

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Основан в 1947 г.
Выходит 12 раз в год

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ա Լ Ե Գ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղդանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ա. Կ. Պիրեցյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. ծախողաբ)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրութան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24դ, հեռ. 56-08-31

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

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

- Գևորգյան Մ. Գ., Բեյլերյան Ն. Մ., Ասլանյան Ա. Ա., Ղամբարյան Ռ. Կ., Դավ-
րյան Ա. Գ. — Մակերեսային ազդի նյութերի մեքենայի ազդեցությունը
կախումի պրոսուլիցումով անիլինի օքսիդացման կինետիկայի վրա ջրային
և ջր-էթանոլային լուծույթներում 553
- Հարության Ռ. Ս., Բեյլերյան Ն. Մ., Արանասյան Ս. Ն., Սիմոնյան Լ. Խ. — Մի
քանի օրգանական հալելույթների ազդեցությունը նաարիումի պենտա-
դեցիլուսուլիցոնատի կոլոիդալիզացիայի հասկումներին վրա 560
- Սողոմոնյան Բ. Մ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Հալելույթների ազդեցությունը սախարոզի
և մեթիլմետակրիլատի սուպրիմերման և հոմոպոլիմերման շղթաների անի
և համան արգելության հաստատունների վրա 567

Սևորգանական և անալիտիկ բիմիա

- Մակարյան Է. Մ., Խեչումյան Ս. Մ., Գրիգորյան Գ. Հ. — Կալցիումի սուլֆատի
դիսոլյուսիոն պրոցեսի թերմոդինամիկան անալիզի և սիլիցիումի օքսիդի
ազդեցության և բացակայության դեպքում 572
- Ներսեսյան Գ. Մ., Ալավերդյան Ս. Բ., Նզիզարյան Ա. Ա. — Մոլիբդենի անոդային
վառքը հալված ազոտի գոտեզմում 579
- Միրզախանյան Ռ. Մ. — Շարժվող հատիկավոր շերտի հիդրավիզիկական դիմադրու-
թյունը 583
- Բալեկան Ա. Գ., Բալայան Մ. Ա., Լազարյան Ա. Հ., Փիլոյան Հ. Հ., Բաբայան Ս. Գ. —
Միլիցիումի դիօքսիդի տարրեր ձևափոխությունների բյուրեղացման պրո-
ցեսի կետադասություն 589
- Միրզայան Յ. Վ., Քառայան Վ. Մ., Պետրոսյան Ա. Ա. — Հիմնային ներկանյութ
մեթիլենային կապույտի նեոֆոնոքսոմոլիբդենային նեոերոպոլիթթիվ
փոխազդեցության քիմիկոսի մասին 597

Օրգանական բիմիա

- Սուրիասյան Գ. Գ., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Թթուների N,N-
դիալկիլամիդների ալկիլումը և սառցված մեքուլությունների փոխարկում-
ները 603
- Չուխաշյան Գ. Ա., Աբրահամյան Ժ. Ի., Կալկալի Վ. Պ., Գևորգյան Գ. Ա., Տոնյան
Գ. Մ., Մելքոնյան Լ. Ն. — Ացետիլենային միացությունների փոխարկում-
ները փոփոխական մետաղների կատիոնային բիս-արենային կոմպլեքսների
ազդեցության առկ 607
- Շեկույով Վ. Ա., Գոշարով Ս. Լ., Ստեփանյան Ն. Օ., Բուկիարյան Ժ. Մ., Մեջոյան
Հ. Հ. — Բենզոլուսուլիցոնիլմիզանյութերի անոդայինը. I. N-(2-Մեթիլ-4-
ալկոքսիբենզոլուսուլիցոնիլ)-N'-ալկիլմիզանյութերի սինթեզ և հեղուկիկեմիկ
ալեմիզության ուսումնասիրություն 614
- Շեկույով Վ. Ա., Աբովյան Լ. Ս., Ստեփանյան Ն. Օ., Ստոյանյան Լ. Գ., Մեջոյան
Հ. Հ. — Բենզոլուսուլիցոնիլմիզանյութերի անոդայինը. II. N-(2-Մեթիլ-4-
ալկոքսիբենզոլուսուլիցոնիլ)-N'-ալկիլմիզանյութերի սինթեզ և հեղուկիկե-
միկ ալեմիզության ուսումնասիրություն 621
- Ավանեսյան Է. Ս., Ջալալիջնի Վ. Ն., Պազոսյան Գ. Մ. — 2-Ֆենօքսի-4,6-բիս(4'-
կարբոքսիֆենիլ)-5-արեալինի, նրա ըլորանհիդրիդի և դրանց հիման վրա
պոլիմերների սինթեզ 627

Կարճ հաղորդումներ

- Գևորգյան Ա. Ա., Ղազարյան Փ. Ի., Ավագյան Ս. Վ. — 4,4-Դիմեթիլ-1,3-դիօքսանը
որպես լուծիչ ազդի մեթիլենային միացությունների հիմքերի ներկայու-
թյամբ ալկիլացնելու մասանակ 633
- Պազոսյան Գ. Մ., Ջալալիջնի Վ. Ն., Ավանեսյան Է. Ս. — Մոնոալկոքսիտեղակալ-
ված ցիանուրքլորիդի արիման մասանակ C—O կապի իզման մասին 634

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Геворкян М. Г., Бейлерян Н. М., Асланян С. А., Гамбурян Р. К., Давтян А. Г.</i> — Влияние мицелл ПАВ на кинетику реакции анилина с персульфатом калия в водно-этанольных растворах	553
<i>Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М., Атанасян Е. Н., Симонян Л. Х.</i> — Влияние некоторых органических добавок на коллоидно-химические свойства пентадецилсульфоната натрия	560
<i>Согомонян Б. М., Бейлерян Н. М.</i> — Влияние добавок на константы скорости роста и обрыва цепей при сополимеризации стирола и метилметакрилата и их раздельной полимеризации	567

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Макарян Э. М., Хечумян Е. М., Григорян Г. О.</i> — Термодинамика процесса диссоциации сульфата кальция в присутствии и в отсутствие кварцевого песка и углерода	572
<i>Нерсисян Г. М., Аллавердян С. Б., Едигарян А. А.</i> — Анодное поведение молибдена в расплавленной стекломассе	579
<i>Мирзаханян Р. М.</i> — Гидравлическое сопротивление движущегося зернистого слоя	583
<i>Балекаев А. Г., Балаян М. А., Лаглагян С. А., Пилоян А. А., Бабалян С. Г.</i> — Исследование процесса кристаллизации двуокиси кремния различных модификаций	589
<i>Мирзоян Ф. В., Тараян В. Н., Петросян А. А.</i> — О химизме взаимодействия фосфорномолибденовой гетерополикислоты с основным красителем метиленового голубым	597

Органическая химия

<i>Сукиасян Г. Г., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Алкилирование N,N-диакиламидов кислот и превращения полученных соединений	603
<i>Чухаджян Г. А., Абрамян Ж. И., Куколев В. П., Геворкян Г. А., Тонян Г. М., Мелконян Л. Н.</i> — Превращения ацетиленовых соединений под влиянием катионных бис-ареновых комплексов переходных металлов	607
<i>Шкулев В. А., Кочаров С. Л., Степанян Н. О., Бунатян Ж. М., Мнджоян О. Л.</i> — Производные бензолсульфонилмочевин. I. Синтез и гипогликемическая активность N-(2-метил-4-алкоксибензилсульфонил)-N-алкилмочевин	614
<i>Шкулев В. А., Абовян Л. С., Степанян Н. О., Сапонджян Л. Г., Мнджоян О. Л.</i> — Производные бензолсульфонилмочевин. II. Синтез и гипогликемическая активность N-(2-метил-4-алкоксибензилсульфонил)-N'-алкилмочевин	621
<i>Аванесян Э. С., Заплишный В. Н., Погосян Г. М.</i> — Синтез 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-s-триамина, его хлорангидрида и полимеры на их основе	627

Краткие сообщения

<i>Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В.</i> — 4,4-Диметил-1,3-диоксан — растворитель для алкилирования активных метиленовых соединений алкилгалогенидами под влиянием едкого кали или натра	632
<i>Погосян Г. М., Заплишный В. Н., Аванесян Э. С.</i> — О разрыве связи углерод-кислород при алкилировании моноалкоксисамещенного цианурхлорида	634

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Guevorkian M. G., Beylerian N. M., Aslantan S. A., Ghamburlan R. K., Davtian A. G.</i> — The Influence of Detergent Micelles on Aniline—Potassium Persulphate Reaction Kinetics	553
<i>Haroutyunian R. S., Beylerian N. M., Atanassian E. N., Stimonian L. Kh.</i> — The Effect of Some Organic Admixtures on Colloid-Chemical Properties of Sodium Pentadecyl Sulphonate	560
<i>Soghomonian B. M., Beylerian N. M.</i> — The Influence of Additions on the Chain Propagation and Termination Rate Constants during the Polymerization and Copolymerization of Styrene and Methylmethacrylate	567

Inorganic and Analytical Chemistry

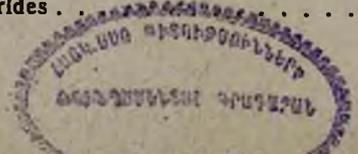
<i>Makarjian E. M., Khechumian E. M., Grigorjan G. H.</i> — Thermodynamics of the Calcium Sulphate Dissociation Process in the Presence or Absence of Carbon and Siliconoxide	572
<i>Nersessian G. M., Alaverdian O. B., Edigartan A. A.</i> — The Anodic Behaviour of Molybdenum in Melted Glass	579
<i>Mirzakhantian R. M.</i> — Hydraulic Resistance of a Moving Fluidized Granular Bed	583
<i>Balekayev A. G., Balayan M. A., Laglagian S. H., Ployan H. H., Babayan S. G.</i> — Investigation of the Crystallization Process of Different Modifications of Silicon Dioxide	589
<i>Mirzoyan F. V., Tarayan V. M., Petrossian A. A.</i> — On the Chemistry of the Interaction between the Basic Dye Methylene Blue and Phosphoromolybdic Heteropolyacid	597

Organic Chemistry

<i>Suklassian G. G., Malkhassian A. Ts., Martirosian G. T.</i> — Alkylation of N,N-Dialkyl Acid Amides and Some Conversions of the Compounds Thus Obtained	603
<i>Chukhajian G. A., Abramian Zh. I., Kukolev V. P., Guevorkian G. A., Tonian G. M., Melkonian L. N.</i> — Transformations of Acetylenic Compounds under the Action of Cationic <i>bis</i> -Arene Complexes of Transition Metals	607
<i>Shkulyov V. A., Kocharov S. L., Stepanian N. O., Buntatian Zh. M., Mnjoyan H. L.</i> — Benzensulphonylurea Derivatives. I. Synthesis and Hypoglycemic Activity Investigation of N-(2-Methyl-4-alkoxybenzenesulphonyl)-N'-alkylureas	614
<i>Shkulyov V. A., Abovian L. S., Stepanian N. O., Saponjian L. G., Mnjoyan H. L.</i> — Benzensulphonylurea Derivatives. II. Synthesis and Hypoglycemic Activity Investigation of N-(2-Methyl-4-alkoxybenzenesulphonyl)-N'-alkylureas	621
<i>Avanessian E. S., Zaplshni V. N., Poghosian G. M.</i> — Synthesis of 2-Phenoxy-4,6- <i>bis</i> (4'-carboxyphenyl)-s-triazine, its Acid Chloride and Polymers on Their Basis	627

Short Communications

<i>Guevorkian A. A., Kazarian P. I., Avakian S. V.</i> — 4,4-Dimethyl-1,3-dioxane as a Solvent for the Alkylation of Active Methylene Compounds in the Presence of Sodium or Potassium Hydroxide	632
<i>Poghosian G. M., Zaplshni V. N., Avanessian E. S.</i> — On the Cleavage of the Carbon—Oxygen Bond during the Arylation of Monoalkoxy-substituted Cyanurichlorides	634



ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 531.1+547.554+661.185.1+661.312

ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛ ПАВ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ
 АНИЛИНА С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНО-
 ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, С. А. АСЛАНЯН,
 Р. К. ГАМБУРЯН и А. Г. ДАВТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 I 1977

Изучено влияние анионоактивного (Е-30) и неионогенного (ОС-20) поверхностно-активных веществ (ПАВ) на скорость окисления анилина (А) персульфатом калия (Р).

Показано, что в водно-этанольных растворах добавки Е-30 уменьшают скорость накопления окрашенного продукта окисления анилина и одновременно увеличивают скорость расхода Р, добавки же ОС-20 до концентрации 9% увеличивают, а при [ОС-20] > 10% уменьшают скорость накопления продукта реакции.

Показано также, что в водных растворах добавки Е-30 не влияют, а добавки ОС-20 уменьшают начальную скорость образования продукта реакции. Из кинетических данных определены концентрации ПАВ, необходимые для солубилизации образовавшегося в виде осадка продукта реакции.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Скорость реакции дифениламина с персульфатом калия в водно-этанольных мицеллярных растворах анионоактивного Е-30 и неионогенных ПАВ—ОС-20 и Ц-30 уменьшается по сравнению с безмицеллярными растворами [1,2]. Замедляющее реакцию действие указанных мицелл объяснено различным местом локализации реагентов, отличающихся своим средством к слою ПАВ.

В настоящей работе изучено влияние мицелл этих же ПАВ на реакцию Р с анилином, являющимся более гидрофильным амином.

Ранее было установлено [3], что реакция А с Р в водно-этанольных гомогенных растворах радикальная, но не цепная, продуктом реакции является азобензол и суммарная скорость расхода Р выражается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)^{1/2}(P-x)^{1/2}.$$

Методики эксперимента и очистки реагентов описаны в [1,3].

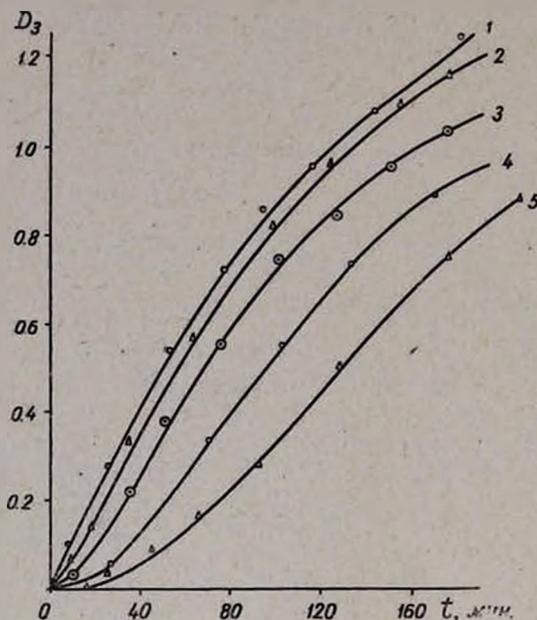


Рис. 1. Кинетические кривые накопления продукта реакции анилина с персульфатом калия в водно-этанольных растворах, содержащих различные концентрации добавок Е-30 ($[A] = [P] = 0,01$ моль/л): 1 — 0; 2 — 1; 3 — 3; 4 — 6; 5 — 9%.

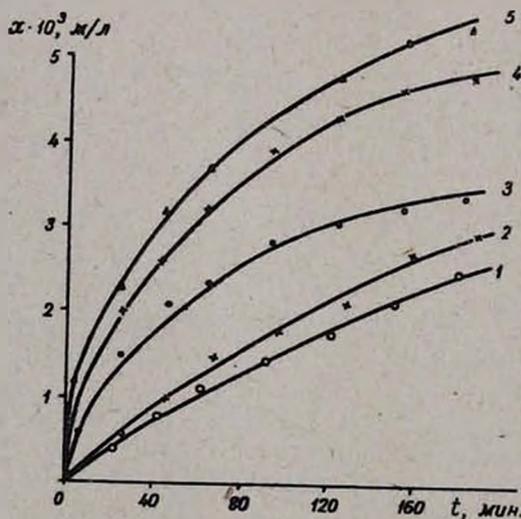


Рис. 2. Кинетические кривые расхода персульфата калия в водно-этанольных растворах анилина ($[A] = [P] = 0,01$ моль/л), содержащих различные концентрации Е-30: 1 — 0; 2 — 3; 3 — 5; 4 — 9; 5 — 12%.

