

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԱԿԱՆԱԿԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Основен в 1947 г.
Выходит 12 раз в год

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ն Գ Ի Ա

Ա. Թ. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղդյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Թառայան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրենյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (սլոն. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабалян (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, Բաբկամուտյան, 24դ, հեռ. 56-08-31

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

Ըճգեանաւոր և ֆիզիկական բիմիա

Գևորգյան Մ. Գ., Բելլերյան Ն. Մ., Աշոյան Ա. Պ. — Նաաբուսի պենտագոնի- սուլֆոնատի ազդեցութիւնը դիֆէնիլամին—կալիումի պերսուլֆատ ռեակցիայի կինետիկայի վրա	291
Գևորգյան Մ. Գ., Կարապետյան Թ. Ղ., Մարյանյան Ա. Ի., Լեւոնյան Ա. Վ., Մել- քոնյան Լ. Դ. — Ուշոռոգին մակերեսներն ալտիվ նյութի փոքր ազնւոյն- ներէ ազդեցութիւնը դիֆէնիլամին—կալիումի պերսուլֆատ ռեակցիայի կինետիկայի վրա	296
Բարսեղյան Մ. Թ. — Պոլիմերներու էլեկտրական բեռնացման պրոցեսի թերմո- կինետիկական հետազոտութիւնը	304
Դավիթյան Դ. Բ. — Էլեկտրոկինետիկական պրոցեսիայի առաջացման մի հնա- բաժնի մեխանիզմի մասին	313

Սոցալական և անալիթիկ բիմիա

Կոստանյան Ա. Կ., Գուլլեր Բ. Դ., Զինյուկ Ռ. Յու., Պոլին Մ. Ն. — Անհիդրիտի բյուրեղացման ուսումնասիրութիւնը ֆոսֆորաթթվական լուծուցիներում	320
---	-----

Օրգանական բիմիա

Մկրտչյան Ռ. Ս., Մելլերյան Տ. Ռ., Թորոսյան Գ. Լ., Թահմազյան Կ. Մ., Բա- բայան Ա. Թ. — Հետազոտութիւններ ամինների և ամինիումային միա- ցութիւնների բնագոյացումում . CXXXVІІІ. Կարբոնային թթուների ալիլ- ՅԷ-պենտապտիկիլ(ֆուրֆուրիլ)ամինների ներմուծկուլային ցիկլում	329
Նիկողոսյան Լ. Լ., Նղիսաբարյան Ա. Մ., Քիրամիշյան Կ. Պ., Մարյան Ն. Մ., Մա- րտոսյան Ռ. Լ. — Դիպլիլ-պ-(2-մեթիլ-5-հեքսեն-3-ին)ֆենիլֆոսֆատների սինթեզը և ազդեցութիւնը պոլիմերացման ուսումնասիրութիւնը	333
Հայնաբարյան Ա. Լ., Մանուկյան Մ. Ա., Դանդաշյան Մ. Տ. — Որոշ մոնո- և դիպլի- տամերի սինթեզ	337
Հարութչյան Կ. Ս., Ռոստոմյան Լ. Լ., Զալիւնյան Մ. Գ., Դանդաշյան Մ. Տ. — Դի- կարբոնաթթուների խառը և սեմեթիկ էսթերների սինթեզ	341
Սոլովիով Մ. Պ., Գրիգորյան Ռ. Թ., Մարգարյան Է. Ա. — Մի շարք N-(3-(8-ինդո- լիլթիլ)իմիդների և Նրանց վերականգնված անալոգների սինթեզը և ուսումնասիրութիւնները	345
Վարդանյան Ս. Լ., Հակոբյան Տ. Ռ., Պարոնիկյան Ն. Գ. — Կրաուն-էթերների քի- միա . 1. Նոր մակրոցիկլերի սինթեզը և լինկուլ դիֆուրֆուրիլսուլֆիդ-5,5- դիկարբոնաթթվից	349
Թորոսյան Ա. Գ., Միրզոյան Ռ. Լ., Իրադյան Մ. Ա. — Իմիդազոլի ածանցյալներ X. Տեղակալված 4(5)-ֆենիլիմիդազոլների բրոմածանցյալների սինթեզը և մասս-սպեկտրոմետրիկ հետազոտումը	353

Կարճ հաղորդումներ

Գրիգորյան Ս. Կ. — Երկաթե կոբալտի և պղնձի իոնների ազդեցութիւնը կու- մուլի հիդրոպերօքսիդի և մորֆոլինի ռեակցիայի կինետիկայի վրա ջրային միջավայրում	357
Փիրումյան Գ. Պ., Գրիգորյան Գ. Գ., Բելլերյան Ն. Մ. — OC-20 և OC-55 ու- նիոններ ՄԱՆ-երի թերմոդերմիկ ուսումնասիրութիւնը	361
Շիրոյան Յ. Ռ., Ավետյան Վ. Թ. — Ինդուլի ածանցյալներ, LV. 10-Մեթօքսի(բեն- զիլօքսի)-3-մեթիլ-13,16,17,18,19,20-հեքսահիդրոինիմալները	363
Երիցյան Մ. Լ., Մարտոսյան Լ. Լ., Աղասարյան Ա. Վ. — 1,3-Դիբենզիլ-3-ալիլիդո- ցիանուրատի սինթեզը	366
Դոնսկի Ի. Բ., Մարեաշյան Ռ. Լ. — Լուծիչի ազդեցութիւնը հիդրազինների պիկ- րիլացման ռեակցիայի վրա	368

Общая и физическая химия

<i>Геворкян М. Г., Бейлерян Н. М., Аштян А. П.</i> — Влияние мицелл пентадецилсульфоната натрия на кинетику реакции дифениламина с персульфатом калия	291
<i>Геворкян М. Г., Карапетян Т. Г., Марьянн А. И., Левонян А. В., Мелконян Л. Г.</i> — Влияние добавок неионогенных мицеллообразующих веществ на кинетику реакции дифениламина с персульфатом калия	296
<i>Барсаян С. Т.</i> — Термокинетическое исследование процесса электрической поляризации в полимерах. III. Кинетика процесса поляризации	304
<i>Давидян Д. Б.</i> — Об одном возможном механизме возникновения электрокинетического потенциала	313

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Костаян А. К., Гуллер Б. Д., Зинюк Р. Ю., Позин М. Е.</i> — Исследование кристаллизации ангидрита в фосфорнокислых растворах	320
---	-----

Органическая химия

<i>Мкртчян Р. С., Меликян Т. Р., Торосян Г. О., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХХХVIII. Внутримолекулярная циклизация аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амидов карбоновых кислот	328
<i>Никогосян Л. Л., Егиазарян А. М., Кирамиджян К. П., Морлян Н. М., Матевосян Р. О.</i> — Синтез и изучение радикальной полимеризации диалкил-п-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфатов	333
<i>Ахназарян А. А., Манукян М. А., Дангян М. Т.</i> — Синтез некоторых моно- и дилактамов	337
<i>Арутюнян В. С., Ростомян Л. О., Залинян М. Г., Дангян М. Т.</i> — Синтез симметричных и смешанных эфиров дикарбоновых кислот	341
<i>Соломина Л. П., Григорян Р. Т., Маркарян Э. А.</i> — Синтез и исследования некоторых N[β -(3-индолилэтил)]имидов и их восстановленных аналогов	345
<i>Вартанян С. А., Акопян Т. Р., Пароникян Е. Г.</i> — Химия краун-эфиров. I. Синтез новых макроциклов исходя из дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты	349
<i>Торосян А. Г., Мирзоян Р. Г., Ирадян М. А.</i> — Производные имидазола. X. Синтез и масс-спектры бромпроизводных замещенного 4(5)-фенилимидазола	353

Краткие сообщения

<i>Григорян С. К.</i> — Влияние двухвалентных ионов кобальта и меди на кинетику реакции гидроперекиси кумола с морфолином в водной среде	357
<i>Пирумян Г. П., Григорян Г. Г., Бейлерян Н. М.</i> — О термическом разложении НПВВ ОС ¹ -20 и ОС-55	361
<i>Широян Ф. Р., Аветян В. Т.</i> — Производные индола. LV. 10-Метокси(бензилокси)-3-метил-15,16,17,18,19,20-гексадегидрохихимбаны	363
<i>Ерицян М. Л., Марукян А. О., Агасарян А. В.</i> — 1,3-Дибензил-5-аллилизонанурат	366
<i>Донских И. Б., Матевосян Р. О.</i> — Влияние растворителя на реакцию пикрирования гидразинов	368

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Guevorkian M. G., Beylerian N. M., Asht'ian A. P.</i> — The Influence of Sodium Pentadecylsulphonate on the Reaction Kinetics between Diphenylamine and Potassium Persulphate	291
<i>Guevorkian M. G., Karapetian T. Gh., Maranian A. I., Levonian A. V., Melkonian L. G.</i> — The Influence of Small Amounts of Nonionic Detergents on the Reaction Kinetics between Diphenylamine and Potassium Persulphate	296
<i>Barsamian S. T.</i> — Thermokinetic Investigations of Polarization Processes in Polymers. III. Kinetics of the Polarization Process in Polymers . . .	304
<i>Davidian D. B.</i> — About a Possible Mechanism of Electrokinetic Potential Formation	313

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Kostanian A. K., Guller B. D., Zinyuk R. Yu., Pozin M. E.</i> — Investigation of Anhydrite Crystallization in Phosphoric Acid Solutions	320
--	-----

Organic Chemistry

<i>Mkrtchian R. S., Melikian T. R., Torossian G. H., Tahmazian K. Ts., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXXXVIII. Intramolecular Cyclization of Allyl-2,4-pentadienyl(furfuryl)carboxylic Acid Amides	328
<i>Nikoghossian L. L., Eghlazarian A. M., Kiramijian K. P., Morlian N. M., Matevosian R. H.</i> — Synthesis of Dialkyl- <i>p</i> -(2-methyl-5-hexen-3-yne)-phenylphosphates and Investigation of their Radical Polymerization	333
<i>Hakhnazarian A. H., Manukian M. A., Danghian M. T.</i> — Synthesis of Some Mono- and Dilactams	338
<i>Harutyunian V. S., Rostomian L. H., Zalinian M. G., Danghian M. T.</i> — Synthesis of Symmetrical and Mixed Dicarboxylic Acid Esters	341
<i>Solomina L. P., Grigorian R. T., Markarian E. A.</i> — Synthesis and Investigation of Some N-(3-indolyloethyl)imides and their Reduced Analogs	345
<i>Vartanian S. H., Hakopian T. R., Paronikian E. G.</i> — Chemistry of Crown Ethers. I. Synthesis of New Macrocycles Starting with Difurfurysulphide-5,5'-dicarboxylic Acid	349
<i>Torossian A. G., Mirzoyan R. H., Iradian M. A.</i> — Imidazole Derivatives. X. Synthesis and Mass-spectral Investigations of Bromoderivatives of Substituted 4(5)-Phenylimidazoles	353

Short Communications

<i>Grigorian S. K.</i> — The Influence of Co^{2+} and Cu^{2+} Ions on Cumene Hydroperoxidemorpholine Reaction Kinetics in an Aqueous Medium	357
<i>Piroumian G. P., Grigorian G. G., Beylerian N. M.</i> — Thermographic Investigation of Non-ionic OC-type Surface Active Substances	361
<i>Shitroyan F. S., Avetian V. T.</i> — Indole Derivatives. LV. 10-Methoxy-(benzyloxy)-3-methyl-15,16,17,18,19,20-hexadehydroyohimbanes	363
<i>Yeritsian M. L., Maroukian A. O., Aghassarian A. B.</i> — Synthesis of 1,3-Dibenzyl-5-allylsocyanurate	366
<i>Donskikh I. B., Matevosian R. H.</i> — The Solvent Effect on the Picrylation of Hydrazines	368



ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 531.1+547.554+661.185.1+661.312

ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ
 НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ДИФЕНИЛАМИНА
 С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и А. П. АШТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 I 1977

Изучена кинетика реакции дифениламина (А) с персульфатом калия (Р) в водно-этанольных растворах анионактивного эмульгатора—пентадецилсульфоната натрия (Е-30).

Показано, что в присутствии мицелл Е-30 уменьшается скорость и изменяется стехиометрия реакции. Предполагается, что эти изменения обусловлены различным сродством к слою эмульгатора—окислителя—Р и восстановителя А или I продукта его окисления—тетрафенилгидразина (ТФГ), что приводит к делокализации одного из реагентов в зоне реакции.

Рис. 4, библиограф. ссылок 9.

В настоящее время много работ посвящается изучению влияния мицеллообразующих поверхностно-активных веществ на кинетику различных реакций. Это обусловлено тем, что в мицеллярных системах создаются возможности для регулирования скоростей и направлений химических реакций, а также для изучения их механизма [1, 2]. Изучение закономерностей мицеллярного катализа важно и потому, что некоторые стороны этого явления обнаруживают сходные черты с механизмом действия ферментов [3, 4].

Установление механизма влияния мицелл на реакцию, очевидно, даст возможность определить характер взаимодействия мицелл с реагентами, в частности установить место их локализации.

Ранее было показано [5—8], что в водно-этанольных растворах скорости расхода Р и накопления окрашенного продукта реакции—тетрафенилбензидин виолета (В), выражаются уравнениями второго порядка. При этом на 1 моль Р расходуется 1/2 моля А и образуется 1/4 моля В. Был предложен также механизм образования В через стадию образования ТФГ. В данной работе изучено влияние мицелл Е-30 на указанную реакцию.

Реакцию между дифениламиноом (маслорастворимый) и персульфатом калия (водорастворимый) проводили при $35 \pm 0,05^\circ\text{C}$ в водно-

этанольных растворах анионактивного эмульгатора Е-30 (алкилсульфоната натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$). За скоростью реакции следили по расходу Р, определяемого йодометрически, и по образованию окрашенного продукта реакции В, определяемого колориметрически при λ 453 нм на приборе ФЭКН-57.

Из рис. 1 видно, что суммарная скорость расхода Р в водно-этанольных растворах А в присутствии Е-30 уменьшается.

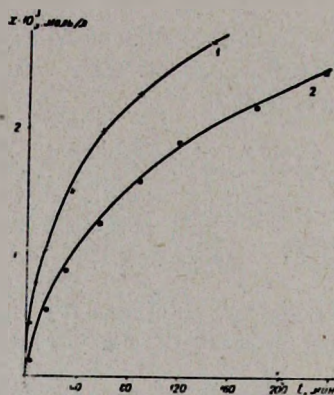


Рис. 1. Кинетические кривые расхода персульфата ($[A]=[P]=0,005$ М/л) в отсутствие (кр. 1) и в присутствии ПАВ (кр. 2, ПАВ=1,65%).

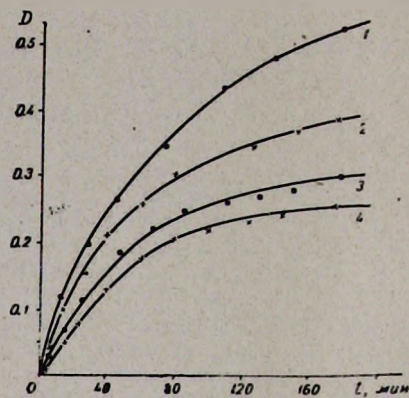


Рис. 2. Кинетические кривые накопления окрашенного продукта реакции $A+P$ ($[A]=[P]=0,005$ М/л) в присутствии различных концентраций ПАВ (%): 1 — $[E-30]=0$, 2 — $[E-30]=1,65$, 3 — $[E-30]=3$, 4 — $[E-30]=5$.

На рис. 2 представлены кинетические кривые накопления продукта реакции в присутствии различных концентраций Е-30. Как видим, с увеличением концентрации Е-30 скорость процесса уменьшается.

Концентрационная зависимость реакции $A+P$ в водно-этанольных растворах поверхностно-активного вещества А и Р изучалась при изменении $[A]_0$ и $[P]_0$ от $1 \cdot 10^{-3}$ до $15 \cdot 10^{-3}$ М/л при $[ПАВ]=1,65\%$ = const. Исходя из значений нулевых скоростей реакции было установлено, что порядок реакции и по А, и по Р первый (рис. 3).

Изучено влияние температуры (от 15 до 45°) на скорость расхода Р и образование В. Полученные кинетические кривые спрямляются в координатах реакции II порядка при стехиометрическом коэффициенте $1A:1P$.

Рассчитаны значения эффективных констант скоростей реакции при различных температурах, удовлетворяющие уравнению Аррениуса. Эффективная энергия активации реакции $A+P$ в водно-этанольных мицеллярных растворах Е-30, как и в безмицеллярных, равна 12,5 ккал/моль.

Изучено также влияние добавок щелочи и кислоты на скорость расхода Р в присутствии ПАВ.

Как видно из рис. 4, добавки КОН увеличивают скорость расхода Р в водно-этанольных растворах А, содержащих и не содержащих мицеллы ПАВ. Однако в мицеллярных растворах увеличение скорости Р меньше. Добавки H_2SO_4 при концентрации 0,1 М/л в мицеллярных системах несколько замедляют, а в безмицеллярных не влияют на скорость расхода Р. Ускоряющее действие добавок щелочи на реакцию $A+P$ можно объяснить [9] увеличением скорости лимитирующей стадии—депротонизации образующегося катион-радикала A^+ . Отсутствие влияния кислоты объясняется тем, что дифениламин как слабое основание ($pK_B = 13,15$) не способен к солеобразованию, в результате чего концентрация свободного амина остается неизменной. Некоторое уменьшение скорости расхода Р в мицеллярных растворах Е-30 в присутствии как добавок щелочи, так и добавок кислоты (по сравнению с безмицеллярными системами), очевидно, обусловлено тем, что и щелочи, и кислоты действуют как электролиты, изменяя структуру мицелл.

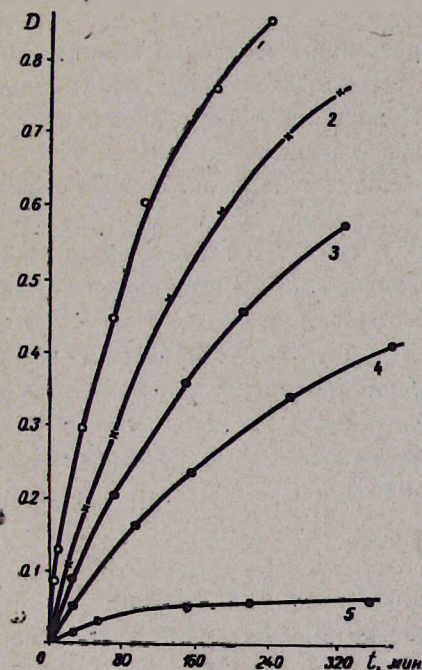


Рис. 3. Зависимость кинетики реакции от $[A]_0$, $[P]=0,05$ М/л, $[ПАВ]=1,65\%$. Концентрация А (М/л): 1—0,015, 2—0,010, 3—0,0075, 4—0,005, 5—0,001.

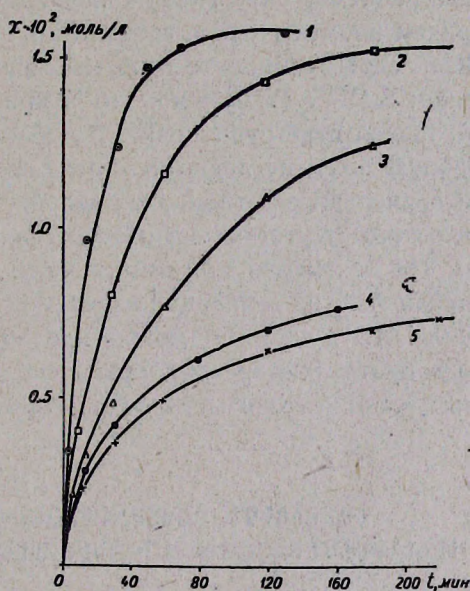


Рис. 4. Влияние pH реакционной среды на кинетику расхода персульфата $[A]=[P]=0,005$ М/л. 1— $[KOH]=0,28$ М/л, $[ПАВ]=0$, 2— $[KOH]=0,28$ М/л, $[ПАВ]=1,65\%$; 3— $[KOH]=0,07$ М/л, $[ПАВ]=1,65\%$; 4— $[KOH]=[H_2SO_4]=[ПАВ]=0$, 5— $[H_2SO_4]=0,1$ М/л, $[ПАВ]=1,65\%$.

Замедляющее реакцию $A+P$ действие дифильных мицелл Е-30, очевидно, можно объяснить различным местом локализации реагентов, сильно отличающихся своей полярностью. Персульфат-ион как электролит будет распределяться между слоем Штерна и водно-этанольной фазой. Маслорастворимый А, очевидно, будет локализован преимущественно в гидрофобном участке мицелл ПАВ. Уменьшение скорости реакции $A+P$ может быть обусловлено также локализацией в гидрофобном участке мицелл, куда доступ Р маловероятен, не только А, но и ТФГ.

В пользу предположения о различных зонах локализации Р и А (или ТФГ) говорит также изменение стехиометрического коэффициента реакции: в безмицеллярных системах на 1 моль А расходуется 2 моля Р, а в присутствии мицелл на 1А расходуется 1Р. Конечный продукт реакции—В, может быть образован при стехиометрическом коэффициенте $1P:1/2A:1/4B$. Уменьшение израсходованного количества Р, приходящегося на 1 моль А, еще раз указывает на то, что часть А (или ТФГ) не реагирует с Р за счет уменьшения концентрации восстановителя в зоне реакции.

Этот факт интересен по двум соображениям. Согласно нашим ранним работам, окисление А персульфатом протекает последовательно, причем промежуточное соединение ТФГ сначала подвергается бензидиновой перегруппировке и образовавшийся бензидин окисляется вторым ионом $S_2O_8^{--}$. Возможно, что в присутствии мицелл замедляется бензидиновая перегруппировка. Но возможен также переход ТФГ в гидрофобную зону, не доступную иону $S_2O_8^{--}$. В обоих случаях надо ожидать уменьшение суммарной скорости расхода персульфата из-за практического отсутствия взаимодействия Р+бензидин.

На основании стехиометрических и кинетических данных (эффективная энергия активации изучаемой реакции не зависит от наличия мицелл ПАВ в системе) можно предположить, что зоной преимущественного протекания реакции окисления дифениламина персульфатом является гомогенная водно-этанольная зона.

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՊԵՆՏԱԴԵՑԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆ—ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ Լ Ա. Պ. ԱՇՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կալիումի պերսուլֆատի (Р) և դիֆենիլամինի (А) ռեակցիայի կինետիկան նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի (ՄԱՆ) միջավայր լուծույթում 35°C:

Ցույց է տրված, որ ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայի աճի հետ ռեակցիայի արագությունը, որն արտահայտվում է $W = k(A - x)(P - x)$ հավասարումով, փոքրանում է: Վերջինս բացատրվում է ռեագենտների լոկալիզացիայով դիֆիլ միցելի տարրեր մասերում:

Ռեակցիայի ակտիվացման էֆեկտիվ էներգիան հաշվար է 12,5 կկալ/-մոլ:

Թթուների և հիմքերի ալելցուկները ՄԱՆ-ի ներկայությամբ նվազեցնում են ռեակցիայի արագությունը:

Ընթացիվում է, որ ռեակցիան հիմնականում ընթանում է ջրա-էթանոլային հոմոգեն ֆազում և մասամբ Շտեռնի շերտում:

THE INFLUENCE OF SODIUM PENTADECYLSULPHONATE ON THE REACTION KINETICS BETWEEN DIPHENYLAMINE AND POTASSIUM PERSULPHATE

M. G. GUEVORKIAN, N. M. BEYLERIAN and A. P. ASHTIAN

The reaction between potassium persulphate and diphenylamine has been studied in the presence of sodium pentadecylsulphonate micelles. A decrease in the reaction rate in the presence of the latter has been observed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. H. Cordes, R. B. Dunlap, *Accts Chem. Res.*, **2**, 329 (1969).
2. E. Y. Fendler, J. H. Fendler, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **8**, 271 (1970).
3. H. Morawetz, *Adv. Cat.*, **20**, 341 (1969).
4. K. Martinek, A. K. Jatsimirsky, A. P. Osipov, J. V. Beresin, *Tetrah.*, **29**, 963 (1973).
5. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, *Арм. хим. ж.*, **23**, 978 (1970).
6. М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Дж. Г. Сукиасян, *Арм. хим. ж.*, **23**, 669 (1970).
7. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, *ДАН Арм. ССР*, **48**, 49 (1969).
8. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Л. А. Казарян, *Арм. хим. ж.*, **24**, 18 (1971).
9. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, *Уч. зап. ЕГУ*, **3**, 129 (1969).

УДК 531.1+547.554+661.185.1+661.312

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НЕИОНОГЕННЫХ МИЦЕЛЛОБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ДИФЕНИЛАМИНА С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

М. Г. ГЕВОРКЯН, Т. Г. КАРАПЕТЯН, А. И. МАРЬЯНЯН,
 А. В. ЛЕВОНЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 I 1977

Изучено влияние неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) на кинетику реакции дифениламина (А) с персульфатом калия (Р) в двух концентрационных областях ПАВ. Показано, что малые концентрации ОС-20 (0,1%) не влияют ни на скорость, ни на механизм реакции. Своеобразно влияние электролитов на скорость реакции $A+P$ в присутствии $[OС-20]=0,1\%$. Большие концентрации ОС-20 замедляют скорость образования конечного продукта реакции, а при $[OС-20] \geq 6\%$ процесс останавливается на стадии образования тетрафенилгидразина. Установлен кинетический закон образования ТФГ в реакционных средах $A+P$ в присутствии $[OС-20]=6\%$. Добавки неионогенного ПАВ с большей длиной оксипропилированной цепи (Ц-30) также замедляют скорость образования продукта реакции, но в меньшей мере, чем ОС-20. Сделано предположение, что на скорость окисления ароматических аминов персульфатом влияют неполярная часть мицелл, замедляя ее, и полярная, вызывая некоторое ускорение процесса.

