процесса ориентации N_1 диполей по времени установления получено значение равновесной поляризации

$$P_p = \frac{N_A \mu_{эф}^2 \alpha F}{3kT} \quad (8)$$

где $\mu_{эф}$ —эффективный дипольный момент моновена;

$$\alpha = \frac{3\varepsilon_c}{2\varepsilon_c + 1} \quad (9)$$

α —коэффициент, учитывающий действие диполей на напряженность внешнего поля F , так что

$$\alpha F = f \quad (10)$$

Соотношение (9) для полимеров можно применять в ур. (8) с большим приближением [14], однако это не меняет результатов данного исследования. Исходя из условия равенства (7), полный вклад в равновесную поляризацию вносят только $N_1(0)$ моновенья с собственным дипольным моментом μ_0 , и в ур. (8) можно ввести поправку:

$$P_p = \frac{N_A \mu_0^2 \alpha F}{3kT} \quad (11)$$

Релаксационное уравнение поляризации P в данный момент времени t с учетом ур. (2) примет вид

$$\frac{dP}{dt} = 4\pi w_1 P \quad (12)$$

Из классической теории диэлектрической поляризации [3] с учетом ур. (3) получим

$$P = \frac{4\pi w_1 N_A \mu_0^2 \alpha F}{3kT} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right] \quad (13)$$

где τ_0 — время перехода дипольного моновенья через данный потенциальный барьер ε . Так как ток ориентационной поляризации молярного объема равен

$$J = \frac{dP}{dt} \quad (14)$$

то из ур. (3), (12) и (13) следует:

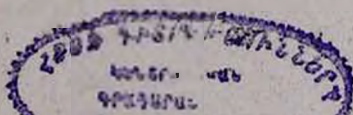
$$J = \frac{4\pi w_1 N_A \mu_0^2 \alpha F}{3kT} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (15)$$

Однако при учете Кауцмановского подхода [13] для поляризации и тока, соответственно, получим

$$P = \frac{2N_A w_0 \mu_0^2 \alpha F}{3k} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (16)$$

$$J = \frac{2N_A w_0 \mu_0^2 \alpha F}{3k\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (17)$$

Согласно рассмотренной в данном случае применимости теории абсолютных скоростей реакций [14], ур. (12) и (15) характеризуют кинетику процесса поляризации дипольных моновеньев как элементарный процесс, скорость которого подчиняется уравнению Аррениуса. Следо-



вательно, по изотермической зависимости тока образца легче определить в поляризации дипольных моновеньев при помощи формулы (17). Однако такой экспериментальный подход затруднителен по сравнению с измерениями процесса заряда образцов при их нагреве по закону

$$T = T_0 + vt \quad (18)$$

где v — скорость нагрева.

Для определения энергии активации процесса поляризации этот динамический метод, на наш взгляд, имеет следующие преимущества перед изотермическим.

1. Температурная зависимость изменения тока поляризации образца может быть определена для различных температурных интервалов из результатов одного опыта с одним образцом и таким образом исключаются возможные неточности при изучении кинетики процесса поляризации. Это особенно важно для полимерных образцов. В случае же изотермического метода для исследования каждой температурной области необходим отдельный опыт. При этом образец до установления требуемой температуры может подвергаться предварительному воздействию структурных изменений, касающихся термической предыстории образца и необратимых химических превращений, особенно при высоких температурах.

2. Непрерывная запись тока заряда по температурной шкале дает возможность учесть специфику кинетики процесса поляризации, т. е. его порядок в случае возможных наложений различных элементарных актов, аналогично химическим процессам.

Таким образом, задача сводится к получению температурной динамической зависимости релаксационного уравнения поляризации, что легко осуществляется подстановкой в ур. (12) ур. (18) в виде

$$dt = \frac{dT}{v} \quad (19)$$

что приводит к уравнению

$$\frac{dP}{dT} = \frac{4\pi w_1}{v} P \quad (20)$$

Из ур. (12) легко заметить, что

$$\frac{dP}{dt} = k_n P^n \quad (21)$$

где n — порядок процесса. В данном случае $n=1$, т. к. все виды поляризаций сводятся к элементарному акту ориентации дипольных моновеньев. k_n — константа скорости процесса. Она подчиняется уравнению Аррениуса [14]:

$$k_n = k_{0n} \exp\left(-\frac{H_n}{RT}\right), \quad (22)$$

где $k_{\text{он}}$ — предэкспоненциальный множитель, сравнительно мало зависящий от температуры; R — универсальная газовая постоянная; H_m — энергия активации процесса, совершаемого в мольном объеме вещества. При динамическом подходе из ур. (20) следует

$$\frac{dP_x}{dT} = k_{\text{ст}} P_x$$

и согласно ур. (19), получим

$$\frac{dP_x}{dt} = v k_{\text{ст}} P_x = k_{\text{ст}} P_x \quad (23)$$

Здесь порядок по соображениям, аналогичным ур. (21), равен единице, а $k_{\text{ст}}$ — константы скорости процесса по временной и температурной шкалам эксперимента при динамическом режиме температуры. Можно заметить, что эти «константы», безусловно, будут зависеть от температуры и что они не могут подчиняться уравнению Аррениуса, особенно для полимерной системы. Поэтому считаем ошибочным приписывать этой константе температурную зависимость так называемого «Аррениусовского типа» и для практических расчетов энергий активаций процессов электропроводности пользоваться формулами в общем виде

$$\Delta \ln J_x = -\frac{H}{R} \Delta \frac{1}{T} \quad (24)$$

хотя бы потому, что

$$\frac{dP_x}{dT} \neq J_x \quad (25)$$

где J_x — ток поляризации при динамическом режиме. В реальных условиях эксперимента при измерении электропроводности полимеров будет некорректным считать все $\frac{N_A}{2}$ диполи участвующими в процессе поляризации. Это связано с «потерей» начальной доли дипольных моновеньев, поляризующихся до начала регистрации тока, а при высоких температурах с химическими превращениями полимера. Поэтому мы вправе принять, что динамические кривые J — T отражают поляризацию N диполей в мольном объеме, отличных от числа $\frac{N_A}{2}$. Вновь обращаясь к теории абсолютных скоростей реакции, согласно ур. (23), можно написать:

$$k_{\text{ст}} = -\frac{dy}{y dt} \quad (26)$$

где $y = \frac{N - N_i}{N}$ (27) — доля еще не поляризованных дипольных мо-

нозвеньев к моменту t_1 ; N_i — число диполей, поляризованных к моменту t_1 . Из ур. (19), (26), (27) получим

$$k_{\alpha 1} = \frac{v d N_i}{(N - N_i) d T} \quad (28)$$

Для температур T_1 и T_2 , соответствующих моментам времен t_1 и t_2 , можно написать:

$$\ln k_{\alpha 1} = \ln v + \ln \frac{d N_{\alpha 1}}{d T_1} - \ln (N - N_1) \quad (29)$$

$$\ln k_{\alpha 2} = \ln v + \ln \frac{d N_{\alpha 2}}{d T_2} - \ln (N - N_2) \quad (30)$$

и, следовательно,

$$\Delta \ln k_{\alpha 1} = \ln \frac{d N_{\alpha 2}}{d N_{\alpha 1}} + \ln \frac{N - N_1}{N - N_2} \quad (31)$$

где берется $d T_1 = d T_2$.

Поскольку скорости изотермических процессов (ур. 21 и 22) при T_1 и T_2 также подчиняются аналогичным закономерностям (26) и (27) и на кривых изотерм всегда возможно выбрать такие моменты времен t_1 и t_2 , чтобы реализовать условие

$$N - N_1 = N - N_2 \quad (32)$$

то получим

$$\Delta \ln k_{\alpha 21} = \ln \frac{d N_{\alpha 2}}{d N_{\alpha 1}} \quad (33)$$

Из условия (32) легко заметить, что число дипольных монозвеньев, поляризующихся в двух процессах (изотерма и динамика) за промежутки времени dt при T_1 и T_2 , взаимно пропорциональны, т. е.

$$\frac{d N_{\alpha 2}}{d N_{\alpha 1}} = \frac{d N_{\alpha 2}}{d N_{\alpha 1}} \quad (34)$$

Следовательно, из ур. (31) и (33) получим

$$\Delta \ln k_{\alpha 21} = \Delta \ln k_{\alpha 1} + \ln \frac{N - N_1}{N - N_2} \quad (35)$$

С другой стороны, для скоростей изотермических процессов справедливо

$$\Delta \ln k_{\alpha 21} = \frac{1}{R} \left(\frac{H_{\alpha 1}}{T_1} - \frac{H_{\alpha 2}}{T_2} \right) \quad (36)$$

а для динамического

$$\Delta \ln k_{\alpha 21} = \frac{1}{R} \left(\frac{H_{\alpha 1}}{T_1} - \frac{H_{\alpha 2}}{T_2} \right) \quad (37)$$

В ур. (36) и (37) H_{n1} , H_{n2} и H_{a1} , H_{a2} — энергии активации изотермического и динамического процессов, соответственно, так что

$$H_{n2} - H_{n1} = \Delta H_n \quad (38)$$

$$H_{a2} - H_{a1} = \Delta H_a \quad (39)$$

При условии (32) с некоторым приближением можно приравнять приросты энергий активаций процессов изотермы и динамики в интервале $T_2 - T_1$

$$\Delta H_n \approx \Delta H_a. \quad (40)$$

Решение ур. (35) совместно с ур. (36), (37), (38), (39) и учет приближения (40) приводят к выражению

$$H_{a1} \approx H_{n1} + \frac{R \ln \frac{(N - N_1)}{(N - N_2)}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (41)$$

Таким образом, уравнение (41) показывает зависимость энергии активации при динамическом режиме от изменения количества поляризующихся дипольных моновеньев, что не учитывалось при ошибочном подходе к определению энергии активации (ур. 24).

Этот расчет (41) вернее, чем уже выбранный интервал $T_1 - T_2$. Далее из ур. (13) и (14) легко показать, что

$$\frac{dN_{a1}}{dN_{a2}} = \frac{J_1}{J_2} \quad (42)$$

где J_1 и J_2 — электропроводности полимера соответственно при T_1 и T_2 динамического процесса. При учете условий (34) и (42) уравнение (41) примет следующий вид:

$$H_{a1} \approx \frac{R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \left(\ln \frac{J_2}{J_1} + \ln \frac{N - N_1}{N - N_2} \right) \quad (43)$$

Чтобы привести формулу (43) к удобному для расчета виду, необходимо видоизменить член $\ln \frac{N - N_1}{N - N_2}$, заменив числа диполей N , N_1 и N_2 соответствующими площадями под кривой $J - T$. Это легко приводит к формуле

$$\ln \frac{N - N_1}{N - N_2} = \ln \frac{(J_1 + J_{np})(T_{np} - T_1)}{(J_2 + J_{np})(T_{np} - T_2)} \quad (44)$$

где J_{np} — предельное значение электропроводности при конечной температуре измерения T_{np} . При изменении значения предельной температуры правая часть уравнения (44) не меняет своего значения.

Таким образом, энергию активации процесса электрической поляризации полимеров при динамическом режиме нагрева можно рассчитать по формуле

$$H_{\Delta 1} = \frac{R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \cdot \ln \frac{J_2 (J_1 + J_{np}) (T_{np} - T_1)}{J_1 (J_2 + J_{np}) (T_{np} - T_2)} \quad (45)$$

Величина $H_{\Delta 1}$ характеризует процесс при данной температуре (T_1), и чем уже выбранные интервалы температур ($T_2 - T_1$), тем точнее могут быть фиксированы температуры релаксационных переходов полимера по расчетной зависимости $H_{\Delta} - T$.

ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ԲԵԼՈՒԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՆ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՈՒՄ

Ս. Թ. ԲԱՐՍԱՄՅԱՆ

Պոլիմերային կոնդենսացված սիստեմներում էլեկտրական դաշտի լարվածության ազդեցության դեպքում տեղի է ունենում մակրոմոլեկուլայի ստատիստիկ միավորների անցում մի դիրքից մյուսը որոշակի էներգիայի արգելքի հաղթահարումով: Դիէլեկտրիկական բեռնացման շերմաստիճանային կախվածության փորձնական տվյալների ուսումնասիրումը ցույց է տալիս, որ պոլիմերների բեռնացման ակտիվացման էներգիան, մասնակի անցման էներգիայի և տվյալ ծավալում եղած կինետիկական միավորների թվի արտադրյալն է: Մոլային ակտիվացման էներգիայի շերմաստիճանային կախվածության կորի միջոցով կարելի է գնահատել բեռնացման պրոցեսի կոոպերատիվությունը, հաշվի առնելով նաև պոլիմերների կառուցվածքը:

THERMODYNAMICS OF ELECTRICAL POLARIZATION PROCESSES IN POLYMERS

S. T. BARSAMIAN

In polymer condensed systems, when an electrical field stress has been affected, transition of macromolecule statistic units from one position to another was shown to proceed by overcoming a certain energy barrier.

On the basis of experimental data concerning the temperature dependence of the dielectric polarization the activation energy of the polymer polarization process was investigated, it was found to be the product of the partial transition energy and the number of kinetic units in a given volume. The change in polarization process can be evaluated by the curve of temperature and activation mole energy relationship, taking into account the polymer chain structure.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Дебай, Г. Закк, Теория электрических свойств молекул, ОНТИ, Л.—М., 1936, стр. 142
2. С. J. Bottcher, Theory of Polarization, N. Y., 1952, p. 436.
3. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, ИЛ, М., 1960, стр. 246.
4. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, УФН, 74, 3 (1961).
5. R. M. Fuos, J. Am. Chem. Soc., 63, 369 (1941)
6. P. Debay, F. Buche, J. Chem. Phys., 19, 589 (1951).
7. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Релаксационные явления в полимерах, под ред. Г. М. Бартечева и Ю. В. Зеленева, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 229.
8. A. H. Willborn, Trans. Far. Soc., 54, 717 (1958).
9. G. Adam, Kolloid. Z., 180, 11 (1962).
10. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, ФТТ, 4, 2461 (1962).
11. Дж. Гофман, Г. Вильямс, Б. Пассаглия, Переходы и релаксационные явления в полимерах, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 193.
12. Б. И. Сажин, Электрические свойства полимеров, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 376.
13. W. Kauzmann, Rev. Mod. Phys., 14, 12 (1942).
14. С. Глэстон, К. Лейдлер, П. Эйринг, ИЛ, М., 1948, стр. 683.

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ ПОЛИОКСИЭТИЛИРОВАННОГО ГЕКСАДЕКАНОЛА-20 МЕТОДОМ ЯМР

Ш. А. МАРКАРЯН, Г. П. ПИРУМЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 VII 1977

Изучена концентрационная зависимость изменения протонных химических сдвигов воды и полиоксиэтилированного гексадеканол-20 (эмульгатор ОС-20) в водных смесях H_2O -ОС-20. Обнаружены переходные области между прочно связанными с полиэфирной группой молекулами воды и объемной жидкостью (при $n=5-27$ молекул H_2O на одно звено полиоксиэтиленовой группы и при $n>27$). Сделан вывод о зависимости природы межмолекулярных взаимодействий (характер гидратации) от концентрации эмульгатора в растворе.

Рис. 3, библи. ссылок 12.

Метод ЯМР широко используется для изучения механизма гидратации водорастворимых полимеров и поверхностно-активных веществ (ПАВ) (ионогенных и неионогенных) [1-7].

Структура и свойства мицелл ПАВ тесно связаны с характером гидратации ПАВ.

В данной работе методом ЯМР высокого разрешения изучены особенности гидратации неионогенного ПАВ $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$ (эмульгатор ОС-20). Протонные химические сдвиги измерены на спектрометре ЯМР высокого разрешения «Hitachi-Perkin-Elmer R-20B» с рабочей частотой 60 мГц.

Характерный спектр ПМР для растворов $CH_3(CH_2)_{14}CH_2-(OCH_2CH_2)_{20}OH-H_2O$ показан на рис. 1. Сигналы от $(CH_2)_{14}$ и CH_3 групп появляются в сильном поле, искаженный триплет от CH_2 группы четко наблюдается при концентрации эмульгатора выше 20%. В слабом поле находится сигнал от $(OCH_2CH_2)_{20}$ групп, на который накладывается и сигнал от метиленовой группы углеводородного фрагмента, находящегося рядом с кислородом эфирной группы. В более слабом поле появляется сигнал, являющийся общим для протонов воды и гидроксильной группы (из-за быстрого протонного обмена). Для измерения химических сдвигов в качестве опорного сигнала использовали сигнал от метиленовых групп (R) алкильного фрагмента.

Известно, что влияние неионогенных ПАВ на структуру воды зависит как от структуры ПАВ (заместители, длина углеводородного фрагмента), так и от его количества. Как и для многих веществ, до-

бавление ПАВ к воде приводит к двум эффектам: разрыву связей вода—вода и межмолекулярному взаимодействию ПАВ с водой.

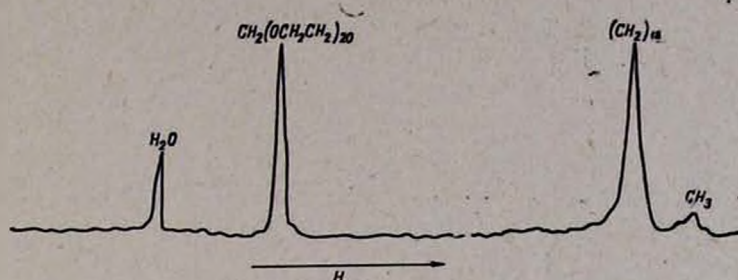


Рис. 1. Характерный спектр ПМР для растворов $CH_3(CH_2)_{14}CH_2(OCH_2CH_2)_{20}OH-H_2O$. Сигнал от протонов воды записан при более слабом усилении.

На рис. 2 представлена зависимость протонного химического сдвига воды $\delta_{H_2O}^R$ в системе ОС-20—вода от количества эмульгатора. Смещение сигнала воды можно объяснить нарушением водородных связей вода—вода и увеличением относительного вклада в положение сигнала протона группы OH эмульгатора. Однако при больших количествах оксиэтиленовых групп (у эмульгатора ОС-20 оно равно двадцати) ролью группы OH в связывании воды можно пренебречь (как и в случае полиэтиленгликолей [3]).

Следует отметить, что в изученных растворах минимальная концентрация эмульгатора превосходит критическую концентрацию мицеллообразования, так что все данные получены для мицеллярных растворов (выше 40% эмульгатора—мезоморфная фаза). На рис. 2 можно выделить три участка с разным влиянием ОС-20 на воду. В богатых водой растворах (участок А) происходит сдвиг сигнала воды в сторону сильного поля на 4 гц. Такое незначительное смещение свидетельствует о том, что в растворах с содержанием эмульгатора до 10% изменения в структуре воды незначительны, и, что большая часть воды имеет структуру, подобную структуре всей объемной воды. Наблюдаемое смещение обусловлено разрывом межмолекулярных водородных связей вода—вода и последующим образованием более слабых ассоциатов эмульгатор—вода (точнее, ПОЭ группа эмульгатора—вода).

В концентрационном интервале от 10 до 40%, где на одно звено группы ПОЭ приходится от 5 до 27 молекул воды, эти процессы находятся в равновесии, что проявляется на рис. 2 постоянством химического сдвига $\delta_{H_2O}^R$ (область В). Начиная с 40% имеет место заметный спад сигнала воды в сторону сильного поля (область С на рис. 2). Это явление можно объяснить разрывом сильных межмолекулярных ассоциатов вода—вода, сопровождающимся образованием более слабых водородных связей между кислородом эфирной группы эмульгатора и водородами молекул воды. С точки зрения общей картины взаимодействия неэлектролитов с водой, трактуемой с позиции существования в воде льдоподобных глобул (кластеров) и незначительного

количества межглобульной воды, в этой области концентрации происходит распад глобул на отдельные ассоциаты [8]. При этом с атомом эфирного кислорода наиболее прочные водородные связи образуют одна—две молекулы воды [9]. При повышении температуры ($T=60^\circ$) (кр. 2, рис. 1), как и следовало ожидать, резкий спад сигнала воды в сторону сильного поля наблюдается при более низких концентрациях эмульгатора (ср. участки А для кр. 1 и 2). Это объясняется тем, что при высоких температурах структура воды больше разрушена и распад глобул начинается при сравнительно низких концентрациях растворенного в воде вещества. В данном случае это происходит при 30% содержании эмульгатора.