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые накопления окрашенного продукта реакции (прибор ФЭК-56 м, $\lambda = 440$ нм) и расхода Р в водно-этанольных реакционных смесях А+Р, содержащих добавки

Е-30 различной концентрации. Как видно из этих рисунков, наличие Е-30 в реакционных смесях уменьшает скорость накопления продукта реакции и увеличивает скорость расхода Р тем в большей мере, чем больше концентрация ПАВ.

Сопоставление рис. 1 и 2 наводит на мысль, что в водно-этанольных смесях, содержащих мицеллы Е-30, Р расходуется не только на окисление А. Можно было предположить, что в присутствии Е-30 увеличивается скорость термического распада Р. Однако экспериментальные данные отрицают это: в присутствии добавок $[E-30] = 6\%$ скорость термического распада Р в водно-этанольных растворах ($[P] = 0,01$ м/л, $t = 35^\circ$) меньше, чем в его отсутствие. Возможно, увеличение скорости расхода Р связано с наличием анилина в реакционной среде, т. к. в присутствии дифениламина увеличение концентрации Е-30 уменьшает скорость расхода Р.

Характер влияния добавок Е-30 на скорость окисления анилина и дифениламина в отличие от кинетической кривой окисления ДФА имеет индукционный период, величина которого увеличивается с увеличением концентрации Е-30.

На рис. 3 представлены кинетические кривые оптической плотности водно-этанольных реакционных смесей, содержащих различные концентрации мицелл ОС-20. Как видно из этих данных, добавки ОС-20 до концентрации 9% увеличивают, а при $[OC-20] \geq 10\%$ уменьшают скорость процесса.

Увеличение скорости реакции А с Р в присутствии мицелл, очевидно, объясняется локализацией и А, и Р в одном и том же участке мицеллы, служащей одной из возможных реакционных зон.

При этом в определенном интервале можно ожидать увеличения локализации реагентов с увеличением концентрации ПАВ, а при дальнейшем увеличении ПАВ она фактически уменьшается за счет увеличения гидрофобного объема мицелл.

Считая, что механизм и константа скорости непосредственной реакции А + Р в присутствии мицелл не меняется в первом приближении, из полученных данных можно предположить, что концентрация солюбилизированных реагентов при $[OC-20] = 10\%$ равна их концентрации в исходной реакционной смеси.

Спектрофотометрически показано, что >NH группа молекулы дифениламина в присутствии мицелл как анионоактивного, так и неионогенного ПАВ находится в полярном окружении и молекула дифениламина, по-видимому, находится на поверхности мицелл. Молекула анилина, являясь более гидрофильной, очевидно, будет локализовываться полярной частью мицелл ОС-20 в большей мере. Отметим, что первые продукты окисления указанных аминов имеют различную полярность и соответственно солюбилизуются в различных местах: тетрафенилгидразин локализуется в углеводородном ядре мицелл, а азобензол [4]

находится частично в ядре, частично вблизи полярных групп мицелл $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{23}H$.

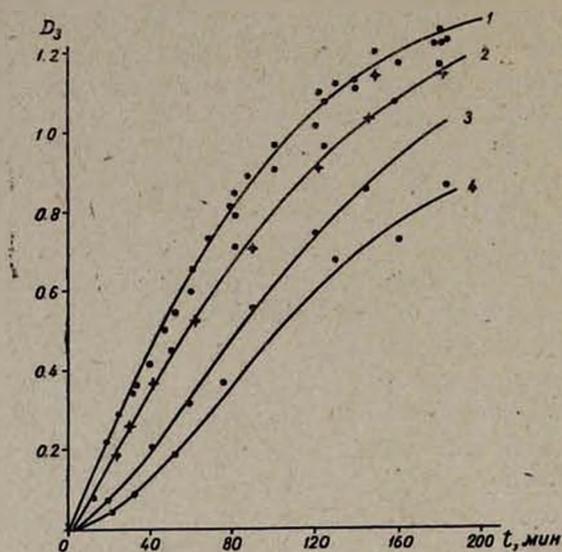


Рис. 3. Кинетические кривые накопления продукта реакции анилина с персульфатом калия в водно-этанольных растворах ($[A]=[P]=0,01$ моль/л), содержащих различные концентрации ОС-20: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 12; 4 — 15%.

Таким образом, можно заключить, что на кинетику окисления ароматических аминов персульфатом калия мицеллы неионогенного ПАВ влияют за счет локализации восстановления в гидрофобном и гидрофильном участках. Поскольку более вероятно нахождение персульфата в гидрофильной части, то в зависимости от полярности восстановителя исходного амина (или 1 продукта его окисления) возможно как ускорение, так и замедление реакции. В случае более гидрофобного дифениламина большую роль играет локализация в гидрофобном участке мицелл, что приводит к замедлению процесса. В случае же анилина при небольших концентрациях превалирует роль его локализации в гидрофильной части мицелл.

Можно предположить также, что по сравнению с безмицеллярными системами и в случае окисления дифениламина имеется некоторое ускорение процесса, обусловленное локализацией дифениламина в гидрофильной части, но при этом замедляющее действие гидрофобной части больше. В пользу этого предположения говорит также тот факт, что добавки $C_{17}H_{36}O(OCH_2CH_2)_{30}H$ с более длинной оксиэтилированной цепочкой в меньшей мере замедляют скорость окисления дифениламина персульфатом, чем добавки ОС-20 той же концентрации [2].

Изучено также влияние мицелл Е-30 и ОС-20 на кинетику окисления анилина в водных растворах персульфата калия.

При взаимодействии анилина с персульфатом в воде [3] в зависимости от соотношений исходных концентраций А и Р природа продукта реакции меняется: при $[A]_0 > [P]_0$ образуется смесь азобензола с анилиновым черным, при $[P]_0 > [A]_0$ — только анилиновый черный.

На рис. 4 представлены кинетические кривые оптической плотности реакционных смесей в присутствии различных концентраций ОС-20.

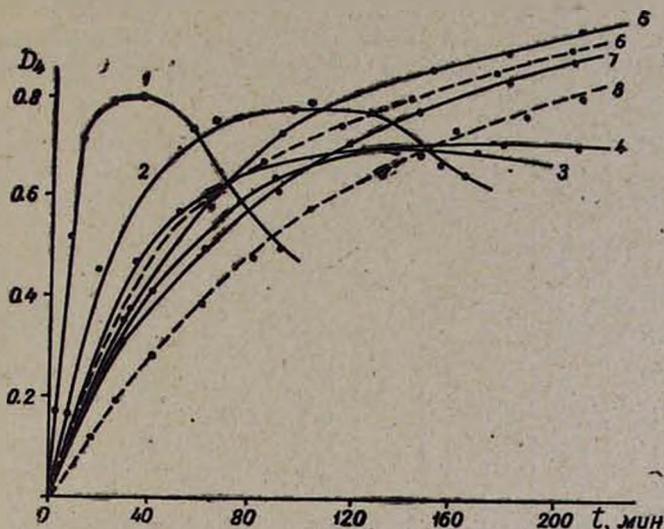


Рис. 4. Кинетические кривые оптической плотности реакционных смесей анилина с персульфатом калия ($[A]=0,03$ моль/л, $[P]=0,005$ моль/л) в воде в присутствии различных концентраций ОС-20 (%): 1—0; 2—4; 3—5; 4—7; 5—8; 6—9; 7—10; 8—20.

Как видно из рис. 4, в отсутствие добавок ПАВ кинетическая кривая проходит через максимум, обусловленный образованием не растворимого в воде продукта. При введении возрастающих концентраций мицелл ОС-20 в реакционную смесь положение максимума смещается в сторону больших времен с одновременным расширением. При $[ОС-20]=8\%$ максимум на кинетических кривых полностью исчезает. Как видно из данных рис. 4, начальная скорость накопления продукта реакции уменьшается при увеличении концентрации ОС-20, а значения оптической плотности реакционных смесей увеличиваются. Возрастание значений оптической плотности и исчезновение максимума на кинетических кривых, очевидно, объясняются солюбилизацией мицеллами ПАВ образовавшегося реакционного продукта. Для проверки этого предположения к пробе из реакционной смеси, не содержащей ПАВ, был добавлен раствор ОС-20 и смесь перемешивалась в течение часа на магнитной мешалке. После перемешивания осадок исчез и значение оптической плотности существенно увеличилось. Из кинетических данных рис. 4 можно заключить, что $[ОС-20]=8\%$ достаточна для полной солюбилизации образовавшегося осадка.

Интересно отметить, что при $[A] = 0,005$ м/л, $[P] = 0,03$ м/л для полной солюбилизации образовавшегося продукта реакции достаточно $[OC-20] = 2\%$.

В таблице представлены данные по влиянию различных концентраций Е-30 на кинетику накопления продукта реакции $A+P$ в водных растворах.

Таблица

 $[A] = [P] = 0,01$ М/л

[ПАВ]=0		[Е-30]=2%		[Е-30]=6%		[Е-30]=8%		[Е-30]=10%		[Е-30]=15%	
<i>t</i> , мин	$x \cdot 10^3$ М/л	<i>t</i> , мин	$x \cdot 10^3$ М/л	<i>t</i> , мин	$x \cdot 10^3$ М/л	<i>t</i> , мин	$x \cdot 10^3$ М/л	<i>t</i> , мин	$x \cdot 10^3$ М/л	<i>t</i> , мин	$x \cdot 10^3$ М/л
8	0,43	5	0,28	5	0,16	11	0,39	10	0,38	6	0,14
22	0,91	30	1,31	30	0,16	31	1,10	30	1,08	30	0,95
38	1,24	60	1,51	60	1,51	67	1,55	50	1,36	66	1,55
64	1,65	87	1,70	86	1,58	85	1,64	80	1,55	89	1,65
90	1,75	130	1,90	130	1,76	133	1,80	120	1,70	130	1,80
120	1,71	150	1,90	150	1,80	152	1,75	180	1,87	152	1,94
150	1,33	180	1,85	180	1,72	184	1,74	200	1,95	200	1,97

Из приведенных результатов видно, что добавки Е-30 в водных растворах почти не влияют на начальную скорость образования продукта реакции $A+P$, вызывая лишь солюбилизацию образовавшегося осадка, для полной солюбилизации которого достаточна концентрация $[E-30] = 10\%$.

Изучено также влияние добавок неионогенного ПАВ со строением $C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{10}H$ (ОП-10) на скорость реакции $A+P$ в воде.

Показано, что добавки ОП-10 от 0,5 до 4% лишь незначительно уменьшают начальную скорость образования продукта реакции и добавки $[ОП-10] = 0,5\%$ достаточны для ликвидации максимума на кинетической кривой оптической плотности реакционной смеси $[A] = [P] = 0,01$ м/л.

Сравнивая данные по влиянию ПАВ на кинетику реакции анилина с персульфатом в водных и водно-этанольных растворах, можно заключить, что с изменением природы растворителя характер влияния ПАВ меняется. В водных растворах добавки Е-30 не влияют на начальную скорость образования продукта реакции, в то время как в водно-этанольных растворах в присутствии Е-30 она уменьшается. В водно-этанольных растворах $A+P$ добавки ОС-20 до концентрации 9% увеличивают скорость реакции, а в водных растворах наблюдается лишь уменьшение скорости реакции. Последнее, по-видимому, можно объяснить уменьшением степени сольватации молекул (и мицелл) ОС-20 в присутствии этанола, что приводит к увеличению на них адсорбции анилина.

ՄԱԿԵՐԵՍՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԻՑԵԼՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ԱՆԻԼԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՑԻ
ՎՐԱ ԶՐԱՑԻՆ ԵՎ ԶՐԱ-ԷԹԱՆՈԼԱՑԻՆ ԼՈՒՍՈՒՑՔՆԵՐՈՒՄ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ս. Ա. ԱՍԼԱՆՅԱՆ,
Ռ. Կ. ՂԱՄԲՈՒՐՅԱՆ և Ա. Գ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ուսումնասիրված է անիոնակտիվ (E-30) և ոչիոնոգեն (OC-20) մակերեսորեն ակտիվ նյութերի (ՄԱՆ) ազդեցությունը կալիումի պերսուլֆատով (P) անիլինի (A) օքսիդացման կինետիկայի վրա:

Ցույց է տրված, որ ջրա-էթանոլային լուծույթներում E-30-ը փոքրացնում է անիլինի օքսիդացման արագսիք՝ դունավոր նյութի առաջացման արագությունը և միևնույն ժամանակ մեծացնում P-ի ծախսի արագությունը:

OC-20-ի ներկայությամբ նույն ռեակցիան խառնուրդներում վերջանյութի գոյացման արագությունը մեծանում է, եթե $[OC-20] < 9\%$, իսկ $[OC-20] \geq 10\%$ -ի դեպքում՝ փոքրանում է:

Ջրային լուծույթներում E-30-ը չի ազդում, իսկ OC-20-ը փոքրացնում է պերսուլֆատով անիլինի օքսիդացման սկզբնական արագությունները: Կինետիկ տվյալներից որոշված են օգտագործված ՄԱՆ-երի կոնցենտրացիաները, որոնք անհրաժեշտ են գոյացած անլուծելի վերջանյութի սոլյուբիլման համար:

THE INFLUENCE OF DETERGENT MICELLES ON ANILINE-
POTASSIUM PERSULPHATE REACTION KINETICS

M. G. GUEVORKIAN, N. M. BEYLERIAN, S. A. ASLANIAN,
R. K. GHAMBURIAN and A. G. DAVTIAN

The reaction between potassium persulphate and aniline in aqueous and aqueous ethyl alcohol solutions has been studied in the presence of micelles of anionactive (I) and nonionic detergents (II).

It had been shown that the over-all rate depends on the presence of I and II.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, А. П. Аштян, Арм. хим. ж., 31, 291 (1978).
2. М. Г. Геворкян, Т. Г. Карапетян, А. И. Марьянյан, А. В. Левонян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 31, 296 (1978).
3. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 22, 288 (1969).
4. S. Reigelman, N. A. Allawala, M. K. Hrenoff, L. A. Strait, Coll. Sci., 13, 208 (1958).

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА
КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

Р. С. АРУТЮНЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Е. Н. АТАНАСЯН и Л. Х. СИМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 VII 1977

Изучено влияние метанола, этанола, бутанола, пропанола, ацетона, метилметакрилата, винилацетата, винилпропионата, стирола и этилбензола на коллоидно-химические свойства мицелл пентадецилсульфоната натрия в водном растворе. Показано, что величина критической концентрации мицеллообразования (ККМ) увеличивается до определенной величины, дальнейшее добавление указанных веществ не меняет ее. С увеличением концентрации метанола, этанола, бутанола и ацетона число агрегации мицелл (мицеллярный вес) уменьшается, что по-разному влияет на солюбилизующую способность в зависимости от природы солюбилизата.

Рис. 5, табл. 3, библиографические ссылки 11.

Мицеллообразующие поверхностно-активные вещества (МПАВ) находят все большее применение в различных областях народного хозяйства. Это обстоятельство выдвигает необходимость детального исследования их физико-химических свойств. ККМ, средний мицеллярный вес и солюбилизующая способность мицелл являются важными коллоидно-химическими характеристиками мицелл ПАВ, зависящими от строения МПАВ, присутствия в растворе различных добавок, температуры, pH среды и т. д.

В литературе почти отсутствуют сведения о влиянии органических добавок на вышеуказанные характеристики мицелл пентадецилсульфоната натрия (ПДСН), широко применяемого в качестве эмульгатора при эмульсионной полимеризации. В данной работе изучено влияние стирола, метилметакрилата, винилацетата, винилпропионата, этилбензола и сравнительно хорошо растворимых в воде органических добавок марки «х. ч.» (метанол, этанол, бутанол, пропанол и ацетон) на величину ККМ ПДСН. Изучено также влияние вышеупомянутых спиртов и ацетона на число агрегации, мицеллярный вес и солюбилизующую способность мицелл ПДСН. В качестве солюбилизатов использованы метилметакрилат, хлоропрен, стирол и этилбензол.