Рис. 4, табл. 3, библиограф. ссылок 7.

Изучение кинетики $A+P$ в водно-этанольных растворах [1—4] показало, что реакция радикальная, но не цепная. Окисление А протекает стадийно: вначале образуется тетрафенилгидразин, который перегруппировывается в тетрафенилбензидин (ТФБ), окисляющийся второй молекулой Р в тетрафенилбензидин виолет (В). Скорости расхода Р и образования В выражаются уравнением II порядка, при этом на 1 моль Р расходуется 1/2 моля А и образуется 1/4 моля В.

Скорость этой реакции в присутствии мицелл анионноактивного ПАВ—пентадецилсульфоната натрия, уменьшается с увеличением его концентрации [5]. Замедляющее реакцию $A+P$ действие мицелл объясняется локализацией сильно отличающихся своей полярностью А, ТФГ или ТФБ и Р в различных участках реакционной смеси. Интересно было изучить влияние мицелл неионогенного ПАВ—ОС-20 на кинетику этой реакции.

Методика очистки реагентов и эксперимента приведены в [1,5].

Изучение скорости реакции $A+P$ в присутствии ОС-20 показало, что наличие кислорода в реакционных смесях не влияет ни на скорость

образования продукта, ни на скорость расхода Р. Поэтому опыты проводились при наличии кислорода в реакционной среде.

Экспериментально установлено, что добавки $[\text{ОС-20}] = 0,1\%$ не влияют ни на скорость расхода Р, ни на скорость образования В.

Установлены кинетические законы расхода Р и образования В в реакционных средах, содержащих добавки $[\text{ОС-20}] = 0,1\%$

$$-\frac{dP}{dt} = K_y (P - 2x)(A - x), \quad \frac{dD}{dt} = K_D (P)_0 (A)_0$$

(где D—относительная оптическая плотность реакционных смесей, пропорциональная концентрации продукта окисления А).

Реакция $A + P$ в присутствии $[\text{ОС-20}] = 0,1\%$ проводилась в интервале $15-45^\circ$. Полученные кинетические данные удовлетворяют уравнению II порядка (рис. 1), а найденные значения констант скоростей при разных температурах—уравнению Аррениуса. Расчитано значение эффективной энергии активации процесса, равное $12,8 \text{ ккал/моль}$. Интересно отметить, что в присутствии анионактивного эмульгатора $[\text{Е-30}] = 1,65\%$, $E_{\text{акт}} = 12,5 \text{ ккал/моль}$ [5].

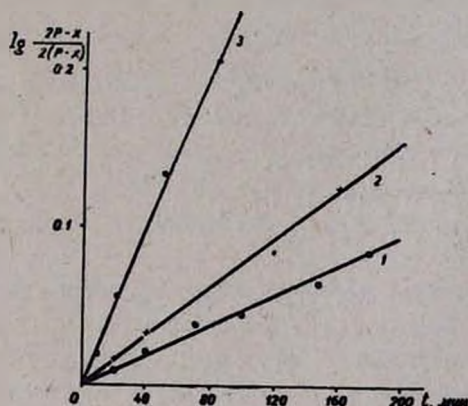


Рис. 1. Скорость расхода Р в координатах реакции II порядка при различных температурах в водно-этанольных растворах А, содержащих добавки $[\text{ОС-20}] = 0,1\%$ ($[A] = 0,005 \text{ М/л}$, $[P] = 0,02 \text{ М/л}$): 1—15, 2—25, 3—45°.

Изучено влияние электролитов на скорость реакции $A + P$ в присутствии $[\text{ОС-20}] = 0,1\%$.

В табл. 1 приведены данные расхода Р в присутствии добавок КОН к реакционным смесям, содержащим и не содержащим добавки $[\text{ОС-20}] = 0,1\%$.

Как видно из приведенных данных, добавки КОН увеличивают скорость расхода Р, однако в присутствии добавок ОС-20 она увеличивается в меньшей мере.

Добавки H_2SO_4 также увеличивают скорость расхода Р в растворах, содержащих $[\text{ОС-20}] = 0,1\%$, и не влияют на скорость процесса в его отсутствие.

Такое влияние добавок кислоты и щелочи на скорость изучаемой реакции в присутствии неионогенного ПАВ невозможно объяснить изменением pH реакционной среды [6]. Надо полагать, что добавки КОН и H_2SO_4 действуют как электролиты, вызывая изменения в конформации и степени гидратации молекул ПАВ.

Таблица 1

$[P]=0,02$ М/л, $[A]=0,005$ М/л, $[OC-20]=0,1\%$

[KOH]=0				[KOH]=0,14 М/л				[KOH]=0,28 М/л			
[OC-20]=0		[OC-20]=0,1%		[OC-20]=0		[OC-20]=0,1%		[OC-20]=0		[OC-20]=0,1%	
t, мин	$x \cdot 10^3$	t, мин	$x \cdot 10^3$	t, мин	$x \cdot 10^3$	t, мин	$x \cdot 10^3$	t, мин	$x \cdot 10^3$	t, мин	$x \cdot 10^3$
5	1,90	5	1,78	5	2,56	5	2,40	5	3,44	5	3,25
15	2,84	15	3,00	10	3,56	15	4,20	15	9,69	15	5,10
30	4,02	30	3,87	15	4,81	30	6,44	32	12,31	30	10,20
50	5,12	50	5,10	30	6,75	50	8,80	50	14,69	50	11,88
80	6,16	80	6,30	50	9,25	80	11,44	70	15,40	80	14,31
120	7,00	120	6,94	80	11,62	134	13,31	100	15,81	120	15,20
160	7,78	160	7,90	120	13,00	167	13,63			160	16,06

Из приведенных данных видно, что добавки $[OC-20]=0,1\%$ не влияет ни на скорость, ни на механизм реакции $A+P$.

Возможно, это обусловлено тем, что в водно-этанольных растворах (50% по объему) концентрация $[OC-20]=0,1\%$ ($8,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л) оказывается ниже критической концентрации мицеллообразования в этих условиях.

Своеобразно влияние добавок электролитов на скорость расхода P в этих системах. Известно [7], что в водных растворах неионогенных ПАВ образуются водородные связи между молекулами воды и кислородом оксиэтилированных групп молекул ПАВ. Предполагается, что в присутствии электролитов эти водородные связи разрушаются и молекулы ПАВ дегидратируются. Очевидно, это приводит к изменению гидрофильно-гидрофобного баланса и конформации молекул ОС-20. Эти изменения увеличивают вероятность локализации реагентов на молекулах ПАВ, приводящую к увеличению скорости реакции в присутствии электролитов.

При наличии в реакционной среде добавок $[OC-20] \geq 1\%$ (табл. 2, рис. 2) уменьшается как скорость расхода P , так и скорость накопления окрашенного продукта реакции, определяемого колориметрически (при λ 440 нм, прибор ФЭК-56М).

Следует отметить, что при $[OC-20]=3\%$ реакционная смесь знача-
ле желтого цвета, что характерно для накопления ТФГ (1 продукта окисления A [2]) и лишь после ~ 60 мин. появляется фиолетовый оттенок, характерный для конечного продукта окисления A —тетрафенил-бензидин виолета.

На рис. 2 приведены кинетические кривые оптической плотности реакционных смесей, содержащих различные добавки ОС-20.

Таблица 2

[A] = [P] = 0,05 M/l					
[ОС-20], %	0	1	3	6	8
t, мин	$x \cdot 10^3$ M/l	$x \cdot 10^3$ M/l	$x \cdot 10^3$ M/l	$x \cdot 10^3$ M/l	$x \cdot 10^3$ M/l
5	0,74	0,5	0,30	0,15	0,13
15	0,93	0,7	—	0,23	0,23
20	1,07	1,0	1,07	—	—
35	1,51	1,4	1,15	0,63	0,60
55	1,99	1,6	1,37	0,93	0,70
90	2,21	2,1	1,68	1,14	1,00
120	2,50	2,4	2,06	1,37	1,20
150	2,70	2,6	2,12	1,51	1,40

Как видно из рис. 2, при [ОС-20] = 3% кинетическая кривая не имеет индукционного периода. При [ОС-20] $\geq$ 6% в реакционной смеси образуется только ТФГ без его дальнейшего окисления, и кривая оптической плотности имеет индукционный период, величина которого увеличивается с увеличением концентрации ПАВ.

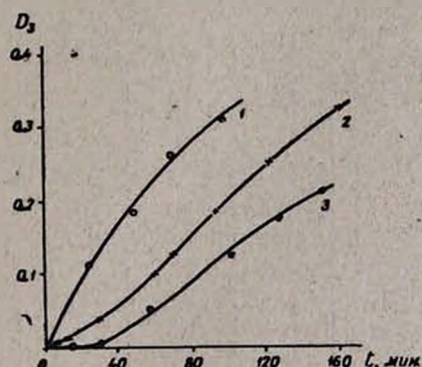


Рис. 2. Кинетические кривые накопления продукта реакции $A + P$ в присутствии различных концентраций ОС-20 ($[A] = [P] = 0,005$ M/l): 1—3, 2—6, 3—8%.

Установлено влияние концентраций реагентов на скорость образования ТФГ в присутствии [ОС-20] = 6%

$$\frac{d(\text{ТФГ})}{dt} = K_r (P - x)(A - x)$$

На рис. 3 приведены кинетические кривые влияния рН среды на скорость реакции $A + P$ в присутствии мицелл [ОС-20] = 6%. Как видно из этих данных, добавки щелочи, кислоты или индифферентного КСl ускоряют расход P в водно-этанольных растворах A, содержащих мицеллы ОС-20. Следует отметить, что характер действия добавок электролитов на реакцию $A + P$ в присутствии [ОС-20] = 6%, останавли-

вающего процесс на стадии образования ТФГ, аналогичен их действию в присутствии добавок $[\text{ОС-20}] = 0,1\%$, не влияющих на скорость изучаемой реакции.

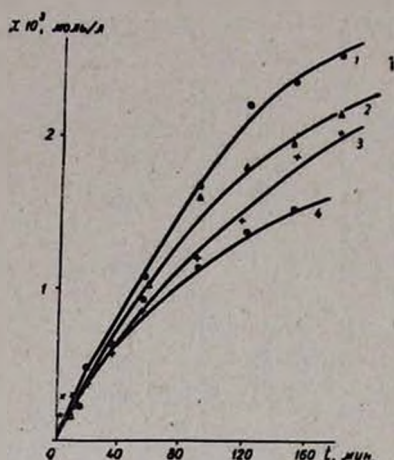


Рис. 3. Кинетические кривые расхода Р в водно-этанольных растворах, $([A] = [P] = 0,005 \text{ M/l})$, содержащих 6% ОС-20, в присутствии электролитов (M/l): 1 — $[\text{KOH}] = 0,5$, 2 — $[\text{KCl}] = 0,005$, 3 — $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,1$, 4 — [электролит] = 0.

Чтобы установить влияние полярной группы молекул неионогенного ПАВ на реакцию $A + P$, ее проводили также в присутствии добавок Ц-30. В табл. 3 приведены кинетические данные расхода Р в реакционных смесях $A + P$, содержащих различные добавки Ц-30.

Таблица 3

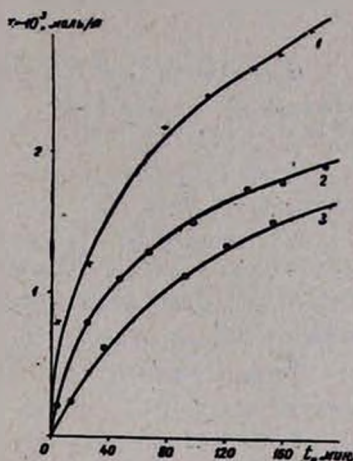
$[A] = [P] = 0,005 \text{ M/l}$								
Ц-30, %	0	1	2	2,5	3	4,5	6	9
$t, \text{ мин}$	$x \cdot 10^3, \text{ M/l}$	$x \cdot 10^3, \text{ M/l}$	$x \cdot 10^3, \text{ M/l}$	$x \cdot 10^3, \text{ M/l}$	$x \cdot 10^3, \text{ M/l}$	$x \cdot 10^3, \text{ M/l}$	$x \cdot 10^3, \text{ M/l}$	$x \cdot 10^3, \text{ M/l}$
5	0,7	0,7	0,7	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2
25	1,2	1,3	1,2	1,1	0,9	0,9	0,8	0,7
45	1,7	1,7	1,5	1,3	1,2	1,1	0,9	0,9
75	2,1	2,0	1,8	1,6	1,4	1,2	1,1	1,0
95	2,3	2,2	2,0	1,8	1,6	1,5	1,3	1,2
125	2,5	2,4	2,2	2,0	1,9	1,8	1,7	1,5
155	2,7	2,4	2,3	2,3	2,1	1,9	1,9	1,8
185	2,9	2,4	2,4	2,3	2,2	2,1	2,0	1,9

Из приведенных данных следует, что добавки Ц-30 замедляют расход Р тем в большей мере, чем больше концентрация ПАВ.

Установлено, что добавки Ц-30 уменьшают также скорость образования продукта реакции. При $[\text{Ц-30}] = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$ образуется В, а при $[\text{Ц-30}] > 3,85 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$ в реакционной среде превалирует желтый оттенок, характерный для ТФГ.

Изучено влияние рН среды на скорость реакции $A+P$ в присутствии Ц-30. Показано, что кислоты не влияют на скорость расхода P , а добавки щелочи увеличивают ее, т. е. в присутствии добавок Ц-30 влияние рН среды аналогично влиянию рН на кинетику реакции $A+P$ в безмицеллярных средах.

Рис. 4. Кинетические кривые расхода P в водно-этанольных растворах A , содержащих добавки Ц-30 и ОС-20. $[A]=[P]=0,005$ М/л: 1 — $[ПAB]=0$; 2 — $[Ц-30]=0,058$; 3 — $[ОС-20]=0,053$ М/л.



На рис. 4 приведены кинетические кривые расхода P в водно-этанольных растворах A , содержащих добавки ОС-20 и Ц-30 почти одинаковой мольности ($[ОС-20]=5,3 \cdot 10^{-2}$ М/л, $[Ц-30]=5,8 \cdot 10^{-2}$ М/л). Как видно из рис. 4, замедляющее реакцию $A+P$ действие добавок ОС-20 больше, чем Ц-30. Аналогично и влияние на скорость образования продукта реакции: в случае $[ОС-20]=5,3 \cdot 10^{-2}$ М/л реакция прекращается на стадии образования ТФГ, а в присутствии $[Ц-30]=5,8 \cdot 10^{-2}$ М/л образуется также некоторое количество B .

Наблюдаемое в случае добавок неионогенных ПАВ уменьшение скорости реакции $A+P$, очевидно, можно объяснить локализацией реагентов в различных участках реакционной зоны. При этом для P вероятно распределение между полярной частью мицелл и водно-этанольным гомогенным объемом, а ТФГ — в гидрофобной части мицелл. Таким образом, действие мицелл неионогенных ПАВ на кинетику реакции $A+P$ аналогично действию мицелл анионоактивного Е-30 [5].

При увеличении длины оксиэтилированной цепи молекул неионогенного ПАВ замедляющее реакцию действие мицелл уменьшается.

Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены двояко. Можно предположить, что с увеличением полярной части неионогенных ПАВ создаются стерические затруднения проникновению ТФГ в гидрофобный участок мицелл, что приводит к уменьшению степени сольubilизации ТФГ. По-видимому, с увеличением полярной части мицелл увеличивается возможность частичной локализации A в гидрофильной части мицелл, что приводит к некоторому увеличению скорости процесса, но при этом превалирует замедляющее действие гидрофобной части мицелл.

**ՈՋԻՈՆՈԳԵՆ ՄԱԿԵՐԵՍՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԻ ՓՈՔՐ ԱՎԵԼՑՈՒԿՆԵՐԻ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆ—ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ**

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Դ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Բ. Գ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ,
Ա. Վ. ԼԵՎՈՆԻԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է կալիումի պերսուլֆատի (P) և դիֆենիլամինի (A) ռեակցիայի կինետիկան ոչ խոնավ մակերեսներին ազդելու նյութի՝ $C_{17}H_{35}(OCH_2CH_2)_{20}OH$ (OC-20)-ի, փոքր ազդեցությունների ներկայությամբ, ծուլց է տրված, որ $[OC-20] = 0,1\%$ ազդեցվելը չի ազդում ռեակցիայի կինետիկայի վրա:

Էլեկտրոլիտների ազդեցությունը մեծացնում են P-ի ծախսի արագությունը նշված սխեմաներում: Վերջինս բացատրվում է էլեկտրոլիտի ազդեցությամբ OC-20-ի մոլեկուլների դեֆորմացիայով, որի շնորհիվ մեծանում է A-ի լոկալացման աստիճանը:

Ծուլց է տրված, որ $[OC-20] \geq 1\%$ -ի ներկայությամբ ռեակցիան դանդաղում է:

Որոշված է ռեագենտների կոնցենտրացիաների ազդեցությունը $[OC-20] = 6\%$ ներկայությամբ տետրաֆենիլհիդրազինի առաջացման արագության վրա:

$$\frac{d(S\&Z)}{dt} = k_1 A_0 P_0$$

Ոչ խոնավ U-30 նույնպես դանդաղեցնում է ռեակցիան, Ընդ որում U-30-ի ազդեցությունը ազդելի պակաս է, քան միևնույն մոլարության OC-20-ինը:

**THE INFLUENCE OF SMALL AMOUNTS OF NONIONIC
DETERGENTS ON THE REACTION KINETICS BETWEEN
DIPHENYLAMINE AND POTASSIUM PERSULPHATE**

M. G. GUEVORKIAN, T. Gh. KARAPETIAN, A. I. MARIANIAN,
A. V. LEVONIAN and L. G. MELKONIAN

The reaction between potassium persulphate and diphenylamine has been studied in the presence of $C_{17}H_{35}(OCH_2CH_2)_{20}OH$ (I) and $C_{17}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$ (II).

The reaction rate was not affected in the presence of 0.1% of I, whilst a decrease in it was observed in the case of 1% of I and 3% of II.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 978 (1970).
2. М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Дж. Г. Сукиасян, Арм. хим. ж., 23, 669 (1970).
3. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 48, 49 (1969).
4. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Л. А. Казарян, Арм. хим. ж., 24, 18 (1971).
5. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, А. П. Аштян, Арм. хим. ж., 31, (1978).
6. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 54 (1969).
7. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ под ред. Р. Э. Неймана, Изд. «Высшая школа» М., 1972.

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРАХ

III. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ПОЛЯРИЗАЦИИ

С. Т. БАРСАМЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 18 II 1977

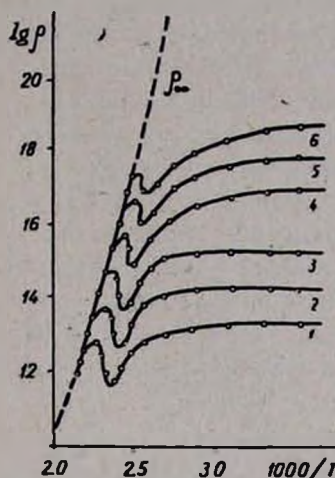
Перенос зарядов и поляризация диполей под воздействием постоянного электрического поля в полимерах внешне проявляются одинаково—электропроводностью. С целью разделения этих двух, разных по физической природе процессов, особенно поляризационного, который более детально характеризует кинетику макромолекул, в настоящей работе предложены модели кинетических единиц полярных макромолекул, механизм поляризации которых представляется аналогичным деформационной модели Каргина и Слонимского. На этом основании выведена формула временной зависимости удельного объемного электрического сопротивления полимера. При помощи этой формулы показана возможность определения такого кинетического параметра как время релаксации поляризующихся приведенных участков цепей.

Рис. 4, библиограф. ссылки 17.

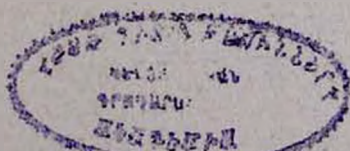
Вопрос электропроводности полимерных диэлектриков во многом неясен, хотя в этой области исследований накоплен обширный материал [1—6]. В частности, температурно-временная зависимость электропроводности полярных, лишенных низкомолекулярных примесей полимеров, в которых в области температур стеклования наблюдается спад электрического тока по температуре (рис. 1), что противопоставляется их росту для диэлектриков [1, 7]. Сажин и соотр. [8—10] благодаря глубокому анализу теорий и созданным ими методикам широко освещают электронные, ионные механизмы неомического поведения электропроводности полимеров. Кроме переноса зарядов, электрический ток вызывает и вращения (поляризация) диполей макромолекулы, положительные и отрицательные заряды которых раздвинуты. Чрезвычайно важно разделение этих двух явлений (перенос, поворот), разных по своей физической природе, но одинаковых по своим внешним проявлениям [11]. Безусловно, превалирование ионной электропроводности над всеми остальными механизмами [1, 8, 9], в том числе над поляризационными [10], очевидно. Однако, как нам кажется, и что утверждает ряд исследователей [1, 6], кинетику макромолекул в электрических полях можно характеризовать только изучением их поляризационного механизма. Цель настоящей работы—изучение закономерностей поляри-

зационного механизма электропроводности в полимерах при помощи модельных представлений.

Рис. 1. Зависимость $\lg \rho$ полипарахлорсти-
рола от $\frac{1}{T}$ при времени выдержки под напря-
жением: 1 — 0,01; 2 — 0,1; 3 — 1; 4 — 15; 5 — 130;
6 — 1200 сек.



Процесс поляризации в полимерных диэлектриках можно предста-
вить как переход кинетических единиц из одного метастабильного со-
стояния в другое в направлении электрического поля. В данном случае
кинетическая единица — участок цепи, обладающий дипольным момен-
том или суммарным вектором дипольного момента от его составляющих
отдельных группировок. Такой переход осуществляется за определенное
время, соизмеримое со временем релаксации τ_i данной i -ой кинети-
ческой единицы. Такая поляризация, разумеется, тесно связана с пере-
мещением и вращением этих единиц в конденсированной среде, вызы-
вающих деформацию макромолекул. Эта идея была выдвинута Кув-
шинским и Кобеко еще на заре диэлектрических исследований полиме-
ров [12]. Справедливость такого подхода оправдывается анализом мо-
делей α , β и γ диэлектрических релаксаций в аморфных и кристалли-
ческих областях полимеров [6]. Учитывая цепочечное строение макро-
молекул и надмолекулярные особенности конденсированной полимер-
ной среды, предлагаем модели макромолекулярной поляризации
(рис. 2, а, б, в, г). Их элементами являются модели полярных моно-
звеньев, при выборе которых руководствовались распределением в них
зарядов. Модель монозвеньев представляется в эллипсоидной форме
(по Онкли-Ферри [13]) с разноименными зарядами на концах. Поля-
ризация участков цепи представляется слабо коррелированной с со-
седями, с закреплением одного конца, а остальные части рассматри-
ваются как сильно коррелированные. Во всех поляризационных моде-
лях в местах стыков не учтены сдвиги монозвеньев друг относительно
друга, вызванные смещениями зарядов — ядер и электронов (поляриза-
ция смещения), поскольку они устанавливаются с большой скоростью
($\sim 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ и более). Поляризующиеся участки в плотно упакованных
объемах системы (кристаллы, стекло) в ограниченных пределах дви-



гаются вдоль цепи, аналогично складкам и свободным концам. Такое трансляционное движение вызывает «вращение», «закручивание» или «продольное перемещение» еще некоторого участка вдоль цепи «от закрепленного» конца сегмента [6]. Анализ этих моделей приводит к тому, что, во-первых, процесс поляризации макромолекул аналогичен механической деформации и, во-вторых, любая вращательная ориентация дипольного момента монозвена или перемещение любого заряда полимерной цепи по направлению приложенного поля вносит свою долю в значение электропроводности. В рамках данной работы для расчета параметров поляризации полимера на основании представленных моделей считаем целесообразным обсудить упрощенную механическую модель, предложенную Каргиным и Слонимским для вязкоупругого полимера (рис. 2, д) [14]. В поляризационной модели принимаются следующие молекулярные параметры, аналогичные механической.

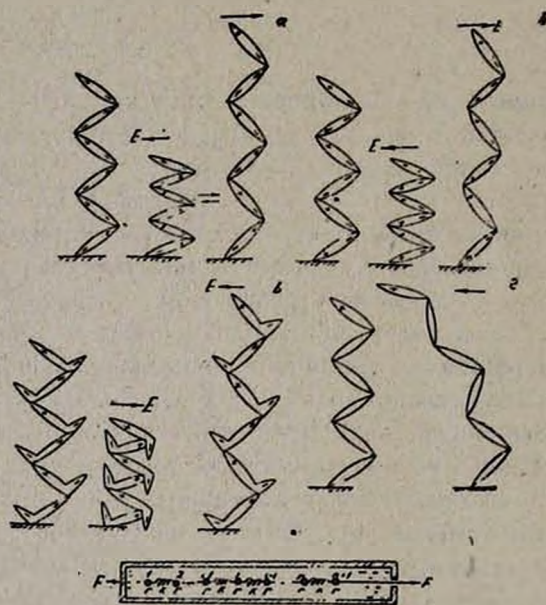


Рис. 2. Поляризационные модели полимерных цепей типа: а — $(-\text{CH}_2\text{CR}_2-)_n$; б — $(-\text{CRC}-)_n$; в — $(-\text{CH}_2\text{CHR}-)_n$; г — линейная цепь с локальным зарядом в конце; д — механическая модель цепи [14].