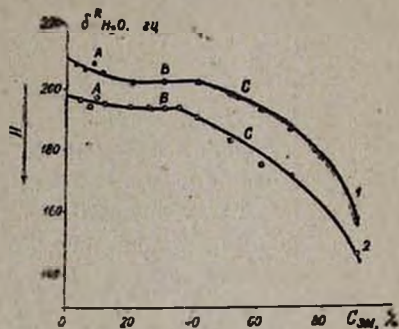


Рис. 2. Зависимость протонного химического сдвига воды $\delta^R_{H_2O}$ в системе ОС-20— H_2O от количества эмульгатора (кр. 1 — $T=34^\circ$, кр. 2 — $T=60^\circ$ С).

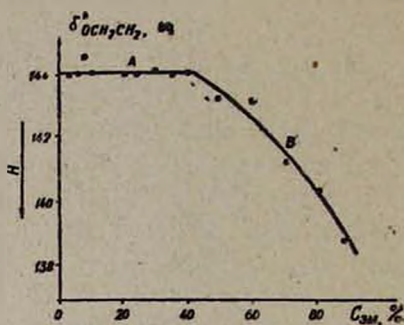


Рис. 3. Зависимость изменения химического сдвига метиленовых протонов $\delta^R_{OSCH_2CH_2}$, ПОЭ групп от количества эмульгатора в растворах ОС-20— H_2O . $T=60^\circ$ С.

На рис. 3 показана зависимость изменения химического сдвига метиленовых протонов ($\delta^R_{OSCH_2CH_2}$) полиоксиэтиленовых (ПОЭ) групп от количества эмульгатора в растворах вода-ОС-20. Следует отметить, что сигналы, характеризующие ОС-20 в мезоморфной фазе ($C_{эм} > 40\%$), в обычном режиме спектрометра ($T=34^\circ$) очень уширены и их нельзя наблюдать. Поэтому полная зависимость $\delta^R_{OSCH_2CH_2}$ от количества эмульгатора получена при более высокой температуре ($T=60^\circ$). Как видно из рис. 3, эта зависимость характеризуется двумя областями, отличающимися постоянством химического сдвига при содержании ОС-20 до 40% (участок А) и спадом при малых количествах воды ($C_{эм} > 40\%$). Сдвиги сигналов от протонов при СН группе в растворах неэлектролит-вода в сторону сильного поля при увеличении концентрации неэлектролита обнаружены в ряде работ [10—12]. Следует отметить, что этот сдвиг составляет во всех случаях маленькую величину, не более 0,15 м. д. Однако им нельзя пренебречь, т. к. с этим связаны существование определенных межмолекулярных взаимодействий и структурные изменения растворов вода-неэлектролит

[11, 12]. В нашем случае максимальный сдвиг составляет 0,13 м. д. (7 гц). Из рис. 3 следует, что в области А сигнал метиленовых протонов ПОЭ звеньев находится в более слабом поле по сравнению с участком В. Другими словами, оводнение приводит к дезкранированию метиленовых протонов и к сдвигу соответствующих сигналов в сторону слабого поля. Этот факт можно объяснить поляризацией С-Н связей диполями воды при увеличении количества воды (гидрофобная гидратация ПОЭ звеньев). Постоянство химического сдвига на участке А (рис. 3) указывает на то, что метиленовые протоны ПОЭ групп находятся в неизменной окружности. Следует отметить, что концентрационный интервал ($C_{\text{эм}}$ до 40%) постоянства величины $\delta_{\text{ОСН}_2\text{СН}_2}^R$ практически тот же, что и для величины $\delta_{\text{H}_2\text{O}}^R$ (области А на рис. 1 и 2). Следовательно, в этом концентрационном интервале имеются ассоциаты, образованные как за счет водородных связей между атомом водорода воды и кислорода ПОЭ звена ($-\text{OH} \cdots \text{ОСН}_2\text{СН}_2-$), так и за счет поляризации С-Н связей метиленовых групп ПОЭ звеньев диполями воды.

Таким образом, полиоксиэтиленовые фрагменты эмульгатора ОС-20 могут подвергаться как гидрофильной, так и гидрофобной гидратации, причем при содержании ОС-20 больше 40% гидрофобная гидратация практически отсутствует (исчезает) и оставшееся взаимодействие вода—эмульгатор характеризуется только одним типом ассоциатов— $\text{OH} \cdots \text{ОСН}_2\text{СН}_2-$ (гидрофильная гидратация).

ՊՈԼԻՔՕՔՍԻԷԹԻԼԵՆԱՑՎԱԾ ՀԵՔՍԱԴԵԿԱՆՈԼ-20-Ի ՀԻԴՐԱՍՏԱՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՄՌ ՄԵԹՈԴՈՎ

Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ, Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄԻԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրի և պոլիօքսիէթիլենացված հեքսադեկանոլ-20-ի (էմուլգատոր ОС-20) պրոտոնային թիմիական շեղումների փոփոխությունը կոնցենտրացիոն կախվածությամբ ОС-20-ի ջրային խառնուրդներում:

Հայտնաբերված են պոլիէթերային խմբի հետ ամուր կապված ջրի մոլեկուլների և ծավալային հեղուկի միջև անցումային շրջաններ ($n=5-27$ ջրի մոլեկուլ պոլիօքսիէթիլենային խմբի մեկ օղակի վրա ընկնող և $n>27$ դեպքում), Փորձնական տվյալների հիման վրա արված է հետևություն այն մասին, որ միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների բնույթը (հիդրատացիայի բնույթը) կախված է լուծույթում էմուլգատորի կոնցենտրացիայից:

PMR STUDY OF POLYOXYETHYLATED HEXADECANOL-20 HYDRATATION

Sh. A. MARKARIAN, G. P. PIROUMIAN and N. M. BEYLERIAN

The concentration dependence of chemical shifts of water and polyoxyethylated hexadecanol-20 (OC-20) in water-OC-20 mixtures has been

studied. Transition domains have been detected between polyether groups connected with water and volume liquid (5–27 molecules of water come to each polyoxyethylene monomer unit). It is assumed that intermolecular interactions depend on detergent (OC-20) concentration in solution.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Манк, И. М. Соломенцева, А. А. Баран, О. Д. Куриленко, Укр. хим. ж., 40, 28 (1974).
2. В. В. Манк, А. А. Баран, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко, Колл. ж., 38, 1080 (1974).
3. В. Д. Зинченко, В. В. Манк, В. А. Моисеев, Ф. Д. Овчаренко, Колл. ж., 38, 44 (1976).
4. Ю. Е. Шапиро, О. К. Швецов, Н. П. Дозорова, А. А. Ершов, Колл. ж., 38, 943 (1976).
5. В. Д. Зинченко, В. В. Манк, В. А. Моисеев, Ф. Д. Овчаренко, Колл. ж., 39, 30 (1977).
6. J. M. Corkill, J. F. Goodman, J. Wyer, Trans. Faraday Soc., 65, 9 (1969).
7. А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Ю. Е. Налбандян, Л. Г. Мелконян, Ш. А. Маркарян, Колл. ж., 39 440 (1977).
8. Н. Л. Лаврик, Ю. И. Наберухин, ЖСХ, 17, 446 (1976).
9. I. R. Holmes, D. Kivelson, W. C. Drinkard, J. Am. Chem. Soc., 84, 4677 (1962).
10. A. Fratello, D. C. Douglass, J. Molec. Spectrosc., 11, 465 (1963).
11. C. I. Clemett, J. Chem. Soc., A, 4551 (1969).
12. Ю. А. Волохов, Н. Г. Довбыш, В. Б. Лебедев, В. Е. Миронов, ЖСХ, 16, 1013 (1975).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183.23

СПЕКАНИЕ УЛЬТРАПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКИ
 МОДИФИЦИРОВАННОГО В АВТОКЛАВЕ КРЕМНЕЗЕМА

М. Г. МАНВЕЛЯН и К. Б. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VI 1977

Исследован процесс спекания ультрапористой структуры геометрически модифицированного в автоклаве при 170° кремнезема. Показано, что термическая обработка при 800° в течение 8 час. или 960° в течение 4 час. приводит к полному спеканию ультрапористой структуры.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Гидротермальная обработка дает возможность снизить содержание примесных элементов в высокодисперсном кремнеземе до 10^{-3} вес. % [1]. Однако такая обработка вызывает образование очень тонких пор—ультрапор. Количество образующихся в кремнеземе ультрапор зависит от условий гидротермальной обработки (температура, давление). Максимально развитую ультрапористую структуру имеет кремнезем, обработанный в автоклаве при 170° [1]. Содержание ультрапор в нем во много раз больше, чем в промышленном силикагеле марки ШСК, обработанном в автоклаве примерно в тех же условиях. Для сравнения на рис. 1 приведены кривые зависимости количества адсорбированной воды при $p/p_s \approx 0,1$, отнесенной к единице поверхности для ряда образцов кремнезема и силикагеля марки ШСК [2, 3], обработанных в автоклаве при различных температурах. Как видно, ход кривых II и III примерно одинаков. Во всех случаях при гидротермальной обработке кремнезема, полученного по способу, разработанному в ИОНХ АН Арм. ССР, образуется более развитая ультрапористая структура и на этих образцах величина абсолютной адсорбции при $p/p_s \approx 0,1$ значительно больше, чем на образцах силикагеля марки ШСК. В положении максимума на кривых II и III (что соответствует $\sim 40 \text{ м}^2/\text{г}$) абсолютная адсорбция воды на геометрически модифицированном кремнеземе составляет ~ 90 , на силикагеле ШСК— ~ 17 , на неультрапористом силикагеле— $8-9 \text{ ммоль}/\text{м}^2$ (кр. 1).

Нам была поставлена задача найти условия предварительной термической обработки, способствующие спеканию столь развитой ультрапористой структуры.

Термическая обработка геометрически модифицированного в автоклаве при 170° кремнезема проводилась при $700\text{--}900^\circ$ в течение 4 и 8 час. (скорость повышения температуры $7^\circ/\text{мин}$). Более кратковременный и низкотемпературный прогрев недостаточен для спекания даже того относительно небольшого количества ультрапор, которое уже имеется в исходном кремнеземе [4]. О спекании ультрапор судили, как и в [2, 5], по изменению величины абсолютной адсорбции паров воды и метанола*. Перед снятием изотерм адсорбции поверхность прокаленных образцов кремнезема регидроксилировалась (выдержка в воде при 90° в течение двух недель [2]). Об изменениях в текстуре образцов судили по электронно-микроскопическим снимкам.

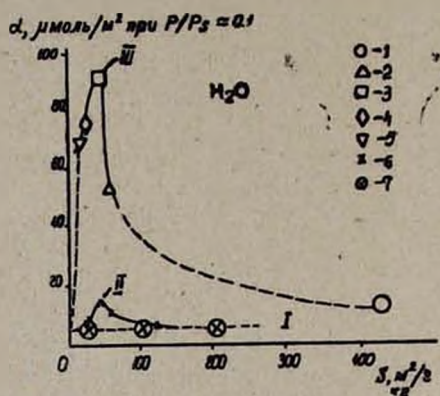


Рис. 1. Кривые зависимости количества адсорбционной воды при $p/p_s \approx 0,1$, отнесенной к единице поверхности для: I — образцов кремнезема — исходного (1) и обработанных в автоклаве при 160 (2), 170 (3), 180 (4) и 200° (5); II — образцов силикагеля марки ШСК исходного и обработанных в автоклаве [2]; III — неультрапористых силикагелей марки ШСК и КСК [2, 3, 6].

Условия обработки и основные результаты приведены в таблице.

Как видно из таблицы, термическая обработка при $700\text{--}800^\circ$ не вызывает сокращения поверхности кремнезема (S рассчитывалась по БЭТ из изотерм адсорбции K_g). Небольшое снижение s начинается только после 8-часового прогрева при 900° . При 1000° наблюдается сокращение s в 2 раза (8-часовая экспозиция).

На электронно-микроскопических снимках видно, что исходный кремнезем и прогретый при 800° имеют одинаковое строение скелета (рис. 2а, б). Это широкопористая губчатая структура с порами-пустотами и впадинами между бесформенными «червеобразными» агрегатами (светлые участки в поперечнике до $500\text{\AA}$ и более). Термическая обработка при 900° (рис. 2в) приводит к некоторому уплотнению ске-

* Величина абсолютной адсорбции паров воды и метанола — это величина адсорбции, отнесенная к единице поверхности, определенной по адсорбции криптона (a/s_{K_r}) при p/p_s .

Таблица

Влияние термической обработки на ультрапористую структуру геометрически модифицированного в автоклаве кремнезема (при 170° в течение 1,5 час.)

№ образца	Условия обработки		Величина удельной поверхности, м ² /г			Отношение поверхностей		Полное содержание структурной воды*, ммоль Н ₂ O/г
	температура, °С	экспозиция, час	криптона	метанола	воды	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}/S_{\text{Kr}}$	$S_{\text{H}_2\text{O}}/S_{\text{Kr}}$	
1	Исходный		44,0	286	574	6,3	13,0	19,35
2	700	4	46,1	121	216	2,7	4,8	5,96
		8	42,4	73	142	1,8	3,3	4,12
3	800	4	41,2	60	98	1,6	2,5	3,40
		8	38,7	41	45	1,1	1,2	0,37
4	900	4	42,5	54	56	1,2	1,3	0,48
		8	30,8	29	34	1,0	1,1	0,05
5	1000	4	27,6	32	30	1,17	1,1	—
		8	20,5	21	25	1,0	1,2	—

* Определялось по потере веса при прокаливании при 1000° [6].

лета кремнезема—образованию микрообластей непористой массы, количество и протяженность которых заметно увеличиваются при 1000°, с чем связано сильное сокращение поверхности (рис. 2г). Сравнение микрофотографий показывает, что наблюдаемое при 900° уплотнение губчатого скелета кремнезема сопровождается постепенным «заплыванием» некоторой части макропор, находящихся внутри ограниченной микрообласти (в центре рис. 2в четко просматривается такое «заплывание» пор размером 200—300 Å—образование утолщений и «натеков» вокруг поры). Однако даже после 8-часовой термической обработки при 1000° в грубодисперсном скелете кремнезема все еще имеются широкие поры— $d=1000\text{—}5000\text{ Å}$ (пустоты между микрообластями непористой массы), что значительно больше $d_{\text{пор}}$ исходного кремнезема (рис. 2а и 2г). Образование таких очень широких пор при общей тенденции к сужению макропор (уменьшение диаметра и объема пор) (рис. 2в) впервые отмечалось в [7] при термической обработке силикагелей различной пористой структуры. Прогрев кремнезема при $t \geq 900^\circ$ вызывает вязкотекучее сплавление [8] «червеобразных» частиц губчатой структуры внутри небольших, ограниченных участков. Уменьшение объема такой микрообласти в результате «стягивания» (вязкотекучее объемное сплавление частиц и заплывание макропор) приводит к образованию пустот вокруг них и, тем самым, к расширению зазоров между контактирующими микрообластями непористой массы, т. е. к образованию очень широких пор.

В противоположность макроструктуре, значительная часть внутриглобульных ультрапор (в данном случае внутри «червеобразных» частиц)

* В качестве примера приводятся электронно-микроскопические снимки образцов, прогретых при заданных t в течение 8 час.

спекается уже при 700° . Адсорбция паров CH_3OH и H_2O на образцах 2 значительно меньше, чем на исходном. Отношения $s_{\text{CH}_3\text{OH}}/s_{\text{Kr}}$ и $s_{\text{H}_2\text{O}}/s_{\text{Kr}}$, характеризующие степень ультрапористости, уменьшились соответственно с 6,2 и 13 до 2,7 и 4,8 (экспозиция 4 часа) или 1,8 и 3,3 (экспозиция 8 час.). При последующем повышении t обработки $s_{\text{CH}_3\text{OH}}$ и $s_{\text{H}_2\text{O}}$ быстро уменьшаются, приближаясь к значениям s_{Kr} и уже при 800° (8 час.) или 900° (4 часа) разница между ними незначительна — $s_{\text{CH}_3\text{OH}}/s_{\text{Kr}}$ и $s_{\text{H}_2\text{O}}/s_{\text{Kr}} \simeq 1$.

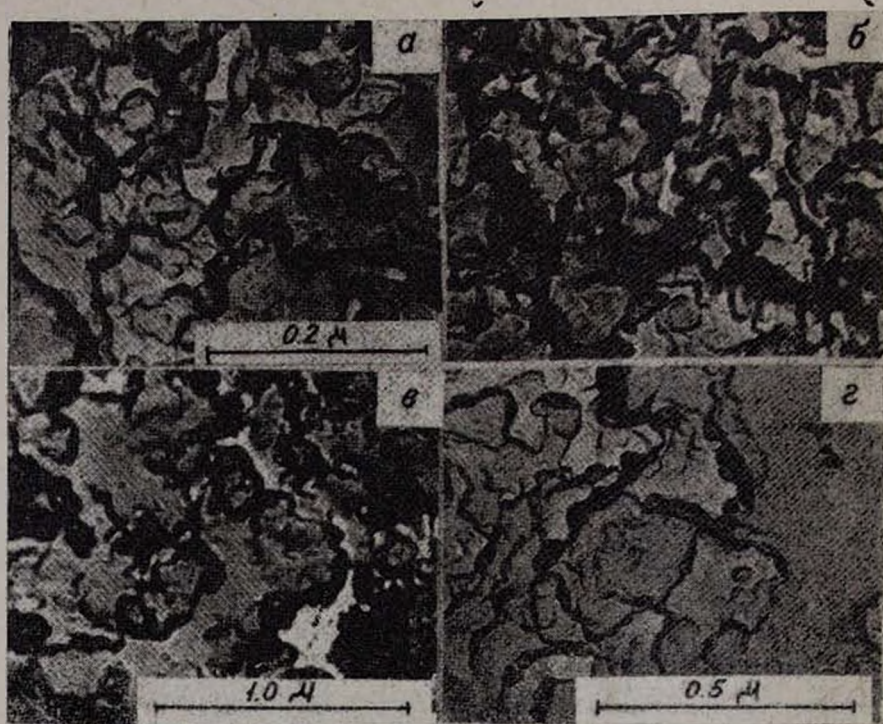


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки реплик геометрически модифицированного в автоклаве при 170° кремнезема до (а) и после термической обработки при: 800° (б); 900° (в); 1000° (г).

Наглядное представление о влиянии термической обработки на ультрапористую структуру геометрически модифицированного в автоклаве кремнезема дает сравнение изотерм абсолютных величин адсорбции паров CH_3OH и H_2O с соответствующими изотермами неультрапористых силикагелей ШСК и КСК [2, 3]. Из рис. 3 видно, что абсолютная адсорбция паров CH_3OH и H_2O на исходном образце (кр. 1) значительно больше, чем на неультрапористых силикагелях (кр. 6, 7). Так как поверхность всех образцов регидроксилировалась, то постепенное уменьшение величин абсолютной адсорбции CH_3OH и H_2O после термической обработки при 700 — 900° можно объяснить

спеканием ультрапор. Увеличение продолжительности термообработки способствует более интенсивному их спеканию уже при 800° ; изотермы абсолютных величин адсорбции практически совпадают с изотермами неультрапористых силикагелей. При $900\text{--}1000^\circ$ ультрапористая структура спекается в течение 4 час.