Солюбилизаты очищались согласно [1]. Значения ККМ определяли по измерению удельной электропроводности [2] водных растворов изучаемых систем с помощью реохордного моста Р-38, мицеллярный вес — светорассеянием [2] на фотогониодиффузомере фирмы «SOFIKA»,

кинетические закономерности солюбилизации—по методике, описанной в [3], с учетом растворимости солюбилизаторов в воде. Магнитная мешалка питалась стабилизированным током и система смешивалась с постоянной скоростью мешалки, равной 400 об/мин. Измерения проводились при $30 \pm 0,05$ °С, за исключением кинетики солюбилизации хлоропрена, которая изучалась при $20 \pm 0,05$ °С. Полимеризация хлоропрена предотвращалась стабилизатором марки 2246 0,5% от веса хлоропрена. Погрешность измерений не превышала 4 отн. %. Концентрация ПДСН в солюбилизационной системе 2%.

Таблица 1
Влияние органических добавок на ККМ ПДСН

Концентрация добавок, моль/л	ККМ · 10 ³ , моль/л				
	стирол	метил-метакрилат	винил-ацетат	винил-пропионат	этилбензол
0	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60
0,005	2,00	1,84	2,00	2,00	1,68
0,010	2,16	1,98	2,16	2,16	1,74
0,100	2,16	1,98	2,16	2,16	1,74
0,200	2,16	1,98	2,16	2,16	1,74

Таблица 2
Влияние органических добавок на ККМ и ч. а. мицелл ПДСН в водном растворе

Концентрация добавок, моль/л	Метанол		Этанол		Ацетон		Бутанол		Пропанол
	ККМ · 10 ³ , моль/л	ч. а.	ККМ · 10 ³ , моль/л	ч. а.	ККМ · 10 ³ , моль/л	ч. а.	ККМ · 10 ³ , моль/л	ч. а.	ККМ · 10 ³ , моль/л
0	1,60	127	1,60	127	1,60	127	1,60	127	1,60
0,1	2,14	56	1,78	82	1,88	51	2,14	54	2,14
0,2	2,20	54	1,84	79	2,00	—	2,20	40	2,20
0,5	2,20	41	1,84	70	2,00	48	2,20	32	2,20
1,0	2,20	26	1,84	56	2,00	45	—	—	—
3,0	2,20	—	1,84	—	2,00	—	—	—	—
8,0	2,20	—	1,84	—	2,00	—	—	—	—

Исследования показали, что влияние на ККМ как сравнительно хорошо, так и сравнительно плохо растворимых в воде органических добавок аналогичны (табл. 1,2). В их присутствии уменьшается удельная электропроводность системы и, в связи с этим, диэлектрическая проницаемость системы, т. е. система становится более гидрофобной. Кроме того, известно [4—9], что в присутствии органических добавок (в том числе и спиртов) изменяется структура воды, что также приводит к гидрофобизации системы по сравнению с чистой водой. Вследствие это-

го увеличивается взаимодействие между средой и углеводородной цепью молекул ПДСН, что уменьшает выигрыш энергии при мицеллообразовании. С уменьшением диэлектрической проницаемости увеличивается энергия электростатических взаимодействий. Эти факторы затрудняют мицеллообразование и ККМ увеличивается. Но, вероятно, начиная с определенной концентрации органической добавки эти две противодействующие тенденции уравниваются и величина ККМ становится независимой от дальнейшего роста концентрации добавок (табл. 1, 2). Мицеллярный вес (число агрегации мицелл) уменьшается с увеличением концентрации добавок (табл. 2), причем значительное изменение происходит примерно в том же концентрационном интервале, что и при определении величины ККМ. Уменьшение мицеллярного веса, вероятно, связано с гидрофобизацией системы при наличии добавок, приводящей к уменьшению взаимодействия мицелл со средой. Уменьшение мицеллярного веса в зависимости от природы добавок происходит в той же последовательности, что и для величины ККМ (этанол, ацетон, метанол). Затруднение мицеллообразования в присутствии этанола и метанола установлено и в работах [10, 11].

Увеличение ККМ и уменьшение числа агрегации молекул ПДСН в мицеллах в зависимости от концентрации и природы добавок должны были в какой то мере повлиять и на солюбилизующую способность мицелл. Можно было ожидать, что увеличение ККМ приведет к уменьшению величины солюбилизации. Однако, как показывают расчеты, максимальное уменьшение составляет всего 1% от величины солюбилизации, чем можно пренебречь. Уменьшение мицеллярного веса может по-разному влиять на кинетику солюбилизации в зависимости от природы солюбилизата. С уменьшением мицеллярного веса увеличивается число мицелл и вследствие этого общая поверхность мицелл, и уменьшается их гидрофобный объем. Отсюда следует, что величина солюбилизации будет увеличиваться у сравнительно полярных солюбилизаторов, преимущественно локализованных в гидрофильно-гидратированном участке мицелл, и уменьшаться с уменьшением мицеллярного веса у сравнительно неполярных и локализованных в основном в гидрофобном объеме мицелл. Из изученных нами солюбилизаторов метилметакрилат и хлоропрен сравнительно более полярны, чем стирол и этилбензол. Исходя из вышеизложенных соображений следовало ожидать различных закономерностей их солюбилизации в зависимости от концентрации добавок. Действительно, при наличии в водно-мицеллярной системе этанола, ацетона и метанола уменьшаются величины и начальные скорости солюбилизации этилбензола (рис. 1, 2) и стирола (рис. 3), а метилметакрилата (рис. 4) и хлоропрена (рис. 5) — увеличиваются. Надо отметить, что добавки влияют на кинетику солюбилизации в той же последовательности (метанол > ацетон > этанол), как и на величины ККМ и число агрегации.

Зависимость величин солюбилизации стирола и этилбензола от числа агрегации (ч. а.) описывается эмпирическим уравнением

$$S = S_{\infty} \frac{k(\text{ч. а.})}{1 + k(\text{ч. а.})} \quad (1)$$

где (ч. а.) изменяется в интервале 0—127, S_{∞} — предельная величина солюбилизации при (ч. а.) = 127.

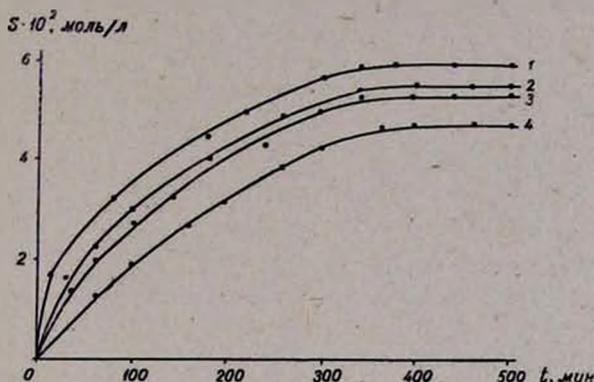


Рис. 1. Кинетические кривые солюбилизации этилбензола в зависимости от концентрации метанола (моль/л): 1—0; 2—0,1; 3—0,5; 4—1,0.

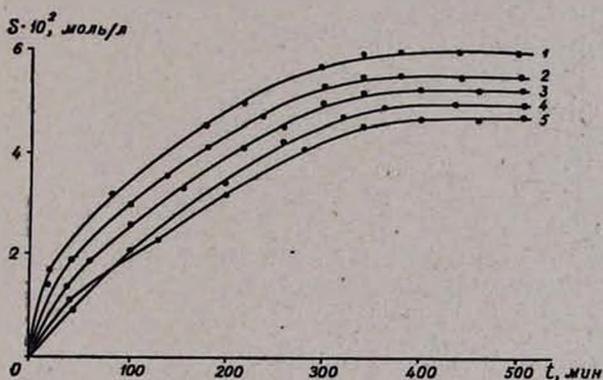


Рис. 2. Влияние этанола (1—4) и ацетона (5) на кинетику солюбилизации этилбензола. Концентрация (моль/л) ацетона — 1,0, а этанола — 1—0; 2—0,1; 3—0,5; 4—1,0.

Зависимость величины солюбилизации хлоропрена и метилметакрилата от числа агрегации можно выразить эмпирическим уравнением

$$S = S_{\infty} - \alpha \lg(\text{ч. а.}) \quad (2)$$

где S_{∞} — предельная величина солюбилизации, соответствующая числу агрегации с максимальной общей поверхностью мицелл. При более низких значениях числа агрегации величина солюбилизации будет стремиться к величине растворимости солюбилизаторов в воде.

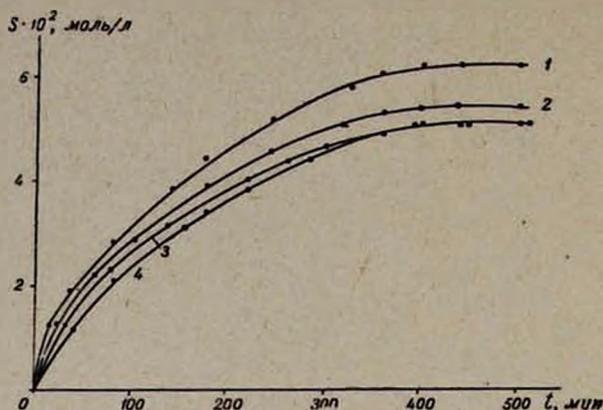


Рис. 3. Кинетические кривые солюбилизации стирола в зависимости от природы добавок (моль/л): 1 — без добавок, 2 — этанол, 3 — метанол, 4 — ацетон. Концентрация добавок — 1 моль/л.

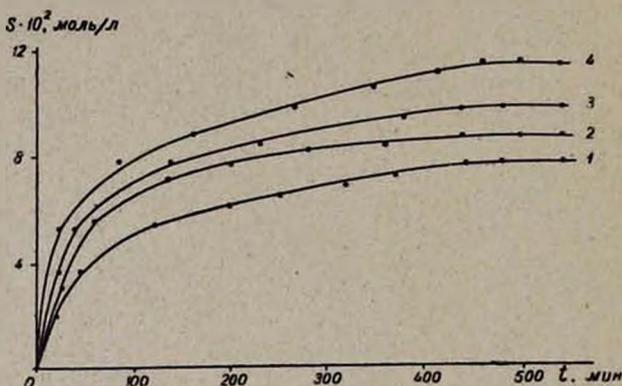


Рис. 4. Кинетические кривые солюбилизации метилметакрилата в зависимости от природы добавок (моль/л): 1 — без добавок, 2 — этанол, 3 — ацетон, 4 — метанол. Концентрация добавок в системе — 1 моль/л.

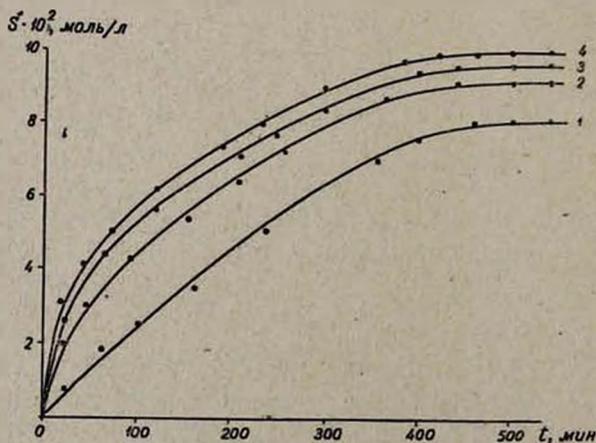


Рис. 5. Кинетические кривые солюбилизации хлоропрена в зависимости от природы добавок (моль/л): 1 — без добавок, 2 — этанол, 3 — ацетон, 4 — метанол. Концентрация добавок — 1 моль/л.

Изменение свободной энергии при солюбилизации рассчитывается по формуле

$$G_T = -RT \ln K \quad (3)$$

где K —константа распределения солюбилизаторов в мицеллах и в объеме, равная

$$K = C_1/C_2 \quad (4)$$

где C_1 —концентрация солюбилизаторов в мицеллах, C_2 —в воде или водно-спиртовом растворе (при наличии постоянного количества ПДСН—0,03%) в моль/1000 г.

Таблица 3

Изменение ΔG_T при солюбилизации этилбензола, стирола, хлоропрена и метилметакрилата в водно-мицеллярном растворе ПДСН в присутствии и отсутствие органических добавок. Концентрация органических добавок 1,0 моль/л

Солюбилизат	$\Delta G_T \cdot 10^{-6}$, дж/кмоль			
	водно-мицеллярный раствор			
	без добавок	с метанолом	с этанолом	с ацетоном
Этилбензол	-15,41	-13,00	-13,21	-13,10
Стирол	-16,42	-13,52	-14,25	-13,59
Хлоропрен	-12,75	-12,89	-12,73	-12,84
Метилметакрилат	-8,23	-9,03	-8,40	-8,71

Как видно из табл. 3, термодинамически более выгоден перенос стирола и этилбензола в мицеллы из воды, чем из водных растворов добавок, а при метилметакрилате—наоборот. Можно также заключить, что введение органических добавок в воду приводит к гидрофобизации системы по сравнению с чистой водой.

ՄԻ ՔԱՆԻ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՀԱՎԵԼՈՒՅՑՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՊԵՆՏԱԴԵՑԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱՏԻ ԿՈԼԼՈԻԴԱՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՏԼԵՐՅԱՆ, Ե. Ե. ԱՔԱՆԱՅՅԱՆ,
Է. Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանոլի, էթանոլի, պրոպանոլի, բուտանոլի, ացետոնի, մեթիլմետակրիլատի, վինիլացետատի, վինիլպրոպիոնատի, ստիրոլի և էթիլբենզոլի ազդեցությունը նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի շրային լուծույթում միցելների կոլոիդաքիմիական հատկությունների վրա:

Ցույց է տրված, որ միցելազույգման կրիտիկական կոնցենտրացիան մեծանում է մինչև օրոշակի արժեք, որը հավելույթի հետագա ավելացումից

չի փոխվում: Համակարգում մեթանոլի, էթանոլի, բուտանոլի և ացետոնի կոնցենտրացիայի մեծացումից փոքրանում է միցելների ագրեգացման թիվը (միցելյար կշիռը): Միցելների ագրեգացման թվի փոքրացումը տարբեր ձևով է ազդում նրանց սոլյուբիլացնող ունակության վրա՝ կախված սոլյուբիլացվող նյութի բնույթից:

THE EFFECT OF SOME ORGANIC ADMIXTURES ON COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES OF SODIUM PENTADECYL SULPHONATE

R. S. HAROUTYUNIAN, N. M. BEYLERIAN, E. N. ATANASSIAN
and L. Kh. SIMONIAN

The effect of methanol, ethanol, propanol, acetone, methyl metacrylate, vinyl acetate, vinyl propionate, styrene, and ethylbenzene on the colloid-chemical properties of sodium pentadecyl sulphonate micelles in aqueous solutions has been investigated.

It has been shown that the critical concentration of micelle formation increases up to a definite magnitude and remains unchanged independent of further additions of the mentioned substances. The number of micelle aggregation (micellar weight) decreases with an increase in methanol, ethanol, butanol, and acetone concentrations. The decrease in micelle aggregation number acts differently on their solubilizing ability depending on the nature of the solubilizable substance.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Григорян, *Высокомолек. сод.*, 16Б, 7 (1974).
2. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемури, *Коллоидные поверхностно-активные вещества*, Изд. «Мир», 1966.
3. А. А. Шагиян, О. М. Айвазян, Л. Г. Мелкоян, *Арм. хим. ж.*, 27, 904 (1974).
4. Г. Г. Маленков, *ЖСХ*, 3, 220 (1962).
5. О. Я. Самойлов, Т. А. Носова, *ЖСХ*, 6, 798 (1965).
6. Н. З. Фишер, В. И. Адамович, *ЖСХ*, 7, 819 (1969).
7. Г. А. Крестов, *Термодинамика ионных процессов в растворах*, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 168.
8. О. Я. Самойлов, П. Я. Ястремский, В. С. Гончаров, *ЖСХ*, 17, 844 (1976).
9. В. М. Белякова, М. Ф. Вукс, В. Л. Раппопорт, *ЖСХ*, 18, 297 (1977).
10. О. П. Бовкун, Э. Н. Маркина, Т. С. Гракова, *Колл. ж.*, 32, 327 (1970).
11. Yonath Jacob, *J. Coll. Sci.*, 50, 338 (1975).