1. Модель линейной макромолекулы полимера можно применять для разных видов деформаций (растяжение, сжатие, изгиб) с учетом его знака.

2. Силовое поле подается на образец мгновенно в виде электрического напряжения U_0 и в течение эксперимента t остается по величине и направлению неизменным. Это силовое воздействие на единичные диполи проявляется напряженностью действующего поля $E = \frac{U_0}{\alpha}$, отли-

чающегося от поданного $E_0 = \frac{U_0}{d}$ (d — толщина образца) на величину, зависящую от поляризуемости системы α . μ -Дипольный момент моновена в конденсированной среде, который в течение эксперимента принимается неизменным, т. к. если пренебречь цепочечным строением, поляризация диполей устанавливается со скоростью 10^6 — 10^{10} сек $^{-1}$ (например, в жидкостях), что можно считать мгновенным по сравнению со скоростями эксперимента ($\sim 10^2$ — 10^{-3} сек $^{-1}$). При таком допущении поле, действующее на диполи, равное E , для такой задачи практически можно считать постоянным. В пользу приемлемости такого допущения свидетельствуют также расчеты, связанные с поляризацией диэлектриков при «слабых полях» [15], с распределением потенциала по толщине образца [9] или с влиянием величины напряженности на электропроводность [10]. В экспериментах при $U_0 \approx 100$ в на образец толщиной 100—200 μ к указанное допущение вносит ошибку на величину поляризации диэлектрика меньше, чем на 1%. Таким образом, E можно принять за силу, действующую на диполи (заряды) цепи, аналогично механической силе F в механической модели. Следует отметить, что такое же допущение имеет место в случае учета силы F в механической модели [14].

3. Вязкостный параметр аналогичен в электрической и механической модельных вариантах и принимается за η .

4. Параметр упругости пружин K аналогичен обратной величине поляризуемости системы $\alpha = \frac{q^2 \delta^2}{12kT}$ и оценивает меру разрядки конденсатора при выключении напряжения ($E_0 = 0$), где q — заряд, δ — его свободный пробег, k — постоянная Больцмана. α можно принять за электрическую податливость образца.

5. Растяжение пружин аналогично ориентации диполей.

6. Перемещение шаров аналогично смещению единичных зарядов.

Таким образом, можно считать, что мера деформации механической модели $\varepsilon = \frac{1}{K} F$ (закон Гука) аналогична мере поляризации электри-

ческой модели $p = \frac{1}{J} E$ (закон Ома). Параметр ρ физически представляет удельное объемное электрическое сопротивление поляризации полимерных цепей, вызывающих ток J . В пользу аналогичности параметров ε и ρ свидетельствуют соответствия характеров их температурных и временных зависимостей. Следовательно, принимая соответствие между ε и ρ и все допущения метода расчета деформационной модели [14], для поляризационных моделей цепи можно написать систему дифференциальных уравнений относительно удельных объемных сопротивлений ρ_i , учитывающих смещения зарядов и поляризации диполей, начиная от первого (с точки закрепления) до n -ного моновена, если напряженность E действует на крайний $(n+1)$ заряд.

n времен релаксаций от τ_0 до $\tau_0(n+1)^2$. При переходе от такой микроскопической модели к макроскопической поляризации образца, что заключается в суммировании таких линейных сегментов (с числом моновеньев от 1 до n) в единице объема полимера, получим уравнение, аналогичное (5)

$$\rho(t) = \rho_{(-)} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau^*}}\right) \quad (6)$$

где τ^* — усредненное время релаксации от общего набора времен релаксаций для «приведенных кинетических единиц». Такое усреднение оправдывается узким распределением τ для диэлектрической релаксации в полимерах [16].

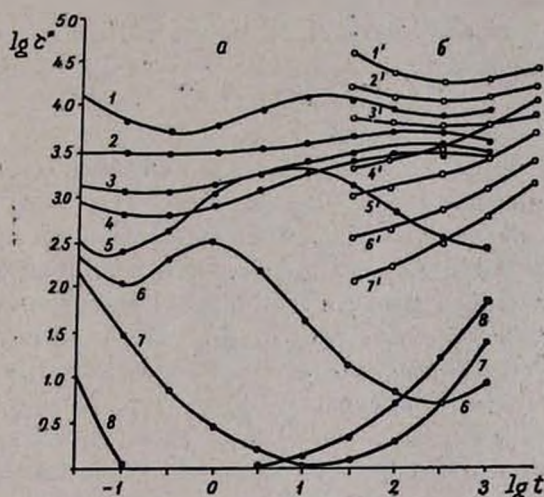


Рис. 3. Зависимость $\lg \tau^*$ от времени выдержки под напряжением: а — поли-*n*-хлорстирол при температурах (°C): 1 — 34; 2 — 60; 3 — 91; 4 — 108; 5 — 127; 6 — 136; 7 — 148; 8 — 171. б — полидиметилвинил-этил-*n*-окси-фенилметан при температурах (°C): 1' — 14; 2' — 16; 3' — 22; 4' — 28; 5' — 30; 6' — 32; 7' — 35.

Из рассмотренных моделей видно, что поляризационный механизм электропроводности, удовлетворяющий ур. (6), имеет высокоэластическую природу. Это согласуется с представлениями [6] о существовании в полярных полимерах диэлектрической релаксации в основном высокоэластического характера. Однако, критикуя эту гипотетическую мысль, считаем необходимым привести наше предположение о том, что при постоянных электрических полях высокоэластическая поляризация, реализуемая во всех физических состояниях полимера, непрерывно способствует вырождению дипольно-групповых поляризаций, существование которых в электрических полях не вызывает сомнения [17]. Эта дипольно-групповая поляризация вносит свою долю в значение $\rho(t)$, а также может несколько увеличить значение τ^* . На рис. 3 и 4 приводятся

зависимости τ^* от времени и температуры для нескольких полимеров, рассчитанные по формуле (6) из экспериментальных зависимостей изотермического процесса электропроводности (кр. заряда). В формуле (6) $\rho_{(\infty)}$ принимается как установленное значение $\rho(t)$ из зависимости $\rho - t$ или же определяется из температурных зависимостей удельного объемного сопротивления, как показано на рис. 1 для поли-*n*-хлорстирола.

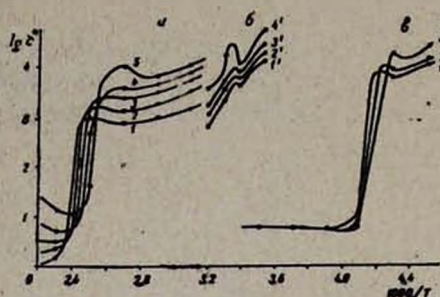


Рис. 4. Зависимость $\lg \tau^*$ от $\frac{1}{T}$ при времени выдержки под напряжением образцов: а — поли-*n*-хлорстирола: 1 — 0,1; 2 — 1; 3 — 15; 4 — 130; 5 — 1200 сек; б — полидиметилвинилэтил-*n*-оксифенилметана: 1' — 300; 2' — 1300; 3' — 1800; 4' — 3000 сек; в — полихлоропрена: 1'' — 30; 2'' — 120; 3'' — 1200 сек.

Возможность экстраполяции кривой $\rho_{(\infty)}$ (пунктиры) позволяет расширить низкотемпературный диапазон значений τ^* , что в случае кривых заряда ограничивается измерительной возможностью электрометров. Из зависимостей $\lg \tau^* - \lg t$ видно, что параметр τ^* , традиционно признанный как молекулярная константа для низкомолекулярных соединений, в случае цепочечного строения с новыми формами кооперативности в конденсированной системе полимера в электрических полях находится в сложной зависимости от времени и температуры эксперимента. На зависимостях $\lg \tau^* - \lg t$ (рис. 3) минимумы с увеличением температуры полимера смещаются в сторону малых времен эксперимента, что, по-видимому, можно объяснить установлением поляризационного процесса приведенных кинетических единиц, находящихся в локальных объемах (или дипольно-групповая поляризация), и развитием механизма поляризации, связанного с более длинными и коррелированными участками цепи, длина которых растет со временем. Аналогично объясняются низкотемпературные минимумы. На зависимостях $\lg \tau^* - \frac{1}{T}$ (рис. 4) минимумам соответствуют температуры стеклования. Резкий спад τ^* в области высокоэластического состояния связан с уменьшением межмолекулярного взаимодействия. В отличие от полидиметилвинилэтил-*n*-оксифенилметана [7] и поли-*n*-хлорстирола [1], деструкция которых опережает вязкотекучее состояние, в случае полихлоропрена τ^* не зависит от времени эксперимента. Таким образом, из наблюдаемой температурно-временной сложной зависимости τ^* можно предположить об изменении как длины, так и количества кинетических единиц, участвующих в процессе поляризации полимеров, во всех их физических состояниях.

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՈՒՄ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ԲԵՎԵՌԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԹԵՐՄՈԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

III. ԲԵՎԵՌԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱ

Ս. Թ. ԲԱՐՍԱՄԻԱՆ

Լիցքերի տեղափոխումը և դիպոլների բևեռացումը պոլիմերներում էլեկտրական դաշտի ազդեցության տակ արտահայտվում է միատեսակ էլեկտրահաղորդականությամբ:

Խիստ կարևոր է այդ երկու, ֆիզիկական բնույթով տարբեր պրոցեսների բաժանումը, հատկապես բևեռացմանը, որը ավելի մաքրամասն է բնութագրում մակրոմոլեկուլի կինետիկան: Այդ նպատակով ներկա աշխատանքում առաջարկվում է մակրոմոլեկուլների բևեռային կինետիկական միավորների մոդելներ, որոնց բևեռացման մեխանիզմը պատկերացվում է Կարգինի և Ալոնիմսկու դեֆորմացվող մոդելին համանման: Դրա հիման վրա արտածվել է տեսակարար ծավալային էլեկտրական դիմադրության ժամանակային կախվածության մի բանաձև, որի օգնությամբ ցույց է տրվել այնպիսի մի կինետիկ մեծության որոշման հնարավորություն, ինչպիսին է բևեռացման հնթարկվող շղթայի բերված հատվածների ռելաքսացիայի ժամանակը:

THERMOKINETIC INVESTIGATIONS OF POLARIZATION PROCESSES IN POLYMERS

III. KINETICS OF THE POLARIZATION PROCESS IN POLYMERS

S. T. BARSAMIAN

Charge transfer and dipole polarization in polymers under the influence of an electric field are both expressed by electric conductivity. It is extremely important to make a distinction between these two processes as they are quite different in their physical nature, particularly the polarization process which can characterize the kinetics of the macromolecule in detail. For this purpose kinetic unit models of polar macromolecules have been suggested, whose polarization mechanism seems to be similar to the deformation model of Kargin and Slonimsky. On this basis a formula expressing the dependence of the specific volume electric resistance of a polymer on the time has been derived offering the possibility to determine such a kinetic parameter as the relaxation period of given parts in the circuit subjected to polarization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, Изд. «Химия», Л., 1965, стр. 135.
2. Б. И. Сажин, Электрические свойства полимеров, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 376.
3. L. Ichida, K. Yamatugi, Kolloid Z., 202, 26 (1965).
4. K. H. Illers, Rhol. Acta, 3, 194 (1964).

5. W. Reddish, Monograph., № 5, N-Y., 1959, p. 135.
6. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. А. Я. Малкина, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 193.
7. С. Т. Барсамян, Материалы II Всесоюзн. совещ. по релаксационным явлениям в полимерах, т. I, Изд. АзГУ, Бвву, 1972, стр. 321.
8. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, В. С. Скурихина, Высокомол., соед., А 12, 2728 (1970).
9. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, В. П. Будтов, Высокомол., соед., А 12, 2393 (1970).
10. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, В. С. Скурихина, Высокомол., соед., А XVII, 1058 (1975).
11. А. Ф. Иоффе, Изб. т., т. I, Изд. «Мир», М., 1975, стр. 292.
12. Е. В. Кувшинский, П. П. Кобеко, ЖТФ, 8, 608 (1938).
13. I. D. Ferry, I. I. Oncly, J. Am. Chem. Soc., 60, 1123 (1938); 60—63, 272 (1945).
14. В. А. Каргин, Г. Л. Слоимский, ДАН СССР, 62, 239 (1948); ЖТФ, 23, 563, 1949.
15. Г. И. Сканава, Физика диэлектриков (область слабых полей), Гос. изд. техн. теор. лнт., М., 1949, стр. 500.
16. Ю. Я. Готлиб, в сб. «Релаксационные явления в полимерах», Изд. «Химия», М., 1973, стр. 7.
17. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Усп. хим., 30, 894, 1961.

ОБ ОДНОМ ВОМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Д. Б. ДАВИДЯН

Вычислительный центр АН Армянской ССР и Ереванского
государственного университета, Ереван

Поступило 15 VI 1977

Предложен механизм образования двойного электрического слоя, в котором неполярные газы выполняют роль прослойки между полярными молекулами неравной полярности. Обосновываются границы существования правил Дебройна, Ребиндера и коллоидного состояния.

Показано, что два двойных электрических слоя в биологических мембранах в стыках липид—протени определяют возникновение потенциалов покоя и действия.

Рис. 4, библиографических ссылок 11.

Чистые поверхности угля и ртути теряют способность адсорбировать различные ионы, если в растворах отсутствуют неполярные газы. Адсорбция газов на этих поверхностях приводит к появлению зарядов за счет их ионизации и образованию двойных электрических слоев [1].

На основании анализа различных адгезионных процессов был сделан вывод, что на поверхности адсорбентов неполярные газы могут выполнять и другие функции.

Эмпирическое правило Дебройна о преимущественном склеивании веществ с одинаковой полярностью [2] было выведено из ограниченного опыта и в дальнейшем не получило распространения на другие вещества [3—5]. Это было связано с тем, что остался невыясненным механизм действия этого правила.

Была сделана попытка объяснить это правило с помощью адсорбционных сил, действующих на границе раздела фаз [6]. Поверхности различных тел покрыты адсорбированными веществами и при склеивании адгезив должен растворить в себе эти вещества или же он должен обладать дальнедействующими силами, которые осуществили бы связь с субстратом через слой адсорбированных веществ.

В первом случае адгезии адсорбированные вещества могут раствориться в адгезиве, если они одинаково притягиваются и к адгезиву, и к субстрату, т. е. адсорбированные вещества находятся как бы в состоянии невесомости и за счет броуновского движения удаляются из стыка, освобождая молекулы адгезива и субстрата для их связи. В этом состоянии молекулы адгезива и субстрата могут хаотически перемешиваться.

Очистка поверхностей от адсорбированных веществ наблюдается часто и при равенстве атомных диаметров (разница не более 15%), за счет чего и образуются твердые растворы металлов (правило Юм-Розери [7]).

Правило Дебройна констатирует частный случай очистки поверхностей от адсорбированных веществ—за счет диффузии без энергии активации. Очистка может происходить и по другим причинам: в вакууме за счет десорбции, при диффузионной сварке и т. д.

Во втором случае адгезии связь между адгезивом и субстратом устанавливается только между полярными молекулами с неравной полярностью—это электростатическая адгезия [8]. Неравенство полярностей указывает на то, что на межфазной границе адсорбированные вещества не удалены. Они сильнее притягиваются к веществу с большей адсорбционной силой и связь между адгезивом и субстратом образуется через слой адсорбированных веществ. Неполярные газы (O_2, H_2, N_2 и т. д.), обладающие большой энергией взаимодействия с адсорбентами, могут играть роль нейтральной прослойки в двойном электрическом слое (ДС), образованном компонентами склейки.

Анализ существующих теорий и моделей ДС [9, 10] показывает, что ДС представляет собой конденсатор без изолятора, в котором потенциалопределяющие ионы скомпенсированы эквивалентным количеством противоположных до состояния электронейтральности. По теории Штерна эквивалентные заряды представлены мономолекулярным слоем противоположных ионов диффузного слоя. Электрокинетический потенциал принято считать частью общего потенциала в сечении диффузного слоя, по которому происходит скольжение при наложении внешнего электрического поля.

Считается, что причиной возникновения ДС является избирательная адсорбция ионов на твердой поверхности или же ионизация поверхностных молекул. Вовлечение в ДС противоположных ионов диффузного слоя—это уже вторичное явление. Но исходя из анализа возникновения ДС для электростатической адгезии можно предположить, что причиной образования ДС является неравенство электрических потенциалов диполей молекул, образующих конденсатор Гельмгольца (рис. 1). Ведь ДС не образуется только одним видом полярных молекул, имеющих положительные и отрицательные заряды. Более того, ДС лучше образуется тогда, когда полярности молекул отличаются на большую величину (правило Ребиндера).

Молекулярный конденсатор, образованный потенциалом ϕ_1 и равной ему частью из потенциала ϕ_0 , создает скачок потенциала с электрическим полем, замкнутым в зазоре конденсатора. Это неизмеримая часть скачка потенциала, т. к. он не образован свободными зарядами, как это имеет место в обычном конденсаторе. Нескомпенсированная часть заряда создает электрическое поле вне ДС. Его потенциал $\phi_2 = \phi_0 - \phi_1$ частично снижается ионами диффузного слоя ϕ_d (для области существования ДС). Без ионов диффузного слоя потенциал так-

же не измерим, т. к. каждая молекула, участвующая в конструкции ДС, электронейтральна.

Таким образом, ДС, являясь конденсатором (две обкладки и изолятор между ними), приводится к поверхности, обладающей потенциалом, и закон электронейтральности не выполняется. Доказательством этого положения является существование лиофобных золь в неполярных средах, где ионизация электролита невозможна и нескомпенсированность зарядов очевидна.

Компоненты, образующие ДС, фактически не диссоциированы, и поэтому их правильнее будет называть потенциалопределяющими молекулами и противомолекулами.

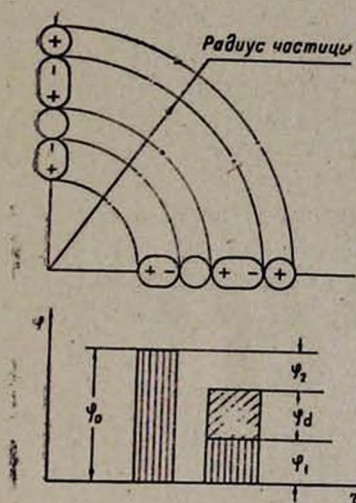


Рис. 1. Распределение потенциалов в ДС.

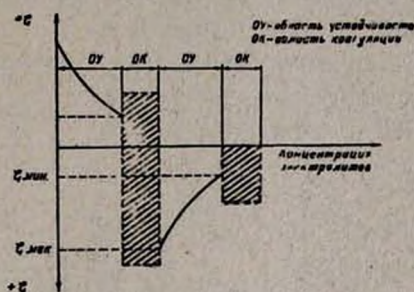


Рис. 2. Области устойчивости и коагуляции золь.

Электрокинетический потенциал— ζ —потенциал, будет ниже потенциала φ_2 на величину влияния температуры, вязкости, вида дисперсной среды, вида противоионов и т. д. Снижение потенциала φ_2 приводит ДС в критическое состояние, когда энергия теплового движения потенциалопределяющих молекул и противомолекул превышает энергию связи молекул через нейтральный слой. ДС разрушается, начинается коагуляция и последующее расслаивание дисперсной фазы совместно с противомолекулами и дисперсной среды. Для многих золь величина ζ —потенциала не снижается ниже -30 мв.

Многие коллоиды после коагуляции могут быть вновь восстановлены (но в новом качестве) увеличением концентрации электролитов и добавлением незначительного количества других веществ (рис. 2). Если потенциалопределяющими молекулами служат более полярные молекулы, то знакоопределяющими является дисперсная среда. При изменении рН дисперсной среды потенциалопределяющие молекулы обращаются к среде противоположным зарядом—плюсом. Совместно с про-

тивомолекулами они стягиваются в мицеллы. Диффузная среда также меняется. Становление ДС происходит скачком. При минимуме электролитов ζ —потенциал будет иметь максимальное значение. Увеличение концентрации анионов приводит к повторному снижению ζ —потенциала и разрушению ДС мицелл при ζ —потенциале, равном для многих дисперсий $+30$ мв.

Для одних и тех же потенциалоопределяющих молекул противомолекулами могут служить различные вещества. Поэтому правило Кена, вероятно, можно обнаружить и для отрицательно заряженных золей.

Многие золи образуются только при определенной концентрации электролитов, т. к. электрический потенциал противомолекул не достаточен для удержания их электрическим полем потенциалоопределяющей молекулы. Тепловое разбрасывание разрушает такой ДС, а ионы электролитов, притягиваясь через противомолекулы полем потенциалопределяющей молекулы, сжимают его и препятствуют тепловому перемещению молекул. В биологических мембранах слой протеина сжимается ионами Ca^{++} , взаимодействующими с полем липидов. Это явление обнаружено экспериментально.

На рис. 2 изображено чередование зон устойчивости и коагуляции золей, причем ζ —потенциал будет наблюдаться при определенных концентрациях электролитов. При увеличении концентрации электролитов ζ —потенциал будет уменьшаться, а коллоидное состояние—становиться более устойчивым.

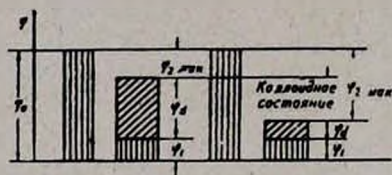


Рис. 3. Область устойчивости золей.

На рис. 3 изображена зона устойчивости золя, у которого потенциал противомолекулы ниже необходимого минимума устойчивости ДС.

Таким образом, исходя из вышеизложенного взаимодействие различных веществ совместно с адсорбированными и абсорбированными молекулами можно характеризовать тремя известными состояниями:

1. гомогенный раствор (правило Дебройна, подобные вещества хорошо перемешиваются и склеиваются);
2. адсорбция (лиофильность, правило Ребиндера, коллоидное состояние, двойной электрический слой, коагуляция, расклинивающее давление, запорный слой, электростатическая адгезия и т. д.);
3. лиофобность (вещества не перемешиваются, не взаимодействуют и не склеиваются).

Взаимодействие веществ без адсорбированных и абсорбированных молекул может не подчиняться указанным состояниям.

Два двойных электрических слоя, возникающих в стыках липид—протеин в биологических мембранах, представляют собой два конденсатора Гельмгольца с диффузными слоями Гуи-Чепмена, в которых потенциалопределяющие липиды несут отрицательный заряд. Внутренний ДС с преимущественными ионами K^+ (по количеству, но не по способности воздействовать на φ_2) в диффузном слое имеет разность потенциалов V_1 , на наружном ДС, имеющем в диффузном слое преимущественно ионы Na^+ , разность потенциалов V_2 . Внутренность мембраны заряжена отрицательно. Разность потенциалов наружного ДС выше, чем внутреннего, поэтому общее напряжение на мембране определяется их разностью

$$V = V_2 - V_1$$

Поскольку ДС представляет собой и конденсатор, и поверхность, обладающую свободным потенциалом, то для отличия от обычного конденсатора потенциалопределяющая обкладка на рис. 4 обозначена жирной чертой.

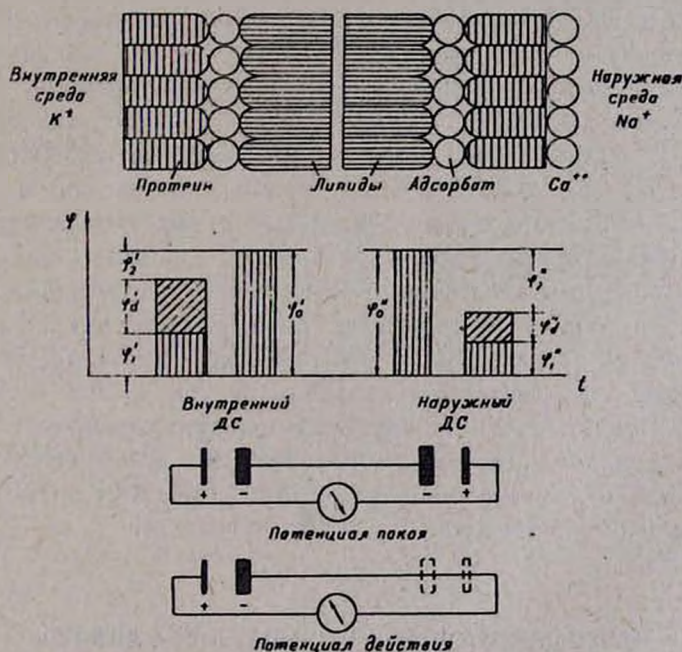


Рис. 4. Распределение потенциалов в биологических мембранах.

Незначительное увеличение концентрации Ca^{++} или его заменителей или же повышение количества однозарядных ионов могут привести к перезарядке мембраны. Если для коллоидных мицелл перезарядке предшествует разрушение мицеллы, то мембрана клетки не разрушается при перезарядке, т. к. фактически разность потенциалов на обоих ДС не исчезает (не входит в область коагуляции), а уравнивается. Разру-

шение мембраны начнется только после того, как разность потенциалов на одном из ДС достигнет критических значений.