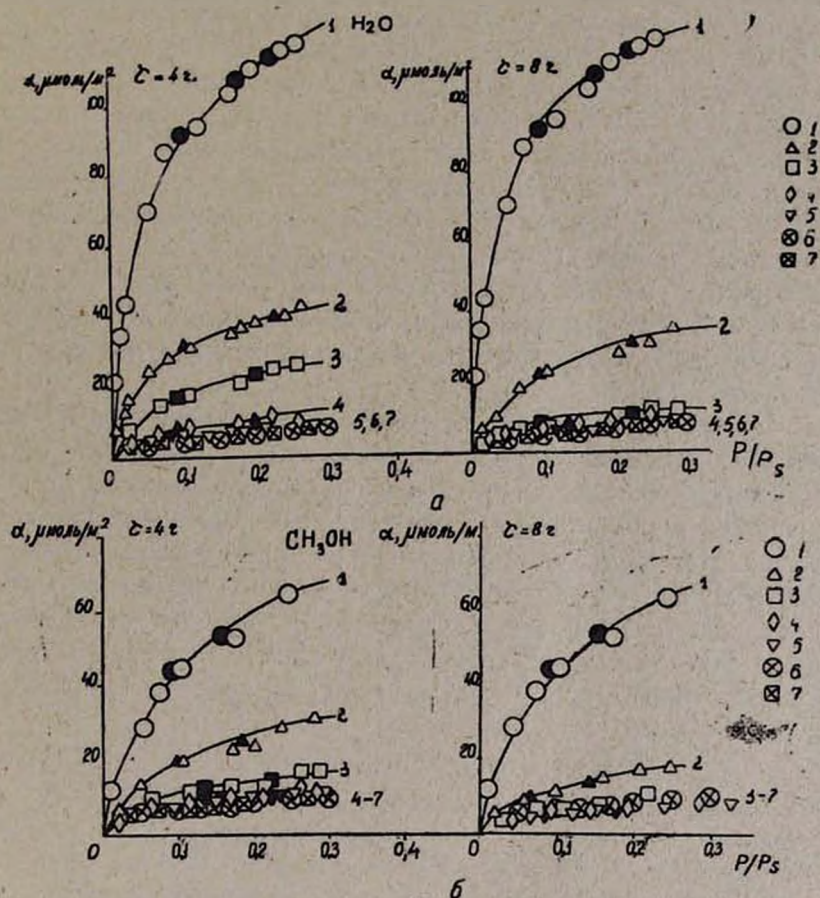


Рис. 3. Изотермы абсолютных величин адсорбции воды (а) и метанола (б) на геометрически модифицированном в автоклаве при 170° кремнеземе до (1) и после термической обработки. Номера изотермы соответствуют номерам образцов в табл. Кр. 6, 7 взяты из [4, 2, 3, 6]; зачерненные обозначения — десорбционные точки.

Данные, полученные при определении полного содержания структурной воды в образцах 1—4 (табл.), находятся в хорошем соответствии с результатами адсорбционных исследований. В исходном кремнеземе содержится $19,35 \text{ ммоль/г}$ H_2O , из них лишь $0,35\text{--}0,39$ находится на поверхности кремнезема (расчет сделан исходя из представлений, что на 1 м^2 предельно гидратированной поверхности неультрапористой SiO_2 адсорбируется $8\text{--}9 \text{ мкмоль/м}^2$ воды), остальная часть,

значительно большая, $\sim 95\%$ (внутриглобульная вода) находится внутри ультрапор «червеобразных» частиц [3, 6]. Термическая обработка способствует значительному уменьшению содержания структурной воды. В образцах, прогретых при 800° в течение 8 час. и при 900° в течение 4 час., содержится всего $0,37\text{--}0,48$ ммоль/г H_2O , что достаточно лишь для образования поверхностного гидроксильного покрова.

Образование ультрапор при гидротермальной обработке кремнезема связано с процессом растворения мелких глобул и неупорядоченным осаждением (поликонденсация) кремневых кислот из раствора на поверхность крупных глобул, термодинамически более устойчивых в данных условиях. На поверхности крупных глобул образуется своего рода рыхлый «чехол» из приращенного кремнезема, очевидно, с недостаточно полной полимеризацией кремневых кислот. В такой рыхлой пространственной системе становится возможной адсорбция небольших по размеру молекул воды и, кроме того, в ней, в силу неполной поликонденсации кремневых кислот, содержится большое количество объемной воды.

Таким образом, в отличие от ультрапор, образующихся в аморфной SiO_2 при определенных условиях синтеза [4], ультрапоры в кремнеземе, подвергнутом гидротермальной обработке, находятся не в глубине макромолекулы SiO_2 , а в ее наружном слое—«приращенном» кремнеземе. Поэтому в отличие от первых интенсивное спекание поверхностных ультрапор (несмотря на их большее количество) происходит уже при 700° и полностью завершается при 900° , т. е. раньше, чем происходит сплавление глобулярного скелета кремнезема в стеклообразную массу (в обр. 1 $s_{\text{H}_2\text{O}}/s_{\text{Kr}} = 13$, до гидротермальной обработки $s_{\text{H}_2\text{O}}/s_{\text{Kr}} = 1,9$ [1]).

Влияние дисперсности структуры кремнезема на интенсивность удаления внутриглобульной воды рассматривалось в [5]. Было отмечено, что быстрый высокотемпературный прогрев мелкоглобульного скелета кремнезема (размер глобул порядка $50\text{--}100 \text{ \AA}$) приводит к образованию поверхностного расплава и «срастанию» множества глобул в агрегированные образования раньше, чем спекаются ультрапоры. В противоположность этому широкие поры, имеющиеся в структуре модифицированного в автоклаве кремнезема и частично сохраняющиеся даже после термической обработки при 1000° , предотвращают возможность массового стеклования и создают благоприятные условия для выделения объемной воды.

ԱՎՏՈՎԼԱՎՈՒՄ ԵՐԿՐԱԶԱՓԱԿԱՆՈՐԵՆ ՄՈՌԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՄԻԼԻԿԱԶՈՂԻ ՈՒՆՏՐԱՄԱԿՈՏԿԵՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԵՌԱԿԱՆՈՒՄԸ

Մ. Դ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ Լ. Կ. Ք. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 170° -ում ապտոկլավում երկրաշափականորեն մորֆֆիկացված սիլիկատադոլոմիտի ուլտրաճափափակային կառուցվածքի եռակալման պրո-

ցեսը (այս պայմաններում գոյանում է առավել զարգացած ուլտրաթակոտկենի կառուցվածք ($S_{H_2O}/S_{Kr} = 13$), Յույց է տրված, որ շերմային մշակման ժամանակ $t = 800^\circ$ և $\tau = 8$ ժամ կամ $t = 900^\circ$ և $\tau = 4$ ժամ ուլտրաթակոտիները ամբողջովին հոսկալվում են:

CAKING OF THE ULTRAPOROUS STRUCTURE OF SILICA GEOMETRICALLY MODIFIED IN AN AUTOCLAVE

M. G. MANVELIAN and K. B. HOVHANNISSIAN

The caking process of the ultraporous structure of silica geometrically modified in an autoclave at 170° was investigated under these conditions a more developed ultraporous structure ($\frac{S_{H_2O}}{S_{Kr}} = 13$) was formed.

It has been shown that during thermal treatment ($t = 800^\circ\text{C}$ and $\tau = 8$ hrs or $t = 900^\circ\text{C}$ and $\tau = 4$ hrs) the ultrapores completely caked ($\frac{S_{H_2O}}{S_{Kr}} = 1$).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Б. Оганесян, К. С. Абаджян, К. Б. Оганесян, С. А. Абрамян, Ш. С. Хачкаванкян, Арм. хим. ж., 29, 1019 (1976).
2. Н. В. Акишинская, Т. А. Байгубекова, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Колл. ж., 28, 164 (1966).
3. Р. Л. Горелик, Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, К. Я. Шенгелия, Колл. ж., 33, 51 (1971).
4. Э. Б. Оганесян, Б. С. Арутюнян, К. Б. Оганесян, Р. А. Абрамян, Арм. хим. ж., 29, 1011 (1976).
5. М. Г. Манвелян, К. Б. Оганесян, Э. Б. Оганесян, А. А. Варужанян, Арм. хим. ж., 30, (1977).
6. Н. В. Акишинская, В. Я. Давыдов, Л. Г. Журавлев, А. В. Киселев, Колл. ж., 25, 529 (1964).
7. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, Колл. ж., 29, 95 (1967); 30, 232 (1968).
8. Я. И. Френкель, Ж. эксп. и теор. физики, 16, 29 (1946).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.322+547.413.133.2

ПОЛУЧЕНИЕ *бис*-ХЛОР- И *бис*-ДИХЛОРВИНИЛОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ РЕКОМБИНАЦИЕЙ АЛЛИЛЬНЫХ ОСТАТКОВ
ХЛОРАЛИЛИЛХЛОРИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗА

Г. М. ШАХНАЗАРЯН и Ш. Л. ШАХБАТЯН

Ереванский государственный университет
Ереванский медицинский институт

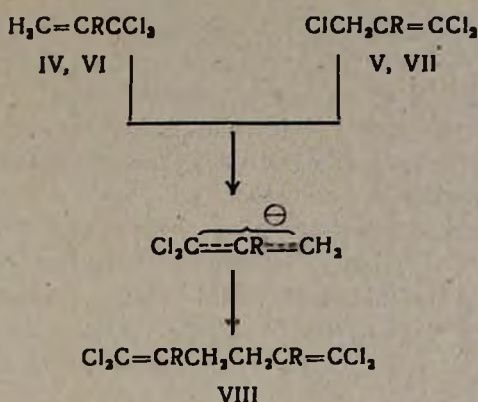
Поступило 4 VII 1977

Изучена рекомбинация аллильных остатков 1,3-дихлорпропена, 3-бром-1-хлорпропена, 1,3-дихлорбутена-2, 3,3,3-трихлор-, 1,1,3-трихлор-, 3,3,3-трихлор-2-метил- и 1,1,3-трихлор-2-метилпропенов в присутствии порошка железа в диметилформамиде (ДМФА).

Табл. 1, библиографических ссылок 14.

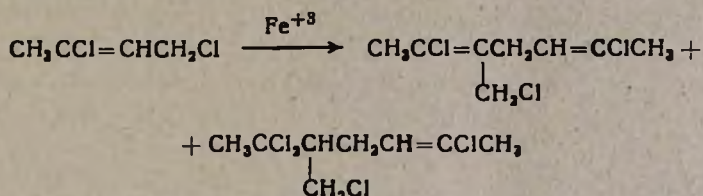
Процесс дегалодимеризации аллилгаллоидов открывает большие возможности для синтеза соединений с изолированными двойными связями. К настоящему времени установлено, что лучшими димеризующими агентами являются карбонил никеля [1], палладий на сульфате бария в аммиачно-водородной среде [2], порошок меди в спирте [3] или пиридине [4], соли одновалентной меди [5] и порошок железа в ДМФА [6].

В данной работе изучена рекомбинация аллильных остатков 1,3-дихлорпропена (I), 3-бром-1-хлорпропена (II), 1,3-дихлорбутена-2 (III), 3,3,3-трихлор- (IV), 1,1,3-трихлор- (V), 3,3,3-трихлор-2-метил- (VI) и 1,1,3-трихлор-2-метилпропенов (VII) под действием порошка железа в ДМФА. Изучая реакцию I—VII с порошком железа в различных растворителях (спирты, пиридин, бензол, ДМФА), мы установили, что димеризация IV и V приводит к образованию одного и того же 1,1,6,6-тетрахлор-1,5-гексадиена, а VI и VII—одного и того же кристаллического 1,1,6,6-тетрахлор-2,5-диметил-2,5-гексадиена (см. схему). Образование VIII можно объяснить тем, что при действии металла на изомерные аллильные галогениды образуется один и тот же карбанион. Выходы тетрачлоргексадиенов, полученных из V и VII или изомерных им IV и VI, почти равны и не превышают 45%. Не вступившие в реакцию количества IV и VI в условиях опытов изомеризуются в V и VII, соответственно. Идентичность образцов подтверждена сравнением ИК и ПМР спектров, ГЖХ анализом, а также совпадением их



физико-химических констант с литературными данными. Продукты димеризации I и II получены впервые.

Во всех случаях в качестве побочных продуктов получаются высококипящие вещества ($<20\%$), образование которых связано с ионной теломеризацией исходных олефинов под каталитическим действием солей железа, образующихся при реакции. Так, в случае III обнаружены 2,6-дихлор-3-хлорметил-2,5-гептадиен и 2,6,6-трихлор-5-хлорметил-2-гептен, образование которых можно представить по схеме



согласующейся с более ранними данными [7]. Предварительное добавление хлорного железа увеличивает выход этих побочных продуктов.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализы проводили на приборе ЛХМ-72 (10% SE-301 на ЕрЛАНС-С_NА_W, 1=2 м, 150—200°, Н₂—60 мл/мин, катарометр). ИК спектры снимали на спектрометре UR-10 в тонком слое, ПМР—на приборе «Hitachi-Perkin-Elmer R-20B» 60 мгц (ГМДС) в растворе ССl₄. Исходные вещества I, IV, V, VI и VII получены по прописям [8—11], 1,3-дихлорбутен-2 получен очисткой технического дихлорида с т. кип. 123—125°/680 мм, n_D^{20} 1,4720 [12].

3-Бром-1-хлорпропен (II) получен с выходом 42% медленной перегонкой смеси 1-бром-3-хлор-2-пропанола и пятиоксида фосфора (1:1,5). Т. кип. 128—132°/680 мм, d_4^{20} 1,6595, n_D^{20} 1,5170 [13]. По данным ГЖХ, *цис*- и *транс*-изомеры составляют 40 и 60%, соответственно. 3-Бром-1-хлорпропен сильно действует на слизистую оболочку и кожу.

1,6-Дихлор-1,5-гексадиен. А. 7 г порошка железа и 39 г II в 80 мл ДМФА нагревают до 130°, далее реакция сопровождается саморазогреванием до 145—150° и не падает в течение 15—20 мин. Выдерживают при этой температуре еще 10—15 мин. По охлаждении выливают в воду со льдом, маслообразный слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Вытяжку вместе с маслянистым слоем сушат над сульфатом магния. Остаток после отгонки эфира перегоняют в вакууме и собирают две фракции: 1—т. кип. 62—89°/40 мм и 2—110—130°/40 мм. После повторной перегонки фракции 1 получают 7 г (36,2%) 1,6-дихлор-1,5-гексадиена, т. кип. 86—89°/40 мм, d_4^{20} 1,1875, n_D^{20} 1,4862. Найдено %: С 47,52; Н 5,2; Cl 47,18. $C_6H_8Cl_2$. Вычислено %: С 47,68; Н 5,32; Cl 47,00.

После повторной перегонки фракции 2 получено 4,1 г вещества с т. кип. 118—123°/40 мм, n_D^{20} 1,5018, по данным ГЖХ, представляющего собой смесь трех веществ, структура которых не установлена.

Б. Получают 0,5-часовым кипячением 28 г I в 80 мл ДМФА и 7 г порошка железа. Выход 35,5%.

2,7-Дихлор-2,6-октадиен. Смесь 125 г (1 моля) III (75% *цис*- и 25% *транс*-изомера), 28 г порошка железа (лучше зернистого) и 100 мл ДМФА нагревают до начала экзотермической реакции, после окончания которой (20 мин.) охлаждают, декантацией выливают в воду, маслообразный слой отделяют, водный экстрагируют эфиром, сушат над $CaCl_2$. После отгонки эфира и исходного III (10 г) остаток перегоняют в вакууме с 30 см дефлегматором, собирают фракции с т. кип. 75—86°/6 мм (43 г), 90—105°/6 мм (4 г) и 105—190°/6 мм (5 г), остаток в колбе 15 г.

После повторной перегонки фракции 1 получают 41 г (45,8%) 2,7-дихлор-2,6-октадиена, т. кип. 78—82°/6 мм, d_4^{20} 1,039, n_D^{20} 1,4850 [14]. ИК спектр, cm^{-1} : 1628 ($C=CCl$). ПМР (ГМДС) в CCl_4 , δ , м. д.: 5,25 (д, $=C-H$ *цис*), 5,4 (д, $=C-H$ *транс*), 2,4 (к, $=C-CH_2$). Остальные данные приведены в таблице.

После повторной перегонки фракции 2 получают 3 г 2,6-дихлор-3-хлорметил-2,5-гептадиена, т. кип. 95—97°/6 мм, d_4^{20} 1,2356, n_D^{20} 1,5010 [7].

Анализ фракции 3 с помощью ГЖХ со стандартным свидетелем, полученной по [7], показал, что в основном (65%) она содержит 2,6,6-трихлор-5-хлорметил-2-гептен.

2,7-Дихлор-2,6-октадиен получен также в смеси растворителей ДМФА-спирт, 8:1 (38%), ДМФА-бензол, 8:1 (21%), ДМФА-бутанол, 8:1 (37%). Без растворителя происходит осмоление.

1,1,6,6-Тетрахлор-1,5-гексадиен. Получают из IV (45%) и V (42%). Опыт и обработку реакционной смеси проводят аналогично предыдущему. Т. кип. 114°/12 мм, d_4^{20} 1,3572, n_D^{20} 1,5170 [2]. Чистота по ГЖХ 98,5%. Высококипящие фракции 10—12%. ИК спектр, cm^{-1} : 1620 ($C=CCl_2$). ПМР (ГМДС) в CCl_4 , δ , м. д.: 5,82 (т, $=CH$), 2,25 (д, $-CH_2$).

Таблица

Реакция замещенных аллилхлоридов с железом

Аллилхлорид, моли	Железо, г-ат	Условия реакции			Продукты реакции, г		Конверсия аллилхлорида, %	Выход димера, %
		растворитель, мл	т-ра, °С	продолжит., мин	димер	теломер		
I (0,5)	0,25	ДМФА (80)	140—145	30	13	8,0	90	35
II (0,5)	0,25	ДМФА (80)	140—145	30	14	8,2	92	36,2
III (1,0)	0,5	ДМФА (100)	140—145	20	41	8,0	90	45,8
III (1,0)	0,5	ДМФА (80) EtOH (10)	90—100	30	34	—	80	38
III (1,0)	0,5	ДМФА (80) BuOH (10)	110—120	30	33	—	90	37
III (1,0)	0,5	ДМФА (80) бэл (10)	80	45	18,8	—	75	21
IV (0,5)	0,25	ДМФА (80)	140—145	30	24,3	4,2	95	45
V (0,5)	0,25	ДМФА (80)	140—145	30	23,1	4,5	90	42
VI (0,25)	0,12	ДМФА (50)	140—145	30	13,3	8,0	95	44,2
VII (0,45)	0,3	ДМФА (80)	140—145	30	24,0	13,4	90	42,7

1,1,6,6 - Тетрахлор - 2,5 - диметил - 1,5 - гексадиен. Получают из VI (44,2%) и VII (42,7%). Опыт и обработку проводят аналогично предыдущему. Т. кип. 105—107°/5 мм, d_4^{20} 1,3165, n_D^{20} 1,5215. После перекристаллизации из метилового спирта получают белые кристаллы с т. пл. 34° [2]. Чистота по ГЖХ 99,5%. ИК спектр, cm^{-1} : 1620 ($C=CCl_2$). ПМР (ГМДС) в CCl_4 , δ , м. д.: 2,32 ($C=CH_2$), 1,95 ($C=CH_3$).

Высококипящая фракция с т. кип. 176—187°/3 мм, n_D^{20} 1,5275, по данным ГЖХ, представляет собой два вещества, структура которых не установлена.