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РОСТА И
ОБРЫВА ЦЕПЕЙ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА
И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ИХ РАЗДЕЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Б. М. СОГОМОНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 VII 1977

Проведена совместная полимеризация стирола и метилметакрилата, инициированная перекисью бензоила (ПБ) в присутствии триэганоламина (ТЭА), пиридина и ацетона. Рассчитаны константы сополимеризации, численно изменяющиеся под воздействием перечисленных веществ. Рассчитана вероятность присоединения обоих мономеров к «своим» и «чужим» радикалам. Показано, что под влиянием добавок изменяется также строение сополимеров. Указанные добавки участвуют как в актах роста, так и обрыва цепей, увеличивая реакционную способность радикалов—носителей цепи.

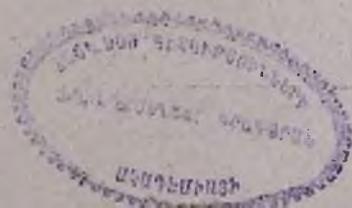
Табл. 4, библиограф. ссылок 4.

Имеющиеся в литературе кинетические данные по полимеризации винилацетата (ВА) [1, 2] и полученные ранее нами данные по полимеризации стирола (СТ) и метилметакрилата (ММА) [3] привели к предположению о существовании взаимодействия между растущим полимерным радикалом и ТЭА и об участии образовавшегося комплексно-связанного макрорадикала в дальнейших актах роста и обрыва цепей (но уже с иной скоростью). Это предположение могло быть подтверждено опытами по сополимеризации интересующих нас мономеров в присутствии комплексообразователей.

При этом следовало ожидать изменения известных в литературе численных значений r_1 и r_2 .

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Изучена сополимеризация СТ (M_1) и ММА (M_2) в массе, инициированная системой ПБ—ТЭА, а также отдельно перекисью бензоила с добавками ацетона и пиридина. Условия сополимеризации взяты из [4]. Концентрация добавок в смеси составляла 0,1 мол. %. Константы сополимеризации определены методом пересечения прямых Мейо и Льюиса, подтверждены методом Файнмена и Росса. Полученные данные приведены в табл. 1—3.



Сопоставление параметров r_1 , r_2 , с α_{11} , α_{12} , α_{21} и α_{22} , а также со строением сополимеров, характеризующихся количеством отрезков молекулярной цепи, состоящих из одних остатков M_1 и M_2 , и числом этих остатков в отрезке, привело к следующему: все три вещества—ТЭА, пиридин и ацетон—оказались небезучастными к актам роста полимерных цепей. Это может выражаться двояко: изменением под воздействием добавок активности молекулы мономера и изменением активности радикалов—носителей цепи.

ИК спектры мономеров, снятые в присутствии ТЭА, пиридина и ацетона, показывают отсутствие взаимодействия типа мономер+добавка. Остается принять единственно возможное взаимодействие радикал+добавка \rightleftharpoons комплекс.

Таким образом, если сольватированные радикалы отличаются реакционноспособностью от несольватированных, следует ожидать изменения численного значения констант роста и обрыва цепей в присутствии сольватирующего агента.

Методом вращающегося сектора определены константы скорости роста и обрыва цепей при раздельной полимеризации СТ и ММА в присутствии тех же самых добавок и сравнены с имеющимися в литературе соответствующими величинами в отсутствие каких-либо посторонних веществ.

Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что под воздействием добавок наблюдается увеличение констант скорости роста и обрыва, причем константа обрыва изменяется заметнее.

Этот результат согласуется с данными по сополимеризации. Введение в систему ТЭА, а также пиридина и ацетона (при 50°) увеличивает $r_1 = K_{11}/K_{12}$ и $r_2 = K_{22}/K_{21}$, что должно быть результатом роста K_{11} и K_{22} или уменьшения K_{12} и K_{21} (табл. 1). Метод вращающегося сектора подтвердил рост K_{11} и K_{22} .

Сравнение констант сополимеризации в присутствии добавок и в их отсутствие показывает, что влияние последних на полистирольный радикал сильнее, чем на полиметилметакрилатный (изменение r_1 происходит заметнее, чем r_2). Результаты, полученные методом вращающегося сектора, подтверждают это (K_p стирола увеличивается заметнее, чем K_p ММА).

Таким образом, введение в полимеризующуюся систему малых добавок, способных изменить реакционноспособность полимерных радикалов, позволяет воздействовать на элементарные акты, а следовательно, и на весь ход процесса.

Добавка $t, ^\circ\text{C}$	—		А ц е
	r_1	r_2	r_1
50			$0,59 \pm 0,02$
60	$0,52 \pm 0,026$	$0,46 \pm 0,026$	$0,25 \pm 0,07$
65			

Добавка $t, ^\circ\text{C}$	—				А ц е	
	α_{12}	α_{11}	α_{21}	α_{22}	α_{12}	α_{11}
50					0,88	0,12
60	0,89	0,11	0,90	0,10	0,95	0,05
65						

Таб.лица 1

г о н		П и р и д и н		ТЭА	
r_2		r_1	r_2	r_1	r_2
$0,51 \pm 0,02$		$1,41 \pm 0,08$	$0,66 \pm 0,07$		
$0,22 \pm 0,03$		$1,20 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,07$	$1,64 \pm 0,25$	$0,64 \pm 0,06$
		$0,55 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,03$		

Таб.лица 2

г о н		П и р и д и н				ТЭА			
α_{21}	α_{22}	α_{12}	α_{11}	α_{21}	α_{22}	α_{12}	α_{11}	α_{21}	α_{22}
0,89	0,11	0,76	0,24	0,87	0,13				
0,95	0,05	0,78	0,22	0,95	0,05	0,73	0,27	0,87	0,13
		0,69	0,11	0,97	0,03				

Таблица 3

Добавка $t, ^\circ\text{C}$	—						Ацетон						Пиридин						ТЭА							
	% 1M ₁	% 1M ₂	% 2M ₁	% 2M ₁	% 3M ₁	% 3M ₂	% 1M ₁	% 1M ₂	% 2M ₁	% 2M ₂	% 3M ₁	% 3M ₂	% 1M ₁	% 1M ₂	% 2M ₁	% 2M ₂	% 3M ₁	% 3M ₂	% 1M ₂	% 1M ₂	% 2M ₁	% 2M ₂	% 3M ₁	% 3M ₂		
50							88	89	10,0	10,0	1,3	1,0	76	87	18,0	11,0	4,0	1,5								
60	89	90	9,8	9	1,1	0,9	95	95	4,8	4,8	0,2	0,2	78	95	17,2	4,8	3,7	0,2	73	87	20	11,3	5,2	1,5		
65													89	97	9,8	2,9	1,1	0,1								

Таблица 4

Мономер Добавка	—		Пиридин		Ацетон		ТЭА	
	K _p	K _{об} · 10 ⁻⁷	K _p	K _{об} · 10 ⁻⁷	K _p	K _{об} · 10 ⁻⁷	K _p	K _{об} · 10 ⁻⁷
ММА	290	2,1	1020	29,2	530	5,5	550	6,8
Стирол	80	6,4	370	91,5				

ՀԱՎԵԼՈՒՅԹՆԵՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՏԻՐՈԼԻ ԵՎ ՄԵԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ
ՍՈՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԵՎ ՀՈՄՈՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՇՂԹԱՆՆԵՐԻ ԱՃԻ
ԵՎ ՀԱՏՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՏԼԵՐՅԱՆ

Որոշված են ստիրոլի և մեթիլմետակրիլատի համատեղ պոլիմերման հաստատունները պիրիդինի, ացետոնի և տրիէթանոլամինի ներկայությամբ: Թվարկված հավելույթները առաջ են բերում սոպոլիմերման հաստատունների արժեքների փոփոխություն: Հաշվված է երկու մոնոմերների համար «սեփական» և «օտար» ռադիկալներին միանալու հավանականությունը: Ցույց է տրված, որ հավելույթների ազդեցության տակ փոխվում է նաև սոպոլիմերի կառուցվածքը:

Նշված հավելույթները մասնակցում են թե շղթաների աճում և թե նրանց հատմանը, մեծացնելով շղթա կրող ռադիկալների ռեակցիոնունակությունը:

THE INFLUENCE OF ADDITIONS ON THE CHAIN PROPAGATION
AND TERMINATION RATE CONSTANTS DURING THE
POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION
OF STYRENE AND METHYLMETHACRYLATE

B. M. SOGHOMONIAN and N. M. BEYLERIAN

The copolymerization constants of styrene and methylmethacrylate in the presence of triethanolamine, pyridine and acetone have been determined. The mentioned admixtures influence r_1 and r_2 copolymerization constants; they participate in chain propagation and termination reactions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
2. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).
3. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, А. Г. Тумагян, Арм. хим. ж., 28, 451 (1975).
4. F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 70, 1519 (1948).

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ДИССОЦИАЦИИ СУЛЬФАТА
 КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ И В ОТСУТСТВИИ
 КВАРЦЕВОГО ПЕСКА и УГЛЕРОДА

Э. М. МАКАРЯН, Е. М. ХЕЧУМЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 II 1978

Проведено термодинамическое исследование влияния добавок кварцевого песка и углерода на процесс термической диссоциации сульфата кальция.

В интервале температур от 300—2000°K вычислены величины изменения изобарно-изотермического потенциала, логарифма константы равновесия и логарифма давления диссоциации, а также давления выделяемого сернистого газа при изучаемых процессах.

Установлено, что добавки кварцевого песка и углерода значительно снижают температуру термической диссоциации сульфата кальция и что наиболее благоприятным для этого процесса является соотношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{C} = 2 : 2 : 1$.

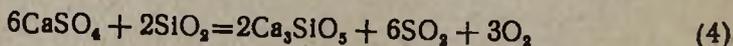
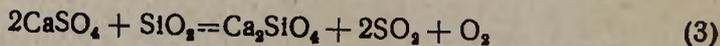
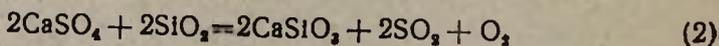
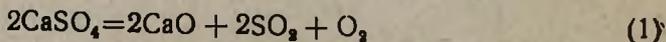
Рис. 4, табл. 3, библиографических ссылок 10.

Реакции образования силикатов кальция с различным содержанием окиси кальция, CaO-содержащего компонента или углекислого кальция известны [1, 2].

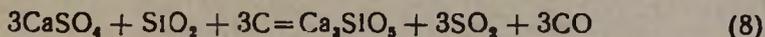
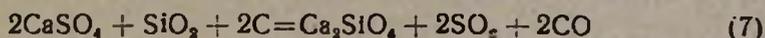
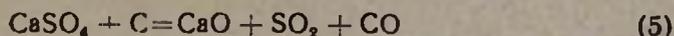
Термодинамика процессов синтеза силикатов кальция, где в качестве CaO-содержащего вещества используется сульфат кальция, мало изучена и имеющиеся данные являются результатами приближенных расчетов [3]. Исследование этих процессов является неотложной задачей в связи с утилизацией и использованием гипсовых отходов производства фосфорной кислоты [4, 5].

В данной работе методом термодинамического анализа исследовано влияние добавок кварцевого песка и углерода на процесс диссоциации сульфата кальция. С этой целью исследованы три группы реакций.

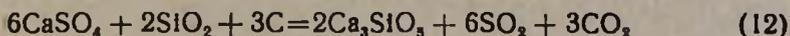
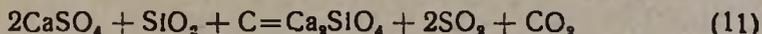
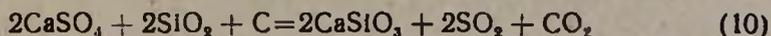
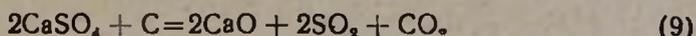
1—без участия углерода:



2—с участием углерода, окисляющегося до окиси углерода:



3—с участием углерода, окисляющегося до двуокиси углерода:



В интервале 300—2000°K через каждые 25° для данных реакций (1—12) на электронно-вычислительной машине «Наири-2» рассчитаны величины изменения изобарно-изотермического потенциала, логарифма константы равновесия, логарифма давления диссоциации и величина давления диссоциации, а в интервале $\Delta T = 600^\circ$ через каждые 10°—величины давления сернистого ангидрида и повторно давления диссоциации и логарифма давления диссоциации.

Расчеты величин изменения изобарно-изотермического потенциала реакций и логарифма константы равновесия проводились по методу Темкина-Шварцмана [6, 7].

$$\Delta Z_{T, \text{реак}}^0 = \Delta H_{298, \text{реак}}^0 - \Delta S_{298, \text{реак}}^0 \cdot T - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_{-2}) \quad (13)$$

$$K_p = (-\Delta Z_{T, \text{реак}}^0)/4,57T \quad (14)$$

где M_0 , M_1 , M_{-2} —коэффициенты уравнения Темкина-Шварцмана, зависящие только от температуры. Их математическое выражение следующее [7]:

$$M_0 = \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1 \quad (15)$$

$$M_1 = (T - 298,15)^2/2T \quad (16)$$

$$M_{-2} = 0,5 \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right)^2 \quad (18)$$

Логарифм давления диссоциации, давление диссоциации и давление сернистого газа рассчитывали исходя из закона действия масс [8], согласно которому, для реакций (1—12) константа равновесия выражается уравнением

$$K_p = P_1^n \cdot P_2^m \quad (18)$$

где P_1 —давление сернистого газа, P_2 —давление или окиси углерода, или двуокиси углерода, или кислорода; n —коэффициент при сернистом ангидриде, m —или при окиси углерода, или двуокиси углерода, или кислороде в реакциях (1—12). Если в уравнение (18) подставить значения P_1 и P_2 , выраженные через давление диссоциации, и преобразовать его, то получим:

$$K_p = P_{\text{дисс}}^{n+m} \cdot M \quad (19)$$

где

$$M = n^n \cdot m^m \cdot (n + m)^{-(n+m)} \quad (20)$$

Из (19) легко получить выражение для логарифма давления диссоциации:

$$\lg P_{\text{дисс}} = \frac{\lg K_p}{n + m} - \frac{\lg M}{n + m} \lg 760 \quad (21)$$

где $P_{\text{дисс}}$ — давление, мм рт. ст.

Давление диссоциации и давление сернистого газа вычисляли по формулам

$$P_{\text{дисс}} = \exp [2,3 \lg P_{\text{дисс}}], \quad (22)$$

$$P_{\text{SO}_2} = P_{\text{дисс}} \cdot \frac{n}{n + m} \quad (23)$$

Исходные термодинамические параметры всех компонентов исследуемых реакций представлены в табл. 1.

Исходные термодинамические параметры

Таблица 1

Вещество	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	ΔS_{298}^0 , кал/моль·°К	$C_p = a + bT + c/T^2$, кал/моль·°К ⁻¹			Литература
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$\text{CaSO}_{4\text{ТВ}}$	342,40	25,50	16,78	23,60	—	[9]
$\text{SiO}_{2\text{ТВ}}$	205,40	10,20	14,40	2,04	—	[10]
$\text{C}_{\text{ТВ}}$	0	1,36	4,10	1,02	— 2,10	[9]
$\text{CaSiO}_{3\text{ТВ}}$	377,10	20,90	25,85	3,94	— 5,65	[10]
$\text{Ca}_2\text{SiO}_{4\text{ТВ}}$	539,40	30,50	27,16	16,60	—	[10]
$\text{Ca}_3\text{SiO}_{5\text{ТВ}}$	688,10	40,30	49,85	8,62	— 10,15	[10]
$\text{SO}_{2\text{ГАЗ}}$	70,96	59,30	10,17	3,0	— 1,355	[9]
$\text{CO}_{\text{ГАЗ}}$	26,41	47,18	6,79	0,98	— 0,11	[9]
$\text{CO}_{2\text{ГАЗ}}$	94,05	51,06	10,55	2,16	— 2,04	[9]
$\text{O}_{2\text{ГАЗ}}$	0	49,00	7,52	0,81	— 0,90	[9]

Для исследуемых реакций на основе исходных термодинамических данных предварительно определялись изменения энтальпий, энтропий и коэффициентов уравнения $C = f(T) = a, b, c'$, представленные в

табл. 2, где указаны также интервалы температур, в которых проводилось более подробное исследование. Данные, приведенные в табл. 2, являлись отправными для выполнения всех термодинамических расчетов, представленных на рис. 1—4. Номера кривых на рисунках соответствуют номерам исследуемых реакций.