Нормальная разность потенциалов на биологической мембране приводит ее к склеиванию с подобными же мембранами. Это положение соответствует коагулированному состоянию для коллоидных мицелл. Увеличение разности потенциалов (например, уменьшением концентрации ионов Ca^{++} в наружной среде) приводит к уменьшению адгезионной способности мембраны и она перестает контактировать с подобными мембранами с вытекающими отсюда последствиями [11]. Это положение соответствует коллоидному состоянию.

Двухслойная конструкция мембран ликвидирует гидрофильные и гидрофобные свойства липидов и протеинов. Замыкая полярные головки в ДС, мембрана, например, в воде, не освобождает их для ориентации на поверхности воды или же в коллоидные мицеллы внутри воды.

Если со стороны внешнего протеинового слоя на мембрану будут подаваться свободные электроны, то они будут перетекать в зону липидов согласно эффекту выпрямления и в конечном итоге повышать разность потенциалов на внешнем ДС. В диодах проводимость электронов направлена из положительной зоны ДС (полупроводник *n*-типа) в отрицательную зону (полупроводник *p*-типа). Так как выпрямитель образован полярными молекулами, то перетекание электронов через зону положительного электрода не уничтожает источник положительных зарядов (нет свободных катионов, а есть полярные молекулы), а стимулируется общим полем ДС. После пробоя, наступающего при определенной разности потенциалов, ДС может не восстанавливаться в отличие от мембран живых клеток, где он восстанавливается после прохождения импульса. Если разность потенциалов на внешнем ДС достигнет критической величины, то произойдет пробой наружного ДС и на мембране останется только один внутренний ДС с отрицательным зарядом снаружи и положительным зарядом внутри клетки (импульс начинается с катода). Это и наблюдается при прохождении по мембране потенциала действия (рис. 4). Предложенная электрическая модель биологической мембраны аналогична гальваническим элементам (например, медно-цинковому или концентрационному).

ԷԼԵԿՏՐՈՎԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԻ ՀԱՐԱՎՈՐ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Դ. Բ. ԴԱՎԻԴՅԱՆ

Առաջարկված է կրկնակի էլեկտրական շերտի առաջացման մի մեխանիզմ, որում շեղոք գազերը կատարում են շերտի դեր տարբեր բևեռականության միջավայր բևեռային մոլեկուլների միջև:

Հիմնավորվում է Դեբորդի և Ռեպինդերի օրենքների ու կոլոիդ վիճակի գոյության սահմանները:

Յուլյց է տրված, որ կենսաբանական մեմբրանների լիպիդ-պրոտեին ծալրակցատեղում երկու կրկնակի էլեկտրական շերտերը որոշում են հանգրստի և գործող պոտենցիալների առաջացումը:

ABOUT A POSSIBLE MECHANISM OF ELECTROKINETIC POTENTIAL FORMATION

D. B. DAVIDIAN

A mechanism of a double electric layer formation has been proposed in which the neutral gases serve as an interlayer between the polar molecules with different polarity.

The existence of the limits of DeBrogne and Rebinder rules and of the colloidal state has been confirmed. It was shown that the two double electric layers in the biological membranes in lipid-protein junctions determine in the formation of potentials of rest and action.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, Э. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, М., 1952.
2. Адгезия, клеи, цементы, припои, Под ред. И. Дебройна и Р. Гувинка, ИЛ, М., 1954.
3. Я. О. Бикерман, Усп. хим., 41, 1431 (1972).
4. Д. А. Кардашов, В. Л. Вакула, ЖВХО, 14, 4 (1969).
5. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, Изд. «Химия», М., 1974.
6. Д. Б. Давидян, Уч. зап. ЕГУ № 1, 144, 1975.
7. В. Юм-Розери, Атомная теория для металлов, Металлургиздат, М., 1955.
8. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. П. Смилга, Адгезия твердых тел, Изд. «Наука», М., 1968.
9. Г. Р. Кройт, Наука о коллоидах, ИЛ, М., 1955.
10. С. С. Воюцкий, Курс коллоидной химии, Изд. «Химия», М., 1975.
11. Л. Б. Меклер, ЖВХО, 20, 334 (1975).

УДК 661.842.532(0888)

А. К. КОСТАНЫАН, Б. Д. ГУЛЛЕР, Р. Ю. ЗИНЮК и М. Е. ПОЗИН

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 5 I 1978

Рис. 6, табл. 2, библ. ссылок 9.

Кристаллизация безводного сульфата кальция—ангидрита—в цикле производства экстракционной фосфорной кислоты вызывает, как правило, существенные затруднения в осуществлении технологического процесса. Например, при получении полугидратным методом фосфорной кислоты концентрации выше 33% P_2O_5 появление ангидрита в суспензии сульфата кальция, находящейся в экстракторе, наблюдается при резких нарушениях сульфатного и температурного режимов, когда концентрация свободной серной кислоты в жидкой фазе суспензии составляет 3—10%, а температура 105—110°C. Выделяющиеся в этих условиях пластинчатые кристаллы ангидрита обладают неудовлетворительными фильтрующими свойствами, что приводит к полному нарушению режима работы всех узлов технологической системы и большим потерям сырья. Образование ангидрида имеет место и в процессе вакуум-выпарки фосфорной кислоты, где он осаждается на внутренней поверхности каналов теплообменников выпарных аппаратов, образуя совместно с Na_2SiF_6 плотные слои отложений. В упаренной кислоте ангидрит также

представлен весьма мелкими кристаллами, отделение которых от жидкой фазы затруднительно. Между тем известно [1—3], что при определенных условиях (температуре выше 100° , содержании в растворе 40—50% P_2O_5 и до 5,5% SO_3) ангидрит может быть получен в виде относительно хорошо фильтрующихся и отмываемых от фосфорной кислоты кристаллов. Однако способы получения экстракционной фосфорной кислоты в ангидритном режиме промышленного применения не нашли.

Следует отметить, что в имеющейся литературе очень мало [4] конкретных данных о габитусе и размерах кристаллов ангидрита, выделяющихся из концентрированных фосфорнокислотных растворов, а сведения о возможных путях регулирования кристаллизации этой соли вообще отсутствуют. Учитывая то, что кристаллизация ангидрита связана с дегидратацией первоначально выделившегося полугидрата сульфата кальция, мы исследовали процесс указанного фазового превращения при различных условиях.

Ниже приведены экспериментальные данные о влиянии некоторых добавок на скорость дегидратации полугидрата, габитус и размеры кристаллов ангидрита.

В опытах использовали следующие образцы полугидрата сульфата кальция: 1) полученный перекристаллизацией гипса реактивной квалификации в фосфорной кислоте концентрации 45% P_2O_5 при $90^\circ C$ (обр. I, «модельный»); 2) полученный обработкой апатитового концентрата фосфорной и серной (стехиометрическое количество на растворенный CaO) кислотами реактивной квалификации (обр. II); 3) промышленные образцы полугидрата, отобранные на Винницком химическом комбинате (III) и Волховском алюминиевом заводе (IV), производящих из апатита экстракционную фосфорную кислоту концентрации 45—48 и 35—38% P_2O_5 , соответственно. Перекристаллизацию полугидрата проводили в реакторах, изготовленных из стали марки ЭИ-943 при 100 — 130° в фосфорнокислотных растворах разного состава, содержащих 48—57% P_2O_5 . В течение опыта периодически отбирали пробы суспензий, в которых определяли с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 ориентировочную степень фазового превращения и размеры кристаллов. В конце опыта оценивали фильтрующие свойства суспензии по скорости ее разделения на фильтре Шотта пористостью 100 с площадью $8,03 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$ при остаточном давлении $48 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Жидкую фазу анализировали принятыми методами: содержание P_2O_5 —фотокolorиметрическим, SO_4^{2-} —весовым, CaO —трилометрическим, фтор—отгонкой [5]. В твердой фазе определяли содержание кристаллизационной воды. Ангидрит идентифицировался ИК спектроскопическим, рентгеноструктурным и термогравиметрическим методами.

Для сопоставления скорости перекристаллизации различных образцов полугидрата их дегидратацию проводили в сернофосфорнокислотном растворе, содержащем 52,5% P_2O_5 (72,5% H_3PO_4) и 1% H_2SO_4 , при 115° . Как видно из рис. 1, скорость дегидратации модельного об-

разца (кр. 1) значительно выше, чем для промышленных (полное время превращения ~ 70 мин. по сравнению с 120—140 мин кр. 3, 4). Промышленные образцы, осажденные в растворах разной концентрации, также несколько отличаются друг от друга—более медленно дегидратируется образец, полученный в растворе концентрации 35—38% P_2O_5 . Увеличение содержания серной кислоты в растворе до 5—6% резко сокращает время дегидратации. Так, при содержании в растворе 5,7% H_2SO_4 при постоянстве других условий образец II дегидратируется в 3 раза быстрее (за 15—20 мин. против 45—55).

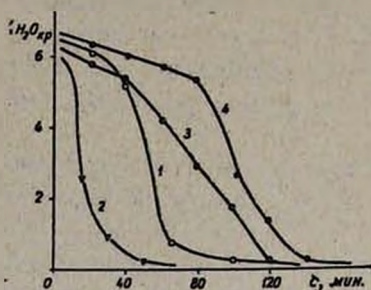


Рис. 1. Зависимость содержания кристаллизационной воды от времени при перекристаллизации различных полугидратных осадков: 1 — «модельный» образец, 2 — образец, полученный в лаборатории обработкой H_3PO_4 и H_2SO_4 , 3, 4 — промышленные образцы.

Как известно [6], присутствие затравочной кристаллической поверхности способствует ускорению процессов перекристаллизации и в отдельных случаях выделению более крупнокристаллического осадка. Нами оценено влияние затравки на скорость перекристаллизации полугидратных осадков в ангидрит при 115° и определены фильтрующие свойства образующихся суспензий. В качестве затравочных кристаллов использовались пластинчатые кристаллы ангидрита длиной 30—60 и шириной 10—25 μm , которые загружались вместе с исходным полугидратным осадком в раствор дегидратации, содержащий 52,5% P_2O_5 и 1% H_2SO_4 . Установлено, что при перекристаллизации образца I в присутствии 5% затравки (от исходной массы полугидрата) длительность процесса сокращается в 1,3 раза, а при внесении 30% затравки—в 3 раза. Аналогичные результаты достигнуты и при перекристаллизации промышленных образцов III и IV.

На рис. 2 представлена зависимость производительности фильтрации суспензии (Π_f) по сухому осадку от количества ангидритной затравки, вводимой на перекристаллизацию, для образцов полугидратных осадков III и IV. Необходимо отметить, что увеличение количества затравки более чем на 10% не приводит к дальнейшему росту производительности фильтрации.

Известно [7], что на стабильность промышленных образцов полугидрата при их оводнении в гипс сильно влияют примеси соединений редкоземельных элементов, в частности, трехвалентного церия, которые замедляют процесс растворения метастабильной фазы. Нами с использованием модельного образца оценено влияние добавок трехвалентного церия на процесс дегидратации (рис. 3). Ионы церия вводили

в виде карбоната трехвалентного церия в исходный раствор, в который затем вносили навеску полугидрата. Как видно из рис. 3, при содержании в растворе 0,05% Ce_2O_3 (кр. 2) дегидратация замедляется в $\sim 1,8$ раза, а при содержании 0,15% Ce_2O_3 (кр. 3) — в ~ 3 раза. На рис. 4 представлена микрофотография образца твердой фазы, на которой видны кристаллы полугидрата, не дегидратировавшие после 3-часового перемешивания. При добавке в такой раствор сильных окислителей, например, KMnO_4 , способных окислить ионы трехвалентного церия до четырехвалентного состояния, наблюдается ускорение процесса (кр. 4). Однако введение добавок соединений церия не влияет на габитус и размеры выделяющихся кристаллов ангидрита.

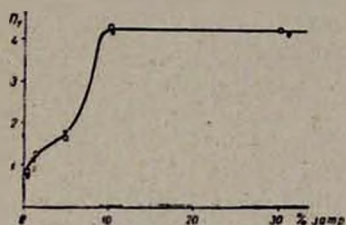


Рис. 2. Зависимость производительности фильтрации по сухому осадку (Π_7) от массы затравки: $\circ$ — образец III, $\blacktriangledown$ — образец IV.

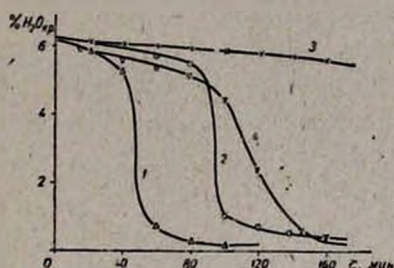


Рис. 3. Зависимость содержания кристаллизационной воды от времени для образца I в растворе состава (°/о): P_2O_5 — 52,5; H_2SO_4 — 1 при 115°C . 1 — без добавки; 2 — с добавкой 0,05% Ce_2O_3 ; 3 — с добавкой 0,15% Ce_2O_3 ; 4 — с добавкой 0,15% Ce_2O_3 и KMnO_4 .



Рис. 4. Препарат полугидрата после 3 час. перемешивания в растворе, содержащем 52,5% P_2O_5 , 1% H_2SO_4 и 0,15% Ce_2O_3 .

Таким образом, соединения редкоземельных элементов замедляют не только процесс оводнения полугидрата в сравнительно слабых [7] (20% P_2O_5 и 5% H_2SO_4) сернофосфорнокислотных растворах, но и его дегидратацию в концентрированных растворах (52,5% P_2O_5 и 1% H_2SO_4). Кристаллооптические наблюдения показали, что во всех отмеченных выше случаях (как без, так и с введением добавки соединений

церия) ангидрит выделяется в виде довольно мелких пластинчатых кристаллов длиной 25—60 и шириной 6—21 $\mu\text{м}$.

Согласно литературным данным [8, 9], совместное присутствие в фосфорнокислотных растворах фторид-ионов и ионов алюминия способствует кристаллизации крупных, изометричных кристаллов гипса, либо шарообразных сростков полугидрата. Кроме того, на кристаллизацию гипса благоприятно влияет наличие в растворах ионов аммония. Нами исследовано влияние указанных добавок на кристаллизацию ангидрита. В исходные фосфорнокислотные растворы вводили фторид алюминия в виде пересыщенного раствора, либо моноаммонийфосфат. Концентрацию AlF_3 в растворе дегидратации варьировали от 0,3 до 1,65% в пересчете на фтор. Опыты проводили при температуре 130° и отношении Ж:Т=6:1.

Установлено, что добавки AlF_3 практически не влияют на габитус кристаллов, размеры и фильтрующие свойства кристаллов ангидрита.

Таблица 1

Влияние добавок AlF_3 на кристаллизацию ангидрита

Состав раствора, %						Характеристика твердой фазы			
исходный			конечный			размеры кристаллов, $\mu\text{м}$		P_T $\text{т/м}^2 \cdot \text{ч}$	остат. влагоемкость, %
P_2O_5	SO_4^{-2}	F	P_2O_5	SO_4^{-2}	F	длина	ширина		
55,0	3,4	0,30	56,0	3,4	0,1	30—36	6—10	0,5	64
53,0	3,4	0,37	53,3	3,4	0,1	30—36	6—10	0,6	60
55,0	3,4	0,50	55,0	3,4	0,17	30—36	8—10	0,6	62
55,0	3,0	1,00	55,3	3,0	0,3	30—36	6—8	0,6	64
55,0	4,4	1,65	55,6	3,3	0,3	30—36	6—8	0,5	67

Добавка же моноаммонийфосфата способствует выделению из раствора более крупных кристаллов, хотя габитус их остается без изменений. Так, в фосфорнокислотном растворе состава (%): 53 P_2O_5 , 3 H_2SO_4 и 0,127 NH_3 (условная степень нейтрализации первого водородного иона молекулы H_3PO_4 —1%) после 3-часового перемешивания кристаллы достигают 60—100 $\mu\text{м}$ в длину и 15—30 в ширину. Часть кристаллов образует сростки, количество которых возрастает с увеличением длительности перемешивания. Из рис. 5 и 6 видно, что после 6-часового перемешивания почти все кристаллы ангидрита объединены в сростки неправильной формы с условным диаметром 150—200 $\mu\text{м}$. Дегидратация полугидрата в этих условиях заканчивается за 25—30 мин. Аналогичные кристаллы и сростки образуются при увеличении концентрации NH_3 в растворе в 10 раз.

Сведения о влиянии фосфата аммония на кристаллизацию и растворимость гипса в фосфорнокислотных растворах свидетельствуют о расширении области существования этой соли и увеличении ее растворимости. Нами изотермическим методом определена растворимость ангидрита в сернофосфорнокислотных растворах, частично нейтрализованных аммиаком. Моноаммонийфосфат вводился в раствор из расчета получения условно 1% нейтрализации H_3PO_4 .



Рис. 5. Препарат ангидрида, полученный при 120° после 3 час. перемешивания в растворе состава: P_2O_5 —53%; H_2SO_4 —3%; NH_3 —0,127%, $\times 200$ раз.



Рис. 6. Препарат ангидрида, полученный при 120° после 6 час. перемешивания в растворе, содержащем 53% P_2O_5 , 3% H_2SO_4 и 0,127% NH_3 .

Таблица 2

Влияние добавок $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ на растворимость ангидрида в сернофосфорнокислотных растворах

Содержание в исходном растворе, %			Растворимость CaSO_4 , %		
P_2O_5	H_2SO_4	NH_3	100°	115°	130°
45*	1	0	0,23	0,25	—
45	1	0,108	0,12	0,13	—
49	1	0,118	0,09	0,10	—
53*	1	0	0,09	0,11	—
53	1	0,127	0,08	0,10	0,10
53	3	0,127	0,005	0,013	0,019
57	1	0,137	следы	следы	следы

* Литературные данные.

Из табл. 2 видно, что растворимость ангидрита в присутствии $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ весьма невелика и несколько ниже, чем в фосфорнокислотных растворах без аммиака. С повышением температуры от 100 до 130° имеется тенденция к увеличению растворимости, но при концентрации $\geq 53\%$ P_2O_5 происходит резкое снижение содержания растворенного ангидрита.

ԱՆՀԻԴՐԻՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՅՈՍՅՈՐԱԹՔՎԱԿԱՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Ա. Կ. ԿՈՍՏՅԱՆՅԱՆ, Բ. Դ. ԳՈՒԼԼԵՐ, Ռ. ՅՈՒ. ՋԻՆՅՈՒԿ և Մ. Ե. ՊՈԶԻՆ

Ուսումնասիրված է տարբեր կիսահիդրատների վերաբյուրեղացումը անհիդրիտի կոնցենտրիկ ծծմբաֆոսֆորաթթվական լուծույթներում: Ցույց է տրված, որ ֆազային անցման արագությունը արդյունաբերական նստվածքների համար ավելի բարձր է մոդելայիններից:

Ֆազային անցման արագության վրա զգալի ազդեցություն ունի Ce^{+2} -իոնի առկայությունը, որը դանդաղեցնում է դեհիդրատացումը:

Պարզված է, որ վերաբյուրեղացման պրոցեսի վրա զգալիորեն ազդում է պատրաստի բյուրեղական մակերեսի առկայությունը, որը հնարավորություն է տալիս կարգավորել վերաբյուրեղացման արագությունը և ստանալ անհիդրիտի ավելի խոշոր բյուրեղական նստվածք:

Ուսումնասիրված է AlF_3 և $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ազդեցությունը անհիդրիտի բյուրեղացման վրա: AlF_3 -ի առկայությունը էականորեն չի ազդում անհիդրիտի բյուրեղների չափսերի և արտաքին ձևի վրա:

NH_4^+ -իոնի առկայությունը թույլ է տալիս ստանալ անհիդրիտի ավելի խոշոր բյուրեղներ և նպաստում է նրանց փոխադարձ ներաճմանը:

INVESTIGATION OF ANHYDRITE CRYSTALLIZATION IN PHOSPHORIC ACID SOLUTIONS

A. K. KOSTANIAN, B. D. GULLER, R. U. ZINJIK and M. E. POZIN

Recrystallization of various hemihydrate precipitates into their anhydrites in concentrated sulphuric and phosphoric acid solutions was studied.

The influence of Ce^{+3} , AlF_3 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ on seeding and phase transition rate of the hemihydrate into its anhydrite was investigated. It was shown that the phase transition rate for industrial specimens was higher than that for the model ones.

It was also established that Ce^{+} ions hinder the dehydration process, while seeding⁺ allows to promote it. AlF_3 and Ce^{+3} additions do not influence noticeably the dimensions and form of the precipitated anhydrite; contrary to this, the presence of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and seeding crystals of the anhydrite allow to produce a macro-crystalline precipitate of the anhydrite and promote the formation of agglomerates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Воскресенский, А. А. Ионас, Тр. НИУИФ, вып. 153, 47, (1940).
2. С. К. Воскресенский, Р. М. Серебряная, М. В. Быстров, Б. М. Капчиц, Г. В. Архангельский, Тр. НИУИФ, вып. 215, 3 1971.
3. Пат. США № 2885263, 1959.
4. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, Изд. «Химия», М., 1974.
5. М. М. Винник, Л. Н. Ербанова, П. М. Зайцев, Метод анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов, Изд. «Химия», М., 1971.
6. Л. Н. Матусевич, Кристаллизация из растворов в химической промышленности, Изд. «Химия», Л., 1968.
7. М. Е. Позин, Р. Ю. Зинюк, Б. Д. Гуллер, М. А. Шапкин, Л. А. Саркиц, И. П. Худолей, В. А. Копылов, 49, 2593 (1976).
8. С. К. Милованова, Научно-технический информационный бюллетень, НИУИФ, № 9, 49 (1957).
9. М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Новые исследования по технологии минеральных удобрений, Изд. «Химия», Л., 1970.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.292+541.61+315.2

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХVIII. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АЛЛИЛ-2,4-ПЕНТАДИЕ-
 НИЛ(ФУРФУРИЛ)АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

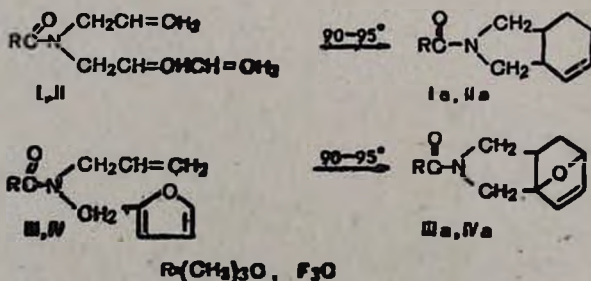
Поступило 2 XII 1977

Исследована реакция внутримолекулярной циклизации аллил-2,4-пентадиенил(фур-
 фурил)амидов триметил- и трифторуксусной кислот, приводящая к образованию произ-
 водных 2-ацил-3а,4,5,7а-тетрагидро- и -5,7а-эпоксинизондиолонов. Установлено, что
 скорость реакции зависит не только от стерических, но и от стереоэлектронных фак-
 торов.

Табл. 3, библи. ссылок 8.

Ранее было показано, что по своему положительному влиянию на
 скорость циклизации аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амидов карбо-
 новых кислот ацильные группы располагаются в следующем порядке:

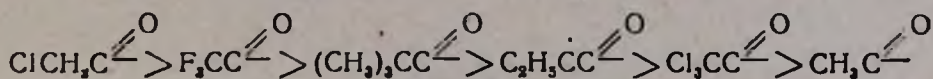
$\text{ClCH}_2\text{C}(=\text{O}) > \text{C}_2\text{H}_5\text{C}(=\text{O}) > \text{Cl}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O}) > \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})$ [1]. С целью расширения
 приведенного ряда нами исследована внутримолекулярная циклизация
 аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амидов триметил- и трифторуксусной
 кислот, приводящая к образованию 2-ацил-3а,4,5,7а-тетрагидро- и -5,7а-
 эпоксинизондиолонов, соответственно.



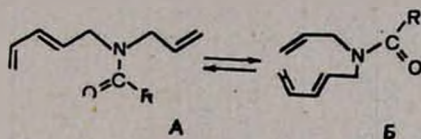
Циклизация осуществлена нагреванием исходных амидов на кипя-
 щей водяной бане. Исходные амиды получены взаимодействием хлоран-

гидрида триметилуксусной и ангидрида трифторуксусной кислот с аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)аминами (табл. 1).