Բիս-Քլոր- և Բիս-ԴիֆլորվենիլԱՅին ՄիԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՔլորԱլիլՔլորիտներին ԱլիլԱՅին ՄիԱՑՈՐԴՆԵՐԻ
ՌԵԿՈՄԲԻՆԱՑՄԱՄԲ ԵՐԿԱԹԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Մ. ՇԱՀԱՋԱՐՅԱՆ և Շ. Լ. ՇԱՀՐԱԹՅԱՆ

ԻԿ, ՄՄՌ և ԳՀՔ մեթոդներով ուսումնասիրված է 1,3-դիֆլորպրոպենի (I), 3-բրոմ-1-բրոպրոպենի (II), 1,3-դիֆլորբուտենի (III), 3,3,3-տրիբրոմ- (IV), 1,1,3-տրիբրոմ- (V), 3,3,3-տրիբրոմ-2-մեթիլ- (VI) և 1,1,3-տրիբրոմ-2-մեթիլպրոպենների (VII) դեհալոդիմերումը հատիկավորված երկաթի ներկայությամբ դիմեթիլֆորմամիդի միջաջայրում: Ցույց է տրված, որ I-ից և II-ից ստացվում է 1,6-դիբրոմ-1,5-հեքսադիեն, III-ից՝ 2,7-դիբրոմ-2,6-օկտադիեն, IV-ից և V-ից՝ 1,1,6,6-տետրաբրոմ-1,5-հեքսադիեն, իսկ VI-ից ու VII-ից՝ 1,1,6,6-տետրաբրոմ-2,5-դիմեթիլ-1,5-հեքսադիեն: Առաջարկված է ռեակցիայի հիմնական և կոդինակի արգասիքների առաջացման ախտահան:

PREPARATION OF *bis*-CHLORO AND DICHLOROVINYL COMPOUNDS BY THE RECOMBINATION OF THE ALLYLIC MOIETY OF CHLORALLYLCHLORIDES IN THE PRESENCE OF IRON

G. M. SHAHNAZARIAM and SH. L. SHAHBATIAN

The dehalodimerization of 1,3-dichlorobutene-2, 1,3-dichloro and 3-bromo-1-chloropropenes, 3,3,3- and 1,1,3-trichloropropenes, 3,3,3- and 1,1,3-trichloro-2-methylpropenes in the presence of iron in dimethylformamide has been investigated by IR and NMR methods. A scheme was proposed for the formation of the main and by-products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бельг. пат., 448884 (1943); [C. A., 41, 6576 (1947)]; J. D. Webb, G. T. Borchardt, J. Am. Chem. Soc., 73, 2654 (1951); Пат. США, 2654787 (1953); [C. A., 48, 10048 (1954)]; M. Dubini, G. P. Chiusoli, F. Montino, Tetrah. Lett., 1963, 1591; E. J. Corey, M. F. Semmelhack, L. S. Hegedus, J. Am. Chem. Soc., 89, 2757, 2757 (1967); 90, 2416 (1968).
2. Т. А. Кост, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2715.
3. H. J. Prins, Rec.-trav. chim., 68, 419 (1969).
4. Л. М. Ягупольский, Е. А. Чайка, ЖОрХ, 2, 1744 (1966); C. D. Wels, Helv. Chem. Acta, 49, 234 (1966).
5. H. Nozaki, T. Shiraftuyi, J. Yamamoto, Tetrah., 25, 3461 (1969).
6. D. W. Hall, E. Hurley, Jr., Can. J. Chem., 47, 1238 (1969).
7. А. А. Клебанский, А. Т. Саядян, М. Г. Бархударян, ЖОХ, 28, 569 (1958).
8. A. J. Hill, E. J. Fischer, J. Am. Chem. Soc., 44, 2594 (1922).
9. А. Н. Немеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, ДАН СССР, 78, 717 (1951).
10. Авт. свид. СССР, 197570, Бюлл. изобр., 1967, 13.
11. D. G. Kundiger, H. Pledger, L. E. Ott, J. Am. Chem. Soc., 77, 6659 (1955).
12. Словарь орг. соед., ИЛ, М., т. I, 1949, 745.
13. L. Warski, M. C. Wakselman, C. r., C267, 514 (1968); A. Kremer, Bull. Soc. chim. France, 1948, 166.
14. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. А. Налбандян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 430 (1976).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XLVII. РЕАКЦИИ ХЕЛАТОВ НИКЕЛЯ (II) С ПРОПАРГИЛЬНЫМИ ГАЛОГЕНИДАМИ

Г. М. МАКАРЯН, М. С. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

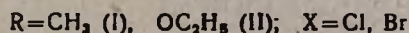
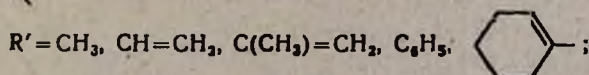
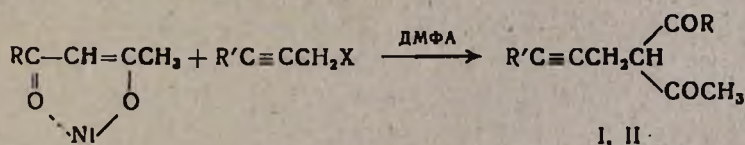
Поступило 1 XI 1977

Хелатные комплексы никеля (II) с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром в диметилформамиде алкинилируются пропаргильными галогенидами, образуя ацетиленовые β-дикетоны и β-кетозфирь.

Табл. 2, библи. ссылок 3.

Известно, что β-дикарбонильные соединения вступают во многие реакции за счет подвижных атомов водорода центральной метиленовой группы. В частности, это относится к хелатному комплексу никеля (II) ацетилацетоната, который, согласно литературным данным [1], с первичными алкилгалогенидами дает в основном продукты С-моноалкилирования, а с бензил- и аллилгалогенидами—только продукты С-диалкилирования.

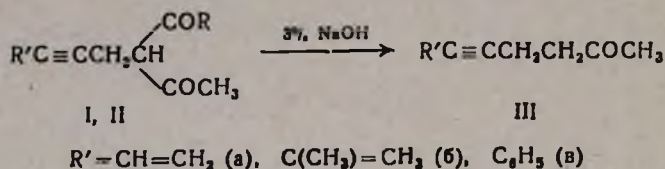
Интересно было выяснить поведение пропаргильных галогенидов в аналогичной реакции. Исследования показали, что взаимодействие никель-бис-2,4-пентадионата и комплекса никеля с ацетоуксусным эфиром с вышеназванными галогенидами приводит к образованию исключительно продуктов С-моноалкинилирования—ацетиленовых дикетонов I и кетозфирь II



Строение синтезированных ацетиленовых дикетонов I и кетозфирь II доказано данными ИК и ПМР спектроскопии, а также идентификацией с известными образцами [2]. В ИК спектрах I имеются поглощения, характерные для двузамещенной тройной связи (2230—2235 см⁻¹), карбонильной группы (1710 см⁻¹). В ИК спектрах II

обнаружены характерные поглощения для двузамещенной тройной связи (2230—2245 см^{-1}), карбонильных (кето- и сложноэфирной) групп (1710—1720 см^{-1}). В ПМР спектре II ($\text{R}'=\text{CH}_3$) обнаружены сигналы, δ , м. д.: 2,37 (2H, мультиплет, CH_2), 1,20 (3H, триплет, CH_3), 4,14 (2H, квадруплет, CH_2), 2,13 (3H, синглет, CH_3), 3,46 (1H, триплет, CH), 1,65 (3H, триплет, CH_3).

С целью получения ацетиленовых кетонов проведен щелочной гидролиз полученных β -дикетонов и β -кетоефиров. Как и ожидалось, в обоих случаях образуется один и тот же ацетиленовый β -кетон.



Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, с 2000×3 мм набивной колонкой с хроматоном NAW и нанесенным на него 5% SE-30, скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин при 140—260°. ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-10», ПМР спектр — на «Perkin Elmer P-12B» с рабочей частотой 60 Мгц в растворе CCl_4 , с ТМС в качестве внутреннего стандарта.

Общее описание взаимодействий пропаргильных галогенидов с никелевыми комплексами. К раствору 0,025 моля никелевого комплекса, полученного из 0,025 моля NiCO_3 и 0,05 моля β -дикарбонильного соединения [3], в 40—60 мл ДМФА прикапывалось 0,05 моля пропаргилгалогенида. Смесь перемешивалась при 90—95° 14—30 час. и после удаления основной части растворителя обрабатывалась разбавленным раствором HCl , экстрагировалась эфиром, высушивалась над сульфатом магния. После отгонки эфира и оставшегося ДМФА продукт перегонялся в вакууме. Некоторые физико-химические константы полученных соединений (I, II) приведены в табл. 1 и 2.

1-Октен-3-ин-7-он (IIIa). а) Смесь 2,5 г (0,015 моля) I ($\text{R}'=\text{CH}=\text{CH}_2$) и 41 мл 3% едкого натра нагревалась на кипящей водяной бане 8 час. После охлаждения реакционная смесь нейтрализовалась соляной кислотой, экстрагировалась эфиром, высушивалась над сульфатом магния. Получено 0,6 г (32,4%) IIIa, т. кип. 52—54°/1 мм, n_D^{20} 1,4875, d_4^{20} 0,9022. Найдено %: С 78,12; Н 8,37. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$. Вычислено %: С 78,70; Н 8,20. ИК спектр, ν , см^{-1} : $\text{C}\equiv\text{C}$ 2235, $\text{C}=\text{O}$ 1725, $\text{C}=\text{C}$ 1610, $=\text{CH}_2$ 925, 985, 3110.

б). Аналогично из смеси 5,5 г (0,028 моля) II ($\text{R}'=\text{CH}=\text{CH}_2$) и 47,6 мл 3% едкого натра получено 2,3 г (67,6%) IIIa, т. кип. 60—61°/2 мм, n_D^{20} 1,4850.

2-Метил-1-октен-3-ин-7-он(IIIб). Аналогично из 1,9 г (0,0106 моля) I ($R=CH_2=CCH_3$) и 28,4 мл 3% едкого натра получено 0,7 г (48,6%) IIIб, т. кип. 50,5—51,5°/1 мм, n_D^{20} 1,4810, d_4^{20} 0,9051. Найдено %: С 79,20; Н 8,68. $C_9H_{12}O$. Вычислено %: С 79,41; Н 8,82. ИК спектр, ν , cm^{-1} : $C\equiv C$ 2230, $C=O$ 1730, $C=C$ 1620, $=CH_2$ 3100, 900.

Таблица 1

Непредельные β -дикетоны

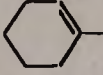
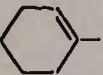
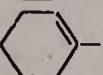
R	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
						С	Н	С	Н
CH_3	Br	45,0	80—84/2	1,0241	1,4802	70,81	8,34	71,05	7,90
$CH_2=CH$	Br	41,5	108—110/4	1,0157	1,5020	73,28	6,90	73,17	7,31
$CH_2=C(CH_3)$	Br	39,3	102—104/2	0,9743	1,4980	74,80	7,56	74,16	7,86
$CH_2=C(CH_3)$	Cl	10,8	104—108/3	0,9750	1,4960				
	Br	39,2	154—155/2	1,0437	1,5205	77,00	7,72	77,06	8,26
C_6H_5	Br	54,4	148—150/1	1,0773	1,5570 ³				

Таблица 2

Непредельные β -кетозфиры II

R	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
						С	Н	С	Н
CH_3	Br	34,1	98—99/2	1,0391	1,4565	65,54	7,71	65,93	7,69
$CH_2=CH$	Br	34,3	112—114/3	1,0279	1,4790	68,15	7,40	68,04	7,22
$CH_2=C(CH_3)$	Br	20,4	110—112/2	1,9944	1,4780	69,00	7,45	69,23	7,69
$CH_2=C(CH_3)$	Cl	33,6	124—126/5	0,9960	1,4775				
	Cl	12,7	163—164/2	1,0422	1,5060	72,26	8,12	72,58	7,81
	Br	14,9	160—164/2	1,0413	1,5030				
C_6H_5	Br	31,1	157—158/2	1,0972	1,5310 ³				

1-Фенил-1-гексин-5-он(IIIв). Опыты проводились аналогично предыдущему. а). Из смеси 3 г (0,014 моля) I ($R=C_6H_5$) и 37 мл 3% едкого натра при нагревании в течение 10 час. получено 2,3 г (95,1%) IIIв, т. кип. 123—124°/2 мм, n_D^{20} 1,5530, d_4^{20} 1,0377 [2]. б). Из смеси 2,1 г (0,086 моля) II ($R=C_6H_5$) и 23 мл 3% едкого натра выделено 0,9 г (54,5%) IIIв, т. кип. 138—144°/3 мм, n_D^{20} 1,5545.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XLVII. ՆԻԿԵԼԻ (II) ԽԵԼԱՏՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ
ՀԱՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ, Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Նիկելի (II) խելատային կոմպլեքսները ացետիլացետոնի և ացետոքացախաթթվի էսթերի հետ դիմեթիլֆորմամիդում ալկիլվնում են պրոպարգիլային հալոգենիդներով՝ առաջացնելով β -դիկետոններ և β -կետոէսթերներ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXVII. REACTIONS OF NIKEL (II) CHELATES WITH PROPARGYLIC HALIDES

G. M. MAKARIAN, M. S. SAROSIAN and Sh. H. BADANIAN

The interaction between propargylic halides and nikel (II) chelates of acetylacetone and acetoacetic ester in DMFA has been investigated and it has been shown that it leads to the formation of β -diketones and β -ketoesters.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Boya, M. Moreno-Manas, M. Prior, Tetrah. Lett., 1975, 1727.
2. K. E. Sdrulte, J. Reisch, A. Moch, Arch. Pharm., 295, 627 (1962); [C. A., 58, 1426 (1963)].
3. Пат ФРГ № 1044801 (1959), РЖХ, 1960, 74381П.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ β - И β,β -ЗАМЕЩЕННЫХ α -ФЕНИЛАКРИЛОНИТРИЛОВ

Р. С. ВАРТАНЯН, Р. Г. ИСРАЕЛЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 6 VII 1977

Предложен новый способ получения разнообразных β - и β,β -замещенных α -фенил-акрилонитрилов методом фазового катализа. Показано, что в цианофенилметиленипиперидинах и тетрагидропиранах бензольное кольцо выведено из плоскости сопряжения примерно на 60° .

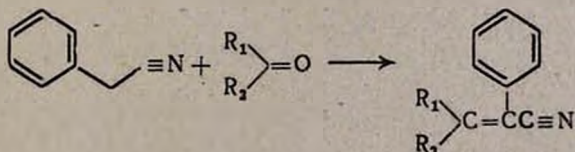
Табл. 1, библи. ссылок 7.

Ранее нами была показана возможность нуклеофильного присоединения по карбонильной группе в условиях фазового катализа [1, 2].

В настоящей работе разработан способ конденсации бензилцианида с рядом карбонильных соединений в двухфазной системе бензол—50% раствор гидроокиси натрия в присутствии катализаторов фазового переноса: триметил- и триэтилбензиламмоний хлоридов (ТМБА, ТЭБА).

Конденсация бензилцианидов с кетонами в присутствии алкоголятов щелочных металлов описана в [3, 4]. Выходы продуктов при этом примерно вдвое меньше, чем в предлагаемом нами способе. Более того, применение способа, предложенного в [3, 4], к α -замещенным пиперидонам-4 не привело к удовлетворительным результатам.

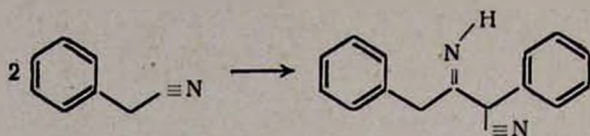
Предлагаемый способ конденсации бензилцианида с карбонильными соединениями является весьма простым и общим, приложимым как к кетонам, так и к альдегидам алифатического, алициклического и гетероциклического рядов.



Полученные результаты сведены в таблицу.

Во всех примерах указанной реакции наряду с ожидаемым продуктом образуется определенное количество продукта самоконденсации бензилцианида, количество которого сильно зависит от структуры

карбонильного компонента. Тот же продукт самоконденсации получается при проведении реакции в отсутствие карбонильного соединения.



Строение его установлено методами ИК, ЯМР спектроскопии и масс-спектром. ИК спектр (UR-20), раствор в CCl_4 , см^{-1} : 2250 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1665 ($\text{C}=\text{N}$), 3410 и 3520 две полосы поглощения (NH).

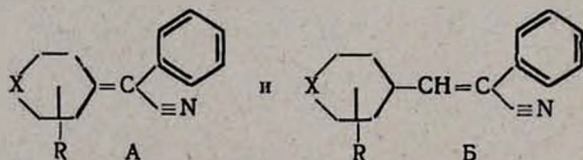
ЯМР (Varian 60-T, CCl_4 , ТМС), δ , м. д.: 7,30 (10 протонов синглет), 1,90 (2 протона—дублет, $J = 7$ гц и синглет), 3,77 (1 протон—дублет, $J = 7$ гц и синглет), 6,32 (0,5 н уширенный сигнал), 7,70 (0,5 н уширенный сигнал).

Такая спектральная картина объясняется дальним спин-спиновым взаимодействием иминного протона с метиновым и метиленовым протонами в предположении, что имин находится в двух конформациях. В масс-спектре (MX-1303, 30 эв) отсутствует пик молекулярного иона. Наиболее интенсивными являются пики ионов m/e $[\text{M}-1]^+$ 233, $[\text{M}-\text{HCN}]^+$ 207 и далее 117, 116, 90, 89, что вполне согласуется с предложенной структурой полученного соединения [5, 6].

Структуры всех полученных соединений также доказаны методами ИК, ПМР и УФ спектроскопии. ИК спектры снимались в тонком слое, см^{-1} : 2220, ($\text{C}\equiv\text{N}$) и 1620 ($\text{C}=\text{C}$).

ЯМР спектры представляют собой сложную картину вследствие наличия двух изомеров по двойной связи, в которых однако наблюдается полная корреляция интегральных интенсивностей.

Особый интерес представляют УФ спектры (Specord UV-Vis и СФ-16, опирт) 4-цианофенилметилентетрагидропиридиновых соединений А и α -фенил- β -(4-гетероцикло)акрилонитрилов Б.



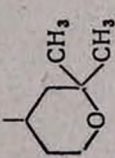
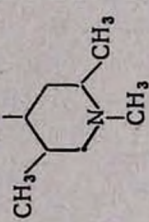
1. $\text{X}=\text{O}$, $\text{R}=2,2$ -диметил, 2. $\text{X}=\text{NCH}_3$, $\text{R}=2,5$ -диметил

Во всех спектрах рассматривалась К-полоса поглощения фенильного кольца. Для всех соединений $\lambda_{\text{max}}=254$ мкм. Значения ϵ даны в таблице.

Ранее на молекулярных моделях было показано, что в N-замещенных цианофенилметилентетрагидропиридинах фенильное кольцо выведено из плоскости сопряжения на 35° [3].

Таблица

β и β,β-Замещенные α-фенилакрилонитрилы

№ соеди- нения	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидро- хлорида, °C	Σ
							C	H	N	C	H	N		
I	(CH ₂) ₅		65	157—159/4	1,5482	1,0221	85,70	7,85	7,16	85,29	7,61	7,10	—	—
II	(CH ₂) ₄		54	161—163/5	1,5588	1,0222	85,57	7,58	7,73	85,25	7,10	7,65	—	—
III	(CH ₂) ₂ OC(CH ₃) ₂ CH ₂		80	145—146/3	1,5333	1,1372	57,78	7,81	6,29	57,27	7,49	6,17	—	8300
IV	(CH ₂) ₂ N(CH ₃)(CH ₂) ₂		60	155—157/2	1,5618	1,0539	79,48	7,73	13,33	79,25	7,55	13,21	193	8300
V	(CH ₂) ₂ N(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂		66	158—160/2	1,5368	1,0317	79,98	8,13	12,41	79,65	7,97	12,34	212	4500
VI	C ₆ H ₅	H	19	180—183/5	1,5750	1,0588	87,83	6,17	6,47	87,67	5,94	6,39	—	—
VII	CH(CH ₃)CH ₂ N(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂		14	159—161/2	1,5482	1,0263	80,34	8,56	11,69	80,00	8,33	11,67	252	4800
VIII		H	70	192—193/2	—	—	79,87	8,12	5,89	79,69	7,85	5,81	—	33600
IX	H ₃ C	C ₆ H ₅	20	110—112/3	1,5355	1,0133	84,57	7,83	9,25	84,21	7,60	8,19	—	—
X	(CH ₂) ₂ SC(CH ₃) ₂ CH ₂		53	170—172/3	1,5534	1,0628	69,98	7,46	5,87	69,71	7,05	5,75	—	7900
XI	C ₆ H ₅	H	70	т. пл. 82°	—	—	87,95	5,49	6,89	87,71	5,36	6,83	—	—
XII		H	47	161—163/2	1,5455	1,0323	80,60	8,79	11,18	80,60	8,69	11,07	—	15200

В настоящей работе нами предпринята попытка расчета угла вывода плоскости фенильного кольца из плоскости полного сопряжения методом Брауде [7]. Было предположено, что в Б полностью сохранена планарная система двойных связей, на что указывали более высокие значения экстинкции при данной $\lambda_{\max}$.

Таким образом, используя уравнение Брауде [7]

$$\cos^2 \theta = \frac{\Sigma}{\Sigma_0}$$

для систем А(Σ) и Б(Σ_0), был вычислен угол вывода плоскости фенильного кольца из плоскости сопряжения. Сделанный таким образом расчет указал на величину в 59° для IV и 60° для III.

Экспериментальная часть

Индивидуальность всех полученных продуктов проверялась методом ГЖХ. Использовались следующие колонки: хроматон N-AW, ГМДС, 5% silicone XE-60, $l = 2$ м (стекло), хроматон N-AW, ГМДС, 3% silicone E-301, $l = 1$ м (стекло), хроматон N-AW, ГМДС, 15% carbowax 20-M, $l = 1$ м (стекло), хромосорб W, 5% lucopren Г-1000, $l = 0,8$ м (сталь).