Таблица 2

Величины термодинамических параметров реакции

№ реакции	ΔH_{298}^0 реакц., ккал/моль	ΔS_{290}^0 реакц., кал/моль·г	$C_p = a + bT - c/T^2$, кал/моль·г			$\frac{M}{n+m}$	$\frac{n}{n+m}$	$\frac{m}{n+m}$	$\frac{m}{n}$	Интервал T, °K
			Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c' \cdot 10^{-5}$					
1	239,28	135,60	18,02	-38,23	-6,92	-0,2764	0,667	3	2	1300—1900
2	199,48	138,00	17,20	-35,78	-14,90					1000—1600
3	208,88	136,90	7,06	-25,83	-3,60					1000—1600
4	663,24	410,00	53,80	-108,01	-31,10					1100—1700
5	93,23	89,12	7,94	-19,56	-1,02	-0,3010	0,500	2	1	600—1200
6	73,33	90,32	7,53	-18,74	-5,01					450—1050
7	156,06	179,54	7,92	-26,72	-1,28					450—1050
8	252,39	268,96	23,67	-55,34	-8,23					500—1100
9	145,23	136,30	16,95	-37,90	-5,96	-0,2764	0,667	3	2	600—1200
10	105,43	138,70	16,13	-36,28	-13,94					400—1000
11	114,83	137,60	5,99	-25,50	-2,64					400—1000
12	381,09	412,10	50,59	-107,02	-28,22					450—1050

Как видно из табл. 2, при 298°K все исследуемые реакции эндотермичны. Эта закономерность сохраняется и при более высоких температурах (рис. 1 и 2).

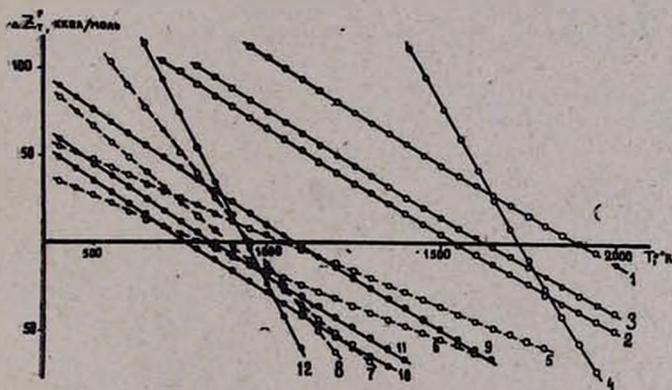


Рис. 1. Зависимость величины изменения изобарно-изотермического потенциала от температуры для реакций (1—12).

Реакции (1—4), в которых не принимает участия углерод, термодинамически маловероятны до 1550°K. Для этой группы реакций наблюдается значительное положительное влияние добавок окиси кремния на процесс термической диссоциации сульфата кальция.

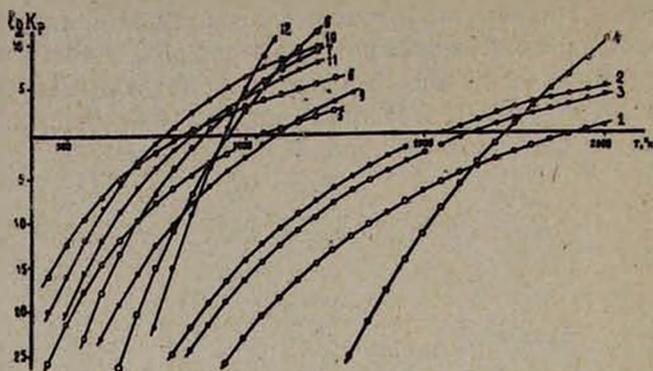


Рис. 2. Зависимость значений логарифмов констант равновесия от температуры для реакций (1—12)

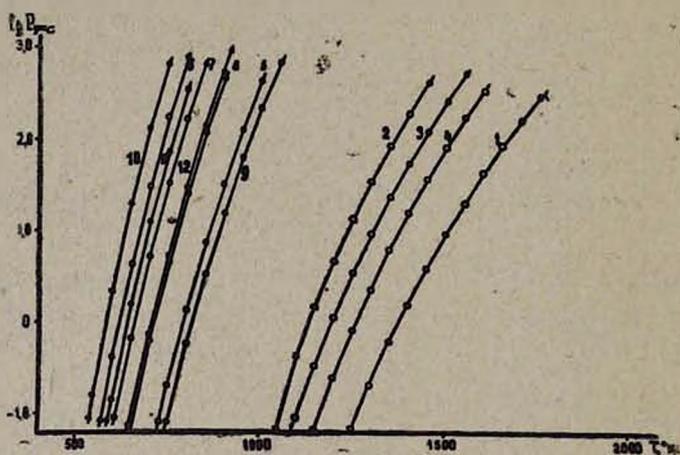


Рис. 3. Зависимость значений логарифмов давлений диссоциации от температуры для реакций (1—12).

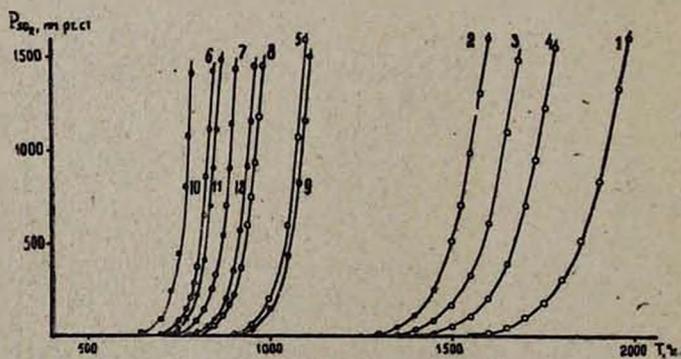


Рис. 4. Зависимость давления сернистого газа от температуры для реакций (1—12).

Увеличение соотношения SiO_2/CaO от 0 до 1,0 снижает температуру изменения знака величины изобарно-изотермического потенциала от 1920 до 1550°K. Аналогично влияние окиси кремния и для двух последующих групп реакций. Для второй группы температура уменьшается от 1060 до 820°, а для третьей—от 1100 до 770°K (табл. 3).

Таблица 3

Температура, при которой изменяется знак изобарно-изотермического потенциала для различных соотношений исходных компонентов

C/CaO	SiO_2/CaO			
	T, °K			
	0	0,33	0,5	1,0
0	1920	1720	1640	1550
1,0	1060	950	880	820
0,5	1100	940	850	770

В полном согласии с изменениями изобарно-изотермического потенциала находятся значения логарифмов констант равновесия. Так, одновременно с изменением знака изобарно-изотермического потенциала для исследуемых реакций меняется знак логарифма константы равновесия (рис. 1 и 2).

Влияние соотношения исходных компонентов реакций (1—12) на изменение температуры термической диссоциации сульфата кальция более заметно на рис. 3 и 4.

Соотношение реагентов, соответствующее реакции (10), по сравнению с соотношениями остальных исследуемых реакций наиболее благоприятно для процесса термической диссоциации сульфата кальция. При соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{C}=2:2:1$ термическая диссоциация CaSO_4 происходит уже при 770°K.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ԴԻՍՈՑԻԱՆ ՊՐԱՑԵՍԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՆ ԱՄԵԱՄՆԻ ԵՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԲԱՑԱԿԱՅՈՒԹՅԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Է. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ, Ե. Մ. ԽԵՉՈՒՄՅԱՆ և Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Նլնելով ելանյութերի և ստացված միացությունների հայտնի թերմոդինամիկական պարամետրերից, կատարված է կալցիումի սուլֆատի թերմիկ դիսոցման պրոցեսի թերմոդինամիկական ուսումնասիրությունը 300—2000°K շերմաստիճանային սահմաններում:

Ուսումնասիրված ռեակցիաների համար նշված են իզոբար-իզոթերմիկ պոտենցիալի փոփոխության մեծությունը, հավասարակշռային հաստատունի

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОЛИБДЕНА В РАСПЛАВЛЕННОЙ
СТЕКЛОМАССЕ

Г. М. НЕРСЕСЯН, О. Б. АЛЛАВЕРДЯН и А. А. ЕДИГАРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 2 III 1978

Исследовано анодное растворение молибдена в расплавленной стекломассе, содержащей окись свинца, снятием поляризационных кривых. Изучена анодная пассивация молибдена, вызванная воздействием стекломассы и кислорода воздуха. При относительно низкой температуре (1050°C) наблюдалось заметное уменьшение скорости коррозии молибдена при продолжительной анодной поляризации. При температуре варки свинцового хрусталя (1400°C) указанное явление не имело места.

Рис. 3, библиографический список 2.

При электрорварке стекол, содержащих окислы свинца, олова, титана и ряда других металлов невозможно применять молибденовые электроды из-за усиленной коррозии, вызванной деполяризующим действием ионов этих металлов.

Имеется сообщение о том, что посредством анодной пассивации можно увеличить срок службы молибденовых электродов, сделать их пригодными для электрорварки указанных стекол [1]. На образование пассивного слоя, состоящего преимущественно из SiO_2 , указывается также в [2], согласно которой, на аноде происходит следующий процесс:



Для выяснения возможности образования пассивного слоя, защищающего молибден от коррозии, в настоящей работе исследовалась анодная поляризация молибдена в расплаве свинцового хрусталя состава: SiO_2 —30, PbO —30, B_2O_3 —30, Na_2O —20% при температуре 1050°C. Последняя выбрана заметно ниже температуры варки свинцового хрусталя для облегчения условий опыта. Целесообразно было выявить явления пассивации и замедления скорости коррозии при указанной температуре, а затем исследовать их в условиях варки (~1400°C).

Электроды для исследования представляли собой отрезки из молибденовой проволоки диаметром 1 мм, помещенные в корундовую трубку для защиты от окисления. Трубка погружалась в тигель с расплавленной стекломассой, находящейся в шахтной печи. Верхний конец трубки длиной 400—500 мм и диаметром 15—20 мм закрывался резиновой пробкой, через которую пропускались молибденовые электроды (анод и ка-

тод). В трубку подавался азот, предварительно очищенный от следов кислорода. В качестве электрода сравнения применялся графитовый стержень диаметром 3 мм, помещенный в ту же корундовую трубку. Скорость коррозии молибдена определялась по потере веса электрода в процессе опыта. При этом электрод обрабатывался плавиковой кислотой для снятия застывшей на нем стекломассы. Стойкий в плавиковой кислоте молибден полностью очищался от стекломассы, что обеспечивало высокую точность определения потерь путем взвешивания. Анодные поляризационные кривые снимались на потенциостате П-5827.

Исследования показали, что анодное поведение молибдена в расплавленной стекломассе в значительной степени зависит от предыстории поверхности электрода. На рис. 1 приведены кривые анодной поляризации в начале опыта (кр. 1) и спустя 2 часа после погружения электродов в стекломассу (кр. 2). Как следует из кр. 1, в начале опыта имеет место нормальный ход анодного растворения металла без кинетических затруднений до 1,0 в против графитового электрода сравнения. После некоторого пребывания в стекломассе процесс анодного растворения замедляется, и как следует из кр. 2, при потенциале 0,25—0,3 в наступает пассивация молибдена, что приводит к заметному падению анодного тока. Однако ток коррозии (J_k на рис. 1) составляет еще значительную величину (20 $ма/см^2$ и более), что обусловлено, видимо, недостаточной прочностью пассивного слоя.

Следует отметить, что после пассивации молибдена не последовало выделения кислорода во всем интервале исследуемых потенциалов. Наблюдалось и следующее явление: если активный электрод быстро вынести из расплавленного стекла на воздух и снова погрузить в расплав, то снятая после этого поляризационная кривая будет иметь характерные признаки пассивации (кр. 3 рис. 1). При многократном пребывании на воздухе максимум кривой уменьшается, пассивация усиливается (кр. 4). Описанное явление, очевидно, вызвано доступом кислорода к поверхности электрода, хотя электрод, вынесенный на воздух, покрыт заметным слоем вязкой стекломассы. Таким образом, диффузия небольшого количества кислорода воздуха к поверхности электрода приводит к существенному изменению процесса анодного растворения молибдена—возникновению пассивации. Является ли образованная при этом пассивная пленка фазовым окислом или адсорбированным слоем кислорода—это вопрос особого исследования. Судя по незначительному доступу кислорода к поверхности электрода наиболее вероятно образование хемисорбированного кислорода, если при этом учесть также, что окислы молибдена хорошо растворяются в стекломассе.

Весьма интересны поляризационные кривые, снятые при низких скоростях изменения потенциала, приведенные на рис. 2.

Как видно из кривых, возрастание анодного тока сопровождается непрерывным возникновением и исчезновением пассивного слоя на молибдене. Рост анодного потенциала приводит к скачкообразному увеличению скорости растворения молибдена, что может быть объяснено про-

рывом пассивного слоя. Далее вновь возникает пассивный слой, задерживающий рост тока и т. д.

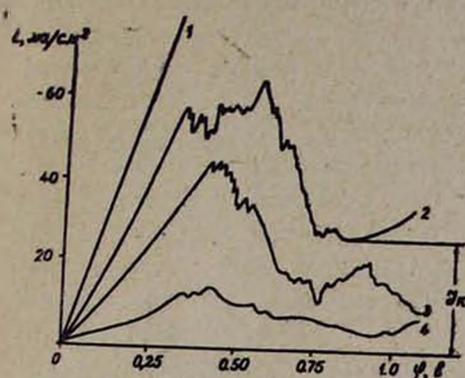


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые молибдена в расплавленной стекломассе.

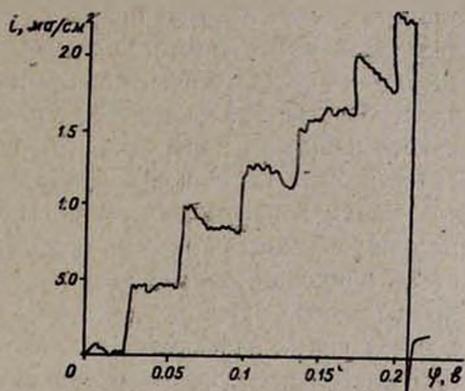
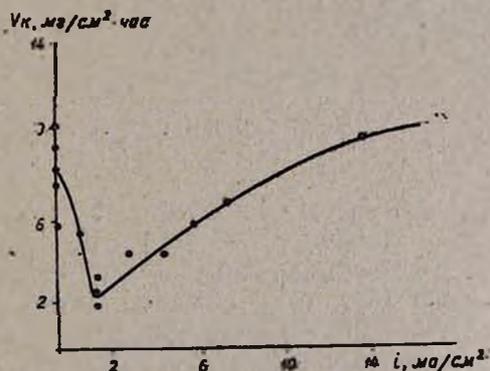


Рис. 2. Анодная поляризационная кривая при развертке 0,004 в/мин.

С целью получения прочного пассивного слоя электроды подвергались анодной поляризации в потенциостатическом режиме и снимались кривые ток—время для ряда значений анодного потенциала. Ни в одном из указанных случаев не наблюдался спад тока, указывающий на образование прочного пассивного слоя. Возможность образования этого слоя за более продолжительное время оценивалась также по убыли веса электродов, находящихся под анодным током различной величины в течение 10 час. Полученная зависимость скорости коррозии от плотности тока при 1050°C приведена на рис. 3. Несмотря на низкую воспроиз-

Рис. 3. Зависимость скорости коррозии молибденовых электродов от плотности анодного тока.



димость данных, из кривых следует, что имеется минимум коррозии при плотности тока 1,3 ма/см^2 . Скорость коррозии при этом в 4 раза меньше, чем в отсутствие анодного тока. Отметим, что влияние анодной поляризации на скорость коррозии молибденовых электродов одинаково как при наличии рабочего переменного тока, так и в отсутствие его.