Изучена кинетика циклизации (табл. 3). Дополнив вышеприведенный ряд, получаем следующую последовательность:

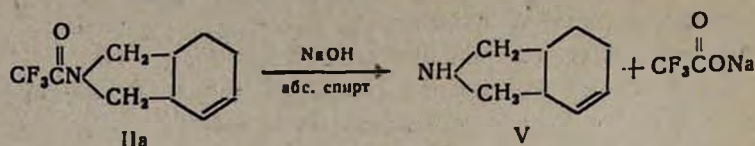


Ранее нами предполагалось, что увеличение объема заместителя при карбонильной группе должно приводить к замедлению циклизации [1]. Однако кинетические исследования показывают, что скорость реакции увеличивается при переходе от амида уксусной к амиду триметилуксусной кислоты. По-видимому, это связано с различием в конформациях изученных систем [2]. Поскольку диен и диенофил находятся в одном субстрате, то нижеприведенное конформационное равновесие становится определяющим



По всей вероятности, при переходе от метильного заместителя к трет. бутильному начинает преобладать конформация Б, где диен и диенофил более сближены. Казалось, что замена водородных атомов в ацильной группе на хлор и фтор должна способствовать циклизации, т. к. благоприятное влияние ацильной группы связано с *p*- π сопряжением, приводящим к частичному ониевому состоянию атома азота [3, 4]. В случае амидов трихлор- и трифторуксусной кислот наблюдается аномальное явление—понижение скорости циклизации. Известно, что при наличии в молекуле электронооттягивающих групп и свободных электронных пар относительная стабильность конформеров обусловлена не только стерическими, но и стереоэлектронными факторами. Особенно это относится к реакциям, протекающим с синхронным механизмом [5]. Наличие стереоэлектронных взаимодействий, по-видимому, обуславливает понижение скорости циклизации амидов трихлоруксусной кислоты. В монохлоруксусном аналоге такие взаимодействия сведены к минимуму, поэтому скорость реакции в этом случае наибольшая. Согласно литературным данным, уменьшение порядкового номера галогена приводит к уменьшению стереоэлектронных взаимодействий [6]. Этим можно объяснить повышение скорости циклизации в случае амидов II и IV по сравнению с трихлораналогами.

Индивидуальность исходных амидов и продуктов циклизации установлена ТСХ, состав—элементным, строением—ИК и УФ спектральными анализами (табл. 1,2), в случае IV и IVa—данными ПМР, в случае IIa—химическим путем—гидролизом амида в 3a,4,5,7a-тетрагидроизониндолин (V).



Экспериментальная часть

ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254» (проявление — парами йода). Кинетические исследования проводились спектрофотометрическим методом на приборе СФ-4А.

Таблица 1

Исходные амиды

№ соединения	Выход, %	R_f	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	N, %		ИК, см^{-1}			УФС нм
						найдено	вычислено	$>\text{C}=\text{CH}_2$	$-\text{C}=\text{C}-$ $ \quad\quad \quad\quad $ $-\text{C}-\text{C}=\text{C}-$	$>\text{C}=\text{O}$	
I	84	0,61*	132—133/2	0,9122	1,4880	6,84	6,71	925, 980, 3080	1600	1660	220
II	80	0,80*	85—86/4	1,1183	1,4360	5,55	6,39	930, 3090	1600, 1640	1680	220
III	88	0,63*	152—153/2	0,9951	1,4982	6,48	6,33	920, 970, 3080	1505, 3130	1650	220
IV	92	0,56*	45—47/1,1·10 ⁻²	1,2319	1,4504	6,15	6,01	925, 3090	1510, 3140, 1600	1685	220

* Эфир: бензол, 5:1.

Таблица 2

Циклизация амидов I—IV при 90—95°

№ соединения	Выход, %	R_f	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	N, %		ИКС, см^{-1}
							найдено	вычислено	
Ia	88	0,43*	148—149/1	—	0,9839	1,5028	6,52	6,71..	1630
IIa	85	0,60*	142—143/4	—	1,2794	1,4411	6,42	6,39	1670
IIIa	90	0,51*	—	82—83	—	—	6,43	6,33	1620
IVa	95	0,78*	85—87/10 ⁻²	65—66	—	—	5,87	6,01	1675

* Эфир: бензол, 5:1.

N-Аллил-*N*-фурфуриламид трифторуксусной кислоты (IV). Смесь двухмольного количества *N*-аллил-*N*-фурфуриламина и трифторуксусного ангидрида в абс. эфире при 0° интенсивно перемешивалась 30 мин.

После чего реакционная смесь фильтровалась от выпавшего ацетата, фильтрат промывался водой, эфирный слой отделялся и перегонялся (табл. 1). ПМР, 60 мгц, δ , м. д.: 7,05 (с, O—CH=); 5,9 (с, =CH—CH=).

4,9 (м, —CH=CH₂—), 4,2 (с, H—CH₂—C=), 3,63 (д, N—CH₂—).

2-Трифторацетил-3а,4,5,7а-тетрагидро-5,7а-эпоксизоиндолин (IVa). Исходный амид IV нагревался на кипящей водяной бане в течение 7 час. Реакционная смесь перегонялась (табл. 2). ПМР, 60 мгц, δ , м. д.: 6,2 (с, —CH=CH—), 5,85 (д, O—CH—), 3,8 (м, N—CH₂—), 1,5—1,8 (м, —CH—CH₂—).

Щелочной гидролиз амида IIa осуществлен по [7], синтез амидов триметилуксусной кислоты — по [8].

Таблица 3

Кинетические данные циклизации амидов в водном растворе

Соединение	T, °C	K · 10 ³ , мин ⁻¹	E, ккал/моль	lg A	—ΔS [‡] , энтр. ед.	K × 10 ³ , мин ⁻¹ 40°
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_3\text{CCN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	56,2 65,3 75,5 86,3	0,042 0,101 0,270 0,670	21,55	11,00	10,16	0,0069
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{F}_3\text{CCN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	55,3 66,2 75,2 85,5	0,086 0,182 0,350 0,710	16,23	7,77	24,95	0,0264
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_3\text{CCN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \end{array}$	56,0 65,1 75,0 86,3	0,131 0,290 0,740 1,870	20,67	10,89	10,69	0,0219
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{F}_3\text{CCN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \end{array}$	55,5 65,8 75,5 84,5	0,180 0,370 0,790 1,520	16,98	8,59	21,21	0,0445

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХХХVIII. ЧАРАКТЕРАТИСТИКАМИ АМИНОВ И АММОНИИ-
УМОВЫХ СЕВЕРОВЫХ АМИНОВ

Н. В. СЕВЕРОВ, С. А. СЕВЕРОВ, Г. А. СЕВЕРОВ,
И. В. СЕВЕРОВ И А. А. СЕВЕРОВ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է տրիֆտոր- և տրիմեթիլքացախաթթվի
ալիլ-2,4-պենտադիենիլ(ֆտորֆտորիլ)ամիդների ներմուծական ցիկլման ու-

սումնասիրմանը, Կատարված են կինետիկական ուսումնասիրություններ: Ցույց է տրված, որ ցիկլիան արագությամբ կախված է տարածական և ստերիկ էկզոտրոնային փոխազդեցություններից:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXXXVIII. INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF ALLYL-2,4-PENTADIENYL- (FURFURYL)CARBOXYLIC ACID AMIDES

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

It has been shown that allyl-2,4-pentadienyl(furfuryl)carboxylic acid amides undergo intramolecular cyclization on heating at 90–95°C forming tetrahydro and epoxyisindoline derivatives.

The yields of the cyclization products were almost quantitative.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Р. Меликян, Г. О. Торосян, Р. С. Мкртчян, К. Ц. Тагмазян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 156 (1977).
2. Heinz W. Gschwend, Avelina O. Lee, J. Org. Chem., 38, 2169 (1973).
3. L. H. Klemm, T. M. McGuire, K. W. Gopinath, J. Org. Chem., 41, 2571 (1976).
4. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, А. И. Иоффе, Р. С. Мкртчян, Г. О. Торосян, ДАН Арм. ССР, 58, 275 (1974).
5. Н. С. Зефиоров, ЖВХО, 22, 261 (1977).
6. Дж. Стоддарт, Стереохимия углеводородов, Изд. «Мир», М., 1975.
7. Г. О. Торосян, Р. С. Мкртчян, Г. Р. Меликян, К. Ц. Тагмазян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 579 (1977).
8. А. Т. Бабалян, Т. Р. Меликян, Г. О. Торосян, Р. С. Мкртчян, К. Ц. Тагмазян, Арм. хим. ж., 29, 389 (1976).

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИАЛКИЛ-*п*-(2-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-3-ИН)ФЕНИЛФОСФАТОВ

Л. Л. НИКОГОСЯН, А. М. ЕГИАЗАРЯН, К. П. КИРАМИДЖЯН,
 Н. М. МОРЛЯН и Р. О. МАТЕВОСЯН

Ереванский отдел органического синтеза ВНИИ ИРЕА

Поступило 6 VII 1977

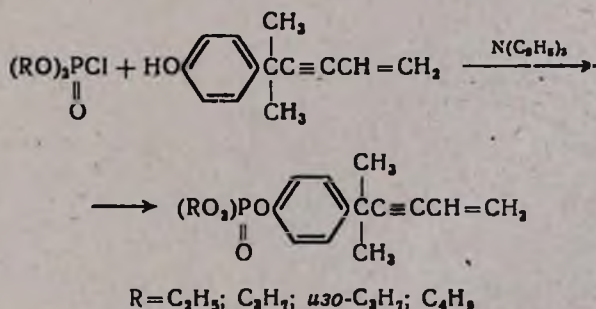
Осуществлен синтез диалкил-*п*-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфатов, изучена их полимеризация в присутствии радикальных инициаторов.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 5.

Известно, что диалкил(арил)аллиловые эфиры фосфорной кислоты, имеющие одну аллильную группу, либо не способны к полимеризации, либо образуют низкомолекулярные продукты с малыми выходами [1—3].

Так как фосфорорганические полимеры обладают огнестойкостью, нам казалось интересным осуществить синтез диалкил(арил)винилацетиленовых эфиров фосфорной кислоты и изучить их способность к полимеризации в присутствии радикальных инициаторов.

С этой целью нами было изучено взаимодействие диалкилхлорфосфатов с 2-метил-2-(*п*-оксифенил)-5-гексен-3-ином в присутствии триэтиламина при 25—30° в тетрагидрофуране.



Диалкил-*п*-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфаты получены с выходами 60—70%, охарактеризованы данными элементного анализа и ИК спектров, содержащих поглощения в областях 2220 (C≡C), 1600—1610 (C=C), 1230 (P=O) и 1140—1150 см⁻¹ (P—OR).

Полученные мономеры полимеризованы в блоке в присутствии перекиси бензоила (ПБ) или динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК).

Для нахождения оптимальных условий полимеризации диалкил-*л*-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфата было изучено влияние концентрации и природы инициатора (рис. 1), а также температуры реакции (рис. 2) на выход полимера.

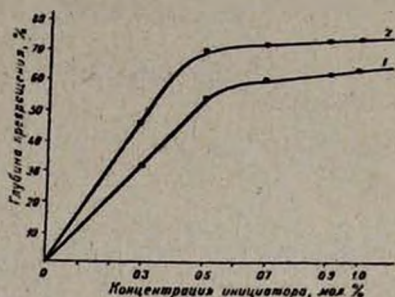


Рис. 1. Зависимость глубины блочной полимеризации диэтил-*л*-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфата от концентрации инициатора при 80°, время 1 час; 1 — ПБ; 2 — ДАК.

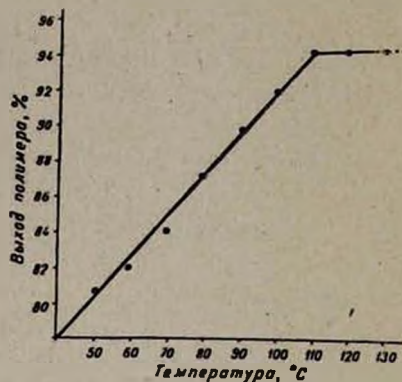


Рис. 2. Температурная зависимость выхода растворимого полимера при блочной полимеризации диэтил-*л*-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфата в присутствии 0,5 мол. % ДАК, время полимеризации 30 мин.

Как видно из полученных данных, скорость полимеризации диэтил-*л*-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфата при одинаковых концентрациях ПБ и ДАК больше в случае последнего (рис. 1). Показано также, что максимальный выход полимера в изученных нами условиях (рис. 2) достигается при 120°, причем в этих условиях желатинизации не наблюдается.

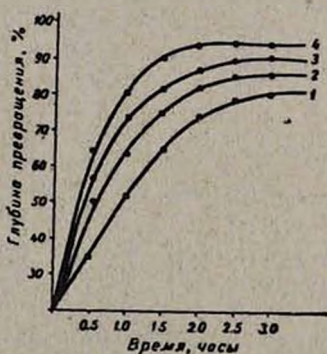


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации диалкил-*л*-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфата: 1 — дибутил; 2 — диизопропил; 3 — изопропил, 4 — диэтил при 80° в присутствии 1 мол. % ДАК.

Изучена кинетика полимеризации диалкил-*л*-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфатов. Полученные данные (рис. 3) указывают на уменьшение скорости полимеризации как при увеличении длин алкильного радикала, так и при его разветвлении.

Все полученные полимеры представляют собой вязкие, огнестойкие вещества, хорошо растворимые в ацетоне, бензоле, толуоле, не растворимые в воде, петролейном эфире.

Характеристические вязкости $[\eta]$ полимеров, определенные в бензоле при 20°, лежат в пределах 0,03—0,05, указывающих на то, что они являются низкомолекулярными. Остаточная ненасыщенность полимеров, определенная бром-броматным методом [4], при расчете на единицу мономера (100%) составляет 50—51%.

По данным ИК спектров, полимеры имеют поглощение в областях 1645 ($C=C$) и 2228 cm^{-1} ($C\equiv C$).

На основании полученных данных, по-видимому, можно предположить, что ранее предложенный цепной циклический механизм полимеризации алифатических и ароматических винилэтинилкарбинолов [4,5] можно распространить и на диалкил(арил)винилацетиленовые эфиры фосфорной кислоты.

Экспериментальная часть

Диалкил-п-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфаты. К раствору 0,1 моля 2-метил-2-(п-оксифенил)-5-гексен-3-ина и 0,1 моля триэтиламина в 50 мл тетрагидрофурана при 25—30° и интенсивном перемешивании добавляли в течение 30 мин. раствор 0,1 моля диалкилхлорфосфата в 20 мл тетрагидрофурана. После 5-часового перемешивания при этой температуре солянокислый триэтиламин отфильтровывали, 2 раза промывали сухим эфиром. После удаления растворителей остаток перегоняли в вакууме (табл.).

Таблица

Диалкил-п-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфаты

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	Р	С	Н	Р
C_2H_5	70	180—183/4	1,0680	1,5155	63,07	6,98	9,45	63,35	7,14	9,95
C_3H_7	57	180—182/1	1,0581	1,5045	64,87	7,85	8,71	65,14	7,71	8,85
изо- C_3H_7	65	172—174/1	1,0570	1,5050	64,76	7,58	8,69	65,14	7,71	8,85
C_4C_9	65	203—205/3	1,0369	1,4950	66,37	7,85	7,71	66,66	8,20	8,20

Полимеризацию арилвинилацетиленовых эфиров фосфорной кислоты в массе проводили в ампулах в присутствии ПБ и ДАК. После введения компонентов ампулу перед запаиванием продували азотом и вакуумировали при охлаждении. Запаиваемые ампулы термостатировали при данной температуре в течение определенного времени. Образовавшиеся полимеры освобождали от непрореагировавшего мономера перегонкой с водяным паром и сушили в вакууме (10—20 мм) при 60—70° до постоянного веса.

**ԴԻԱԿԻԼ-պ-(2-ՄԵԹԻԼ-5-ՀԵՔՍԵՆ-3-ԻՆ)ՖԵՆԻԼՖՈՍՖԱՏՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Լ. Լ. ՆԻԿՈԳՈՍՅԱՆ, Ա. Մ. ԵՂՎԱԶԱՐՅԱՆ, Կ. Պ. ԺԻՐԱՄԻՋՅԱՆ,
Ն. Մ. ՄՈՐԼՅԱՆ և Ռ. Հ. ՄԱԹԵՎՈՍՅԱՆ

Նոր տեսակի հրակայուն պոլիմերներ ստանալու նպատակով ուսումնասիրվել է ֆոսֆորական թթվի մի քանի ալիլվինիլացետիլենային եթերների սինթեզը և ռադիկալային պոլիմերացումը:

Նկատվել է, որ այս միացությունները շատ ավելի արագ են պոլիմերանում, քան նրանց համապատասխանող արիլալիլային եթերները, առաջացնելով հրակայուն պոլիմերներ:

**SYNTHESIS OF DIALKYL-*p*-(2-METHYL-5-HEXEN-3-YNE)-
PHENYLPHOSPHATES AND INVESTIGATION OF THEIR
RADICAL POLYMERIZATION**

L. L. NIKOGHOSSIAN, A. M. EGHAZARIAN, K. P. KIRAMIJIAN,
N. M. MORLIAN and R. H. MATEVOSSIAN

Some arylvinylacetylenic esters of phosphoric acid have been synthesized and their radical polymerization has been investigated. It has been established that these compounds polymerize much more readily than the corresponding arylallyl esters producing heat-resistant polymers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

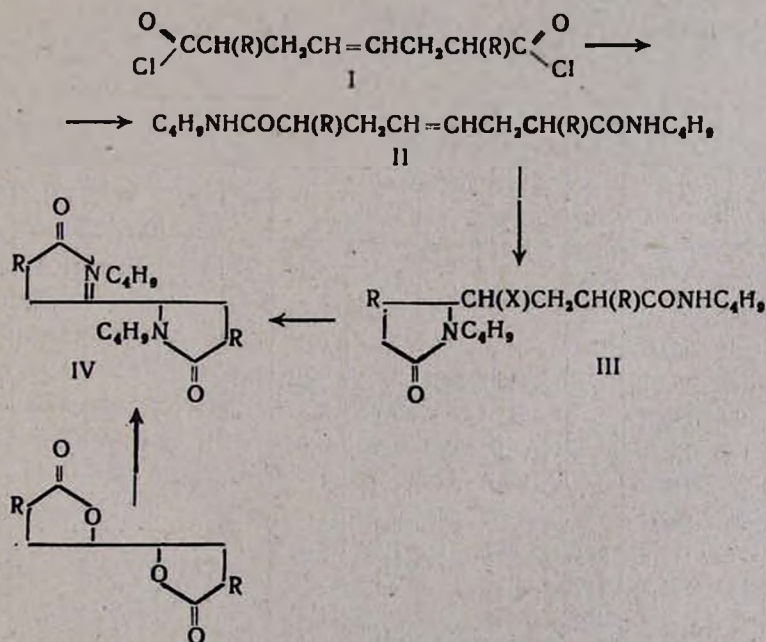
1. E. C. Britton, C. L. Moyle, Пат США 2275041; [С. А. 36, 4135 (1942)].
2. Г. Камай, В. А. Кухтин, ДАН СССР, 89, 309 (1953).
3. A. D. Tou, R. S. Cooper, J. Am. Chem. Soc., 76, 2191 (1954).
4. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 347, 571 (1969); 17, 319, 329 (1964).
5. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, А. А. Саакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 68 (1965).

Ереванский государственный университет

Поступило 26 V 1977

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

Данное сообщение является продолжением исследований по превращениям 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот и посвящено синтезу диамидов кислот II, а также их взаимодействию с бромом. Диамиды II получены взаимодействием дихлорангидридов [1] дикислот I с первичными аминами. Бромирование II проводилось в среде четыреххлористого углерода. В зависимости от способа проведения реакции продуктом являлся либо промежуточный бромлактам III, либо бислактам IV. Первые получались при комнатной температуре, вторые—при нагревании.



II_B, III_B, IV_B, R = C₆H₅; X = Br;

1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 26

Все попытки выделения дибромпроизводного оказались безуспешными, что дает основание предполагать о внутримолекулярной циклизации промежуточного карбкатиона. Осуществлено замещение брома в III на диэтиламинную и этоксильную группы.

Нагревание III в течение 5—6 час. на водяной бане приводит к бислактаму IV, получающемуся также при нагревании ранее [2] синтезированных дилактонов с бутиламином при 150—200°.

Экспериментальная часть

Чистота всех синтезированных соединений контролировалась ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия II степени активности, проявление осуществлялось йодом.

бис(N-Бутил)диамиды 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот (IIa-в). Смесь 0,01 моля кислоты I, 20 мл абс. бензола и 0,03 моля хлористого тионила нагревали на водяной бане 1—2 часа, отгоняли бензол и избыток хлористого тионила, остаток фракционировали. К 0,01 моля образовавшегося дихлорангидрида приливали 0,04 моля бутиламина, нагревали на водяной бане 2 часа. Осадок отфильтровывали и после отгонки бензола остаток фракционировали. Закристаллизовавшиеся амиды перекристаллизовали из гексана. Константы диамидов приведены в таблице. Для соединений IIa и IIв в системе растворителей бутанол—уксусная кислота—вода (3:1:1) получены значения R_f 0,46 и 0,48, соответственно. В ИК спектре II обнаружены полосы поглощения карбонила при 1640 и NH группы при 3000—3400 $см^{-1}$.

Таблица

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %				Вычислено, %			
						C	H	N	Br	C	H	N	Br
IIa	82	250—252/2	114	—	—	72,21	11,67	8,27	—	71,00	11,24	8,28	—
IIб	80	257—259/2	127	—	—	72,30	11,32	7,60	—	72,30	11,32	7,60	—
IIв	79	261—263/2	124	—	—	73,11	11,45	6,93	—	73,09	11,62	7,10	—
IIIa	86	180—182/1	—	1,1416	1,4988	57,32	8,91	6,54	19,81	57,55	8,87	6,71	19,16
IIIб	85	188—190/2	—	1,1253	1,5000	59,30	9,33	6,20	18,10	59,30	9,33	6,29	17,97
IIIв	88	195—197/1	—	1,1091	1,5021	60,71	9,43	5,61	17,01	60,88	9,51	5,92	16,91
IIIг	77	215—217/2	—	0,9642	1,4960	72,45	11,71	9,00	—	72,26	11,82	9,03	—
IIIд	79	205—207/2	—	0,9923	1,4900	70,05	11,40	6,70	—	70,24	11,22	6,83	—
IVa	87	175—177/1	141	—	—	71,24	10,47	8,34	—	71,42	10,71	8,33	—
IVб	80	179—181/1	147	—	—	72,25	10,77	7,70	—	72,52	10,99	7,69	—
IVв	84	185—187/1	162	—	—	73,26	11,30	7,10	—	73,47	11,22	7,14	—

Бромирование бис(N-бутил)диамидов 2,1-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот. А. К смеси 0,01 моля диамида II и 20 мл четыреххлористо-

го углерода прикапывали 0,01 моля брома с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась в интервале $-8 \div -10^\circ$. После прибавления всего брома реакционную смесь оставляли во льду 5—6 час., обрабатывали тиосульфатом натрия. Органический слой отделяли от водного, водный экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки присоединяли к основному продукту и высушивали безводным сернокислым магнием. Данные для 3-алкил-5-(1'-бром-3-алкил-3-N-бутиламидо)-N-бутилпирролидонов IIIa-в приведены в таблице. Для соединений IIIa-в получены значения R_f 0,55, 0,57 и 0,58, соответственно (бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5). В ИК спектре III обнаружены полосы поглощения карбониллов амидного и лактамного при 1640 и 1700 см^{-1} , а также NH в амидах при 3000—3400 см^{-1} .

Б. После прибавления всего количества брома реакционную смесь нагревали на водяной бане 10 час. и обрабатывали аналогично вышеописанному. Константы 5,5'-бис(3-алкил-N-бутил)пирролидонов (IVa-в) приведены в таблице. Найдены значения R_f 0,62, 0,63 и 0,65, соответственно (бензол—четырёххлористый углерод—этанол, 2:1:1). В ИК спектре IV обнаружены полосы поглощения лактамного карбонила при 1700 см^{-1} .

3-Бутил-5-(1'-N-диэтиламино-3'-бутил-3'-бутиламидо)-N-бутилпирролидон (IIIz). Смесь 0,01 моля IIIв, 20 мл абс. бензола и бутиламина нагревали на водяной бане 2 часа. Образовавшийся осадок отфильтровывали. Фильтрат после отгонки бензола фракционировали (табл.). R_f 0,70 (бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5).

3-Пропил-5-(1'-этокси-3'-пропил-3'-N-бутиламидо)-N-бутилпирролидон (IIIθ). Смесь 0,01 моля IIIб и алкоголята натрия нагревали на водяной бане 6 час. После отгонки спирта остаток растворяли в воде, маслянистый слой отделяли, водный экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки присоединяли к основному продукту и высушивали над сульфатом магния. Отгоняли эфир, остаток фракционировали в вакууме. Константы IIIд приведены в таблице. R_f 0,37 (бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5).

ՈՐՈՇ ՄՈՆԻՏԻՆԳ ԵՎ ԴԻԱԿՏԱՄԵՆՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Հ. ՀԱՆԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

2,7-Դիպիկիլ-4-օկտեն-1,8-դիկլիթոնների և առաջնային ամինների փոխազդեցությունից ստացվել են համապատասխան դիամիդները, որոնց բրոմացումը բերել է դիլակտամների առաջացմանը: Իդենտիֆիկացվել են ռեակցիայի միջանկյալ պրոդուկտները: Դիլակտամները ստացվել են նաև հանդիպակաժ սինթեզով համապատասխան դիլակտոնների և առաջնային ամինների փոխազդեցությունից:

SYNTHESIS OF SOME MONO- AND DILACTAMS

A. H. HAKHNAZARIAN, M. A. MANUKAIN and M. T. DANGHIAN

The corresponding diamides have been obtained by the interaction of 2,7-dialkyl-4-octen-1,8-dicarboxylic acids and primary amines; the bromination of the former led to the formation of dilactams. The dilactams have been obtained also by the interaction of the corresponding dilactones with primary amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ахназарян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 12, 1897 (1976). А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, М. А. Манукян, М. С. Саркисян, Авт. свид. СССР, № 368230, Бюлл. изобр. от 26. I 1973.
2. А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 11, 35 (1975).