Цианофенилметиленциклогексан. К смеси 4,7 г (0,04, моля) бензилцианида, 7,4 г (0,04 моля) триметилбензиламмонийхлорида, 10 г 50% водного раствора гидроокиси натрия и 50 мл бензола при перемешивании по каплям добавляют 9,8 г (0,1 моля) циклогексанона в 20 мл бензола. По окончании реакцию смесь перемешивают 6—7 час. при $78-80^\circ$ и оставляют на ночь. Затем охлаждают, экстрагируют бензолом, бензол отгоняют и добавляют эфир для осаждения катализатора. Фильтрат сушат над сульфатом магния. Эфир отгоняют и остаток перегоняют. Собирают фракцию, кипящую при $157-159/4$ мм. Получают 5,2 г (97%) смеси цианофенилметиленциклогексана и 1,3-дифенил-2-кетимино-1-цианопропана (3%) (по ГЖХ). Полученную смесь заливают 2—3-кратным (по объему) количеством смеси эфир-петролейный эфир, 1:1, и охлаждают до $0-5^\circ$. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, раствор центрифугируют, декантируют и отгоняют растворитель. После повторной перегонки получают 4,9 г (65%) продукта с температурой кипения $158-159/4$ мм, n_D^{20} 1,5482, d_4^{20} 1,0221, M_{R_D} 61,320, вычислено 60,334. Найдено %: С 85,70; Н 7,85. $C_{14}H_{15}N$. Вычислено %: С 85,29; Н 7,61.

Все остальные соединения, указанные в таблице, получены аналогичным способом.

β - ԵՎ β,β -ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ α -ՖԵՆԻԼԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ
ՍՏԱՑՄԱՆ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ, Ռ. Գ. ԻՍՐԱԵԼԻԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ

Առաջարկված է ղանադան β - և β,β -տեղակալված α -ֆենիլակրիլոնիտրիլների ստացման մեթոդ ֆազային կատալիզի միջոցով: Ցույց է տրված, որ ցիանֆենիլմեթիլպիրիդինի դոնորներում, տետրահիդրոպիրաններում և տետրահիդրոթիոպիրաններում բենզոլային օղակը զուգորդման հարթությանից շեղված է մոտավորապես 60° անկյամբ:

A NEW METHOD OF PREPARATION OF β AND β,β -SUBSTITUTED
 α -PHENYLACRYLONITRILES

R. S. VARTANIAN, R. G. ISRAELIAN and S. H. VARTANIAN

A new method of preparation of various β and β,β -substituted α -phenylacrylonitriles has been proposed by phase catalysis. It has been shown that in cyanophenylmethylpiperidines, tetrahydropyrans and tetrahydrothiopyrans the benzene ring was deviated from the plane of conjugation approximately by 60 degrees.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. С. Вартамян, Арм. хим. ж., 30, 781 (1977).
2. Р. С. Вартамян, Л. В. Варданян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 30, 784 (1977).
3. C. M. Lee, A. H. Becket, T. K. Sugden, Tetrah., 22, 2721 (1966).
4. R. Anker, A. Cook, J. Chem. Soc., 1946, 806.
5. А. А. Поляков, Р. А. Хмельницкий, Масс-спектрометрия в органической химии, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 198.
6. Г. Будзикевич, К. Джерасси, Д. Уильямс, Интерпретация масс-спектров органических соединений, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 138.
7. E. A. Broude, F. Soudheimer, J. Chem. Soc., 1955, 3754.

ПРОИЗВОДНЫЕ ДВУХОСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

XI. ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ СОЛИ АМИНОЭФИРОВ ГЛУТАРОВОЙ И ПРОБКОВОЙ КИСЛОТ

О. Л. МНДЖОЯН и Н. А. ГРИГОРЯН

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

Поступило 23 VII 1976

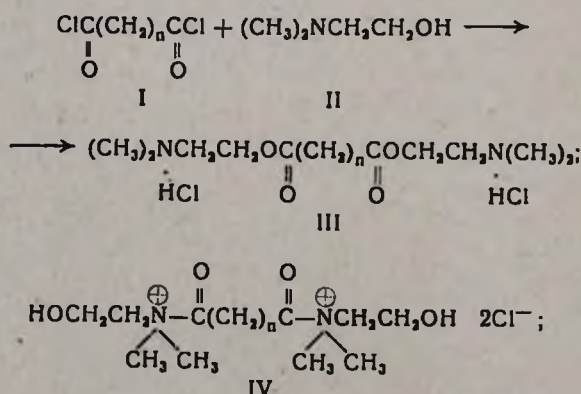
Исследована реакция хлорангидридов glutаровой и пробковой кислот и β-диметиламиноэтанола. Установлено, что при образовании аминокэфиров промежуточными соединениями являются ациламмониевые и оксониевые производные, а также дикетены. Получены и идентифицированы четвертичные аммониевые соли β-диметиламино- и α-метил-β-диметиламиноэтиловых эфиров пробковой кислоты.

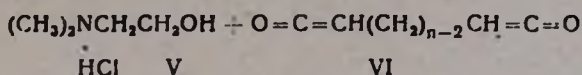
Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Продолжая исследования по синтезу аминокэфиров дикарбоновых кислот [1], мы предприняли изучение химизма образования аминокэфиров при взаимодействии хлорангидридов glutаровой и пробковой кислот с β-диметиламиноэтанолом, используя данные о реакции хлорангидридов карбоновых кислот и аминоспиртов [2].

При взаимодействии хлорангидридов дикарбоновых кислот и аминоспиртов нуклеофильная атака возможна как за счет неподеленной пары электронов азота, так и кислорода.

При смешивании хлорангидрида и аминоспирта в юреде абсолютного бензола при 0—5° имело место образование белого осадка, состоящего в основном из гидрохлорида β-диметиламиноэтилового эфира взятой кислоты III и ациламмониевой соли аминоспирта IV:



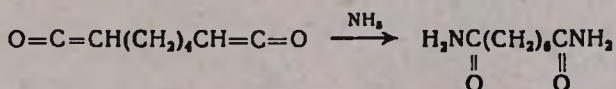


В некоторых случаях на хроматографической пластинке обнаруживался также гидрохлорид аминок спирта V, а хлорангидрид не обнаруживался. В бензольном слое не было обнаружено свободного аммоноэфира или аминок спирта.

В ИК спектрах полученной твердой реакционной смеси отмечались полосы поглощения в областях 3380—3400 (ОН), 1630—1650 и 1810 см^{-1} (С=О амидной группы), снижение интенсивности полосы 1210—1250 (СОО) эфирной группы, а также смещение С=О карбонила эфирной группы от 1730 до 1750 см^{-1} . При разбавлении раствора полученного осадка в четыреххлористом углероде было установлено наличие водородной связи.

Эти данные говорят о том, что в смеси совместно с гидрохлоридом аммоноэфира имеется ациламмониевое производное взятого аминок спирта. При проведении той же реакции в кипящем бензоле (6—8 час.) ациламмониевое производное не обнаруживается.

Надо полагать, что при 0—5° параллельно имеет место нуклеофильная атака как со стороны азота, так и со стороны кислорода гидроксильной группы, вслед за чем следует миграция ацильной группы от азота к кислороду. Наряду с азотодержащими продуктами реакции имеет место образование дикетена VI, который в ИК спектре обнаруживается полосой в области 2100—2200 см^{-1} . Дикетен может образоваться вследствие отщепления хлористого водорода от хлорангидрида дикарбоновой кислоты за счет α -водородного атома, чем и объясняется обнаружение гидрохлорида аминок спирта V в начале реакции. Образование дикетена было доказано также получением диамида пробковой кислоты.



Строение этого соединения было доказано встречным синтезом из дихлорангидрида пробковой кислоты и аммиака.

Экспериментальная часть

Хлорангидриды кислот были получены взаимодействием дикарбоновых кислот с хлористым тиоилом [1]. Хроматография произведена в закрепленном слое силикагель марки КСК-гипс, подвижная фаза для твердого осадка—*n*-бутанол : этанол : уксусная кислота : вода (8:2:1:3) и для жидкого остатка—бензол : петролейный эфир (1:1), проявитель—пары йода. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле.

Взаимодействие β-диметиламиноэтанола с хлорангидридами глutarовой и пробковой кислот. К хлорангидриду кислоты I при 0—5° добавлен II (1:2). Перемешивание продолжено при той же температуре 30 мин. и еще 1 час при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтрован, промыт бензолом и высушен в вакууме. После хроматографического и спектроскопического исследований осадок обработан карбонатом калия, экстрагирован эфиром, высушен над сульфатом натрия и после отгонки эфира перегнан в вакууме. Из бензольного слоя после отгонки бензола при пониженном давлении жидкий остаток подвергался хроматографическому и спектроскопическому анализам.

а) Из 10,0 г (0,06 моля) I ($n=3$), 10,68 г (0,12 моля) II и 40 мл абс. бензола получено: белого осадка 19,0 г (91,4%), т. пл. 119—120°, R_f 0,47, R_f 0,22; III ($n=3$), R_f 0,22; жидкого остатка после отгонки бензола 1,0 г, R_f 0,95, R_f 0,43; V, R_f 0,43. Выход аминоэфира из 19,0 г осадка 4,0 г (25%), т. кип. 183—184°/5 мм. По лит. данным [3], т. кип. 164—165°/1 мм.

б) Из 5,0 г (0,027 моля) I ($n=6$), 4,8 г (0,054 моля) II и 40 мл абс. бензола получено: 9,0 г (92%) твердого осадка с т. пл. 120—121°, R_f 0,23, R_f 0,44; III ($n=6$), R_f 0,23; V R_f 0,43. Выход свободного аминоэфира из 9,0 г твердого осадка 1,9 г (24,3%), т. кип. 163—164°/1 мм, R_f 0,38 [4]. Для остатка из бензола R_f 0,97 и R_f 0,43. В ИК спектре поглощение в области 2140 см^{-1} соответствует кетену. К этому остатку (0,5 г) добавлен аммиак. Смесь нагрета при 30—40°. После фильтрации выпавшего осадка, перекристаллизации из 50% этанола получено 0,3 г вещества с т. пл. 207—208°. Найдено %: N 16,01. $C_8H_{16}N_2O_2$. Вычислено %: N 16,26. Диамид пробковой кислоты, полученный взаимодействием хлорангидрида и водного аммиака, плавится при 208—209°, по лит. данным, т. пл. 214° [5]. Найдено %: N 15,95.

β-Диметиламиноэтиловый эфир пробковой кислоты. К раствору 42,2 г (0,2 моля) I ($n=6$) в 150 мл абс. бензола добавлено 35,6 г (0,4 моля) II в 150 мл абс. бензола. Смесь кипятили 8 час., обработали карбонатом калия и экстрагировали бензолом. После высушивания над карбонатом калия и отгонки бензола остаток перегнан в вакууме. Выход 51,5 г (80%), т. кип. 164—165°/1 мм, т. пл. гидрохлорида 194—195°.

Аналогично из 15,0 г (0,071 моля) I ($n=6$), 14,62 г (0,142 моля) α-метил-β-диметиламиноэтанола и 150 мл абс. бензола получено 13,0 г (54,0%) α-метил-β-диметиламиноэтилового эфира пробковой кислоты с т. кип. 184—185°/1 мм. Найдено %: N 7,91. $C_{18}H_{36}N_2O_4$. Вычислено %: N 8,14. Т. пл. гидрохлорида 191—192°, CH_3I 173—174°.

Четвертичные аммониевые соли аминсэфиров. К 0,06 моля аминоэфира в 30 мл сухого ацетона при 0—2° прибавлено при перемешивании 0,15 моля алкилгалогенида. Смесь кипятилась 6—7 час., выпавший осадок отфильтрован, промыт ацетоном, высушен и перекристаллизован из 95% этанола (табл.).

Таблица

Четвертичные аммониевые соли ди-β-диметиламиноэтилового эфира пробковой кислоты

R	X	Выход, %	Т. пл., °C	J или Br, %	
				найдено	вычислено
C ₃ H ₇	I	97	114—115	38,49	38,74
изо-C ₃ H ₇	I	40	79—80	38,44	38,74
C ₄ H ₉	I	99	144—145	37,48	37,20
C ₅ H ₁₁	Br	40	99—100	25,20	25,60

ԵՐԿՀԻՄՆ ԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XI. ԳԼՈՒՏԱՐԱԹԹՎԻ ԵՎ ԽՑԱՆԱԹԹՎԻ β-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈԱԿԻԼ
ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԶՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ

Հ. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ և Ն. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է գլուտարաթթվի և խցանաթթվի քլորանհիդրիդների և ամինաապիրտների ռեակցիան: Հաստատված է, որ ամինաէսթերների ստացման ժամանակ առաջանում են միջանկյալ միացություններ՝ ացիլամոնիոմային և օքսոնիոմային ածանցյալներ, ինչպես նաև դիկետոններ: Ստացված են խցանաթթվի β-դիմեթիլամինա- և α-մեթիլ-β-դիմեթիլամինաէթիլ էսթերների չորրորդային ամոնիոմային աղերը:

DERIVATIVES OF DICARBOXYLIC ACIDS

XI. QUATERNARY AMMONIUM SALTS OF β-DIMETHYLAMINOALKYL ESTERS OF GLUTARIC AND CINNAMIC ACIDS

H. L. MNJOYAN and N. A. GRIGORIAN

The reaction of aminoalcohols with glutaric and cinnamic acid chlorides has been investigated. It has been established that intermediate acyl ammonium and oxonium derivatives, as well as diketones are formed together with the principle aminoesters. The quaternary ammonium salts of β-dimethylamino- and α-methyl-β-dimethylaminoethyl esters of cinnamic acid have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Լ. Մնջոյան, Օ. Ե. Գասպարյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 26, 481 (1973).
2. G. E. K. Vrance, A. C. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 2499 (1936).
3. Ա. Լ. Մնջոյան, Օ. Լ. Մնջոյան, Օ. Ե. Գասպարյան, *ԴԱՆ Արմ. ՍՍՀ*, 18, 70 (1954).
4. Ա. Լ. Մնջոյան, Օ. Լ. Մնջոյան, Օ. Ե. Գասպարյան, *ԴԱՆ Արմ.ՍՍՀ*, 10, 143 (1954).
5. Aschan, *Ber.*, 31, 2350 (1898).

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ 2-ДИХЛОРМЕТИЛ-4-МЕТИЛ-2,3-ДИГИДРОТИЕНО(3,2-с)ХИНОЛИНОВ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, ВАН НГОК ХЫОНГ и В. Л. ДУРГАРЯН

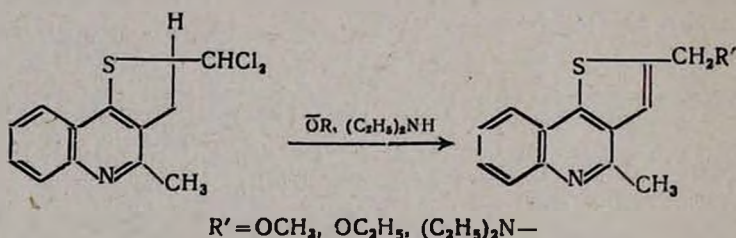
Ереванский государственный университет

Поступило 15 II 1977

Предложен метод получения тиурониевых солей. Исследовано взаимодействие 2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротieno(3,2-с)хинолинов с некоторыми нуклеофилами $[\text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$.

Табл. 5, библиограф. ссылок 2.

Ранее было выяснено, что 2-(α -хлор- α -бромэтил)-2,3-дигидрофурано(3,2-с)хинолины с нуклеофилами образуют 2-(α -замещенный этил)-фурано(3,2-с)хинолины. В настоящем сообщении аналогичный ход реакции замечен и при взаимодействии 2-дихлорметил-2,3-дигидротieno(3,2-с)хинолинов с алкоholes-ионами ($\text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$) и диэтиламином.

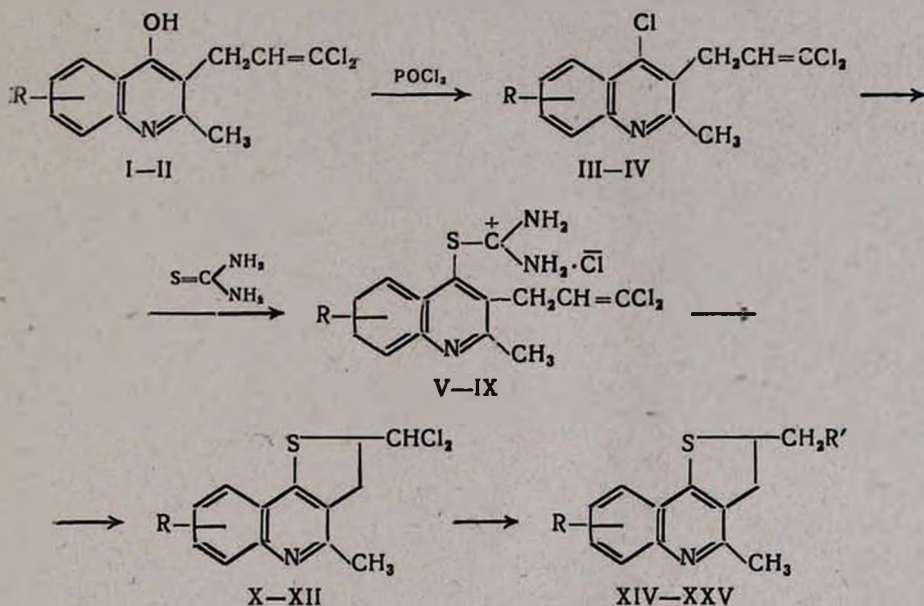


Такому направлению реакции, по-видимому, способствует процесс ароматизации.

Ранее нами был осуществлен синтез некоторых производных 2-дихлорметил-2,3-дигидротieno(3,2-с)хинолина [1] взаимодействием соответствующих 4-хлор-3-(3,3-дихлораллил)хинолинов с тиомочевой в спирте. В настоящей статье мы дополнили этот ряд. В отличие от прежнего метода реакция была проведена не в спиртовой среде, а в абсолютном ацетоне. Благодаря такому изменению условий реакции нам удалось выделить в чистом виде кристаллические тиурониевые соли V—IX и затем подвергнуть их гидролизу с целью получения 2-метил-4-меркапто-3-(3,3-дихлораллил)хинолинов для дальнейшей внутримолекулярной циклизации в соответствующие тienoхинолины. Но, как и в предыдущем случае [1], продуктом реакции оказались не

4-тиохинолины, а продукты их циклизации—2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолины. Наши исследования показали, что тиурониевые соли подвергаются гидролизу с образованием 2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолинов при их взаимодействии с водным раствором соды, аммиака и даже при длительном нахождении в воде. Однако лучше всего гидролиз проводить разбавленной щелочью, поскольку нециклизованный 4-тиохинолин растворяется в щелочи и тиенохинолин легко отделяется в виде свободного основания.

Проделанную работу можно представить следующей схемой:



Чистота продуктов проверена методом ТСХ (Al_2O_3 , II степени активности, проявитель—пары I_2). Структуры новых соединений подтверждены элементным анализом и ПМР спектроскопией.

Экспериментальная часть

8-Метокси-(I) и 8-хлор-(II)-2-метил-3-(3,3-дихлораллил)-4-оксихинолины получены по [2], исходя из *о*-анизидина, *о*-хлоранилина и α -(3,3-дихлораллил)ацетоуксусного эфира. I ($\text{R}=\text{8-CH}_3\text{O}$), выход 65%, т. пл. 167° . Найдено %: Cl 23,71; N 4,75. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{Cl}_2$. Вычислено %: Cl 23,82; N 4,69. II ($\text{R}=\text{8-Cl}$), выход 55%, т. пл. 185° . Найдено %: Cl 35,01; N 4,50. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NOCl}_3$. Вычислено %: Cl 35,20; N 4,62.

8-Метокси-(III) и 8-хлор-(IV)-2-метил-3-(3,3-дихлораллил)-4-хлорхинолины получены по [2].

III ($\text{R}=\text{8-CH}_3\text{O}$), выход 93%, т. пл. 134° . Найдено %: Cl 33,72; N 4,50. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NOCl}_3$. Вычислено %: Cl 33,64; N 4,40.

IV ($\text{R}=\text{8-Cl}$), выход 90%, т. пл. 89° . Найдено %: Cl 44,31; N 4,27. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NCl}_4$. Вычислено %: Cl 44,23; N 4,36.

Хлористые соли *S*-[2-метил-3-(3,3-дихлораллил)-4-тиохинолил]тиурония V—IX. Смесь 0,01 моля 2-метил-3-(3,3-дихлораллил)-4-хлорхинолина, 0,015 моля тиомочевины и 100 мл абс. ацетона кипятят 3—4 часа. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают горячим ацетоном (табл. 1).