С повышением температуры исчезает вышеприведенный эффект уменьшения коррозии вследствие продолжительной анодной поляриза-

ция. Проведенные нами измерения при 1430°C (температура варки свинцового хрустала) уже не обнаружили снижения скорости коррозии электродов, подвергнувшихся анодной поляризации током различной величины. Более того, наложение при этой температуре анодного тока 1,3 ма/см^2 , соответствующего минимуму кр. 3, на рабочий молибденовый электрод (стержень диаметром 20 мм) в течение 45 дней не оказало никакого защитного действия. Скорость коррозии этого электрода практически была такой же, как и электрода без анодной поляризации.

Таким образом, при температуре варки свинцового хрустала невозможно уменьшить скорость коррозии молибденовых электродов посредством продолжительной анодной поляризации. В связи с этим непонятно сообщение [1] о том, что анодной поляризацией достигнута защита молибденовых электродов от коррозии при варке свинцового хрустала или других стекол, содержащих окислы металлов переменной валентности.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԱՆՈԴԱՅԻՆ ՎԱՐՔԸ ՀԱԼՎԱՍՏ ԱՊԱԿԵ ԶԱՆԳՎԱԾՈՒՄ

Գ. Մ. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ, Օ. Բ. ԱԼԱՎԵՐԴՅԱՆ և Ա. Ա. ԵԴԻԳԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է մոլիբդենի անոդային լուծումը կապարի օքսիդ պարունակող ապակու հալույթում՝ բևեռացման կորերի միջոցով:

Ուսումնասիրված է մոլիբդենի անոդային պասիվացումը, որն առաջանում է ապակե զանգվածի և օդի թթվածնի ազդեցությամբ: Համեմատարար ցածր ջերմաստիճանում (1050°C) նկատվում է մոլիբդենի կոռոզիայի արագության զգալի նվազում երկարատև անոդային բևեռացման դեպքում: Կապարային բյուրեղապակու եփման ջերմաստիճանում (1400°C) նշված երեվույթը տեղի չի ունենում:

THE ANODIC BEHAVIOUR OF MOLYBDENUM IN MELTED GLASS

G. M. NERSESSIAN, O. B. ALAVERDIAN and A. A. EDIGARIAN

The anodic dissolution of molybdenum in melted lead glass was investigated by polarization curves. The anodic passivation of molybdenum caused by the melted glass and air oxygen was studied.

A considerable decrease in the corrosion rate of molybdenum was observed in the case of a prolonged anodic polarization at a comparatively low temperature (1050°). This did not occur at the lead crystal boiling temperature (1400°).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. V. Süsser, Z. Habrman, I. Ladr, H. Kralove, Sklar a Keramik, 8, 27, 228. 1977.
2. В. П. Эйтель, Физическая химия силикатов, ИЛ, М., 1962, стр. 138, 143.

ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ДВИЖУЩЕГОСЯ
ЗЕРНИСТОГО СЛОЯ

Р. М. МИРЗАХАНЫАН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 6 XII 1977

Предложены уравнения для расчета гидравлического сопротивления движущегося зернистого слоя, применяемого в химических реакторах и других аппаратах химической технологии, работающих в псевдооживленном слое.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Осуществление химических реакций является одной из важнейших областей применения техники псевдооживления. В реакциях участвуют оживающий агент (газ или жидкость) и твердые частицы, причем последние обычно в качестве катализатора. В химической промышленности широко распространены аппараты, работающие с движущимся в плотном слое псевдооживленным зернистым материалом. В таких аппаратах происходит движение газа (реже жидкости) через поры между частицами более медленно движущегося плотного слоя. По этому принципу работают, например, реакторы каталитического крекинга углеводородов, разложения озона, пневмотранспортные установки и др. При проектировании таких аппаратов важным вопросом является определение гидравлического сопротивления движущегося зернистого слоя, которое отличается от сопротивления неподвижного слоя вследствие изменения структур пор при движении частиц. Имеющиеся в литературе сведения относятся в основном к неподвижным слоям [1, 2]. В настоящей статье на основании анализа опытных данных пневмотранспорта различных зернистых материалов даются обобщенные уравнения для определения перепада давления в движущемся слое. Опыты проводились на установках с вертикальными и горизонтальными транспортными трубами длиной 1 м, диаметрами $D=0,04$; 0,068 и 0,1 м, в которых получаются сплошные потоки зернистого слоя (рис. 1 а, б) [3]. Пористость слоя ϵ меняется незначительно и практически равна пористости нарыхлого неподвижного слоя данного зернистого материала. Перепады давления ΔP измерялись на конечных участках труб длиной $l=0,25$ м при помощи дифференциальных жидкостных манометров, расходы твердых частиц и воздуха—при помощи весов и газосчетчика. Характеристики испытуемых материалов приведены в таблице, где d — диаметр эквивалентного шара, имеющего тот же объем, что и бесформенные ча-

стицы данного материала; ρ_{τ} —плотность частиц; Φ —фактор формы частиц—отношение поверхности эквивалентного шара к поверхности частицы, определяемое по известным в литературе методам [2].

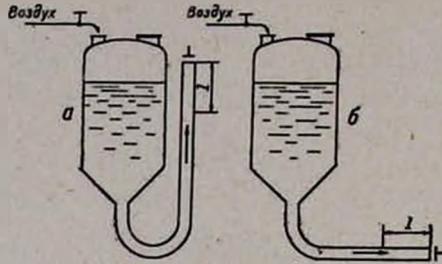


Рис. 1. Опытные установки.

Таблица

Характеристики зернистых материалов

Материал	d , мм	ρ_{τ} , кг/м ³	ϵ	Φ
Вермикулит	0,33	392	0,577	0,755
Кварцевый песок	0,23	2640	0,470	0,828
Перлит	0,45	143	0,580	0,787
Карбамид	1,08	1335	0,435	0,875
Пшеница	3,57	1334	0,430	0,800
Алюмосиликат	3,25	1260	0,460	1,000

Перепад давления ΔP свободно движущегося слоя небольшой длины определяется уравнением

$$\Delta P = \Delta P_0 + \Delta P_{\tau} \quad (1)$$

где ΔP_0 —перепад давления, при котором начинается пневмотранспорт; ΔP_{τ} —потери давления на трение движущихся частиц о стенки трубопровода.

На коротких участках трубы ΔP обуславливается гидравлическим сопротивлением слоя движущемуся через его поры воздуху.

Для расчета ΔP может быть использовано известное уравнение определения перепада давления неподвижного слоя с введением в него скорости воздуха u относительно движущихся частиц.

$$\Delta P = \lambda \frac{3(1-\epsilon)}{2\epsilon^3\Phi} \cdot \frac{l}{d} \cdot \frac{\rho u^2}{2} \quad (2)$$

где λ —коэффициент сопротивления, ρ —плотность воздуха. λ зависит от гидродинамического режима движения воздуха через поры слоя, определяемого величиной критерия Рейнольдса

$$Re = \frac{2u_0 \Phi d}{3(1 - \varepsilon) \mu} \quad (3)$$

где μ —вязкость воздуха.

Скорость u относится ко всему сечению трубы и определяется уравнением

$$u = (w - \beta) \varepsilon \quad (4)$$

w — скорость воздуха в порах движущегося слоя; β — скорость движения частиц. Эти скорости определяются уравнениями

$$w = \frac{Q}{F_e} \quad (5)$$

$$\beta = \frac{G}{F_{p_r}(1 - \varepsilon)} \quad (6)$$

где Q —объемный расход воздуха; F —площадь поперечного сечения трубы; G —массовый расход твердых частиц.

Коэффициент λ представим в виде функции

$$\lambda = \frac{A}{Re} + B \quad (7)$$

A и B не являются постоянными величинами. Несмотря на незначительное изменение ε с увеличением скорости u меняются взаимное расположение частиц и форма каналов между частицами. Криволинейность каналов уменьшается, каналы носят более упорядоченный характер и, следовательно, уменьшаются гидравлическое сопротивление и коэффициент λ .

В результате обработки опытных данных найдено следующее уравнение для определения λ :

$$\lambda = \frac{122,3}{Re} \cdot \frac{u_0}{u} + 2,34 \left(\frac{u_0}{u} \right)^{0,25} \quad (8)$$

где u_0 — скорость воздуха в точке начала пневмотранспорта. Для вертикального потока эта скорость— $u_{0в}$, есть скорость начала псевдооживления и может определяться известными в литературе методами. В горизонтальной трубе пневмотранспорт начинается при скорости $u_{0г}$, меньшей, чем $u_{0в}$. Эти скорости связаны следующим соотношением [4]:

$$u_{0г} = 0,733u_{0в} \quad (9)$$

На рис. 2 в координатах $\lambda \left(\frac{u}{u_0} \right)^{0,25}$ и $Re \left(\frac{u}{u_0} \right)^{0,75}$ приведено расположение опытных точек на одной кривой линии, что подтверждает точность уравнения (8).

Перепад давления ΔP_0 для вертикального потока равен весу частиц в аэрозмеси, отнесенному к единице поперечного сечения слоя.

$$\Delta P_0 = \rho_r g (1 - \varepsilon) l \quad (10)$$

Для горизонтального потока ΔP_0 можно определить уравнением (2), подставляя в него и в уравнения (8) и (3), определяющие λ и Re , значение u_{0r} вместо u .

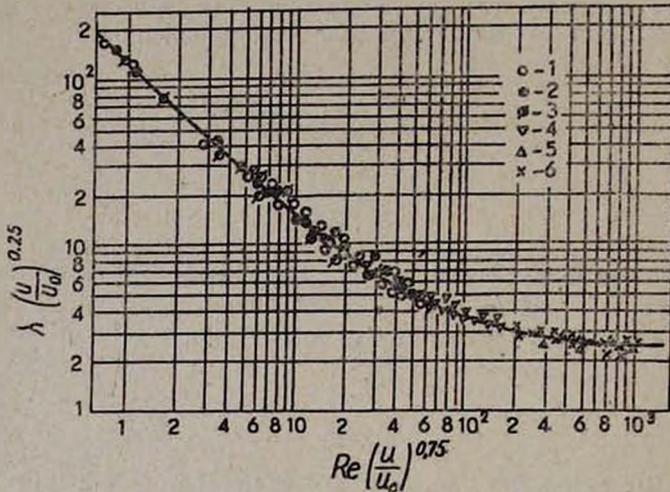


Рис. 2. Зависимость $\lambda \left(\frac{u}{u_0}\right)^{0,25}$ от $Re \left(\frac{u}{u_0}\right)^{0,75}$ в горизонтальных и вертикальных трубах диаметрами $D = 0,04, 0,068, 0,1$ м. 1 — вермикулит; 2 — кварцевый песок, 3 — перлит, 4 — карбамид, 5 — пшеница, 6 — алюмосиликат.

Многочисленными опытами установлено, что ΔP_T зависит от $\beta, \rho_r, \nu, g, l, D, d, \Phi, (1 - \varepsilon)$. Пользуясь методом анализа размерностей, можно представить эту зависимость в виде функции между безразмерными комплексами величин.

$$\frac{\Delta P_T}{\rho_r (1 - \varepsilon) \beta^2} = C \left(\frac{\beta^2}{gD}\right)^x \left(\frac{d}{D}\right)^y \left(\frac{l}{D}\right) \frac{1}{\Phi^n} \quad (11)$$

Первые два комплекса представляют собой модифицированные критерии Эйлера и Фруда.

$$\frac{\Delta P_T}{\rho_r (1 - \varepsilon) \beta^2} = Eu, \quad \frac{\beta^2}{gD} = Fr$$

Обработкой опытных данных методом наименьших квадратов найдены числовые значения коэффициента C и показателей степеней x, y, m, n : для вертикального потока $C=2,56$, для горизонтального $C=2$, $x=-0,8, y=0,3, m=n=1$. Таким образом, уравнение для определения ΔP_T можно представить в виде

$$Eu = \frac{C}{Fr^{0.8}\Phi} \cdot \left(\frac{d}{D}\right)^{0.3} \frac{l}{D} \quad (12)$$

На рис. 3 представлен корреляционный график в виде зависимости безразмерных комплексов. Прямые линии для вертикального и горизонтального потоков описываются уравнением (12), отклонение опытных точек от расчетных не превышает 10%.

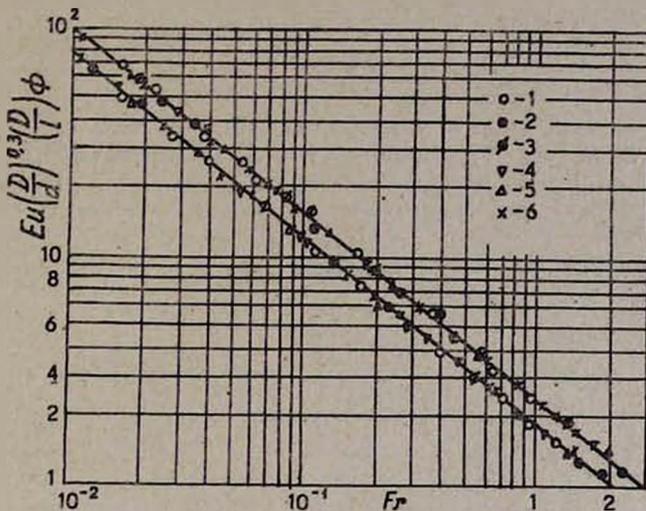


Рис. 3. Корреляция данных по перепаду давления при вертикальном (I) и горизонтальном (II) транспорте по трубам диаметрами $D = 0,04, 0,068, 0,1$ м. 1 — вермикулит, 2 — кварцевый песок, 3 — перлит, 4 — карбамид, 5 — пшеница, 6 — алюмосиликат.

Приведенные уравнения позволяют достаточно точно определить гидравлическое сопротивление ΔP и скорость воздуха u в движущемся слое зернистых материалов по вертикальным и горизонтальным направлениям.

**ՇԱՐԺՎՈՂ ՀԱՏԻԿԱՎՈՐ ՇԵՐՏԻ ՀԻՊՐԱՎԻԿԱԿԱՆ
ԴԻՄԱԳՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ռ. Մ. ՄԻՐՋԱՆԱՆՅԱՆ

Տարբեր սորուն նյութերի պնեմատրանսպորտի փորձնական տվյալների հիման վրա առաջարկված են ընդհանրացնող բանաձևեր՝ քիմիական տեխնոլոգիայի ապարատներում կիրառվող շարժվող հատիկավոր շերտերի հիդրավիկական դիմադրությունը որոշելու համար:

HYDRAULIC RESISTANCE OF A MOVING FLUIDIZED
GRANULAR BED

R. M. MIRZAKHANIAN

Generalizing equations have been suggested for the estimation of the pressure drop in a moving fluidized bed based upon experimental data obtained from the pneumotransport of various loose materials.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Гельперин, А. М. Каган, Г. И. Креницына, Хим. пром., 1977, 147.
2. М. Э. Азров, О. М. Годес, Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем, Изд. «Химия», Л., 1968, стр. 80.
3. Р. М. Мирзаханян, А. М. Гаспарян, Изв. АН Арм. ССР (сер. техн. наук), 21, № 3 (1968).
4. Н. Х. Даниелян, Р. М. Мирзаханян, Межвузовский сб. научн. тр., серия XIX, хим. техн., вып. 1, 1974, стр. 325.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.284+542.65

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДВУОКСИ
 КРЕМНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАЦИЙ

А. Г. БАЛЕКАЕВ, М. А. БАЛАЯН, С. А. ЛАГЛАГЯН,
 А. А. ПИЛОЯН и С. Г. БАБАЯН

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов ВНИИ ИРЕА

Поступило 2 IX 1976

Исследована кристаллизационная способность двух разновидностей синтетической двуокиси кремния (СДК) квалификации «ос. ч.»: аморфной и «стекловидной», полученных на основе природного минерального сырья (диатомита). Показано, что кинетика кристаллизации СДК существенно меняется в зависимости от скорости термообработки. Образцы СДК подвергались спектральным, кристаллооптическим, термографическим и рентгенографическим исследованиям. Определены текстурные характеристики и стабильность структуры SiO_2 различных модификаций.

Рис. 5, табл. 4, библ. ссылок 9.