УДК 547.46126:66.095.13(088.3)

СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ И СМЕШАННЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В. С. АРУТЮНЯН, Л. О. РОСТОМЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет
 Ереванский завод химреактивов

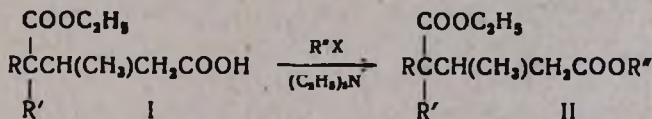
Поступило 7 VII 1977

Получены симметричные и смешанные эфиры дикарбоновых кислот взаимодействием последних или их моноэфиров с алкил- или алкенилгалогенидами в присутствии триэтиламина.

Табл. 2, библиограф. ссылок 1.

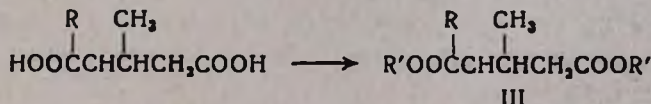
Для получения смешанных эфиров дикарбоновую кислоту подвергают этерификации в двух стадиях или ее эфир переэтерифицируют.

В настоящем сообщении нами показано, что смешанные эфиры дикарбоновых кислот, в частности 3-метил-4-алкил-4,4-дикарбэтоксипутановых кислот (I), и моноэтиловые эфиры α,β -замещенных глутаровых кислот (I) с высокими выходами получаются при нагревании эквимольной смеси кислот I, триэтиламина и галогенпроизводного в течение 3—4 час. при 75—90°.



$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$;
 $\text{R}'' = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2, \text{CCl}_2=\text{CHCH}_2, \text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2$

Описанный метод успешно можно применять и для получения симметричных эфиров 3-метил-2-алкилглутаровых кислот (III),



а также эфиров строения IV



Экспериментальная часть

Исходные 3-метил-4-замещенные-4,4-дикарбэтоксипутановые, 3-метил-2-бутилглутаровая и 3-метил-4-карбэтоксипутановая кислоты получены по прописи [1].

Индивидуальность полученных эфиров проверялась ТСХ на окиси алюминия II степени активности в системе эфир: бензол, 4:2, проявление производилось парамп йода. ИК спектры (сняты на UR-10 и UR-20) ν , см^{-1} : C=O 1740, C—O—C 1180, 1240, 1250, а для аллиловых эфиров также C=C 1650, γ - γ -дихлораллиловых эфиров C=C 1630, C—Cl 880, хлоркротиловых эфиров C=C 1670, C—Cl 865, бензиловых эфиров C=C (аром.) 1650, а также частоты 705, 760 и 3050, характеризующие бензольное кольцо.

Эфиры 3-метил-4-замещенных-4,4-дикарбэтоксипутановых кислот (II). Смесь 0,02 моля 3-метил-4-замещенной-4,4-дикарбэтоксипутановой кислоты, 4 мл триэтиламина и 0,05 моля соответствующего галогенпроизводного при перемешивании нагревают на водяной бане 3—4 часа при 75—90°. После охлаждения добавляют воду до растворения осадка. Образовавшееся масло экстрагируют эфиром, эфирные экстракты промывают 5% раствором углекислого натрия, затем водой и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Аналогично получены эфиры 3-метил-4-карбэтоксоптановой кислоты (табл. 1).

Бутиловый эфир 3-метил-4,4-дикарбэтоксоптановой кислоты. Смесь 30,6 г (0,3 моля) 3-метил-4,4-дикарбэтоксоптановой кислоты, 53,6 г (0,45 моля) хлористого тионила и 50 мл абс. бензола нагревают на водяной бане до прекращения выделения газа. После отгонки бензола и избытка хлористого тионила в вакууме к остатку добавляют 30 мл абс. бензола и 22,2 г (0,3 моля) абс. бутилового спирта. Через 2 часа смесь нагревают на водяной бане 1—1,5 часа. Реакционную смесь выливают в воду и экстрагируют эфиром. Экстракты промывают разбавленным раствором соды, водой и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Ди- γ , γ -дихлораллиловый эфир 3-метил-2-бутилглютаровой кислоты (III). К смеси 5,04 г (0,025 моля) 3-метил-2-бутилглютаровой кислоты и 8 мл триэтиламина при охлаждении добавляют 3,7 г (0,025 моля) 1,1,3-трихлорпропена-1. Смесь перемешивают при комнатной температуре 10—15 мин., а затем нагревают на водяной бане 3 часа при 80—85°. После соответствующей обработки получают 7,8 г (82%) вещества, т. кип. 182°/4 мм, d_4^{20} 1,2341, n_D^{20} 1,4845. Найдено %: C 45,80; H 5,10; Cl 33,72; MR_D 94,50. $C_{11}H_{22}O_4Cl_4$. Вычислено %: C 45,71; H 5,24; Cl 33,81; MR_D 94,46; R_f 0,74.

Ди- γ -хлоркротиловый эфир 3-метил-2-бутилглютаровой кислоты (III). Получены аналогично предыдущему с выходом 87%, т. кип. 182—183°/4 мм, d_4^{20} 1,1000, n_D^{20} 1,4769. Найдено %: C 57,20; H 7,70; Cl 18,80, MR_D 97,34. $C_{17}H_{18}O_4Cl_2$. Вычислено %: C 57,00; H 7,65; Cl 18,73, MR_D 97,43, R_f 0,73.

Этим же путем с выходом 86,3% получен диаллиловый эфир 3-метил-2-бутилглютаровой кислоты (VI). Т. кип. 128°/4 мм, d_4^{20} 0,9732, n_D^{20}

R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
							C	H	Cl	C	H	Cl	
C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	CH ₂ CH=CCl ₂	89	160/1,5	1,1830	1,4695	50,25	6,11	18,40	50,13	6,27	18,54	0,69
C ₃ H ₇	.	.	92	170/1,5	1,1604	1,4685	51,33	6,58	18,00	51,40	6,55	17,90	0,70
C ₄ H ₉	.	.	94	165/0,5	1,1500	1,4695	52,40	6,82	17,05	52,60	6,81	17,22	0,72
изо-C ₅ H ₁₁	.	.	92	173/0,5	1,1363	1,4690	53,60	7,00	16,66	53,61	7,06	16,72	0,75
C ₂ H ₅	.	CH ₂ CH=CClCH ₃	88	156/2	1,1040	1,4625	56,37	7,50	9,82	56,27	7,44	9,79	0,75
C ₃ H ₇	.	.	90	152/1	1,0930	1,4630	57,40	7,70	9,22	57,37	7,71	9,43	0,60
C ₄ H ₉	.	.	90	162/0,5	1,0820	1,4640	58,50	9,95	9,00	58,38	7,94	9,09	0,63
изо-C ₅ H ₁₁	.	.	89	161/0,5	1,0700	1,4690	59,46	8,15	8,68	59,33	8,16	8,7	0,65
C ₂ H ₅	.	C ₄ H ₉	95	170/3	1,0260	1,4449	61,75	9,00	—	61,81	9,09	—	0,75
C ₃ H ₇	.	.	95	170/2	1,0150	1,4450	62,69	9,40	—	62,79	9,30	—	0,70
C ₄ H ₉	.	.	92	151/0,5	1,0010	1,4445	63,50	9,50	—	63,71	9,50	—	0,60
изо-C ₅ H ₁₁	.	.	93	160/1	0,9950	1,4450	64,04	9,72	—	64,51	9,68	—	0,65
C ₂ H ₅	.	CH ₂ =CHCH ₂	94	132/1	1,0460	1,4491	61,20	8,22	—	61,14	8,28	—	0,75
C ₄ H ₉	.	CH ₂ =CHCH ₂	90	141/1	1,0260	1,4510	63,22	8,80	—	63,18	8,77	—	0,67
C ₂ H ₅	.	C ₆ H ₅ CH ₂	93	174/2	1,0900	1,4865	65,90	7,70	—	65,92	7,68	—	0,63
C ₄ H ₉	.	C ₆ H ₅ CH ₂	94	187/3	1,0640	1,4830	67,43	8,20	—	67,34	8,16	—	0,65
C ₄ H ₉	H	CH ₂ CC=CCl ₂	91	140/1	1,1080	1,4630	53,30	7,00	21,12	53,14	7,08	20,92	0,68
C ₄ H ₉	.	CH ₂ CH=CClCH ₃	90	138/1	1,0340	1,4585	60,32	8,52	11,02	60,28	8,47	11,16	0,73
C ₄ H ₉	.	C ₄ H ₉	98	124/4	0,9451	1,4370	67,10	10,42	—	67,13	10,48	—	0,750
C ₄ H ₉	.	CH ₂ =CHCH ₂	90	133/4	0,9700	1,4440	66,42	9,60	—	66,66	9,63	—	0,73
C ₄ H ₉	.	CH ₂ C ₆ H ₅	90	153/1	1,0194	1,4820	71,30	8,85	—	71,25	8,75	—	0,70

1,4530. Найдено %: С 68,12; Н 9,20, MR_D 78,30. $C_{16}H_{26}O_4$. Вычислено %: С 68,08, Н 9,22, MR_D 78,46, R_f 0,77.

Аналогично получены диэфиры некоторых дикарбоновых кислот (IV), данные которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

Эфиры двухосновных карбоновых кислот (IV)

n	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм.ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			R_f
						C	H	Cl	C	H	Cl	
1	$CH_3CH=CCl$	50	151/4	1,5050	1,4490	33,44	2,50	44,20	33,54	2,48	44,10	0,68
2	"	83	159/1	1,5041	1,4200	35,84	3,00	42,06	35,71	2,97	42,26	0,62
3	"	88	161/1	1,4990	1,377	37,77	3,48	40,27	37,72	3,43	40,57	0,62
4	"	90	171/1	1,5000	1,3444	39,50	3,81	39,22	39,52	3,84	39,01	0,60
3	$CH_3CH=CClCH_3$	88	154/4	1,4850	1,1920	50,68	5,86	23,10	50,48	5,82	22,97	0,50
4	"	87	175/4	1,4820	1,169	52,00	6,10	22,05	52,00	6,19	21,95	0,52
3	CH_3CHCH_2-	90	96/4	1,4520	1,035	62,35	7,65	—	62,26	7,55	—	0,72
4	CH_3CHCH_2-	82	113/4	1,4520	1,023	63,70	8,00	—	63,71	7,98	—	0,71

ԴԻԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՆԵՐԻ ԽԱՌԸ ԵՎ ՍԻՄԵՏՐԻԿ
ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Լ. Հ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ, Մ. Գ. ՋԱԼԻՆՅԱՆ
Ե Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Մշակված է դիկարբոնաթթուների խառը և սիմետրիկ էսթերների սինթեզի հարմար եղանակ, որն իրագործվում է դիկարբոնաթթուների կամ նրանց մոնոէսթերների և ալկիլհալոիդների փոխազդեցությամբ տրիէթիլամինի ներկայությամբ:

SYNTHESIS OF SYMMETRICAL AND MIXED DICARBOXYLIC
ACID ESTERS

V. S. HARUTYUNIAN, L. H. ROSTOMIAN, M. G. ZALINIAN
and M. T. DANGHIAN

A convenient method of the preparation of symmetrical and mixed dicarboxylic acid esters has been proposed which has been realised by the interaction of dicarboxylic acids or their monoesters with alkyl halides in the presence of triethylamine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. О. Ростомян, В. С. Арутюнян, М. Г. Залиян, М. Т. Дангян, Арм. хвм. ж., 28, 1003 (1975).

УДК 547.759.4.547.833.3

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ N[β-(3-ИНДОЛИЛ-ЭТИЛ)]ИМИДОВ И ИХ ВОССТАНОВЛЕННЫХ АНАЛОГОВ

Л. П. СОЛОМИНА, Р. Т. ГРИГОРЯН и Э. А. МАРКАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна

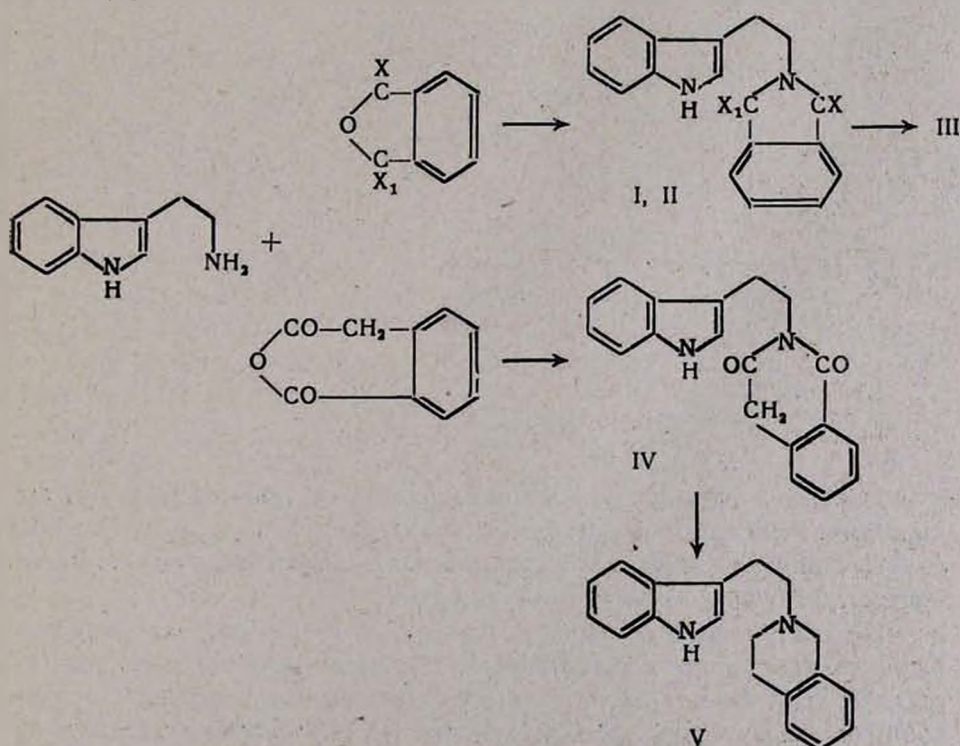
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 I 1977

Описаны получение и масс-спектрометрические исследования некоторых N-замещенных триптамина.

Рис. 1, библи. ссылок 5.

В предыдущем сообщении нами предложен новый синтез дигидрогамбиртанина [1]. В продолжение этих исследований в настоящей работе сплавлением триптамина со фталидом, фталевым и гомофталевым ангидридами получены N[β-(3-индолилэтил)]фталимидин I, а также N[β-(3-индолилэтил)]имиды фталевой и гомофталевой кислот II, IV, восстановление которых АГЛ привело соответственно к продуктам III, V [2].



I. X=O, X₁=H; II. X=X₁=O; III. X=X₁=H;

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и масс-спектров.

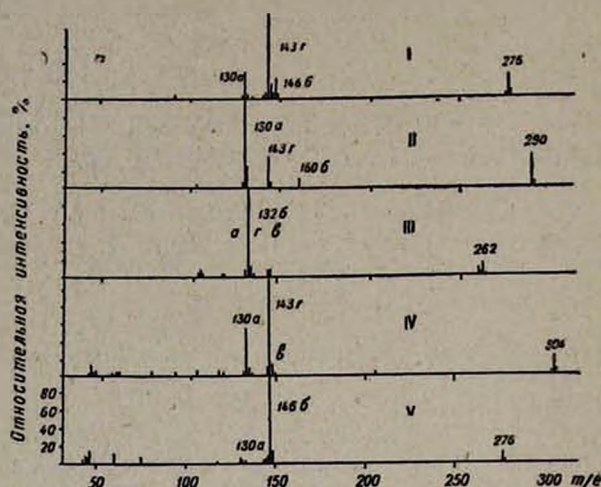
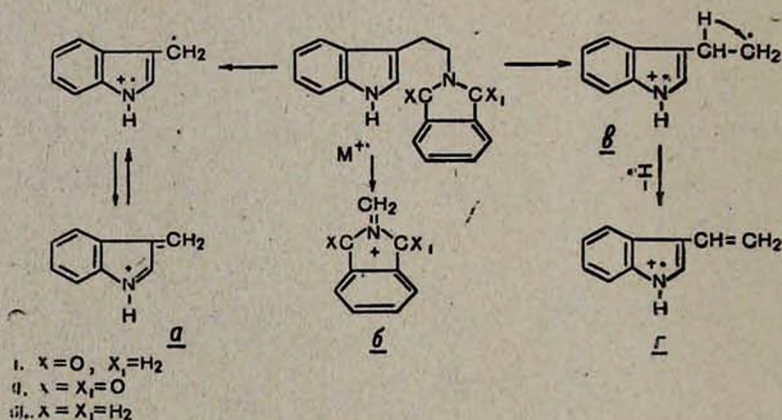


Рис. Масс-спектры соединений I—V.

В масс-спектрах I—V (рис.) присутствовал пик молекулярного иона, дальнейший распад которого для соединений I—III представлен на схеме.



Аналогично распадались соединения IV и V. Таким образом, при ионизации электронным ударом направление распада молекулярных ионов соединений I—V аналогично и спектры отличаются только интенсивностями пиков соответствующих ионов.

Так, например, в спектрах соединений I, II, IV наиболее интенсивными являлись пики ионов типа α и γ , образование которых, подобно распаду триптамина [3], обусловлено локализацией заряда на атоме азота индольного ядра. Для соединений III и V предпочтительным являлся α -разрыв по отношению к имидному азоту с образованием макси-

мального по интенсивности пика иона типа б. Ион типа б присутствовал также в спектрах соединений I, II, IV, интенсивность которого не превышала 22% от максимального. Причиной такой разницы, очевидно, явилось наличие карбонильных групп в молекулах соединений I, II и IV. Присутствием карбонильных групп может быть объяснено также увеличение относительной интенсивности иона а в этих молекулах.

Фармакологические исследования показали, что полученные соединения не обладают противосудорожной и аденолитической активностями.

Экспериментальная часть

ТСХ всех веществ проводилась на пластинках «Silufol» в системах: бензол—ацетон (4 : 1)—для соединений I, II, IV; бутанол—уксусная кислота—вода (10 : 1 : 3)—для соединений III, V. Проявление—парами йода. ИК спектры снимали в вазелиновом масле на спектрометре UR-20, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца при температурах плавлений данных соединений и энергии электронов 45 эв.

N[β -(3-Индолилэтил)]имиды фталевой и гомофталевой кислот II, IV [4]. Смесь 0,2 моля триптамина с 0,2 моля ангидрида фталевой или гомофталевой кислот сплавляли при 160—180° до окончания выделения воды, охлаждали, растворяли в хлороформе и промывали последовательно разбавленной соляной кислотой, водой, разбавленной щелочью, снова водой, высушивали над сернокислым натрием, отгоняли растворитель. Кристаллический остаток перекристаллизовывали из смеси спирт-эфир (2 : 1). Выход II, 80%, т. пл. 163—164°. R_f 0,68. Найдено %: С 74,4; Н 4,9; N 9,2. $C_{18}H_{14}N_2O_2$. Вычислено %: С 74,4; Н 4,8; N 9,6. ИК спектр, cm^{-1} : 1690 и 1760 (N—C=O), 3390 (NH-индола).

Выход IV 81%, т. пл. 195—196°. R_f 0,75. Найдено %: С 74,6; Н 5,3; N 9,4. $C_{18}H_{16}N_2O_2$. Вычислено %: С 74,9; Н 5,3; N 9,2. ИК спектр, cm^{-1} : 1720. 1780 (N—C=O), 3400 (NH-индола).

N[β -(3-Индолилэтил)]фталимидин I получали по вышеописанному способу при 120—130°. Перекристаллизовывали из смеси спирт-эфир (2 : 1). Выход 76%, т. пл. 161—162°. R_f 0,50. Найдено %: С 78,4; Н 5,8; N 9,99. $C_{18}H_{16}N_2O$. Вычислено %: С 78,2; Н 5,8; N 10,1. ИК спектр, cm^{-1} : 1650 (N—C=O), 3260 (NH-индола).

N[β -(3-Индолилэтил)]дигидроизоиндол III получали восстановлением I, II АГЛ в тетрагидрофуране. При этом брали стехиометрические количества АГЛ для восстановления одной или двух карбонильных групп. В обоих случаях получали соединение III. Перекристаллизовывали из смеси ацетон-эфир (2 : 1). Выход 94%, т. пл. 144—145°. R_f 0,43. Найдено %: С 82,7; Н 7,3; N 10,5. $C_{18}H_{18}N_2$. Вычислено %: С 82,4; Н 6,9; N 10,6. ИК спектр, cm^{-1} : 3200 (NH-индола). Гидрохлорид получали из тетрагидрофуранового раствора, т. пл. 200—201°. Найдено %: N 9,4; Cl 11,9. Вычислено %: N 9,4; Cl 11,9.

$N[\beta\text{-(Индоллилэтил)}]$ тетрагидроизохинолин V [5] получали аналогично вышеописанному. Перекристаллизовывали из смеси ацетон-эфир (2:1). Выход 70%, т. пл. 124—125°. R_f 0,43. Найдено %: С 82,2; Н 7,4; N 9,8. $C_{19}H_{20}N_2$. Вычислено %: С 82,5; Н 7,3; N 10,1. ИК. спектр, $с.м^{-1}$: 3420 (NH-индола).

**ՄԻ ՇԱՐՔ N-[$\beta\text{-(3-ԻՆԴՈԼԻԼԵԹԻԼ)}$]-ԻՄԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ
ՎԵՐԱԿԱՆԳՎԱԾ ԱՆԱԼՈԳՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Լ. Պ. ՍՈԼՈՄԻՆԱ, Բ. Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Նկարագրված են մի շարք N-տեղակալված տրիպտամինների ստացումը և մասս-սպեկտրոմետրիկ հետազոտությունները:

Տրիպտամինի և ֆտալիդի, ֆտալային և հոմոֆտալային անհիդրիդների հալեցումից ստացված են ֆտալաթթվի և հոմոֆտալաթթվի և N-($\beta\text{-(3-ինդոլիլլեթիլ)}$)-ֆտալիմիդին I, N-($\beta\text{-(3-ինդոլիլլեթիլ)}$)-իմիդներ II, IV, որոնց վերականգնումից լիթիումի ալյումոհիդրիդով ստացված են համապատասխան միացություններ III և V:

Սինթեզված միացությունների կառուցվածքը հաստատվել է իկ և մասս-սպեկտրոսկոպիայով:

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOME N-[$\beta\text{-(3-INDOLYL-ETHYL)}$]-IMIDES AND THEIR REDUCED ANALOGS

L. P. SOLOMINA, R. T. GRIGORIAN and E. A. MARKARIAN

Preparation and mass spectrometric investigations of some N-substituted triptamines have been described.

$N[\beta\text{-(3-indolyethyl)}]$ phthalimidine (I) and $N[\beta\text{-(3-indolyethyl)}]$ imides of phthalic and homophthalic acids (II) and (IV) were obtained by fusion of triptamine with phthalide phthalic and homophthalic anhydrides. Their reduction with lithium aluminium hydride led to products III and V, respectively. The structure of all compounds obtained was confirmed by IR and mass spectra.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, Л. П. Соломина, Т. О. Асатрян, А. С. Цатинян, Арм. хим. ж., 29, 326 (1976).
2. S. Wawzonek, G. E. Nelson, J. Org. Chem., 27, 1377 (1962).
3. Р. А. Хмельницкий, В. И. Высоцкий И. И. Грандберг, ЖОХ, 5, 417 (1969).
4. Richard H. F. Manske, J. Am. Chem. Soc., 51, 1202 (1929).
5. R. C. Elderfield, B. A. Fischer, J. Org. Chem., 23, 949 (1958).

ХИМИЯ КРАУН-ЭФИРОВ

1. СИНТЕЗ НОВЫХ МАКРОЦИКЛОВ ИСХОДЯ ИЗ ДИФУРФУРИЛСУЛЬФИД-5,5'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

С. А. ВАРТАНЯН, Т. Р. АКОПЯН и Е. Г. ПАРОНИКЯН

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

Поступило 19 XII 1977

Взаимодействием дихлорангидрида дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбонической кислоты с анилином, N-аминофталимидом, полиметиленаминами и *о*-, *м*-, *п*-фенилендиаминами получены соответствующие циклические соединения.

Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Из литературы известно, что макротетрамид с кольцом из 32 атомов—нонактин, циклододекадепептид с кольцом из 18 атомов—энниатин В [1] являются природными антибиотиками.

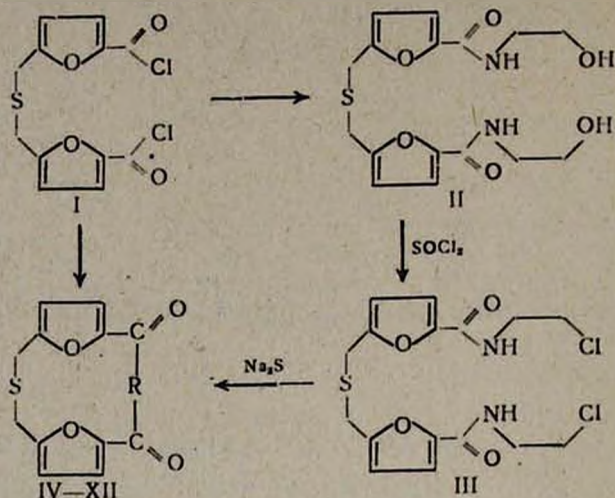
С целью исследования фармакологических свойств нами был принят синтез макроциклов фуранового ряда с кольцами, состоящими из 12—18 атомов.