Таблица 1

Тиурониевые соли

Соединение	R	Т. пл., °C*	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
				Cl	N	S	Cl	N	S
V	H	149	85	29,20	11,39	8,70	29,37	11,38	8,82
VI	6CH ₃	143	90	28,35	11,01	8,32	28,28	11,15	8,49
VII	6CH ₃ O	140	93	27,02	10,80	8,35	27,13	10,70	8,15
VIII	6CO ₂ C ₂ H ₅	159	92	24,39	9,50	7,28	24,53	9,66	7,36
IX	8Cl	147	91	35,86	10,15	8,15	35,76	10,57	8,06

* С разложением.

2-Дихлорметил-2,3-дигидро-4-метилтиено(3,2-с)хинолины. Растворяют тиурониевые соли (V—IX) в воде, отфильтровывают и к фильтрату прибавляют немного раствора NaOH до pH 7,5. Через 30 мин. фильтруют и продукт перекристаллизовывают из 60% спирта (табл. 2).

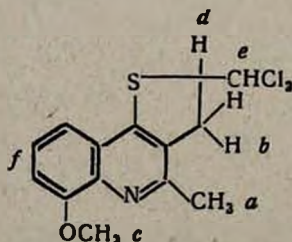
Таблица 2

2-Дихлорметил-2,3-дигидро-4-метилтиено(3,2-с)хинолины

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R _f *
				Cl	N	S	Cl	N	S	
X	6CH ₃ O	178	87	22,50	4,30	10,25	22,61	4,45	10,19	0,75
XI	6Cl	142	81	33,29	4,27	10,12	33,43	4,39	10,04	0,73

XII (R=8-CO₂C₂H₅) и XIII (R=8-CH₃) см. в [1].

* Растворитель CHCl₃: C₆H₁₄, 25:1.



Сигналы ПМР спектра X (R=6-OCH₃) в CCl₄: *a*—сингл. 7,50, *e*—дубл. 6,50, *c*—сингл. 5,97, *d*—кварт. 5,56, *e*—дубл. 4,20, *f*—м л-тип. 2,2—2,4τ.

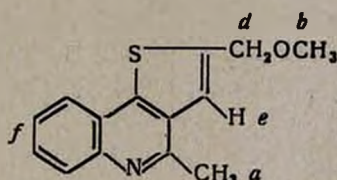
2-Метоксиметил-4-метилтиено(3,2-с)хинолины XIV—XVII. К 50 мл абс. метилового спирта прибавляют 0,2 г-ат натрия. После окончания реакции прибавляют 0,1 моля 2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидро-тиено(3,2-с)хинолина. Смесь нагревают на водяной бане 2 часа, удаляют метанол и к остатку прибавляют воду. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 70% спирта (табл. 3).

Таблица 3

2-Метоксиметил-4-метилтиено(3,2-с)хинолины

Соедине- ние	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R _f *
				Cl	N	S	Cl	N	S	
XIV	H	69	83	—	5,80	13,08	—	5,76	13,16	0,62
XV	6CH ₃ O	97	85	—	5,19	11,79	—	5,12	11,70	0,72
XVI	6Cl	61	85	12,70	5,10	11,46	12,79	5,04	11,53	0,75
XVII	8CH ₃ O	83	95	—	5,04	11,80	—	5,12	11,70	0,73

* Растворитель CHCl₃.



Сигналы ПМР спектра XV (R=6-OCH₃) в CCl₄: *a*—сингл. 7,20, *b*—сингл. 6,70, *c*—сингл. 5,98, *d*—сингл. 5,43, *e*—сингл. 2,80, *f*—мультипл. 2,2—2,4τ.

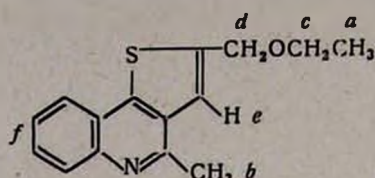
2-Этоксиметил-4-метилтиено(3,2-с)хинолины XVIII—XXI (табл. 4) получают аналогично.

Таблица 4

2-Этоксиметил-4-метилтиено(3,2-с)хинолины

Соедине- ние	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R _f *
				Cl	N	S	Cl	N	S	
XVIII	H	74	83	—	5,32	12,34	—	5,40	12,41	0,63
XIX	8CH ₃	63	90	—	5,07	11,90	—	5,16	11,80	0,65
XX	6Cl	60	87	12,23	4,71	11,02	12,17	4,80	10,97	0,67
XXI	8CO ₂ H	220	80	—	4,76	10,50	—	4,65	10,63	0,40

* Растворитель CHCl₃.



Сигналы ПМР спектра XVIII ($R=H$) в CCl_4 : a —трипл. 8,80, b —синг. 7,20, c —кварт. 6,50, d —синг. 5,30, e —сингл. 2,80, f —мультипл. 2,2—2,4τ.

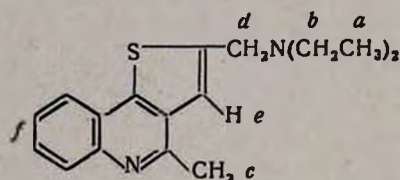
2-Диэтиламинометил-4-метилтиено(3,2-с)хинолины XXII—XXV. Смесь 0,004 моля XII, 0,01 моля диэтиламина и 15 мл ДМФА нагревают 3 часа, затем удаляют диметилформамид. Прибавляют воду и 10% NaOH до pH 9. Отфильтровывают продукт и перекристаллизовывают из 70% спирта (табл. 5).

Таблица 5

2-Диэтиламинометил-4-метилтиено(3,2-с)хинолины

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R_f
				Cl	N	S	Cl	N	S	
XXII	H	83	80	—	9,76	11,25	—	9,86	11,26	0,60
XXIII	6Cl	94	89	11,22	8,70	10,12	11,14	8,79	10,04	0,70
XXIV	8CH ₃ O	91	85	—	9,01	10,10	—	8,91	10,19	0,69
XXV	8CH ₃	85	80	—	9,32	10,64	—	9,39	10,73	0,65

* Растворитель $CHCl_3$: C_6H_{14} , 25:1.



ПМР спектр 2-диэтиламинометил-4-метилтиено(3,2-с)хинолина XXII ($R=H$) в $CDCl_3$: a —трипл. 8,85, b —кварт. 7,30, c —сингл. 7,00, d —сингл. 6,10, e —сингл. 2,85, f —мультипл. 2,2—2,4τ.

ԴԻՔԼՈՐՄԵԹԻԼ-4-ՄԵԹԻԼ-2,3-ԴԻԶԻԴՐՈԹԻՆԵՆՈ(3,2-С)ՔԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ
ՆՈԽԿԵՆՖԻԼ ՏԵՂԱԿԱԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Լ. Վ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԶՅԱՆ, ՎԱՆ-ՆԳՈԿ-ԽԻՈՆԳ Է Վ. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2-դիքլորմեթիլ-4-մեթիլ-2,3-դիհիդրոթիեննո(3,2-с)քինոլինների փոխազդեցությունը որոշ նուկլեոֆիլների հետ [$\overline{O}CH_3$, $\overline{O}C_2H_5$, $\overline{N}(C_2H_5)_2$]:

THE NUCLEOPHILE SUBSTITUTION REACTIONS OF
2-DICHLOROMETHYL-4-METHYL-2,3-DIHYDROTHIENO(3,2-c)-
QUINOLINES

L. V. GYULBUDAGHIAN, VAN NGOK HUONG and V. H. DURGARIAN

The interaction of 2-dichloromethyl-4-methyl-2,3-dihydrothieno-(3,2-c)quinolines with some nucleophiles, as OCH_3 , OC_2H_5 and $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Гюльбудагян, Ван Нгок Хыонг, В. Г. Дургарян, Т. В. Квочко, Арм. хим. ж., 29, 365 (1976).
2. Л. В. Гюльбудагян, Э. О. Чухаджян, ХГС, 1968, 485.

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

LX. 1,2,3,4,4a,5,7,8,13b,13c-ДЕКАГИДРО-13Н-БЕНЗ(g)ИНДОЛО(2,3-а)ИНДОЛИЗИНЫ
 И 1,2,3,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-ДОДЕКАГИДРОИЗОИНДОЛО(1,2-а)ИНДОЛО-
 (2,3-с)АЗЕПИНЫ

С. А. ПОГОСЯН, А. Г. ТЕРЗЯН, Г. Т. ТАТЕВОСЯН,
 Д. З. ПАРТЕВ и Э. В. ВЛАСЕНКО

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

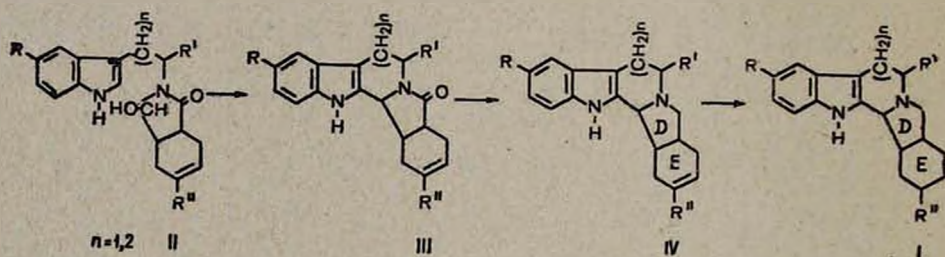
Поступило 23 V 1977

Описан синтез и изучена стереохимия 1,2,3,4,4a,5,7,8,13b,13c-октагидро-13Н-бенз(g)-индоло(2,3-а)индолизиннов (I, $n=1$) и 1,2,3,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-додэкагидроизоиндоло(1,2-а)индоло(2,3-а)азепинов (I, $n=2$).

Табл. 4, библи. ссылок 6.

В предыдущих сообщениях [1—3] были описаны внутримолекулярная конденсация оксинимидинов II в лактамы III и их восстановление алюмогидридом лития (АГЛ) в непредельные основания IV.

В настоящем сообщении приводится синтез их перегидроаналогов (I).

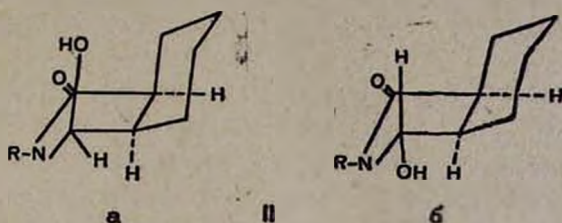


Каталитическая гидрогенизация двойной связи кольца E в непредельных основаниях IV производилась платиновой чернью.

Хроматографирование непредельных оснований IV не выявило наличия диастереоизомеров. Но при хроматографировании основания IV ($R=R'=H$, $R''=Cl$) было обнаружено два изомера, обусловленных, очевидно, положением атома хлора. Действительно, после каталитического гидрирования двойной связи, сопровождающегося дехлорированием, ТСХ не выявила наличия второго вещества. Идентичность основания I ($R=R'=R''=H$), полученного восстановлением основания IV ($R=R'=H$, $R''=Cl$) и IV ($R=R'=R''=H$), подтверждалась строением их спектров, а также отсутствием депрессии в пробе смешанного плавления.

Кольца D и E в основаниях IV, I сохраняют *цис*-сочленение, имеющееся в исходных ангидридах, поэтому пространственное строение полученных оснований должно определяться механизмом циклизации оксимидинов, которое может происходить двумя различными путями.

Возможна непосредственная нуклеофильная атака карбинольного углеродного атома α -углеродным атомом индольного ядра. В этом случае пространственное строение лактамов III должно определяться конформацией пирролидинового кольца в оксимидинах.



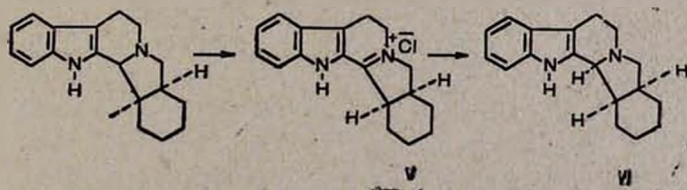
R = индолил-3-этил- или индолил-3-пропил

Из двух возможных конформаций термодинамически стабильным является оксимидин, изображенный формулой а. Это вытекает из того факта, что в ИК спектре оксимидинов II обнаружена внутримолекулярная водородная связь в области $3200-3300\text{ см}^{-1}$, стабилизирующая их в конформации а. Бимолекулярное нуклеофильное замещение должно привести к образованию лактамов III и оснований IV, I, имеющих строение *цис*-анти-изомеров.

Можно также предположить, что оксимидины II в кислой среде подвергаются дегидратации, а образование лактамов III происходит в результате циклизации протонированного енамина [4], реагирующего в форме мезомерного карбониево-аммониевого иона. В этом случае нельзя заранее предсказать конфигурацию лактамов, т. к. замещение происходит по механизму S_N1 .

Хроматография оснований IV, I не выявила наличия стереоизомеров. Это говорит в пользу того, что оксимидины циклизуются в основном по механизму S_N2 .

Так как циклизация оксимидинов II происходит стереоспецифично и, как указывалось выше, самым вероятным продуктом реакции является изомер *цис*-анти-строения, нам пришлось по следующей схеме получить *цис*-син-изомер и сравнить их ПМР спектры [5].



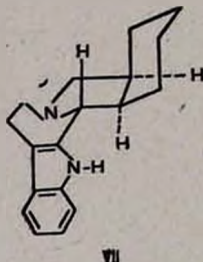
Окисление бензидолоиндолизина (I, $R=R'=R''=H$) в Δ^{13b} -дегидропроизводное (V) мы осуществили с помощью трет.бутилгипохло-

ряда [6]. Каталитическая гидрогенизация Δ^{13b} -дегидропроизводного (V) приводит к стереоизомеру (VI) с син-положением атомов водорода при углеродных атомах C-13b и C-13c.

Изомер *цис*-син имел в ПМР спектре узкий сигнал метиленовых протонов декагидроизоиндолинового фрагмента в области 0,8—2 м. д. с $W_{\text{н}}$, равным 4 гц. В ПМР спектрах оснований I обнаружен уширенный сигнал тех же метиленовых протонов в области 0,8—2 м. д. с $W_{\text{н}}$, равным 12—22 гц. Сравнение спектров ПМР основания VI *цис*-син-строения и оснований I, $n=1$ позволяет сделать заключение о том, что все основания I, $n=1$ бензиндолоиндолизинового ряда имеют *цис*-анти-строение.

В ИК спектрах оснований I, $n=1$ имеются полосы поглощения при 2700—2800 см^{-1} , что говорит о значительном преобладании *транс*-конформации индолизинового фрагмента в этих соединениях.

Таким образом, самое благоприятное пространственное строение оснований I, $n=1$ может быть представлено конформационной формулой VII.



Все соединения показали высокую активность (50—60% анальгезии) по тесту «горячая пластинка». Наиболее активным оказалось соединение ($n=2$, $R=R'=R''=H$), которое вызывало 85% обезболивающий эффект. Однако с повышением дозы вещества (100, 150 мг/кг) у животных появлялись токсические явления.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометрах «UR-20», ПМР спектры — на приборе «Varian I-60» с использованием в качестве стандарта ТМС. ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности и на силуфоле «UV-254».

1,2,3,4,4a,5,7,8,13b,13c-Декагидро-13H-бенз(g)индоло(2,3-a)индолизины (I, $n=1$). 0,005 моля соответствующего ненасыщенного основания IV в 100 мл безводного спирта в присутствии 0,05 г платиновой черни гидрировалось до прекращения поглощения водорода. Поглощалось 125 мл водорода (рассчитанное количество 112 мл). Катализатор отфильтровывался, промывался спиртом и растворитель отгонялся в вакууме. Затем остаток растворялся в эфире, экстракт высушивался над едким кали и пропускался через слой окиси алюминия.

Гидрирование непредельного основания (IV, $R''=Cl$) прекратилось после поглощения 245 мл водорода (рассчитанное количество—225 мл). После фильтрования катализатора и удаления растворителя остаток подщелачивался раствором едкого кали и экстрагировался эфиром. Последний высушивался над едким кали и пропусклся через слой окиси алюминия.

После удаления части эфира продукты восстановления оседали в виде бесцветных кристаллов или аморфных веществ. В ИК спектрах полученных веществ имелись больмановские полосы поглощения. ПМР спектры ($CDCl_3$), δ , м. д.: $R=R'=H$, $R''=CH_3$, 7,85 (индол NH), 7,4—7,25 (4Н-аромат. протоны), 1,2 (CH_3); $R=R''=H$, $R'=CH_3$, 8,1 (индол. NH), 7,4—7,2 (4Н-аромат. протоны), 1,18 (CH_3), 0,8—2 (протоны при С-1, С-2, С-3, С-4, С-4а и С-13с, $W_H=22$ гц); $R=R'=R''=H$, 7,8 (1Н-С индол. NH), 7,4—7,2 (4Н-аромат. протоны), 0,8—2 (протоны при С-1, С-2, С-3, С-4, С-4а и С-13а, $W_H=16$ гц).

Цитраты очищенных оснований осаждались из эфирных растворов.

Выходы и константы оснований и их солей даны в табл. 1 и 2.

Таблица 1
1,2,3,4,4а,5,7,8,13b,13с-Декагидро-13Н-бенз(г)индоло(2,3-а)индолизины (I, $n=1$)

R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, ν , cm^{-1}	
						C	H	N	C	H	N	в хлороформе	
												NH	обл. Больмана
H	H	H	89	205—206	0,72	81,11	8,00	10,47	81,15	8,32	10,51	3480	2725, 2780
H**	H	H	83	205—206	0,72	81,18	8,01	9,88	81,15	8,32	10,51	3475	2730, 2775
H	CH ₃	H	90	88—90	0,68	81,98	9,00	9,33	81,38	8,62	9,99	3480	2730, 2795
OCH ₃	H	H	92	155—158	0,72	76,68	8,30	9,24	76,98	8,16	9,45	3475	2720
H	H	CH ₃	91	158—160	0,68	81,19	8,40	9,91	81,30	8,62	9,99	3480	2740, 2810

* Хлороформ—ацетон, 8,5:1,5.

** Получено из основания IV ($R=R'=H$, $R''=Cl$).

Таблица 2
Цитраты 1,2,3,4,4а,5,7,8,13b,13с-декагидро-13Н-бенз(г)индоло(2,3-а)индолизин (I, $n=1$)

R	R'	R''	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
H	H	H	208—210	63,71	7,01	6,60	62,96	6,59	6,11
H	CH ₃	H	200—202	63,40	6,48	5,61	63,54	6,82	5,92
OCH ₃	H	H	153—155	61,17	6,66	5,61	61,46	6,60	5,73
H	H	CH ₃	194—198	63,20	7,01	5,97	63,54	6,82	5,92

* Цитраты плавятся с разложением.

Цис-син-1,2,3,4,4а,5,7,8,13b,13с-декагидро-13Н-бенз(г)индоло(2,3-а)индолизин (VI). К раствору 1,3 г (0,0047 моля) 1,2,3,4,4а,5,7,8,13b,13с-декагидро-13Н-бенз(г)индоло(2,3-а)индолизина, 0,7 мл триэтиламина и 65 мл треххлористого метилена, охлажденного до -10° в течение 40 мин, прибавлялось 0,6 г (0,0055 моля) трет.бутилгипохлорида в 5 мл четыреххлористого углерода так, чтобы температура не превышала -10° , затем охлаждение прекращалось и перемешивание смеси продолжалось еще 15 мин. Смесь промывалась водой, высушивалась над сернокислым натрием. После отгонки половины растворителя остаток подкислялся эфирным раствором хлористого водорода и растворитель отгонялся. Образованная соль (V) растворялась в 50 мл абс. спирта и гидрировалась в присутствии 0,1 г PtO_2 .

После поглощения 112 мл водорода (расчитанное количество 105 мл) гидрирование практически прекратилось. Катализатор отфильтровывался, раствор подщелачивался 7 мл 10% раствора едкого натра и спирт отгонялся в вакууме. Остаток экстрагировался хлороформом. Хлороформный раствор промывался водой, высушивался над сернокислым натрием и растворитель отгонялся в вакууме. Получено 0,8 г (62%) вещества. R_f 0,75 (хлороформ-ацетон, 9:1). Найдено %: С 81,27; Н 7,50; N 10,50. $C_{18}H_{20}N_2$. Вычислено %: С 81,77; Н 7,62; N 10, 60.

ИК спектр ($CHCl_3$), cm^{-1} : 3450 (NH). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1,4—2—(9H-метилен. протоны при C-4а, C-5, C-7, C-8, C-13b, C-13с, $W_H=4$ гц); 7,18 (4H-аромат. протоны).

1,2,3,4,4а,5,7,8,9,14,14b,14с-Додекагидроиндоло(2,3-с)изоиндоло(1,2-а)азепины (I, n=2). Смесь 0,005 моля ненасыщенного основания IV ($n=2$) и 0,05 г платиновой черни прогидрирована в спирте вышеуказанным способом. Гидрирование прекратилось после поглощения 120 мл водорода, а в случае наличия хлора в кольце E при двойной связи после поглощения 245 мл. Обработка и получение цитратов аналогичны вышеописанному.

Выходы и константы приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

1,2,3,4,4а,5,7,8,9,14,14b,14с-Додекагидроиндоло(2,3-с)изоиндоло(1,2-а)азепины
(I, n=2)

R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, ν, см ⁻¹
						C	H	N	C	H	N	в хлороформе
												NH
II	H	H	84	аморф.	0,63	81,47	8,32	9,90	81,38	8,62	9,99	3480
II**	H	H	91	аморф.	0,69	81,56	8,78	10,07	81,38	8,62	9,99	3480
H	CH ₃	H	92	92—94	0,70	81,42	8,45	9,76	81,58	8,90	9,51	3475

* Хлороформ—ацетон, 8:2.

** Получено из основания IV ($n=2$, $R=R'=H$, $R''=Cl$).

Таблица 4

1,2,3,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-Додекагидрониндоло(2,3-с)изониндоло(1,2-а)азепины
(I, n=2)

R	R'	R''	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
H	H	H	165—169	64,02	6,52	6,34	63,54	6,82	5,92
H	H	H	165—169	63,86	6,90	6,03	63,54	6,82	5,92
H	CH ₃	H	156—159	64,79	7,83	6,06	64,18	7,04	5,75

* Цитраты плавятся с разложением.

В ИК спектрах отсутствовали больмановские полосы. ПМР спектры (CDCl₃), δ, м. д.: R=R'=R''=H, 8,2 (индол. NH), 7,4—7,15 (4H-аромат. протоны), 0,8—2 (протоны при C-1, C-2, C-3, C-4, C-4a, C-14a). R=R''=H, R'=CH₃, 8,1 (индол. NH), 7,4—7,1 (4H-аромат. протоны), 1,2 (CH₃) и 0,8—2 (протоны при C-1, C-2, C-3, C-4, C-4a, C-14a).

ԻՆԴՈԼԻ ԱՇԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

LX. 1,2,3,4,4a,5,7,8,13b,13c-ԴԵԿԱՀԻԴՐՈ-13H-ԲԵՆԶ(g)ԻՆԴՈԼ(2,3-a)-
ԻՆԴՈԼԻԶԻՆՆԵՐ ԵՎ 1,2,3,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-ԴՈԴԵԿԱՀԻԴՐՈԻՏԻՆԵ-
ԴՈԼ(1,2-a)ԻՆԴՈԼ(2,3-c)ԱԶԵՊԻՆՆԵՐ

Ս. Հ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Ա. Գ. ԹԵՐԶԻԱՆ, Գ. Տ. ԲԱԴԵՎՈՍՅԱՆ,
Դ. Զ. ՊԱՐԹԵՎ և Է. Վ. ՎԼԱՍԵՆԿՈ

Կենսաբանական հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով, ստացված են պերհիդրո-13H-բենզ(g)ինդոլա(2,3-a)ինդոլիզիններ և պերհիդրո-իզոինդոլա(1,2-a)ինդոլա(2,3-c)ազեպիններ համապատասխան չհազեցած հիմքերի E օղակի C=C հիդրոմով: Ուսումնասիրված է նաև նրանց ստերեոքիմիան:

Հիմքերի մեծ մասը օժտված են անալգետիկ հատկությամբ:

INDOLE DERIVATIVES

LX. 1,2,3,4,4a,5,7,8,13b,13c-DECAHYDRO-13H-BENZ(g)INDOLO-(2,3-a)INDOLIZINES
AND 1,2,3,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-DODECAHYDROISOINDOLO(1,2-a)-
INDOLO-(2,3-c)AZEPINES

S. H. POGHOSSIAN, A. G. TERZIAN, G. T. TATEVOSSIAN,
D. Z. PARTEV and E. V. VLASENKO

For biological investigation purposes the title compound have been prepared by hydrogenation of the C=C double bond in the ring E of the corresponding unsaturated bases.

The stereochemistry of these compounds has also been studied. Most of the bases possess analgesic properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Погосян, А. Г. Терзян, О. И. Бакунц, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 26, 153 (1973).
2. С. А. Погосян, А. Г. Терзян, А. Б. Израелян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 27, 597 (1974).
3. С. А. Погосян, А. Г. Терзян, С. Р. Овакимян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 28, 345 (1975).
4. Ф. Р. Широян, Л. В. Хажакян, А. Р. Мкртчян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 20, 649 (1967).
5. C. G. Morison, W. A. Cetenko J. Shavel, J. Org. Chem., 32, 2763 (1967).
6. W. O. Godfredsen, S. Vangedal, Acta Chem. Scand., 10, 1414 (1956).

УДК 54.547:541.6/678.6

ПОЛИАНГИДРИДЫ НА ОСНОВЕ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 4,6-бис(*n*-КАРБОКСИФЕНОКСИ)-*s*-ТРИАЗИНОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 X 1977

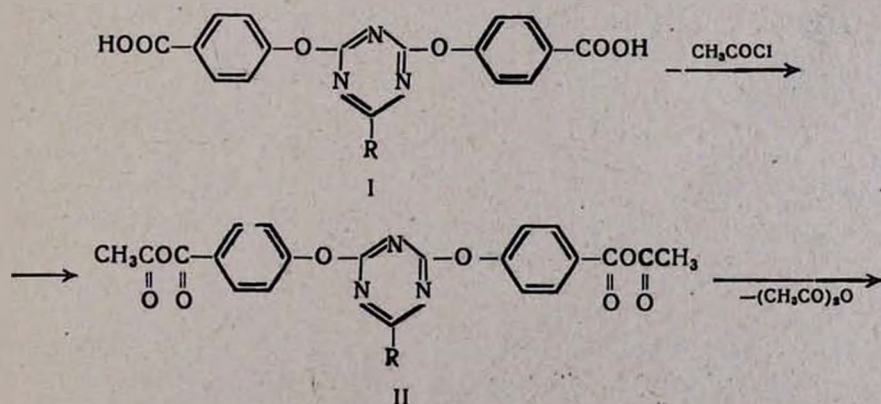
Взаимодействием 2-замещенных 4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазинов с хлористым ацетилом синтезирован ряд полиангидридов. Показано, что полученные полиангидриды устойчивы при хранении и обладают высокой термостойкостью.

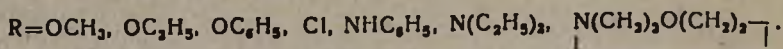
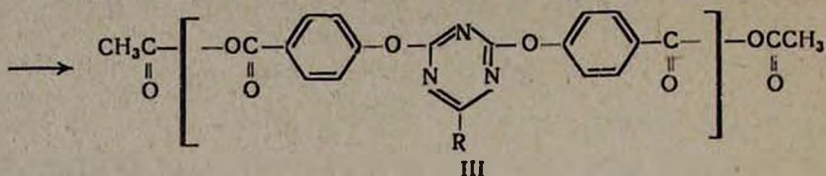
Табл. 2, библиограф. ссылок 11.

Впервые полиангидриды были получены Бечером и Слейдом [1]. Авторами работ [2—5] получено большое число ароматических полиангидридов и сополиангидридов. Многие из этих полимеров легко перерабатываются в пленки и волокна, обладающие ценными свойствами [2, 3], а полиангидрид терефталевой кислоты устойчив даже по отношению к царской водке [4].

За исключением работы [6], в которой описаны полиангидриды 2-замещенных 4,6-диглицил-*s*-триазинов, в литературе отсутствуют сведения о полиангидридах, содержащих *симм*-триазиновый цикл в главной цепи.

В настоящей работе описан синтез полиангидридов 2-*R*-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазинов. Реакцию полиангидридации осуществляли в две стадии: вначале взаимодействием соответствующих ди-кислот с избытком хлористого ацетила синтезировали смешанные ангидриды, затем термической поликонденсацией последних в вакууме получали полиангидриды по схеме





Первую стадию реакции (кипячение дикислоты с избытком ацетилхлорида) заканчивали к моменту полной гомогенизации реакционной смеси. В зависимости от характера R дикислоты кипячение продолжали от 2 до 19 час. Наиболее трудно гомогенизация происходит с дикислотами, содержащими в положении 2 триазинного цикла остатки диэтиламина, морфолина и хлора. В случае 2-метокси-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазина продукт первой стадии выделен в чистом виде. Его строение подтверждено данными элементного анализа и ИК спектров.

Вторую стадию реакции осуществляли в вакууме (5 мм) при 150—220° и продолжительности нагревания (τ) 3 часа. Эти условия выбраны исходя из влияния τ и температуры реакции на выход, температуру размягчения и характеристическую вязкость ($[\eta]$) полиангидрида на основе дикислоты $\text{R}=\text{OCH}_3$ (табл. 1). Дальнейшее увеличение τ и повышение температуры приводит к образованию неплавких и нерастворимых продуктов.

В случае дикислот $\text{R}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{—}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, NHC_6H_5 , OC_6H_5 полиангидриды с удовлетворительными выходами и значениями $[\eta]$ получены в более жестких условиях ($\tau=4$ часа, при 150—240°). Некоторые свойства полученных полиангидридов, а также данные их ИК спектров приведены в табл. 2.

Для полиангидридов $\text{R}=\text{NHC}_6\text{H}_5$ в ИК спектре обнаружена полоса поглощения в области 1660 см^{-1} , характерная для CON-связи, что указывает на протекание побочной реакции гомоконденсации за счет подвижного водорода аминогруппы.

Подверженность полученных полиангидридов гидролизу влагой воздуха была изучена по [7]. При этом влажность воздуха колебалась в пределах 50—75%, а температура 15—28°. После 60 суток хранения на воздухе температуры размягчения и ИК спектры полимеров не изменились, что говорит об их устойчивости при хранении. Однако они разлагаются концентрированными растворами минеральных кислот и при кипячении в воде: в ИК спектрах исчезают области поглощения, характерные для C—O—C группы.



По данным термогравиметрического анализа (ДТГ), полученные полиангидриды устойчивы на воздухе от 130 до 250°. Наиболее термо-

стойким оказался полиангидрид $R=N(C_2H_5)_2$ (табл. 2). Интенсивная потеря веса полимеров начинается при 225—280°.

Все полученные полиангидриды представляют собой низкомолекулярные ($[\eta]=0,11-0,25$ дл/г) порошки от белого до светло-коричневого цвета с т. разм. 145—275°. Они растворимы в N,N-диметилформамиде (ДМФА), N-метилпирролидоне, нитробензоле, ацетоне, практически не растворимы в эфире, алифатических и ароматических углеводородах. При высыхании растворов они образуют прозрачные, хрупкие пленки. Выходы, т. разм., $[\eta]$ и др. свойства полученных полимеров определены для переосажденных образцов.

Экспериментальная часть

Использованные в процессе синтеза и обработки полимеров растворители очищали по [8]. Исходные 2-метокси-, 2-этокси-, 2-фениламино-, 2-диэтиламино-, 2-морфолил- и 2-фенокси-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазины получали по [9—11].

2-Хлор-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазин. К 9,27 г (0,05 моля) цианурхлорида в 200 мл ацетона при 0° и интенсивном перемешивании прикапали раствор 13,8 г (0,1 моля) *n*-оксibenзойной кислоты в 200 мл 1 *n* едкого натра. Перемешивали еще 1 час при этой температуре, 2 часа при комнатной и оставили на ночь. На следующий день при пониженном давлении отогнали ацетон, а остаток подкислили соляной кислотой до pH 4, отфильтровали, высушили в вакууме при 20°. Получено 7 г (35,9%) 2-хлор-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазина. Перекристаллизированный из ДМФА порошок белого цвета имеет т. пл. 243—245°. Найдено %: С 52,24; Н 2,72; Cl 9,01; N 10,62. $C_{17}H_{10}ClN_3O_4$. Вычислено %: С 52,66; Н 2,60; Cl 9,15; N 10,84. ИК спектр, cm^{-1} : С—О—С 1700, 1220, 1170, 1130, С=N сопр. и фенил 1590, 1570, 1500.
||
О

Смешанный ангидрид 2-метокси-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазина и уксусной кислоты (II). Смесь 1,917 г (0,005 моля) 2-метокси-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазина и 5,1 г (0,05 моля) хлористого ацетила в 20 мл очищенного сухого хлороформа кипятили с обратным холодильником до полной гомогенизации реакционной смеси. Смесь охладили и при пониженном давлении отогнали избыток ацетилхлорида и хлороформа. Остаток растворили в хлороформе, высадили петролейным эфиром и высушили в вакууме при 20°. После 3-кратного переосаждения указанным способом получено 1,8 г (77,8%) II с т. пл. 58—60°, представляющего собой порошок белого цвета, хорошо растворимый в обычных органических растворителях. Он легко гидролизуется даже влагой воздуха—после 3 суток хранения при комнатной температуре на воздухе (влажность около 50%) его т. пл. составляла 90—95°. Найдено %: N 9,02. $C_{22}H_{17}N_3O_6$. Вычислено %: N 8,99. ИК

Таблица 1

Влияние температуры и (τ) на выход, т. разм. и $[\eta]$ полимеров
на основе 2-метоксн-4,6-бис(п-карбоксифенокси)-s-триазина

Условия синтеза		Выход полимера, %	Т. разм. поли- мера, °С	$[\eta]$ полимера, дл/г, 20°С
τ , час	температура II стадии реак- ции, °С			
0,5	150	35	95—100	0,052
1,0	150—170	42	100—110	0,067
2,0	150—200	49		0,098
3,0	150—220	60		0,130
4,0	150—240	28	240—245*	0,150*

* Выход, т. разм. и $[\eta]$ даны для растворимой части полимера.

Таблица 2

Некоторые свойства полиангидридов 2-R-4,6-бис(п-карбоксифенокси)-s-триазина

R	Выход, %	Т. разм., °С	$[\eta]$, дл/г, 20°	N, %		ИКС		Т. начала раз- ложения, °С (ДТГ)
				найдено	вычис- лено	группа	ν , см ⁻¹	
OCH ₃	60	195—205	0,25	11,39	11,56	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ C=N сопр. и фенил	1780, 1720, 1220, 1160, 1120 1620, 1600, 1570, 1500	220
OC ₂ H ₅	83	145—155	0,17	10,71	11,07	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ C=N сопр. и фенил	1790, 1730, 1220, 1160 1580, 1550, 1500	165
OC ₆ H ₅	42	190—200	0,12	9,37	9,83	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ C=N сопр. и фенил	1770, 1710, 1250, 1210, 1160 1590, 1560, 1500	200
NHC ₆ H ₅	45	190—195	0,13	14,61	13,13	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ C=N сопр. и фенил C—N	1760, 1710, 1250, 1200, 1160 1590, 1550, 1530 1660	130
N(C ₂ H ₅) ₂	32	230—240	0,11	14,30	13,78	—	—	250
N(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ — 	86	170—185	0,16	13,22	13,32	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ C=N сопр. и фенил	1780, 1720, 1260, 1210, 1160 1590, 1530, 1500	190
Cl	73	275—285	0,14	9,32	10,84	—	—	230

спектр, см^{-1} : $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 1780, 1720, $\text{C}=\text{N}$ сопр. и фенил 1590, 1570,
 $\begin{array}{c} \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$
 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 1220, 1160, 1120.

Полиангидриды 2-*R*-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазинов (III). Смесь 0,0056 моля I и 16,3 г (0,16 моля) ацетилхлорида кипятили до полной гомогенизации. Отогнали избыток хлористого ацетила, а остаток в зависимости от *R* нагревали в вакууме (5 мм) 3—4 час. при 150—240°. Образовавшийся блок очистили переосаждением из раствора полимера ДМФА эфиром, отфильтровывали, промыли эфиром и высушили в вакууме при 100° до постоянного веса (табл. 1, 2).

$T_{\text{разм}}$ полимеров определяли в капиллярах обычным способом, характеристическую вязкость—в вискозиметре Уббеллоде для растворов полимеров в ДМФА. ДТГ проводили на дериватографе системы Паулик. Паулик и Эрдей нагреванием навески полимера на воздухе от 20 до 500° (5°/мин). Из данных кривых ТГ путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери веса от температуры.

2-ՏԵՂԱԿԱՆԱԿԱՆ-4,6-բիս(պ-ԿԱՐԲՈՔՍԻՖԵՆՈՔՍԻ)-սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻԱՆՀԻԴՐԻԴՆԵՐ

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

2-Տեղակալված 4,6-բիս(պ-կարբօքսիֆենօքսի)-սիմ-տրիազինները պոլիկոնդենսացնելով ացետիլքլորիդով ստացված են համապատասխան պոլիանհիդրիդներ: Ցույց է տրված, որ ալդպիսի պոլիանհիդրիդները կայուն են պահպանման ընթացքում և բնորոշվում են բարձր ջերմակայունությամբ:

PREPARATION OF POLYANHYDRIDES ON THE BASIS OF 2-SUBSTITUTED-4,6-*bis*-(*p*-CARBOXYPHENOXY)-*s*-TRIAZINES

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

A series of polyanhydrides has been obtained by the polycondensation of 2-substituted-4,6-*bis*-(*p*-carboxyphenoxy)-*s*-triazines with acetyl chloride. It has been shown that they are stable on standing and possess high thermostability.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. E. Bucher, C. Slade, J. Am. Chem. Soc., 31, 1319 (1909).
2. A. Contx, J. Pol. Sci., 29, 343 (1958).
3. N. Yoda, Makromol. Chem., 32, 1 (1959).
4. F. Heglein, H. Tarrasch, Kunststoffe, 6, 5 (1959).
5. N. Yoda, A. Miyake, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1120 (1959).

6. В. Н. Заплишный, Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, Арм. хим. ж., 29, 1043 (1976).
7. М. С. Дуткин, Э. М. Гольдштейн, ЖОХ 26, 2559 (1956).
8. А. Вайсбергер, Д. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, ИЛ, М., 1958, стр. 267.
9. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 29, 597 (1976).
10. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 29, 963 (1976).
11. Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, Д. Н. Оганесян, Э. С. Аванесян, Арм. хим. ж., 30, 499 (1977).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.589+547.586

ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ
 К β -АРОИЛАКРИЛОВЫМ КИСЛОТАМ

С. Г. АГБАЛЯН, Р. Дж. ХАЧИКЯН и К. И. ТУМАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1977

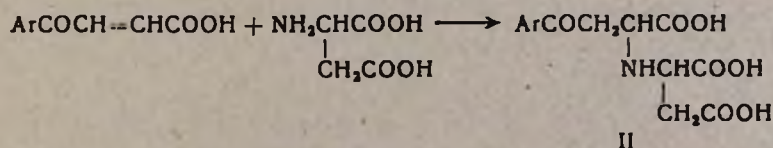
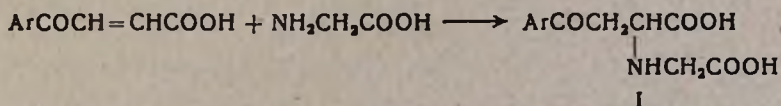
Взаимодействие аминокислотной и аспаргиновой кислот с β -ароилакриловыми кислотами приводит к образованию производных α -амино- β -ароилпропионовых кислот.

Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Реакции β -ароилакриловых кислот с аминами различного строения приводят к однозначному результату—образованию α -аминокислот [1]. Некоторые работы, в которых предполагалось образование β -аминокислот [2, 3] в настоящее время пересмотрены [4—7].

Изучены реакции β -ароилакриловых кислот с различными аминами, в том числе и ароматическими аминокислотами [6]. Однако реакции с алифатическими аминокислотами до сих пор не изучены. Между тем они могут представить определенный интерес для синтеза комплексонов [8] и биологически активных соединений [9].

Нами осуществлены реакции β -ароилакриловых кислот с аминокислотной и аспаргиновой кислотами. Реакции проведены при комнатной температуре в водном растворе едкого кали, взятом в количествах, необходимых для нейтрализации всех карбоксильных групп.