Взаимодействием дихлорангидрида дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбонической кислоты I с коламином получен *бис*(β -оксиэтиламид-5-фурфурилкарбонической кислоты)сульфид(II). Действием хлористого тионила на II получен III, циклизация которого приводит к X.

Действием I на *о*-, *м*-, *п*-фенилендиамины и полиметиленамины методом высокого разбавления [3] получены соответствующие циклические соединения IV—XII (схему синтеза см. на стр. 350).

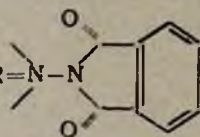
Молекулярные веса полученных соединений определены масс-спектрометрическим методом. Чистота синтезированных соединений проверена ТСХ.

Изучение антимикробного действия полученных соединений в отношении грамположительных бактерий (стафилококк) и грамотрицательных бактерий (дизентерийная палочка) показало, что они не обладают антимикробной активностью. Соединения малотоксичны, максимально переносимая доза для белых мышей при даче $per\ os$ 3000 мг/кг веса.



IV. $\text{R}=\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}$; V. $\text{R}=\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}$; VI. $\text{R}=\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}$;
 VII. $\text{R}=\text{o-NHC}_6\text{H}_4\text{NH}$; VIII. $\text{R}=\text{m-NHC}_6\text{H}_4\text{NH}$; IX. $\text{R}=\text{p-NHC}_6\text{H}_4\text{NH}$;

X. $\text{R}=\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{NH}$; XI. $\text{R}=\text{NC}_6\text{H}_5$; XII. $\text{R}=\text{N}-\text{N}$



Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 30 эв и температуре напуска на 40—50° ниже температуры плавления вещества. Температуры плавления определены на столике Бюэциус РНМК-05. ТСХ проведена на пластинках силуфол УФ-254, проявление—ультрафиолетом.

бис(β-Оксиэтиламид-5-фурфурилкарбоновой кислоты)сульфид (II).
 К смеси 4,8 г (0,08 моля) коламина и 150 мл сухого бензола при перемешивании прикапывают раствор 6,4 г (0,02 моля) I [2] в 100 мл бензола и кипятят 4 часа. Бензол декантируют и к остатку добавляют 50 мл воды. Кристаллы фильтруют, промывают на фильтре 50 мл воды и сушат. Выход 6,01 г (83,5%), т. пл. 131—132°. Найдено %: С 51,86; Н 5,15; N 7,77; S 8,64. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Вычислено %: С 52,14; Н 5,45; N 7,60; S 8,71. R_f 0,46 (метанол—хлороформ, 1 : 10).

бис(β-Хлорэтиламид-5-фурфурилкарбоновой кислоты)сульфид (III).
 Смесь 1,8 г (0,005 моля) II и 1,6 г (0,014 моля) хлористого тионила в 50 мл сухого бензола кипятят при перемешивании 35—40 час. до прекращения выделения хлористого водорода. Осадок фильтруют, промывают водой и сушат. Выход 2 г (96,1%), т. пл. 168—169°. Найдено %: N 6,60; Cl 17,67. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{SCl}_2$. Вычислено %: N 6,91; Cl 17,49. R_f 0,56 (метанол—хлороформ—эфир, 1 : 2 : 8).

1,7-Диокса-4-тиа-10,17-диазадифуро[2,1,5-а,q; 2,1,5-f,g]*циклононадека-9,18-дион* (IV). Смесь 0,01 моля гексаметилендиамина в 150 мл сухого бензола и 0,01 моля I в 150 мл сухого бензола одновременно прикапывают при перемешивании к раствору 1,6 г пиридина в 100 мл сухого бензола в течение 3 час. После чего перемешивают еще 2 часа. Осадок фильтруют и промывают горячей водой. Перекристаллизовывают из спирта. Аналогично получены соединения V—VIII.

1,7-Диокса-4-тиа-10,15-диаза-11-бензо[k,l,m]*дифуро*[2,1,5-а,q; 2,1,5-f,g]*циклогептадека-12,13-ен-9,16-дион* (IX). Получают аналогично IV с той разницей, что *n*-фенилендиамин растворяют в пиридине. Перекристаллизовывают из спирта.

1,7-Диокса-4,13-дитиа-10,16-диазадифуро[2,1,5-а,r; 2,1,5-f,g]*циклооктадека-9,17-дион* (X). 0,05 г (0,001 моля) III растворяют при кипячении в 100 мл спирта и медленно прикапывают раствор 0,3 г (0,001 моля) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл воды. Кипятят еще 3 часа и раствор концентрируют. Выпадают желтые кристаллы. Фильтруют и промывают водой. Выход 0,42 г (93,3%). R_f 0,47 (метанол—эфир—хлороформ, 1 : 2 : 5).

Получение XI и XII. Смесь 0,02 моля соответствующего амина и 0,02 моля пиридина в 150 мл сухого бензола и 0,02 моля I в 150 мл сухого бензола одновременно прикапывают при перемешивании к 100 мл сухого бензола. После окончания прикапывания смесь кипятят 30—32 часа до окончания выделения хлористого водорода. Осадок фильтруют и промывают водой. Перекристаллизовывают из смеси спирт-вода (1 : 3).

Для соединения XII используют в качестве растворителя хлороформ.

Физико-химические константы соединений IV—XII приведены в таблице.

Таблица

Макроциклы IV—XII

№ соединения	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	N	S	C	H	N	S
IV	$\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$	50	210—212	51,47	4,36	7,82	10,29	51,63	4,60	8,11	10,46
V	$\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$	22	72—73	56,48	5,30	8,55	9,74	56,24	5,00	8,77	10,02
VI	$\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}$	50	87—88	56,78	6,03	7,50	8,62	56,89	6,12	7,73	8,84
VII	<i>o</i> - $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH}$	97	197—198	61,27	4,12	7,92	9,31	60,98	4,00	7,89	9,06
VIII	<i>m</i> - $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH}$	80	204—205	60,71	3,96	7,87	9,08	60,98	4,00	7,89	9,06
IX	<i>p</i> - $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH}$	91	224—225	60,83	4,12	7,81	9,12	60,98	4,00	7,89	9,06
X	$\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$	93	45—46	52,31	4,69	7,37	8,59	52,44	4,95	7,64	8,76
XI	NC_6H_5	97	184—185	63,62	3,72	4,40	9,21	63,69	3,86	4,12	9,46
XII	<i>N</i> -аминофталлимид	62	88—89	58,71	2,84	6,59	7,76	58,82	2,96	6,85	7,87

ԿՐԱՈՒՆ-ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

1. ՆՈՐ ՄԱԿՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՆՆԵԼՈՎ
ԴԻՖՈՒՐՖՈՒՐԻՍՈՒԼԻԴ-5,5'-ԴԻԿԱՐՐՈՆԱԹՔՎԻՑ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Տ. Ռ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ե. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

Դիֆուրֆուրիսուլֆիդ-5,5'-դիկարբոնաթթվի դիքլորանհիդրիդի փոխազդեցությամբ անիլինի, ամինաֆտալիմիդի, պոլիմեթիլենդիամինների և օ-,մ-,պ-ֆենիլենդիամինների հետ ստացված են համապատասխան ցիկլիկ միացությունները: Բերված են վերջինների հակամիկրոբային հատկությունների փորձարկման արդյունքները:

CHEMISTRY OF CROWN ETHERS

1. SYNTHESIS OF NEW MACROCYCLES STARTING WITH DIFURFURYL-SULPHIDE-5,5'-DICARBOXYLIC ACID

S. H. VARTANIAN, T. R. HAKOPIAN and E. G. PARONIKIAN

The corresponding cyclic compounds have been obtained by the interaction of difurfurysulphide-5,5'-dicarboxylic acid chlorides with aniline aminophthalimide, polymethylenediamines and ortho, meta and para phenylenediamines; results obtained from their antibacterial property tests have been presented.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. А. Овчинников, В. Т. Иванов, А. М. Шкроб, Мембраноактивные комплексоны, Изд. «Наука», М., 1974.
2. Синт. гетер. соед., Изд. АН Арм. ССР, вып. III, 1958, стр. 22.
3. B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, Tetrah. Lett., 34, 2885 (1969).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛА

Х. СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРЫ БРОМПРОИЗВОДНЫХ ЗАМЕЩЕННОГО 4(5)-ФЕНИЛИМИДАЗОЛА

А. Г. ТОРОСЯН, Р. Г. МИРЗОЯН и М. А. ИРАДЯН

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

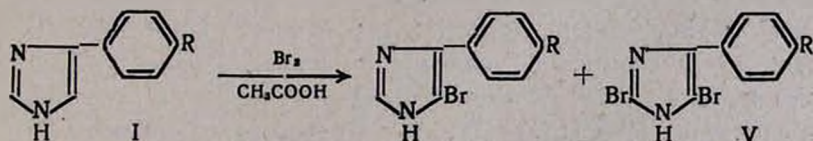
Поступило 3 IX 1976

Показано, что при бромировании 4(5)-(4-метокси-, 4-бром-, 4-нитрофенил)имидазолов атом брома вступает в гетеродикл. Методом масс-спектрометрии доказана структура полученных бромпроизводных.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 6.

Известно, что бромирование 4(5)-замещенных имидазолов эквивалентным количеством брома протекает с преимущественным образованием 5(4)-бромпроизводных [1,2]. Взаимодействие 4(5)-фенилимидазола с бромом приводит в основном к 4(5)-фенил-5(4)-бромимидазолу [3].

Нами исследовано бромирование 4(5)-(4-метокси-, 4-бром-, 4-нитрофенил)имидазолов в уксусной кислоте.



R = CH₃O (II), Br (III), NO₂ (IV).

Независимо от природы заместителя в I атом брома вступает в гетеродикл с образованием смеси моно- и дибромзамещенных имидазолов.

Основность бромзамещенных производных имидазола понижена по сравнению с аналогами, не содержащими бром. III и IV плохо растворимы в соляной и уксусной кислотах. В отличие от них II растворяется в кислой среде, однако выделить гидрохлорид не удается.

С целью подтверждения строения бромпроизводных изучены масс-спектры изомерных 4(5)-(4-бромфенил)-(I, R=Br) и 4-фенил-5-бромимидазолов (Ia), а также продуктов бромирования I.

Основной процесс диссоциативной ионизации изомеров I ($R=Br$) и Ia (рис.) связан с элиминированием атома брома с последующим выбросом двух молекул HCN (образование ионов с массами 143, 116 и 89) (рис.). Одна молекула HCN удаляется и до элиминирования атома брома (ион с m/e 195/197). Наряду со сходством масс-спектров изомеров (рис.) наблюдается и существенное отличие, что обусловлено отщеплением молекулы HBr в случае изомера Ia. Ион с m/e 142 ($M-HBr$)⁺ теряет молекулу HCN с образованием иона с массой 115.

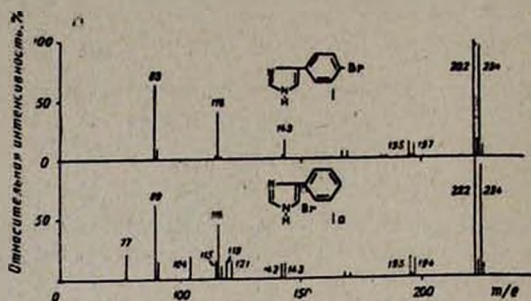


Рис. Масс-спектры соединений I и Ia.

Кроме того, в спектре Ia в отличие от I присутствуют два пика ионов с массами 104 и 119. Последний ион, имеющий элементный состав C_2H_2BrN , может образоваться только в том случае, если атом брома находится в гетероцикле. Наличие в масс-спектре III пиков ионов с массами 115, 119 (121) и 142 доказывает его строение.

Диссоциативная ионизация соединений, содержащих в бензольном заместителе метокси- или нитрогруппы, связана с предварительным распадом этих групп. Молекулярные ионы метоксипроизводных II и V ($R=CH_3O$) последовательно теряют метильный радикал и CO. Образующиеся ионы в случае II элиминируют атом брома и две молекулы HCN, в случае V ($R=CH_3O$) — два атома брома и молекулу HCN.

Фрагментация молекулярного иона V ($R=NO_2$) после распада нитрогруппы (элиминирование NO_2 , NO и CO) в целом аналогична распаду V ($R=CH_3O$).

Для V характерен также процесс выброса молекулы BrCN. В случае метоксипроизводного она элиминируется из иона $(M-Br)^+$, а в случае нитропроизводного — из иона $(M-NO_2)^+$. Отсутствие этого процесса для II, III, IV указывает на то, что и второй атом брома находится в гетероцикле.

В ПМР спектрах бромпроизводных имеются два дублета в области 6—7 м. д. (протоны бензольного кольца) и синглет протона при C_2 в области 6,10 м. д. Для III протоны бензольного кольца дают синглет 5,9 м. д.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на масс-спектрометре МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 40 эв и температуре на 20—30° ниже температуры плавления вещества. ПМР спектры сняты на приборе «Varian-T-60» в диметилсульфоксиде (внутренний эталон—ТМС). ТСХ проведена на силуфоле в системе абс. ацетон—петролейный эфир, 1 : 1. Проявление—УФ светом.

Бромирование 4(5)-(4-метоксифенил)имидазола. К раствору 1,74 г (0,01 моля) I ($R=CH_3O$) [4] в 15 мл ледяной уксусной кислоты прикапывают 0,6 мл (0,011 моля) брома, раствор перемешивают 30 мин., добавляют 150 мл воды и выпавший осадок V ($R=CH_3O$) отфильтровывают. Фильтрат подщелачивают, осадок II отфильтровывают. Выход II 1,6 г (63,2%), т. пл. 215—215,5° (из этанола). R_f 0,50. Найдено %: Br 31,87. $C_{10}H_9BrN_2O$. Вычислено %: Br 31,57. ПМР спектр: два дублета с центрами 4,45 и 6,06 м. д., синглет—6,15 м. д.

Выход V ($R=CH_3O$) 0,5 г (15,0%), т. пл. 179—180° (из этанола). R_f 0,60. Найдено %: Br 47,95. $C_{10}H_8Br_2N_2O$. Вычислено %: Br 48,13. ПМР спектр: два дублета с центрами 4,96 и 5,60 м. д.

Таблица

Соединение	М а с с - с п е к т р ы
II	254 (96)*, 252 (100), 239 (53), 237 (50), 211 (26), 209 (28), 173 (6), 157 (7), 146 (17), 130 (6), 129 (8), 119 (43), 104 (12), 103 (20), 102 (14), 77 (32), 76 (40), 75 (12).
III	304 (52), 302 (100), 300 (56), 277 (6), 275 (18), 273 (7), 223 (8), 221 (9), 196 (20), 194 (22), 143 (8), 142 (22), 121 (18), 119 (20), 116 (18), 115 (22), 114 (20), 89 (17), 88 (34), 76 (6).
V ($R=CH_3O$)	334 (54), 332 (100), 330 (50), 319 (30), 317 (49), 315 (32), 291 (14), 289 (25), 287 (15), 226 (18), 224 (20), 172 (22), 171 (8), 157 (25), 146 (17), 145 (10), 135 (21), 134 (10), 130 (7), 129 (20), 119 (34), 116 (9), 115 (4), 114 (8), 103 (20), 102 (28), 91 (8), 90 (6), 89 (4), 77 (20), 76 (23), 75 (9).
V ($R=NO_2$)	349 (60), 347 (100), 345 (63), 319 (22), 317 (37), 315 (23), 303 (10), 301 (22), 299 (11), 291 (6), 289 (12), 287 (7), 222 (31), 220 (34), 196 (13), 194 (14), 169 (28), 167 (30), 161 (4), 141 (25), 140 (12), 137 (7), 115 (25), 114 (54), 102 (14), 101 (11), 88 (8), 87 (34), 74 (13).

* Цифры перед скобками обозначают массу ионов, а в скобках — интенсивность пиков в % от интенсивности максимального пика.

Бромирование 4(5)-(4-бромфенил)имидазола. К раствору 2,24 г (0,01 моля) I ($R=Br$) [5] в 15 мл ледяной уксусной кислоты прикапывают 0,6 мл (0,011 моля) брома, перемешивают 30 мин., добавляют 200 мл воды и выпавший осадок III отфильтровывают. Фильтрат подщелачивают, выпавший осадок отделяют и перемешивают в 40 мл 1 н

раствора едкого натра. Нерастворимый III отфильтровывают. Из филътрата при подкислении соляной кислотой выпадает V ($R=Br$) с примесью III. Выделить V ($R=Br$) в чистом виде этим путем не удастся. Выход III 1,8 г (59,6%), т. пл. 238—239° (из этанола). R_f 0,50. Найдено %: Br 52,40. $C_9H_6Br_2N_2$. Вычислено %: Br 52,92. ПМР спектр: синглет—5,96 м. д. (4 протона), синглет—6,06 м. д.

Бромирование 4(5)-(4-нитрофенил)имидазола. К раствору 1,9 г (0,01 моля) I ($R=NO_2$) [6] в 15 мл ледяной уксусной кислоты прикпывают 0,6 мл брома, перемешивают 30 мин., добавляют 200 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают и перемешивают в 30 мл 0,1 н раствора едкого натра. Осадок IV отфильтровывают, фильтрат подкисляют соляной кислотой, осадок V ($R=NO_2$) отделяют и повторно обрабатывают раствором едкого натра. Выход IV 1,7 г (63,4%), т. пл. 250—252° (из уксусной кислоты). R_f 0,50. Найдено %: Br 30,0. $C_9H_6BrN_3O_2$. Вычислено %: Br 29,80. ПМР спектр: два дублета с центрами 6,33 и 6,66 м. д., синглет—6,06 м. д.

Выход V ($R=NO_2$) 0,4 г (21,5%), т. пл. 229—230° (из эфира). R_f 0,58. Найдено %: Br 45,65. $C_9H_5Br_2N_3O_2$. Вычислено %: Br 46,06.

ԻՄԻԴԱԶՈԼԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ

X. ՏԵԴԱԿԱԿԱՆ 4(5)-ՆՆԵԼԻԻՄԻԴԱԶՈԼՆԵՐԻ ԲՐՈՄԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՄԱՍՍ-ՍԳԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ա. Գ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Հ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ Ե Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 4(5)-(4-մետոքսի, 4-բրոմ- և 4-նիտրոֆենիլ)իմիդազոլների բրոմացումը ընթանում է հետերոցիկլի օղակում: Ապացուցված են ստացված բրոմածանցյալների կառուցվածքները:

IMIDAZOLE DERIVATIVES

X. SYNTHESIS AND MASS-SPECTRAL INVESTIGATIONS OF BROMODERIVATIVES OF SUBSTITUTED 4(5)-PHENYLIMIDAZOLES

A. G. TOROSSIAN, R. H. MIRZOYAN and M. A. IRADIAN

Bromination of 4(5)-(4-methoxy, 4-bromo- and 4-nitrophenyl)imidazoles was shown to proceed in the heterocycle ring. The structures of the resulting bromoderivatives have been proved.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. L. Pyman, J. Chem. Soc., 97, 1814 (1910).
2. F. L. Pyman, G. M. Timmis, J. Chem. Soc., 123, 494 (1923).
3. W. G. Forsyth, F. L. Pyman, J. Chem. Soc., 127, 573 (1925).
4. М. А. Ирадян, А. Г. Торосян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 27, 337 (1974).
5. G. P. Ellis, C. Epstein, C. Fitzmaurice, L. Golberg, G. H. Lord, Pharm. Pharmacol., 16, 801 (1964).
6. М. А. Ирадян, А. Г. Торосян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 30, 756 (1977).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.128+546.55

ВЛИЯНИЕ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ КОБАЛЬТА И МЕДИ НА
 КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА
 С МОРФОЛИНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 V 1977

В наших ранних работах [1—4] было показано, что между гидроперекисью кумола (ГПК) и аминами, не содержащими спиртовых групп, в частности с морфолином (МФ), протекает одна бимолекулярная реакция. Реакция ГПК с МФ второго порядка, стехиометрия реакции $1\text{МФ} : 2\text{ГПК}$, а константа скорости выражается уравнением $K = 4,4 \cdot 10^8 \exp(-16000/RT)$ л·моль⁻¹·мин⁻¹.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований, полученные при изучении влияния Cu^{2+} и Co^{2+} на скорость реакции ГПК+МФ в водных растворах. Опыты проводились в интервале 50—80°. ГПК варьировалась от 0,02 до 0,05, МФ—от 0,02 до 0,35 моль/л. Концентрации Cu^{2+} и Co^{2+} варьировались в большом интервале $10^{-6}—10^{-3}$ моль·ион/л. Известно, что между Cu^{2+} (и Co^{2+}) и МФ образуется устойчивый комплекс, что доказано также методом ИКС (рис. 1). Кинетические данные, приведенные ниже, указывают на то, что в изученных нами системах параллельно протекают две реакции: одна между ГПК и комплексом Me^{2+} с МФ и вторая между ГПК и МФ. Из рис. 2 следует, что скорость расходования МФ как в отсутствие, так и в присутствии Me^{2+} одна и та же. Однако скорость расходования ГПК увеличивается в присутствии Me^{2+} (рис. 3). Отдельными опытами нами установлено отсутствие в воде непосредственной реакции между ГПК и Me^{2+} [5,6]. Эти данные указывают на то, что наряду с реакцией ГПК+МФ протекает катализированный комплексом Me^{2+} +МФ распад ГПК. На основании изучения зависимости начальной суммарной скорости расходования ГПК от концентрации реагентов выведено эмпирическое уравнение

$$-\frac{d(\text{ГПК})}{dt} = K_0 (\text{ГПК})_0 (\text{МФ})_0 + K_x (\text{ГПК})_0 (\text{МФ})_0 (\text{Me}^{2+})_0^2 \quad (1)$$

В случае Cu^{2+} $n=1$, а Co^{2+} — $n=0,25$. Порядок по компонентам равняется единице (табл.).

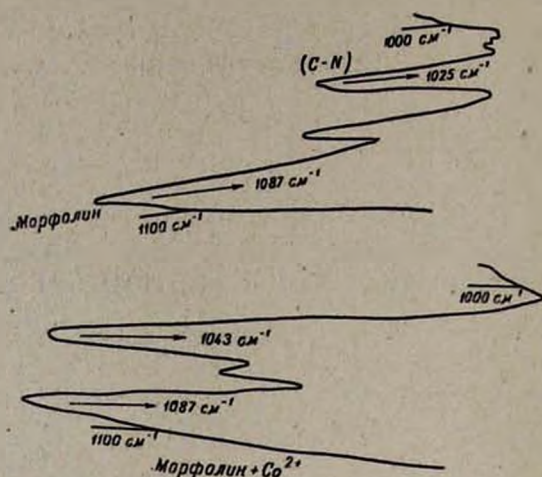


Рис. 1. ИК спектры МФ и МФ + Co^{2+} .

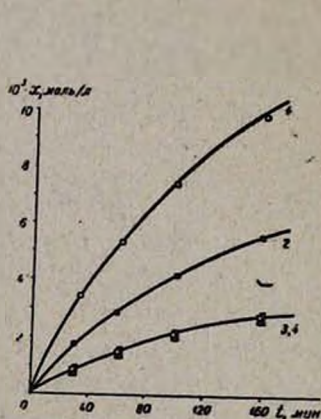


Рис. 2. Расходы ГПК и МФ в присутствии и в отсутствие Cu^{2+} при $t=80^\circ$ $[\text{ГПК}]_0 = [\text{МФ}]_0 = 0,025$ моль/л; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-4}$ моль/л: 1 — расход ГПК в присутствии Cu^{2+} , 2 — расход ГПК в отсутствие Cu^{2+} , 3 — расход МФ в присутствии (○), 4 — в отсутствие (■) Cu^{2+} .

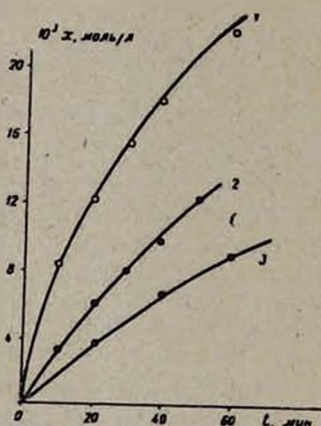


Рис. 3. Сравнительные расходы ГПК по реакции: 1 — ГПК + МФ + Cu^{2+} , 2 — ГПК + МФ + Co^{2+} , 3 — ГПК + МФ при $t=80^\circ$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,025$ моль/л, $[\text{МФ}]_0 = 0,25$ моль/л, $[\text{Me}^{2+}]_0 = 10^{-4}$ моль/л.

Надо отметить, что если в отсутствие Cu^{2+} стехиометрия реакции 1МФ: 2ГПК, то в его присутствии она меняется — 1МФ: 4 ГПК (рис. 2).

Таблица

Влияние $[\text{Cu}^{2+}]_0$ на кинетику реакции ГПК + МФ, ГПК = 0,025,
МФ = 0,20 моль/л, $t = 80^\circ\text{C}$

$[\text{Cu}^{2+}]$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	0
$t, \text{ мин}$	$\lg P/P - X$					
10	0,234	0,134	0,057	0,082	0,057	0,050
20	0,503	0,269	0,162	0,164	0,131	0,102
30	0,816	0,341	0,268	0,226	0,175	0,150
40	1,047	0,552	0,360	0,284	0,244	0,206
50	1,746	0,656	0,441	0,350	0,302	0,253
60	—	0,804	0,491	0,443	0,372	0,304

P — исходное количество ГПК, моль/л, $P - X$ — оставшееся количество ГПК, моль/л; X — количество расхода ГПК во времени t .