Строение синтезированных аминокислот I и II подтверждено данными ИК спектроскопии. Аминокислоты охарактеризованы в виде гид-

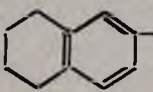
рохлоридов, полученных при действии хлористого водорода на их метанольные растворы, поскольку с разбавленными растворами соляной кислоты они не взаимодействуют.

Экспериментальная часть

β-Ароил-α-(2-карбоксиметил)аминопропионовые кислоты (I). К 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты добавили 5 мл воды и 1,12 г (0,02 моля) едкого кали, затем 0,75 г (0,01 моля) аминокислотной кислоты. Реакционную смесь выдержали при комнатной температуре 3 дня, после чего подкислили разбавленной соляной кислотой. Образовавшийся вязкий осадок тщательно промыли водой, декантировали, затем прилили 15 мл воды и оставили на несколько дней для кристаллизации. Кристаллические осадки очистили из растворителей, указанных в табл. 1. ИК спектры, см^{-1} : 1700—1710, 1680—1670 ($\text{C}=\text{O}$), 2300—2700 ($-\text{N}^+\text{<}$).

Таблица 1

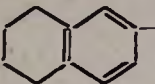
Кислоты I

Ar	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлоридов, °С
			С	Н	N	С	Н	N	
C_6H_5	76	151—153 (ацетон)	57,00	5,15	5,64	57,34	5,21	5,57	80—81
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	73	168—170 (метанол—вода)	58,81	5,39	5,44	58,87	5,70	5,28	149—150
	65	143 (ацетон)	62,79	6,08	4,44	62,94	6,27	4,58	69—71

β-Ароил-α-(N-сукцинил)аминопропионовые кислоты (II). К 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты добавили 5 мл воды и 1,68 г (0,03 моля) едкого кали. К образовавшемуся раствору присыпали 1,33 г (0,01 моля) аспаргиновой кислоты. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре на 4 дня, прозрачный раствор подкислили разбавленной соляной кислотой. Осевший хлопьевидный осадок многократно промывали водой, высушили и очистили из растворителей, указанных в табл. 2. ИК спектр, см^{-1} : 1700—1710, 1680—1660 ($\text{C}=\text{O}$), 2200—2700 ($-\text{N}^+\text{<}$).

Таблица 2

Кислоты II

Аг	Выход, %	Т. пл., °С, (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидро- хлоридов, °С
			С	Н	N	С	Н	N	
C_6H_5	71	205—206 (вода)	54,53	5,10	4,75	54,38	4,89	4,53	167
$n-CH_3C_6H_4$	57	126 (ацетон)	55,97	5,12	4,10	55,74	5,30	4,33	72—73
$n-CH_3OC_6H_4$	66	130—131 (метанол— ацетон)	52,95	4,80	4,08	53,45	4,46	4,10	100—101
	60	119—121 (метанол)	59,90	5,67	3,85	59,52	5,83	3,85	—

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, М. Н. Рыбинская, Л. В. Рыбин, Усп. хим. 36, 1089 (1967).
2. R. Moreau, G. Dumant, С. г. 250, 2383 (1960).
3. Q. Bougault, Chabrier, С. г., 226, 1378, 230 (1948).
4. M. Fraser, R. Raphael, J. Chem. Soc., 1950, 2245.
5. N. Cromptwell, P. Greger, K. Cook, J. Am. Chem. Soc., 78, 4412 (1956).
6. R. C. Moreau, P. Loiseau, С. г. Serle C 283, 589 (1976).
7. Н. П. Чуркина, Н. П. Гамбарян, Д. А. Бочвар, С. Г. Азбалян, Арм. хим. ж., 30, 370 (1977).
8. В. Г. Яшунский, О. И. Самойлова, Усп. хим. 45, 1537 (1976).
9. B. Wickberg, Chem. Comm., 1975, 946.

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРАХ II. ОЦЕНКА ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА ПОЛЯРИЗАЦИИ

С. Т. БАРСАМЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 22 X 1976

Количественная оценка потенциального барьера ε , преодолеваемого дипольным монослоем при действии усредненной напряженности электрического поля в процессе поляризации полимерного диэлектрика, представляет большой интерес. Ниже приводится расчет величины ε , называемой в дальнейшем энергией активации элементарного акта поляризации в полимерах, с использованием подхода усреднения предыдущего сообщения [1] относительно этого барьера; а также придерживаясь обозначений и экспериментальных подходов из динамической температурной зависимости тока через полимерный образец, получаем, что при любых последующих температурах T_1 и T_2 за токи I_1 и I_2 ответственны дипольные монослои, соответственно, dN_1 и dN_2 , а числа «закрепленных» в потенциальной яме дипольных монослоев равны отношению соответствующих вероятностей [2, 3]:

$$\frac{dN_1}{N - N_1} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT_1}\right) \quad (1)$$

$$\frac{dN_2}{N - N_2} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT_2}\right) \quad (2)$$

где ε_1 и ε_2 —энергии активаций элементарного акта поляризации дипольного монослоя при температурах, соответственно, T_1 и T_2 . Каждое из этих значений энергий активаций представляется усредненным от общего набора энергетических барьеров, что вызвано разнообразием этих барьеров в полимерной структуре [1]. В случае подобного процесса данных дипольных монослоев в низкомолекулярном жидком состоянии на основании классической кинетической теории жидкостей [2] для каждого из уравнений (1) и (2) было бы справедливо

$$\frac{dN_i}{N - N_i} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT_i}\right) \quad (3)$$

где ε_1 — аналогичная энергия активации дипольного монозвена в жидкой, низкомолекулярной среде. Ее величина, безусловно, будет меньшей, чем для твердой среды, следовательно, dN_1 для полимера (ур. 1 и 2) также будет меньшим по сравнению с жидкой, низкомолекулярной средой. Это рассуждение наводит на мысль об эффективности рассматриваемого поляризационного процесса в полимерах в мольном объеме, в котором за величину H_A в сумме ответственны не $\frac{N_A}{6}$ диполей [2, 4],

ориентированных в направлении поля с преодолением барьера ε_1 , а только $N - N_1$ или $N - N_2$ при температурах, соответственно, T_1 и T_2 преодолевающие барьеры, соответственно, ε_1 и ε_2 . Следовательно, считаем справедливым написать:

$$H_{A1} = (N - N_1) \varepsilon_1 \quad (4)$$

$$H_{A2} = (N - N_2) \varepsilon_2 \quad (5)$$

Предполагаем, что для полимера ε так же, как для жидкостей [2], зависит от температуры, но более сложно, хотя бы потому, что сегментальная форма в каждом порционном перемещении почти в любых кинетических процессах вызывает участие ограниченного количества звеньев [1]. При таких условиях энергия активации поляризации сегмента должна быть пропорциональна числу звеньев (n_m) в нем.

$$h_{Aml} = n_{ml} \varepsilon_l \quad (6)$$

Предлагаем более сложную температурную зависимость, чем экспоненциальная, для параметра n_{ml} , обусловленную одновременным изменением множества факторов ближнего порядка с разной интенсивностью: гибкость цепи, свободный объем полимера, мономерный коэффициент трения и т. д. Хотя каждый фактор можно моделировать как экспоненциальную температурную зависимость в различных температурных областях, эти факторы приведут, по-видимому, к более сложной зависимости ε . Следовательно, считаем справедливым это изменение выразить в виде

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 - \Delta\varepsilon \quad (7)$$

где $\Delta\varepsilon$ — прирост* энергии активации элементарного акта поляризации в интервале температур $T_2 - T_1$.

Ниже приводится расчет температурной зависимости ε . Из ур. (4) и (5) получим:

$$\frac{H_{A2}}{H_{A1}} = \frac{N - N_2}{N - N_1} \left(1 - \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_1} \right) \quad (8)$$

* Знак величины $\Delta\varepsilon$ не влияет на данный расчет.

Далее, сравнивая ур. (1) и (2) и используя соотношение (7), из ур. (8) можно получить:

$$\varepsilon_1 = k \frac{T_2 \ln \frac{dN_2}{dN_1} \cdot \frac{N - N_1}{N - N_2}}{\frac{T_2}{T_1} - \frac{N - N_1}{N - N_2} \cdot \frac{H_{12}}{H_{11}}} \quad (9)$$

Аналогично выводу уравнения для величины H_A [1] ур. (9) также можно привести к удобному расчетному виду:

$$\varepsilon_1 = k \frac{T_2 \ln \frac{J_2(J_1 + J_{пр})(T_{пр} - T_1)}{J_1(J_2 + J_{пр})(T_{пр} - T_2)}}{\frac{T_2}{T_1} - \frac{H_{12}(J_1 + J_{пр})(T_{пр} - T_1)}{H_{11}(J_2 + J_{пр})(T_{пр} - T_2)}} \quad (10)$$

Таким образом, формула (10) позволяет рассчитать энергию активации элементарного акта поляризации дипольного мономерного звена при данной температуре (T_1), если экспериментально определены удельные электропроводности и энергии активаций мономерного объема данного полимера при данной (T_1) и последующей (T_2) температурах, а также предельная электропроводность ($J_{пр}$) при конечной температуре измерения ($T_{пр}$). Затем можно определить количество дипольных мономерных звеньев (dN_1), участвующих в процессе поляризации, например, при T_1 , в мономерном объеме за единицу времени, подставляя в формулу (1) значения $N - N_1$ из ур. (4) и ε_1 из расчетной формулы (10).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Т. Барсамян, Арм. хим. ж., 31, 214 (1978).
2. С. Я. Френкель, Собрание избранных трудов, т. 2, Изд. АН СССР, Л., 1958, стр. 239.
3. H. Eyring, W. Kauzmann, J. Am. Chem. Soc., 62, 3113 (1940).
4. Г. И. Скандави, Физика диэлектриков (область слабых полей), ГИТТЛ, М—Л, 1949, стр. 43—53.

ОТВЕРЖДЕНИЕ ТРИС(2,5-ДИОКСОТЕТРАГИДРОФУРИЛ-4)ИЗО- ЦИАНУРАТА АЛИФАТИЧЕСКИМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

М. Л. ЕРИЦЯН, Р. А. КАРАМЯН, Б. С. АРУТЮНЯН и К. А. ЕСАЯН

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

Поступило 23 VII 1976

В данной работе проведено отверждение с изучением физико-механических характеристик ранее синтезированного трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурата в присутствии алифатических и ароматических моно- и диамитнов [1].

В качестве аминов использованы диэтиламин (ДЭА), анилин (А), *п,п*-фенилендиамин (ФДА) и гексаметилендиамин (ГМДА).

Отверждение трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурата указанными аминами проводилось при 85—95° в течение 3—4 час. в растворе диметилформамида. В качестве катализатора применялась концентрированная серная кислота.

Через 20—25 мин. после начала отверждения трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурата аминами во всех случаях наблюдается постепенное выпадение осадка. Получающиеся после отгонки растворителя и сушки при 60—70° в вакууме в течение 24 час. отвержденные продукты не растворяются в органических растворителях и не имеют температуры размягчения. Выше 250° они разлагаются.

При отверждении трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурата аминами соотношения реагирующих компонентов регулировались таким образом, чтобы получить по возможности большее число ангидридных групп в полимерной цепи, имеющих существенное значение при создании композиционных материалов.

Полученные поликонденсаты исследовались методом термогравиметрии (рис.). Из термогравиметрических кривых видно, что природа отвердителя значительно влияет на термостабильность отвержденных продуктов.

Экспериментальная часть

ИК спектры продуктов снимались на приборе UR-20 в интервале поглощений от 650 до 3400 см⁻¹.

Использовался диметилформамид с γ кип $153^{\circ}/760$ мм рт. ст., p_D^{20} 1,4294, серная кислота с d 1,8365, ФДА марки «ч.д.а.», А, ДЭА и ГМДА марки «ч.», трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурат, полученный по [2].

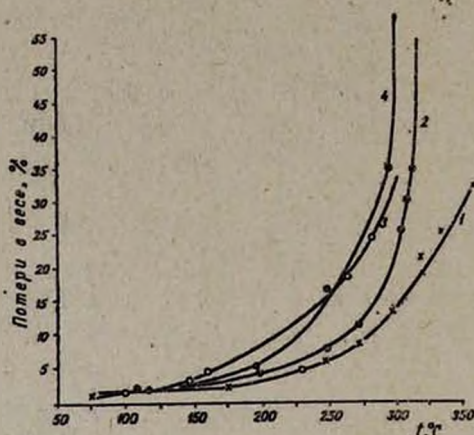


Рис. Кинетика разложения отвержденных продуктов трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурата с аминами: 1—ФДА, 2—А, 3—ДЭА, 4—ГМДА.

Отверждение трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурата *n,n*-фенилендиамином. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещают 5 г (0,0118 моля) трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурата, 25 мл ДМФА и перемешивают до полного растворения. Добавляют 0,3—0,4 мл конц. серной кислоты, 2,04 г (0,0118 моля) порошкообразного ФДА перемешивают до полной гомогенизации реакционной среды. Затем интенсивным перемешиванием поднимают температуру до 85° и проводят реакцию в течение 3,5 час. Через 25—30 мин. от начала реакции наблюдается постепенное выделение сшитого продукта темно-коричневого цвета. После завершения реакции фильтрованием отделяют продукт, промывают его этиловым спиртом для удаления непрореагировавшего трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурата и ФДА и сушат в вакууме при 70° в течение 24 час. Выход отвержденного продукта 77%. ИК спектр, см^{-1} : CO-O-CO - 1080 и 1730, бенз. кольцо 825, 1500 и 1540.

Отверждение трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурата анилином. Реакцию проводят аналогично предыдущему с прибавлением 2,194 г (0,0236 моля) анилина. Продукт фильтруют и промывают этиловым спиртом. Выход 65%. ИК спектр, см^{-1} : $-\text{CO-NH-R}$ 1620 и 3340, $-\text{CO-O-CO}-$ 1080 и 1720, бенз. кольцо 690, 1500 и 1540.

Отверждение трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурата диэтиламином. Проводят аналогично предыдущему с прибавлением 2,63 г (0,0236 моля) ДЭА. Поднимают температуру реакционной среды до 70° и проводят реакцию при данной температуре в течение 1—1,5 часа, за-

тем при 90—95° 2—2,5 часа. Образование продукта наблюдается через 30 мин. от начала реакции в виде темно-коричневых хлопьев, которые отделяют фильтрованием. Осадок промывают этиловым спиртом и сушат при 60—70° в течение 24 час. Выход 80%. ИК спектр, см^{-1} : —CO—1650 и 3350, C_2H_5 1450 и 29606, —CO—O—CO—1080 и 1720.

Отверждение трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурата гексаметилендиамином. Реакцию проводят аналогично предыдущему с добавлением 1,369 г (0,0118 моля) ГМДА. После его полного растворения температуру реакционной среды поднимают до 90—95°. Продолжительность реакции 3,5—4 часа. Выделение продукта наблюдается через 20—25 мин. от начала реакции. Продукт в виде темно-коричневой смолы фильтруют, промывают этиловым спиртом и сушат в вакууме при 60—70° в течение 24 час. Выход 85%. ИК спектр, см^{-1} : —CO—NH—R 1635 и 3400, —CO—O—CO— 1018 и 1720, —(CH₂)—1370, 14660 и 2870.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Devildson, H. Irovrannen, J. Am. Chem. Soc., **80**, 376 (1958).
2. М. Л. Ерицяи, Р. А. Карамян, Б. С. Арутюнян, К. А. Есаян, Арм. хим ж., **31**, 282 (1978).

ПОЛУЧЕНИЕ ТРИС(2,5-ДИОКСОТЕТРАГИДРОФУРИЛ-4)ИЗОЦИАНУРАТА И СМОЛ НА ЕГО ОСНОВЕ

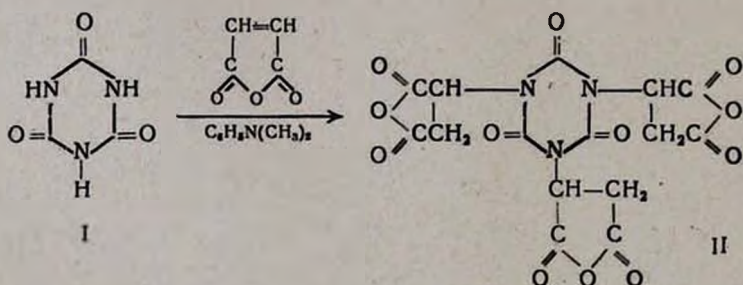
М. Л. ЕРИЦЯН, Р. А. КАРАМЯН, Б. С. АРУТЮНЯН и К. А. ЕСАЯН

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

Поступило 23 VIII 1976

Целью настоящей работы является получение трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурата и на его основе синтез смол с бифункциональными гидроксилсодержащими соединениями.

Трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурат (II) получен взаимодействием циануровой кислоты с малеиновым ангидридом в диметилформамиде в присутствии диметиланилина в качестве катализатора [1].



Оптимальное отношение [II]/[I] 5:1, температура реакции 130—135°.

На основе трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурата синтезированы различные смолы поликонденсацией с соединениями, содержащими две или более гидроксильные группы, при 40—110° в присутствии концентрированной серной кислоты.

В ходе поликонденсации реакционная масса остается гомогенной до глубокой стадии конверсии мономеров, а поликонденсаты представляют собой высоковязкую темно-коричневую массу. Полученные смолы хорошо растворимы в органических растворителях (спирты, кетоны, хлорсодержащие углеводороды и т. д.) и в воде, что обусловлено, по-видимому, отсутствием трехмерной структуры. При увеличении соотношения реагентов [двух-сп]/[II] от 1 до 10 при заданных условиях поликонденсации (40—110°, 3,5—4 часа) образования геля не

наблюдается и не снижается растворимость смол в вышеуказанных растворителях. При повышении температуры поликонденсации от 110 до 160° наблюдается выделение сшитого полимера, который не растворяется, а лишь набухает в полярных растворителях.

Экспериментальная часть

Трис(2,5-диоксотетрагидрофурил-4)изоцианурат. К 50 мл ДМФА постепенно добавляют 6 г (0,046 моля) циануровой кислоты, при интенсивном перемешивании нагревают до полного ее растворения и добавляют 3 мл диметиланилина. Постепенно добавляют 22,5 г (0,23 моля) малеинового ангидрида при 65—75° и при указанной температуре продолжают перемешивание в течение 30—40 мин. Повышают температуру реакционной среды в течение 25 мин. до 135—150° и перемешивают при этой температуре 3,5—4 часа. Отгоняют растворитель в вакууме, продукт отделяют многократным промыванием хлороформом и сушат при 2,5—3 мм рт. ст. и 25—30°. Выделяют целевой продукт темно-коричневого цвета с т. пл. 36—37°. Найдено %: С 42,16; Н 2,2; N 9,65. $C_{16}H_9O_{12}N_3$. Вычислено %: С 42,55; Н 2,12; N 9,92.

Данными ИК-спектров (на UR-20) установлено наличие s-триазинового кольца, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad \diagup \text{O} \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \parallel \text{O} \end{array}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$, и $>\text{CH}$ группировок в областях поглощения 763, 1210—1280, 1680—1720, 1370—1440 и 2800—2900 см^{-1} , соответственно.

Поликонденсация II с дифенилолпропаном. К 8,07 г (0,0354 моля) дифенилолпропана в 15 мл ДМФА при перемешивании добавляют 2—3 капли конц. серной кислоты и прикапывают 10 г (0,0236 моля) II, растворенного в 20 мл ДМФА, в течение 30 мин. Постоянным перемешиванием поднимают температуру реакционной смеси до 45—50° и проводят реакцию при указанной температуре в течение 2,5—3 час. После завершения реакции полностью отгоняют растворитель в вакууме. В результате получается высоковязкая темно-коричневая масса, обладающая хорошей липкостью, пропитываемостью различными пористыми материалами. В ИК спектрах поликонденсата обнаружено

наличие полосы поглощения следующих групп $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ , $-\text{CO}-\text{COOH}$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, в областях 1180—1240, 1640—1740 и 1160—1290, 840 см^{-1} , соответственно.

Конденсация II с этиленгликолем проводится аналогично при 55—60° в течение 3—4 час. ИК спектр, см^{-1} : $-\text{CO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 1640—1740, 1050—1085, соответственно.

Конденсация II с глицерином проводится аналогично при 60—80°. ИК спектр, см^{-1} : —CO, —CH₂—CH—CH₂— 1640—1740, 1100—1500, соответственно.



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Франц. пат. № 2.145.729. Опубликовано в о/б «Промышленная собственность», № 8, 1973.