В работе [1] нами было установлено, что непосредственная реакция ГПК + МФ нерадикальная. Однако изучение влияния кислорода, а также свободного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила ($\text{RNO}\cdot$) показывает некоторое уменьшение скорости расходования ГПК, когда в системе имеются катионы Cu^{2+} или Co^{2+} (рис. 4). Этот результат указывает на то, что реакция ГПК + ($\text{Me}^{2+} \text{ МФ}$) носит радикально-цепной характер, но, по всей вероятности, цепи короткие. Надо отметить, что $\text{RNO}\cdot$ как отдельно, так и с МФ не вызывает распада ГПК.

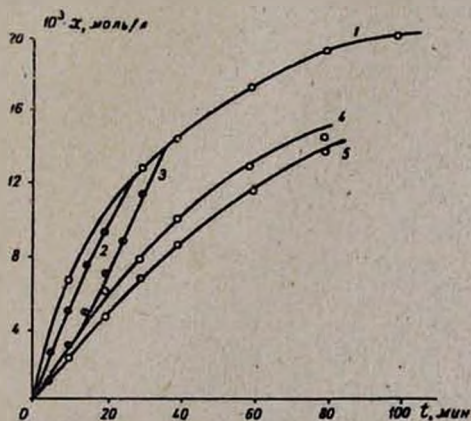


Рис. 4. Влияние кислорода воздуха и $\text{RNO}\cdot$ на реакцию ГПК + МФ + Co^{2+} при $t = 80^\circ$ [ГПК] $_0 = 0,020$ моль/л; [МФ] $_0 = 0,25$ моль/л, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л; 1, 2, 3 — в атмосфере N_2 , 2 — в присутствии $[\text{RNO}\cdot]_0 = 10^{-4}$ моль/л, 3 — в присутствии $[\text{RNO}\cdot]_0 = 10^{-3}$ моль/л, 4 — на воздухе, 5 — на воздухе в присутствии $[\text{RNO}\cdot]_0 = 10^{-3}$ моль/л.

Из (1) следует, что

$$W_{\text{сумм}}^0 = K_{\text{эф}} (\text{ГПК})_0 (\text{МФ})_0, \quad (2)$$

где

$$K_{\text{эф}} - K_0 = K_{\text{кат}} \quad (3)$$

Исходя из данных K_0 работы [1] и $K_{\text{эф}}$ из настоящей работы, нами рассчитаны $K_{\text{эф}}$. Оказалось, что

$$K_{\text{кат}} (\text{Cu}^{2+}) = 4,1 \cdot 10^9 \exp (-19000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}, \quad (4)$$

$$K_{\text{кат}} (\text{Co}^{2+}) = 1,0 \cdot 10^{14} \exp (-24000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}. \quad (5)$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, З. З. Меликсетян, Арм. хим. ж., 21, 7 (1968).
2. О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм. ССР, 18, 133 (1965).
3. С. К. Григорян, З. З. Меликсетян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 20, 333 (1967).
4. С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян Т. Ш. Севоян, Е. Я. Вартамян, Кин. и кат., 13, 784 (1972).
5. С. К. Григорян, Р. П. Мхитарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 28, 10 (1975).
6. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 29, 663 (1976).

О ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ НПАВ ОС¹-20 И ОС-55

Г. П. ПИРУМЯН, Г. Г. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕИЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 V 1974

Проведенные ранее работы [1—5] показали, что термический распад персульфата калия намного увеличивается в присутствии НПАВ ОС¹-20 и ОС-55 выше 383°K. Поэтому нами исследовано поведение НПАВ в интервале 273—500°K.

Для ОС¹-20 $[C_{16}H_{33}O(CH_2CH_2O)_{20}H]$ при 303°K происходит фазовый переход первого рода, а при 309°K—фазовый переход, который выражен меньше, чем первый. Тепловой эффект обоих переходов равен 5,6 кал/г. Тепловой эффект рассчитан по формуле

$$\Delta H = \frac{14,5 \cdot 4,9 \cdot S_{\text{пр}}}{m_{\text{пр}} \cdot S_{\text{ол}}},$$

где 14,5 — $\Delta H_{\text{пл олова}}$, 4,9 — $m_{\text{олова}}$, $S_{\text{пр}}$ — площадь навески, $m_{\text{пр}}$ — масса навески, $S_{\text{ол}} = 10,9$ (площадь олова).

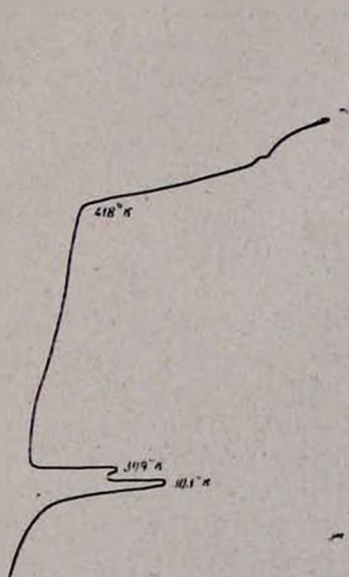


Рис. 1. Термограмма термического разложения ОС¹-20.

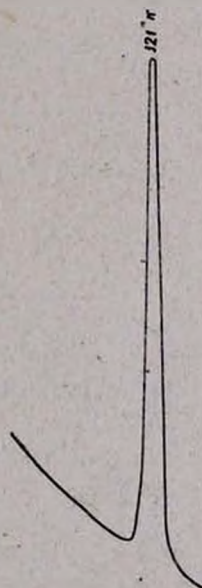


Рис. 2. Термограмма термического разложения ОС-55.

Термическое разложение ОС¹-20 начинается при 418°K. На термограмме ОС¹-20 (рис. 1) первый пик соответствует фазовому переходу твердый-жидкий ($T=303^{\circ}\text{K}$). В дальнейшем образуется жидкокристаллическая структура, разрушающаяся с увеличением температуры. Это явление наблюдалось и при рентгеноструктурном методе. ΔH второго перехода меньше, чем $\Delta H_{\text{пл}}$.

Для ОС-55 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{55}\text{H}]$ при 321°K происходит фазовый переход первого рода, тепловой эффект которого, рассчитанный по вышеуказанной формуле, равен 29 кал/г.

Из термограммы ОС-55 (рис. 2) видно, что в этом случае из-за высокого теплового эффекта плавления не наблюдается разрушения жидкокристаллического состояния.

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, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 1975.
4. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, А. С. Оганесян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 1976.
5. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, Р. С. Геворкян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 1977.

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

IV. 10-МЕТОКСИ(БЕНЗИЛОКСИ)-3-МЕТИЛ-15,16,17,18,19,20-ГЕКСАДЕГИДРОИХОИМБАНЫ

Ф. Р. ШИРОЯН и В. Т. АВЕТЯН

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

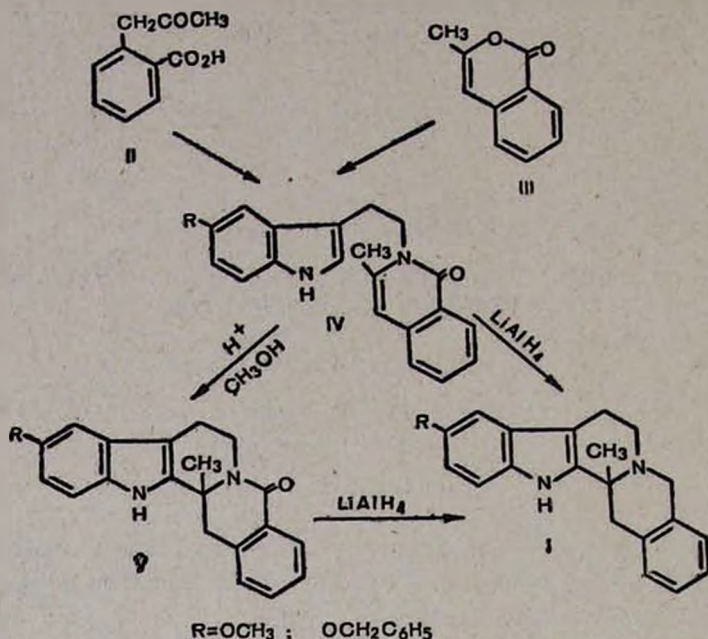
Поступило 17 V 1976

Ранее нами было показано, что при конденсации триптамина с *o*-ацетонилбензойной кислотой и ее лактоном—3-метилизокумарином, образуется енамид, легко циклизующийся в кислой среде в пентациклический лактам. Восстановлением лактама алюмогидридом лития (АГЛ), а также восстановительной циклизацией соответствующего енамида тем же реагентом было получено пентациклическое основание с ароматическим кольцом E [1].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования реакции 5-метокситриптамина с *o*-ацетонилбензойной кислотой (II) и 3-метилизокумарином (III), а также 5-бензилокситриптамина с кетокислотой (II). Идентичность енамидов IV ($R=OCH_3$), а также оснований I ($R=OCH_3$), полученных различными путями, установлена отсутствием депрессии при пробе смешанного плавления, сравнением ИК спектров, а также методом ТСХ. Образование пентациклических лактамов (V) из енамидов (IV) подтверждено отрицательной цветной реакцией Эрлиха и отсутствием изокарбостирильного хромофора в УФ спектре.

Экспериментальная часть

N-[β -(5-Метоксибензилоксииндолил-3)этил-3-метилизокарбостирил (IV)]. а). Раствор 2,7 г (0,014 моля) 5-метокситриптамина [2] и 2,6 г (0,02 моля) 3-метилизокумарина (III) в 100 мл *m*-ксилола кипятится в атмосфере азота 4—5 час. После охлаждения ксилольный раствор разбавлялся 2-кратным объемом петролейного эфира. Выделившиеся маслянистые кристаллы енамида (IV, $R=OCH_3$), полностью кристаллизующиеся при растирании, отфильтровывались и перекристаллизовывались из смеси бензол-спирт (2:1). Выход 3,6 г (74,3%), т. пл. 226—227°. Найдено %: С 75,72; Н 6,30; N 8,64. $C_{21}H_{20}N_2O_2$. Вычислено %: С 75,90; Н 6,02; N 8,43. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=O амидн.), 3360 (NH).



Вышеописанным способом из 3 г (0,015 моля) 5-метокситриптамина, 3,6 г (0,022 моля) II, 165 мл *м*-ксилола получено 3,8 г (72,5%) кристаллического енамида (IV) с т. пл. 226—228°.

б) Аналогично из 3,1 г (0,011 моля) 5-бензилокситриптамина [3], 2,27 г (0,012 моля) II, 100 мл *м*-ксилола получено 2,7 г (57,4%) енамида IV (R = OCH₂C₆H₅) с т. пл. 210—212° (бензол—спирт, 3 : 2). Найдено %: C 79,82; H 5,41; N 6,54. C₂₇H₂₄N₂O₂. Вычислено %: C 79,41; H 5,88; N 6,86. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1660 (C=O амидн.), 3350 (NH). ТСХ (хлороформ—ацетон—спирт, 10 : 1 : 0,25), R_f 0,49.

3-Метил-10-метокси(бензилокси)-21-оксо-15,16,17,18,19,20-гексадегидройохимбан (V). а) Раствор 2,55 г (0,007 моля) енамида IV (R = OCH₃) и 230 мл 10 н раствора серной кислоты в 400—500 мл метанола кипятился 2,5—3 часа, затем прибавлялось 400 мл воды и раствор концентрировался до небольшого объема. Выпавшие кристаллы отфильтровывались, промывались водой и высушивались. Выход 2,45 г (96%), т. пл. 315—317° (из спирта). Найдено %: C 75,63; H 6,01; N 8,32. C₂₁H₂₀N₂O₂. Вычислено %: C 75,90; H 6,02; N 8,43. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1620 (C=O амидн.), 3250 (NH).

б) Соответственно из 1,4 г (0,003 моля) енамида IV (R = OCH₂C₆H₅), 100 мл 10 н раствора серной кислоты и 200 мл метанола получено 0,7 г (50%) пентациклического лактама V (R = OCH₂C₆H₅) с т. пл. 301—302° (ацетон—вода, 1 : 3). Найдено %: C 78,06; H 6,18; N 7,07. C₂₇H₂₄N₂O₂. Вычислено %: C 79,41; H 5,48; N 6,86. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1630 (C=O амидн.), 3330 (NH). ТСХ (хлороформ—ацетон—спирт, 10 : 1 : 0,25), R_f 0,77.

3-Метил-10-метокси(бензилокси)-15,16,17,18,19,20-гексадегидройохимбин (I). а) К раствору 0,96 г (0,02 моля) АГЛ в 25 мл абс. эфира прибавлялось 1,5 г (0,004 моля) лактама V ($R=OCH_3$) в 165 мл сухого тетрагидрофурана. Смесь кипятилась 5—7 час., затем разлагалась смесью тетрагидрофуран-вода (1:3). Тетрагидрофурановый раствор обрабатывался 160 мл 2 н раствора соляной кислоты, растворитель упаривался. Обработкой водной суспензии гидрохлорида 2 н раствором аммиака получалось свободное основание, которое очищалось пропусканием его эфирного раствора через колонку с окисью алюминия. Выход 1,2 г (83,9%), т. пл. 146—148°. Найдено %: С 79,32; Н 7,22; N 9,15. $C_{21}H_{22}N_2O$. Вычислено %: С 79,24; Н 6,91; N 8,80.

Гидрохлорид, т. пл. 267—268°. Найдено %: Cl 10,32. $C_{21}H_{23}N_2OCl$. Вычислено %: Cl 10,01.

Аналогично из 0,5 г (0,001 моля) лактама IV ($R=OCH_2C_6H_5$), 50 мл тетрагидрофурана, 0,2 г (0,05 моля) АГЛ и 80 мл абс. эфира получено 0,3 г (62,5%) кристаллического основания I ($R=OCH_2C_6H_5$) с т. пл. 189—192°. Найдено %: С 82,68; Н 6,27; N 6,86. $C_{27}H_{26}N_2O$. Вычислено %: С 82,23; Н 6,59; N 7,10. Гидрохлорид, т. пл. >300. Найдено %: Cl 8,46. $C_{27}H_{27}N_2OCl$. Вычислено %: Cl 8,25. ТСХ (бензол—эфир, 1:2), R_f 0,68.

б) Соответственно из 2,9 г (0,008 моля) енамида IV ($R=OCH_3$), 1,8 г (0,04 моля) АГЛ, 75 мл абс. эфира и 300 мл сухого тетрагидрофурана получено 1,7 г (61,3%) кристаллического основания I ($R=OCH_3$) с т. пл. 145—147°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Р. Широаян, В. Т. Аветян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 27, 978 (1974).
2. А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 602 (1969).
3. W. R. Bochme, J. Am. Chem. Soc., 75, 2502 (1953); E. H. Young, J. Am. Chem. Soc., 3493 (1958).

1,3-ДИБЕНЗИЛ-5-АЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТ

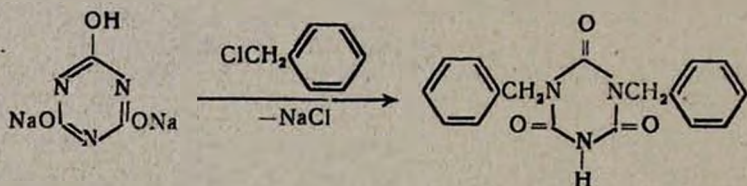
М. Л. ЕРИЦЯН, А. О. МАРУКЯН и А. В. АГАСАРЯН

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

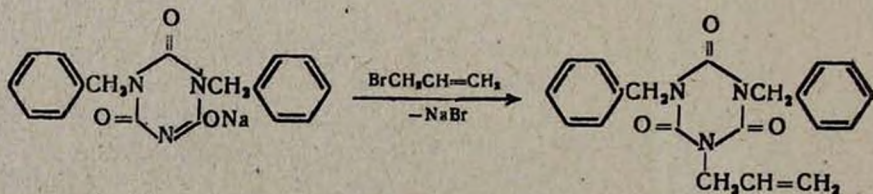
Поступило 15 VI 1977

Аллильные производные изоциануровой кислоты нашли широкое применение при модификации полимерных материалов и для получения сополимеров с виниловыми мономерами, отличающихся повышенными физико-механическими свойствами [1,2]. Из аллильных производных изоциануровой кислоты наиболее распространены диаллильные [3—8]. По синтезу моноаллильных производных изоциануровой кислоты и сополимеров на их основе имеется сравнительно ограниченная информация [9].

В настоящей работе синтезировано моноаллильное производное изоциануровой кислоты—1,3-дибензил-5-аллилизотиоцианурат (ДБАИЦ). Первоначально проведена реакция между динатриевой солью циануровой кислоты и хлористым бензилом при 95° в среде диметилформамида (ДМФА).



Взаимодействием мононатриевой соли 1,3-дибензилизоциануровой кислоты с бромистым аллилом в среде ДМФА получен ДБАИЦ.



В ИК спектре имеются полосы поглощения при 763 (*s*-триазиновое кольцо), 1585, 1600 (аром. кольцо), 1450, 2895 (метилен. группа), 935, 1648 (аллил. группа) и 1680, 1710 см^{-1} (карбонил. группа).

Экспериментальная часть

Динатриевую соль циануровой кислоты получили по методике [10].

1,3-Дибензилизоцианурат. К раствору 20 г (0,11 моля) 1,3-динатриевой соли изоциануровой кислоты в 175 мл ДМФА приливали 27 мл (0,23 моля) хлористого бензила. Реакционную смесь нагревали при 95° 30—35 час. Полученный раствор фильтрованием отделили от NaCl, продукт осадили в воде, отфильтровали и тщательно промыли горячей водой для удаления примесей непрореагировавшей динатриевой соли изоциануровой кислоты. Выход 22,57 г (63,2%), т. пл. $169 \pm 0,5^\circ$. Найдено %: С 63,07; Н 5,30; N 14,58. $C_{17}H_{15}N_3O_3$. Вычислено %: С 63,15; Н 5,26; N 14,7.

Натриевая соль 1,3-дибензилизоцианурата. К 22,5 г (0,072 моля) 1,3-дибензилизоцианурата добавили 2,88 г (0,072 моля) едкого натра в 50 мл воды. Полученный раствор выпаривали при $98 \pm 2^\circ$ 1,5—2 часа, затем сушили при 60° и 5 ± 1 тор 4 часа.

1,3-Дибензил-5-аллилизотиоцианурат. 15 г (0,045 моля) натриевой соли 1,3-дибензилизоциануровой кислоты растворили при нагревании и перемешивании в 100 мл ДМФА в присутствии 0,27 г (0,00675 моля) едкого натра. Через час добавили 15,46 г (0,045 моля) бромистого аллила и нагревали 4 часа. Раствор отфильтровали. Полученный продукт осадили в воде, отфильтровали и тщательно промыли горячей водой. Выход 9,28 г (58,7%), т. пл. $186 \pm 0,5^\circ$. Найдено %: С 68,61; Н 11,96; N 5,35. $C_{20}H_{19}N_3O_3$. Вычислено %: С 68,77; Н 11,85; N 5,44.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. СССР № 222662 (1968), Бюлл. изобр. 23, 22/VII ((1968).
2. К. К. Хоменкова, Я. И. Щербина, К. А. Корнев, Синтез и физико-химия полимеров, 9, 46 (1971).
3. Л. Г. Балицкая, К. К. Хоменкова, К. А. Корнев, ЖОрХ, 2, 1421 (1966).
4. З. Н. Пазенко, Л. И. Човник, К. А. Корнев, И. С. Вакарчук, А. Г. Яковенко, Авт. свид. СССР № 165460 (1964), Бюлл. изобр. 19, 16, (1964).
5. Л. И. Човник, З. Н. Пазенко, К. А. Корнев, К. К. Хоменкова, ЖОрХ, 1, 1742 (1965).
6. К. К. Хоменкова, Л. Г. Балецкая, К. А. Корнев, Синтез и физико-химия полимеров, Изд. «Наукова думка», Киев, 9, 30 (1971).
7. К. К. Хоменкова, Л. Г. Балецкая, К. А. Корнев, Синтез и физико-химия полимеров, Изд. «Наукова думка», Киев, 9, 46 (1971).
8. Л. И. Човник, К. К. Хоменкова, З. Н. Пазенко, К. А. Корнев, Пластмассы, 10, 10 (1966).
9. К. К. Хоменкова, С. А. Френкель, К. А. Корнев, Укр. хим. ж., 39, 476 (1973).
10. В. Г. Островерхов, И. С. Варчук, Укр. хим. ж., 28, 194 (1962).

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ ПИКРИЛИРОВАНИЯ ГИДРАЗИНОВ

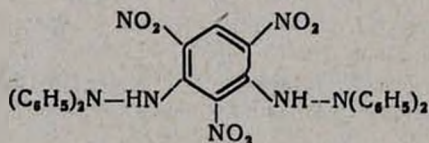
И. Б. ДОНСКИХ и Р. О. МАТЕВОСЯН

Ереванский отдел органического синтеза ВНИИ ИРЕА

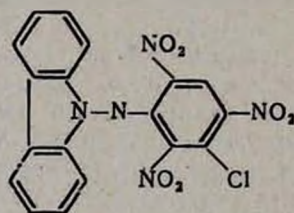
Поступило 25 III 1977

Результаты работ [1,2] позволяют рассматривать свойства растворов как функцию особенностей их строения. В этом плане очевидно, что структурные и связанные с ними энергетические характеристики растворителя должны также оказывать влияние на комплекс свойств раствора.

Нами изучено влияние растворителя на замещение хлора в 1,3,5-тринитро-2,4-дихлорбензоле (I) на гидразиновый остаток. Использовали три гидразина: α,α -дифенилгидразин (II), N-аминокарбазол (III), α -бензонил- α -фенилгидразин (IV). В качестве растворителей использовали бензол, хлороформ, дихлорэтан, ацетон, метанол, диметилформамид. Для пикрилирования во всех случаях брали 4-кратный избыток гидразина, концентрация I составляла $5 \cdot 10^{-1}$ М, реакционную смесь выдерживали при 60°. Результаты сведены в таблицу, из которой следует, что в случае реакции I с дифенилгидразином во всех растворителях образуется бигидразин V.



V



VI

В случае реакции I с N-аминокарбазолом лишь после 20-часового нагрева в спирте и ДМФА был выделен гидразин VI. В других растворителях даже после 60-часового нагревания было выделено вещество красного цвета с т. пл. 95°, кипячение которого в метаноле приводит к образованию гидразина VI. Этот факт и данные элементного анализа указывают на то, что полученное вещество является промежуточным комплексом с переносом заряда (КПЗ) аминокарбазола с I состава 1 : 1.

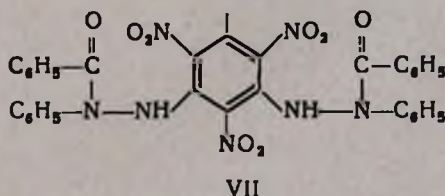
Таблица

Продукты реакции I с гидразинами II—IV. Время реакции 30 мин.

Реагенты	Р а с т в о р и т е л ь					
	бензол	хлороформ	ДХЭ	ацетон	метанол	ДМФА
I + II	V	V	V	V	V	V
I + III	КПЗ	КПЗ	КПЗ	КПЗ	VI	VI
I + IV	VII	I + IV	VII	I + IV	VII	VII

Как известно для реакций такого типа [3,4], увеличение полярности растворителя должно способствовать ускорению реакции, что и имеет место в случае использования в качестве растворителя метанола и ДМФА. Если принять, что для течения реакции существенным фактором является полярность растворителя, то увеличение диэлектрической проницаемости среды до значения диэлектрической проницаемости метанола ($\epsilon=32,65$) и выше должно приводить к получению гидразина VI. Однако проведение исследуемой реакции в смеси ацетон-вода с объемным соотношением 2,33 : 1 и диэлектрической проницаемостью 38,4 при 60-часовом нагревании, а также в смеси метанол-вода при объемном соотношении 3 : 1 привело к тому же комплексу N-аминокарбазола с I состава 1 : 1.

Реакция I с α -бензоил- α -фенилгидразином в хлороформе и ацетоне не протекает даже при длительном кипячении. Во всех других растворителях после 30-минутного нагревания был выделен бигидразин VII.



Экспериментальная часть

Полученные результаты трудно объяснить как влиянием полярности растворителя, так и наличием в системе специфической сольватации.

Синтез соединений I—VII осуществляли по методикам [5,6], очистку растворителей—по [7].

Все изученные соединения перед исследованиями выдерживали в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ тор 20 час., затем анализировали.

Для определения диэлектрической проницаемости исследованных систем использовали диэлькометр «Тангенс». Съемки проводили при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Б. Донских, О. Б. Донских, А. А. Давыдов, Б. П. Мананников, Р. О. Матевосян, А. К. Чирков, ДАН, 210, 104 (1973).
2. И. Б. Донских, О. Б. Донских, В. Н. Яковлева, Б. П. Мананников, Р. О. Матевосян, ЖОрХ, 10, 595 (1974).
3. S. Popovici, M. Pop, C. r., 245, 846 (1957).
4. E. F. Caldin, J. Peacock, Trans. Far. Soc., 51, 121 (1955).
5. S. Goldschmidt, K. Renn, Ber., 55, 628 (1922).
6. Л. И. Сташков, Р. О. Матевосян, ЖОрХ, 12, 2087 (1965).
7. А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Органические растворители, ИЛ, М., 1967.