Среди материалов, создаваемых на основе кремнезема, особое место принадлежит кварцевому стеклу, обладающему комплексом ценных физико-химических свойств: термостойкостью, химической и радиационной стойкостью, прозрачностью в широком диапазоне длин волн, оптической и акустической однородностью, высокими электроизоляционными свойствами, упругостью и др. [1]. Непосредственное использование СДК для наплава кварцевого стекла специального назначения обычно затруднено вследствие ее аморфного состояния и относительно невысокого (250—300 г/л) насыпного веса [2]. Изучение условий получения однородного кристаллического материала особой чистоты из аморфной SiO_2 представляет большой научный и практический интерес, т. к. позволит значительно повысить качество кварцевого стекла из синтетической двуокиси кремния. Известно, что полнота протекания процессов кристаллизации в системе SiO_2 зависит от многих факторов (структуры, степени чистоты, дисперсности, содержания воды и др.), однако наиболее существенное влияние на кинетику полиморфных превращений оказывают температура и длительность нагрева, наличие примесей минерализаторов, а также текстурные и физико-химические свойства исходной SiO_2 [3].

Настоящая работа посвящена изучению кристаллизационной способности двух разновидностей SiO_2 : аморфной и «стекловидной», полу-

ченных на основе природного минерального сырья (диатомита) (табл. 1), с целью получения безгидроксильного SiO_2 с достаточно плотной структурой частиц заданного размера.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Двуокись кремния марки «ос. ч.» аморфной модификации получали растворением первично обработанного соляной кислотой диатомита в растворе NaOH с последующей очисткой полученного щелочно-кремнеземистого раствора (ЩКР) ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$) активированным углем и осаждением раствором винной кислоты (ВКК). «Стекловидная» SiO_2 «ос. ч.» была получена из щелочно-кремнеземистых растворов с высоким силикатным модулем ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3 : 1$) осаждением винной кислотой (табл. 1).

Таблица 1
Результаты химико-спектрального анализа разновидностей SiO_2

Материал	Содержание примесей, 10^{-5} масс. %															
	Fe	Cu	Ni	V	Co	Cr	Mn	Ti	Pb	Mg	Ca	Zr	Na	Al	Cl^-	SO_4^{2-}
«Стекловидная» SiO_2	2	0,1	0,1	1	0,1	0,1	0,1	2	0,3	0,6	10	0,2	100	100	100	10
Аморфная SiO_2	5	0,3	0,5	1	0,2	0,4	0,2	2	0,3	0,8	10	0,5	100	100	100	13

Из табл. 1. видно, что синтезированные из диатомита разновидности SiO_2 имеют высокую степень чистоты и по качеству не уступают кремнезему, полученному другими методами.

Для изучения кинетики полиморфных превращений в системах SiO_2 указанные разновидности кремнезема «ос. ч.», термообработанные в различных температурно-временных условиях, подвергались исследованиям текстурных и физико-химических свойств.

Истинную плотность образцов SiO_2 определяли пикнометрическим методом [4]. Кажущуюся плотность образцов определяли взвешиванием в ртути [5], удельный объем сорбирующих пор разновидностей SiO_2 — весовым методом при выдержке до постоянной массы в парах смеси бензол-*n*-бутанол (20°) [6], удельную поверхность — методом тепловой десорбции аргона [7], показатель преломления — поляризационным микроскопом МИН-8 в иммерсии.

Результаты исследований представлены на рис. 1, 2. Как видно из рисунков, сорбционные характеристики разновидностей SiO_2 в процессе дегидроксилирования заметно уменьшаются вследствие упорядочения структуры продукта. Электронографические, кристаллооптические и рентгенографические исследования показали, что кремнезем аморфной модификации в интервале $200 \leq T \leq 1000^\circ$ не претерпевает структурных изменений. Последующая термообработка обезвоженного SiO_2 приво-

дит к сильному сжатию его каркаса (уплотнению), а также к спеканию за счет разрушения части пор и снижения удельной поверхности. Увеличение плотности и насыпной массы образцов с увеличением температуры и длительности нагрева обусловлено полиморфным превращением

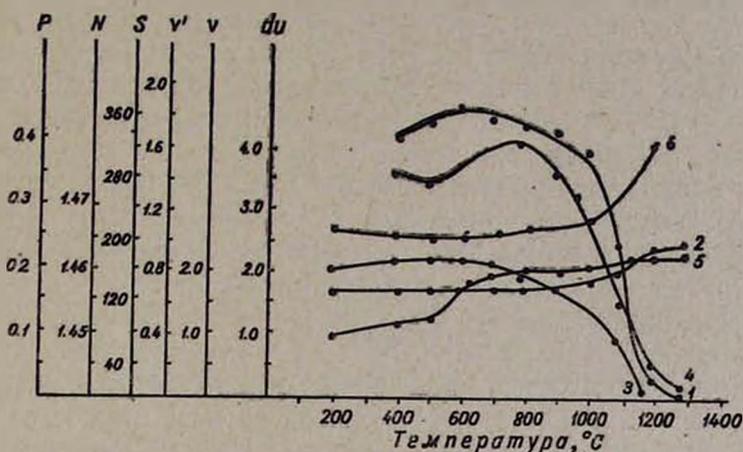


Рис. 1. Зависимость текстурных параметров SiO_2 аморфной модификации от режима термообработки (время выдержки образцов при указанных температурах 5 час.): 1 — объем сорбционного пространства (V' , $\text{см}^3/\text{г}$); 2 — истинная плотность (du , $\text{г}/\text{см}^3$); 3 — удельный объем пор (V , $\text{см}^3/\text{г}$); 4 — удельная поверхность (S , $\text{м}^2/\text{г}$); 5 — показатель преломления (N); 6 — насыпной вес (P , $\text{г}/\text{см}^3$).

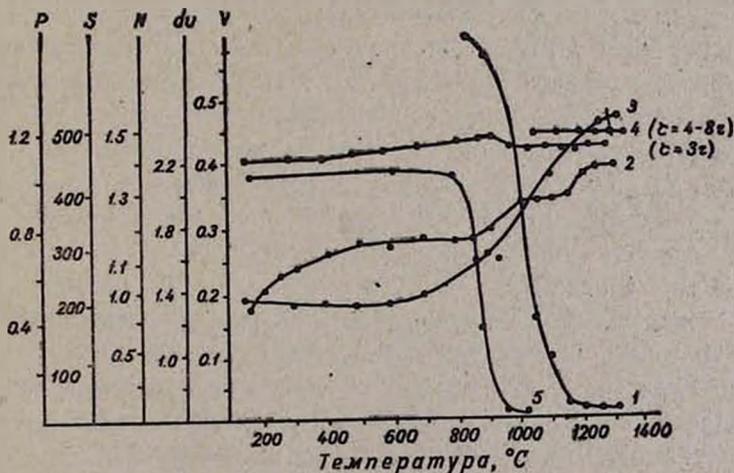


Рис. 2. Зависимость текстурных характеристик «стекловидной» SiO_2 от режима термообработки (время выдержки образцов при указанных температурах 5 час.): 1 — удельный объем пор (V , $\text{см}^3/\text{г}$); 2 — истинная плотность (du , $\text{г}/\text{см}^3$); 3 — насыпной вес (P , $\text{г}/\text{см}^3$); 4 — показатель преломления (N); 5 — удельная поверхность (S , $\text{м}^2/\text{г}$).

аморфного продукта в β -кристобалит, причем наблюдаемый фазовый переход в системе происходит при более низкой температуре (1100°), чем это следует из диаграммы состояния Феннера [8]. Этот факт, очевидно, связан с присутствием в SiO_2 небольших количеств примеси натрия (0,001%), который, вероятно, ускоряет и облегчает процесс кристаллизации. Вместе с тем необходимо отметить существенные различия в поведении разновидностей SiO_2 при кристаллизации, что обусловлено условиями получения продукта. Так, аморфная SiO_2 при термообработке ($t=200-900^\circ$, $\tau=1-8$ час.) распадается на отдельные куски неправильной формы, причем первоначальная форма геля не сохраняется. Повышение температуры до 1350° приводит к спеканию частиц SiO_2 , которые измельчаются с большим трудом. В отличие от аморфной «стекловидная» SiO_2 при кристаллизации сохраняет форму, первоначально приданную гелю, и легко измельчается. Согласно кристаллооптическим исследованиям разновидностей SiO_2 , показатель преломления N возрастает при дегидратации, однако значения N аморфной SiO_2 несколько занижены (1,45—1,462) по сравнению со «стекловидной» (1,45—1,483 при термообработке 3 часа, 1,484—1,487—4—8 час.) (рис. 1,2). Подобное обстоятельство, по-видимому, связано с меньшей структурной упорядоченностью аморфной SiO_2 по сравнению со «стекловидной» (рис. 3).

Количественное определение фазового состава SiO_2 на содержание кристобалита проводилось рентгенографическим и кристаллооптическим методами, а также методом ИК спектроскопии. Определение кристаллической фазы в SiO_2 методом ИК спектроскопии заключалось в использовании различий в ИК спектрах поглощения «стекловидной» и кристаллической модификаций SiO_2 в области основных Si-O колебаний. Съемка спектров производилась на ИКС-20 с использованием линз из KBr, NaCl и LiF. Предварительно была построена калибровочная кривая зависимости интенсивности полос поглощения от содержания кристобалита. Для построения графика был приготовлен ряд эталонов, представляющих собой смеси исходных модификаций SiO_2 . Смеси готовились в количестве ~ 300 мг. За 100% кристобалит была принята «стекловидная» SiO_2 , термообработанная при 1350° в течение 22 час., за 100% «стекловидную» фазу— SiO_2 , термообработанная при 900° в течение 3 час. (рис. 4).

ИК спектры кристобалита, см^{-1} : 465 (деформац. колеб. связей Si-O); 1080 (валентн. колеб. связей Si-O в тетраэдрах SiO_4); 796 [внутренн. колеб. атомов Si и O в $(\text{SiO}_4)^+$], а также характерная для кристобалита полоса 620, соответствующая внешним колебаниям тетраэдра SiO_4 [9] (рис. 3). Предложенная методика дала возможность анализировать образцы SiO_2 , содержащие не менее 10% кристобалита при средней относительной погрешности измерений $\pm 5\%$.

Для получения дифрактограмм образцов SiO_2 использовался дифрактометр УРС-50И (излучение— $\text{FeK}\alpha$, Ni—фильтр). Содержание кристаллической фазы в SiO_2 определялось по изменению интенсивности наиболее сильной линии β -кристобалита с межплоскостными расстоя-

ниями 4,02—4,04 Å в зависимости от содержания кристобалита. Ошибка метода составляет ~3%.

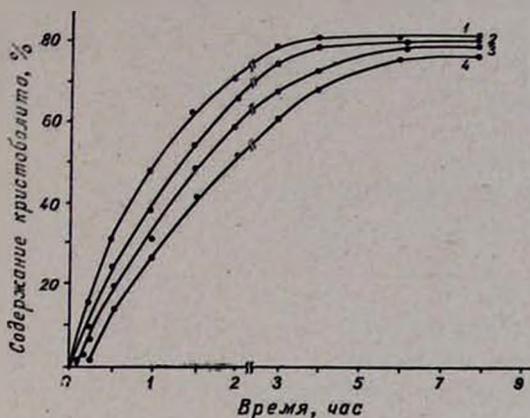


Рис. 3. Кинетические кривые кристаллизации «стекловидной» SiO_2 .
1 — 1350, 2 — 1300, 3 — 1250, 4 — 1200°C.

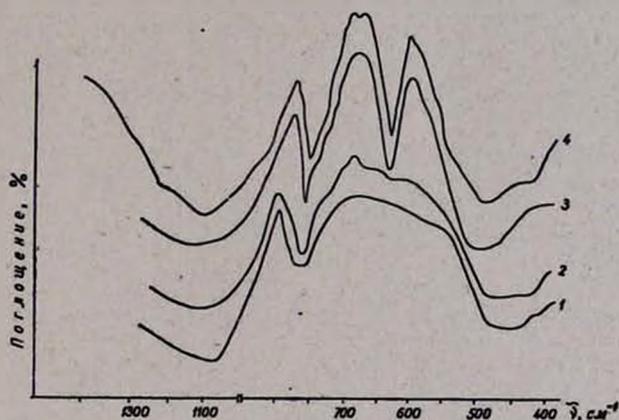


Рис. 4. ИК спектры поглощения кристобалитизированного SiO_2 .
1 — 1000°, $\tau = 6$ час., 2 — 1150°, $\tau = 6$ час., 3 — 1200°, $\tau = 6$ час.,
4 — 1300°, $\tau = 6$ час.

Термографические исследования образцов SiO_2 с целью выявления температуры полиморфного α - β перехода проводились на высокотемпературном дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей при нагревании и охлаждении со скоростью 10 град/мин. На термограмме кристобалита наблюдается низкотемпературный эффект с максимумом ~ 270°, соответствующий полиморфному превращению $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -кристобалит (рис. 5). Этот факт подтвержден методами рентгенографического и кристаллооптического анализов. Результаты расчета и индицирования рентгенограмм приведены в табл. 2, 3.

Следует отметить, что характер дифракционной картины β -кристобалита хорошо согласуется с результатами, приведенными в [2].

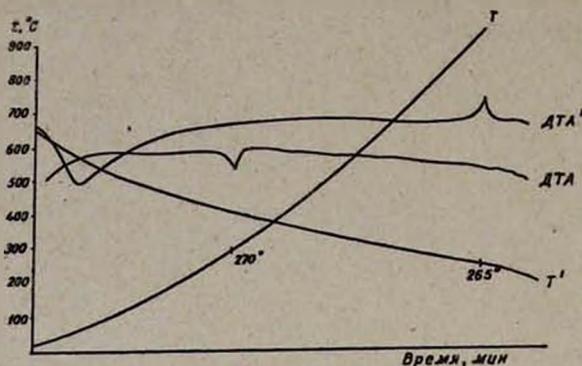


Рис. 5. Термограмма кристаллизированного SiO_2 . Т — кривая нагрева; Т' — кривая охлаждения; ДТА — дифференциальная кривая нагрева; ДТА' — дифференциальная кривая охлаждения.

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа кристаллизированного SiO_2

d, Å	4,43	4,03	3,13	2,83	2,73	2,48	2,11	2,02	1,93	1,87	1,69	1,61	1,49
J	5	10	4	4	3	5	2	3	3	4	2	2—3	2

Таблица 3

Значения параметров кристаллической решетки β -кристаллита

Символия	Пр. гр.	Параметры ячейки, Å		$\frac{a}{c}$	Z	ρ , г/см ³	$\frac{a}{c}$	N	d , г/см ³ (20°)
		a	c						
Тетрагональная	$D_4^h - P4_12_12$	4,975 (1300°, 6 ч)	6,924 (1300°, 6 ч)	150°	4	2,485— 2,330 (1200— 1350°)	1,60	1,487 (n_0) 1,484 (n_e)	2,32— 2,33
		4,966 (1200°, 6 ч)	6,944 (1200°, 6 ч)						
		4,976 (1350°, 6 ч)	6,928 (1350°, 6 ч)						

Таблица 4

Значения кинетических констант

Температура		Период кристаллообразования		Кoeffициент скорости кристаллообразования	
t, °C	$10^4/T$	τ	$\log 1/\tau$	K	$\log K$
1150	7,05	287	-2,46	$1,46 \cdot 10^{-2}$	-1,835
1200	6,80	82	-1,92	$2,60 \cdot 10^{-2}$	-1,570
1250	6,60	26,1	-1,42	$4,75 \cdot 10^{-2}$	-1,320
1300	6,40	8,9	-0,95	$6,42 \cdot 10^{-2}$	-1,090
1350	6,20	3,29	-0,52	$13,3 \cdot 10^{-2}$	-0,870

По вычисленным константам табл. 3 строилась зависимость логарифма обратной величины периода зародышеобразования ($\log 1/\tau$) и скорости роста зародышей кристобалита ($\log K$) от обратной величины абсолютной температуры ($1/T$), из которой вычислены энергии активации как для процесса кристаллообразования ($E=97,8$ ккал/моль), так и для процесса роста зародышей кристобалита ($E=50,2$ ккал/моль).

ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԴԻՕՔՍԻԴԻ ՏԱՐՔԵՐ ՁԵՎԱՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Գ. ԲԱԼԵԿԱԵՎ, Մ. Ա. ԲԱԼԱՅԱՆ, Ս. Հ. ԼԱԳԼԱԳՅԱՆ,
Հ. Հ. ՓԻԼՈՅԱՆ և Ս. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Հետազոտված է բնական հումքից (դիատոմիտից) սինթետիկ ճանապարհով ստացված հատուկ մաքրության սիլիցիումի դիօքսիդի մամրֆ և «ապակեման» ձևափոխությունների բյուրեղացման ընդունակությունը: Ցույց է տրված, որ ՍԴԿ-ի բյուրեղացման կինետիկան կապակցված է սինթետիկ սինթարկվում կախված ջերմամշակման արագությունից: ՍԴԿ-ի նմուշները ենթարկվել են՝ ի՛կ սպեկտրալ, բյուրեղաօպտիկ, թերմոգրաֆիկ և ռենտգենակառուցվածքային հետազոտությունների: Որոշված են ՍԴԿ-ի տարբեր ձևափոխությունները, տեքստուր բնութագրերը և կառուցվածքի կայունությունը:

INVESTIGATION OF THE CRYSTALLIZATION PROCESS
OF DIFFERENT MODIFICATIONS OF SILICON DIOXIDE

A. G. BALEKAYEV, M. A. BALAYAN, S. H. LAGLAGIAN,
H. H. PILOYAN and S. G. BABAYAN

The crystallizing ability of two varieties of synthetic silicon dioxide (amorphous and vitrous) of special purity has been studied. These varieties of synthetic silicon dioxide have been obtained on the basis of diatomite.

It has been shown that the crystallization kinetics of synthetic silicon dioxide undergoes essential changes depending on the speed of thermal treatment. Samples of synthetic silicon dioxide have been subjected to spectral, crystallooptical, thermographical, and X-ray structural investigations.

The texture characteristics and structure stability of various modifications of synthetic silicon dioxide have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. П. Прянишников, ЖВХО, 20, 2, 206 (1975).
2. В. П. Прянишников, Система кремнезема, Изд. литер. по стр-ву, Л., 1971.

3. С. П. Глаголев, Кварцевое стекло, его свойства, производство и применение, М., Госхимиздат, 1934.
4. Справочник по производству стекла, 1, Госстройиздат, М., 1963.
5. А. И. Растрененко, Зав. лаб, 21, № 5—8, 1955.
6. И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Силикагель, его получение, свойства и применение, Изд. «Наукова думка», Киев, 1973.
7. Н. Е. Буянова, А. П. Карнаузов, Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона, Изд. «Наука», Новосибирск (Сибирское отделение), 1965.
8. С. N. Fenner, The Stability Relation of the Silica Minerals. Amer. Journ. Sci., 4, vol. 36, № 214, 1913.
9. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов, под. ред. А. Г. Власова и В. А. Флоринской, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 33, 36.

О ХИМИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОСФОРНОМОЛИБДЕНОВОЙ
 ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ
 МЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ

Ф. В. МИРЗОЯН, В. М. ТАРАЯН и А. А. ПЕТРОСЯН

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

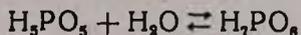
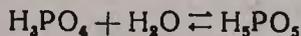
Поступило 10 II 1978

Исследовано влияние кислотности, концентрации молибдат-иона и основного красителя на полноту выделения твердофазного ионного ассоциата соединения фосформолибдат-иона (ФМА) с катионом основного красителя метиленового голубого (МГ). Найдены оптимальные условия образования этих соединений. Установлен состав образующихся соединений: $(\text{МГ})_3\text{ФМА}$ и $(\text{МГ})_5\text{ФМА}$. Второе из них получается в заметно широком интервале кислотности и концентрации реагирующих компонентов.

Рассмотрены возможности их применения в анализе.

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

Исследованием взаимодействия фосформолибденовой гетерополи-кислоты (ФМК) с основным красителем (ОК) кристаллическим фиолетовым (КФ) впервые было установлено образование в этой системе твердофазных соединений различного состава: $(\text{КФ})_3\text{ФМА}$, $(\text{КФ})_5\text{ФМА}$, $(\text{КФ})_7\text{ФМА}$ [1]. При этом различие в составе последних находилось в четкой зависимости от кислотности исследуемых растворов и концентрации фосфат- и молибдат-ионов. Образование соединений вышеуказанного состава было объяснено ступенчатой гидратацией исходной ортофосфорной кислоты:



т. е. тем, что в зависимости от условий соответствующее твердофазное соединение получается при участии как H_3PO_4 , так и H_5PO_5 и H_7PO_6 кислот. По-видимому, состав ФМА-ОК соединений обусловлен и природой ОК, в частности, их растворимостью в воде, способствующей смещению равновесия между их различными формами.

Обеспечение оптимальных условий, необходимых для разработки высокочувствительного метода определения фосфат-иона, несомненно, требует изучения поведения ОК различной природы по отношению к ФМК. Ввиду отсутствия соответствующих литературных данных рассматриваемая зависимость может быть установлена лишь на основе экспериментальных данных.

Настоящее исследование имеет целью изучение взаимодействия фосфорномолибденовой гетерополикислоты с еще не изученным в этом аспекте красителем триазинового ряда — метиленовым голубым (МГ), который по интенсивности светопоглощения не уступает ранее изученному основному красителю кристаллическому фиолетовому (КФ) и в отличие от трифенилметановых красителей в достаточно широком интервале кислотности не подвергается протонизации.

Экспериментальная часть

Реагенты и методика исследования. В работе были использованы: 0,2М раствор $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («ч.»), стандартизированный гравиметрически, 0,12М свежеприготовленный водный раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («ч.»), 0,1% водный раствор основного красителя МГ («ч. д. а»).

Растворы необходимой концентрации были получены разбавлением исходных растворов дистиллированной водой и хранились в полиэтиленовой посуде. Применялись также азотная кислота («о.ч.») и ацетон («ч. д. а.»).

Методика исследования описана ранее [1]. О степени связывания фосфат-иона в соединении МГ-ФМА судили по оптической плотности (ОП) его ацетонового раствора. Последняя измерялась на спектрофотометре СФ-4А ($\lambda_{\text{max}} = 655 \text{ нм}$), а равновесные значения рН водных растворов — на потенциометре ЛПУ-01.

Влияние кислотности, концентрации МГ и MoO_4^{2-} -иона на состав МГ-ФМА твердофазного соединения. Ранее при использовании в качестве реагента основного красителя КФ впервые было показано, что кислотность и концентрация молибдат-иона взаимосвязанно влияют на равновесие образования ФМК [1]. Поэтому зависимость ОП ацетоновых растворов соединения МГ-ФМА от кислотности была изучена при различных исходных концентрациях молибдат-иона. Кривые рис. 1 четко иллюстрируют зависимость максимального связывания фосфат-иона в соединении МГ-ФМА от кислотности и концентрации молибдат-иона. При 0,048М концентрации молибдат-иона образование твердофазного соединения МГ-ФМА наблюдается в 2 н по азотной кислоте растворах, т. е. $\text{pH} = -0,3$ (рис. 1, кр. 1).

Однако соответствующая кривая свидетельствует о далеко неполном связывании фосфат-иона в соединении МГ-ФМА. По-видимому, в указанных условиях создаются неблагоприятные условия для образования этого соединения. Причиной, несомненно, является высокая кислотность раствора, которая одновременно способствует изменению и концентрации, и состава молибдат-иона.

При этом светопоглощение исследуемых ацетоновых растворов МГ-ФМА возрастает, затем, проходя через промежуточное значение (кр. 4), достигает максимального значения $\epsilon = 5 \cdot 10^5$ и сохраняет его в достаточно широком интервале кислотности ($\text{pH} 0,7-1,7$) (кр. 5-7). В связи с

неполным переходом фосфат-иона в твердофазное соединение при дальнейшем снижении кислотности и концентрации молибдат-иона коэффициент молярного светопоглощения ацетоновых растворов МГ-ФМА падает (кр. 8). Следует отметить, что снижение кислотности по сравнению со значениями, приведенными на рис. 1, способствует резкому возрастанию ОП «холостых» растворов и одновременному снижению дифференциальной ОП исследуемых ацетоновых растворов МГ-ФМА соединений. Заслуживает внимания и то обстоятельство, что испытуемый краситель в отличие от ранее использованного КФ практически не подвергается протонизации. Повышение концентрации МГ ($1,5 \cdot 10^{-4}$ — $5,0 \cdot 10^{-4}$ М) приводит к тем же результатам.

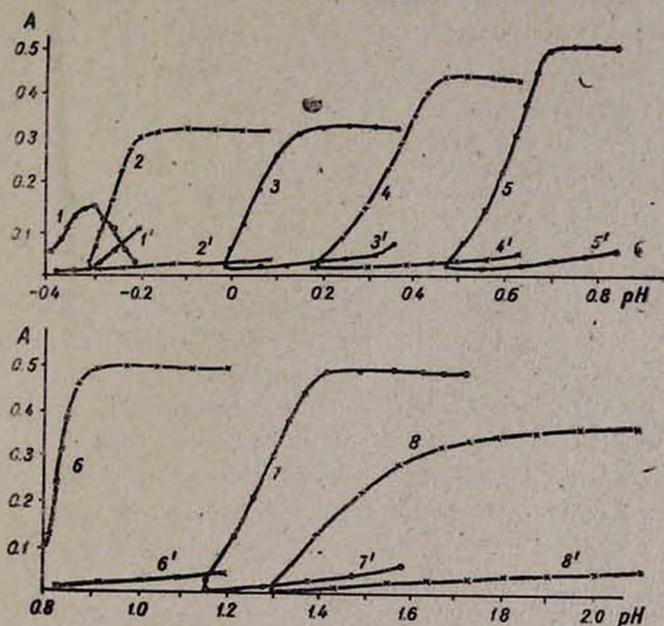


Рис. 1. Зависимость ОП ацетоновых растворов от кислотности при различной исходной концентрации молибдат-иона. $[\text{PO}_4^{3-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[\text{МГ}] = 1,7 \cdot 10^{-4}$ М, $b = 0,1$ см: 1–8 — исследуемые, 1'–8' — «холостые». $[\text{MoO}_4^{2-}]$, г-ион/л $\cdot 10^2$: 1, 1'—48; 2, 2'—24; 3, 3'—12; 4, 4'—4,8; 5, 5'—2,4; 6, 6'—1,2; 7, 7'—0,6; 8, 8'—0,34.

Ранее наблюдаемые [1] общие закономерности повторяются и повышение значения ϵ исследуемых ацетоновых растворов МГ-ФМА соединения от $3,2 \cdot 10^5$ и до $5 \cdot 10^5$ следует объяснить изменением состава исходной формы фосфорной кислоты (т. е. H_3PO_4), тем самым состава ФМК и твердофазного МГ-ФМА соединения. Последнее было установлено методом изомолярных серий.

Опыты ставились при различной кислотности и различной суммарной концентрации основных компонентов (табл. 1).

Согласно данным табл. 1, состав МГ-ФМА соединений находится в зависимости от концентрационных условий. В более кислой среде ($\text{pH} = -0,2$) и при сравнительно высокой концентрации молибдат-иона соотношение МГ:ФМА получается равным 3:1. Это соотношение хорошо объясняет низкое значение ϵ ацетоновых растворов исследуемых соединений $[(3,2 \pm 0,1) \cdot 10^5]$ в сравнительно кислых растворах (кр. 2 и 3 рис. 1). Аналогично ранее описанной системе с КФ [1] в этих условиях образование МГ-ФМА соединения, по-видимому, происходит на основе ортофосфорной кислоты.

Таблица 1
Данные изомольярных серий системы МГ-ФМА

рН	$[\text{MoO}_4^{-2}] \cdot 10^3$	$\Sigma [\text{МГ}] + [\text{ФМА}] \cdot 10^5$	МГ : ФМА
-0,2	24,0	4,5	3:1
-0,2	24,0	9,0	3:1
0,75	2,4	4,0	5:1
0,75	2,4	6,2	5:1
0,75	2,4	9,0	5:1
0,75	2,4	13,5	5:1
1,0	1,2	4,5	5:1
1,0	1,2	9,0	5:1
1,0	1,2	13,5	5:1
1,0	1,2	18,0	5:1
1,50	0,6	4,5	5:1
1,50	0,6	9,0	5:1
1,50	0,6	18,0	5:1

Привлекает внимание то обстоятельство, что в отличие от КФ используемый краситель более склонен к образованию МГ-ФМА соединения с соотношением компонентов 5:1. Согласно данным таблицы, а также кр. 5—7 рис. 1, соединение указанного состава образуется в более широком интервале кислотности и концентрации реагирующих компонентов. При использовании основного красителя КФ образование соединения аналогичного состава наблюдалось лишь в заметно узком интервале концентрации и являлось как бы промежуточным этапом образования (КФ)₇ФМК соединения.

В случае с МГ последнее вовсе не образуется, что, очевидно, обусловлено его заметной растворимостью.

Возможности аналитического использования МГ-ФМА соединения.
С целью выяснения возможностей использования (МГ)₃ФМА и (МГ)₅-ФМА соединений для определения микроколичеств фосфат-иона была изучена зависимость ОП их ацетоновых растворов от концентрации фосфат-иона (рис. 2). Установлено, что светопоглощение ацетоновых

растворов $(\text{MГ})_3\text{ФМА}$ соединений подчиняется основному закону фотометрии в интервале $2 \cdot 10^{-6}$ — $2,8 \cdot 10^{-5}$ М концентрации фосфат-иона. Для $(\text{MГ})_5\text{ФМА}$ соединения этот интервал независимо от сочетания кислотности и концентрации молибдат-иона (кр. 5—7, рис. 1) равен $1 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-5}$ М.

Определение фосфат-иона в виде $(\text{MГ})_3\text{ФМК}$ соединения осуществимо в присутствии $1 \cdot 10^{-5}$ М концентрации арсенат-иона. Оптимальные условия: $\text{pH} = -0,2-0$, $[\text{MoO}_4^{2-}] = 0,024$ М, $[\text{MГ}] = (1,5-5,0) \cdot 10^{-4}$ М.

Независимо от того, в виде какого из двух вышеустановленных соединений осуществляется определение фосфат-иона, допустимое количество силикат-иона составляет $2 \cdot 10^{-2}$ М. При этом к раствору, содержащему фосфат- и силикат-ионы и необходимые количества азотной кислоты, следует добавить раствор молибдата натрия, предварительно подкисленный азотной кислотой до $\text{pH} \sim 1,0$. Последнее необходимо для устранения возможности образования кремнемолибденовой гетерополиокислоты. Оптимальные условия определения фосфат-иона в виде $(\text{MГ})_5\text{ФМК}$ соединения: $\text{pH} 0,9-1,2$, $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М, $[\text{MГ}] = (1,5-5,0) \cdot 10^{-4}$ М или $\text{pH} 0,7-0,8$, $[\text{MoO}_4^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-3}$ М, $[\text{MГ}] = (1,5-5,0) \cdot 10^{-4}$ М.

Полученные результаты использованы для фотометрического определения фосфора в реактивных KHCO_3 («х. ч.»), KNaCO_3 («ч. д. а.») и Na_2CO_3 («ч.»). Соответствующую навеску растворяли в небольшом количестве воды, нейтрализовали азотной кислотой («ос. ч.») до $\text{pH} 0,5-1,0$ и доводили объем дистиллированной водой до 25 мл. В 5 мл аликвотной части определяли фосфор в виде $(\text{MГ})_5\text{ФМА}$ соединения. Содержание фосфора находилось по калибровочному графику. Для повышения надежности определения одновременно применялся и метод добавок. Результаты определения приведены в табл. 2.

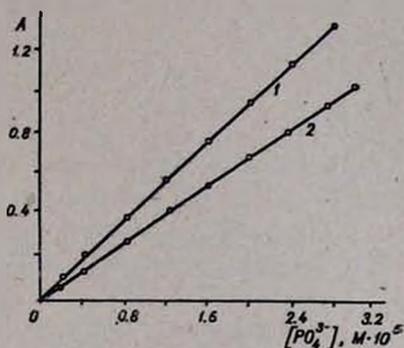


Рис. 2. Зависимость ОП ацетоновых растворов $(\text{MГ})_3\text{ФМК}$ (1) и $(\text{MГ})_5\text{ФМК}$ (2) соединений от концентрации фосфат-иона. 1— $\text{pH} 0,75$ ($\text{pH} 1,0$, $\text{pH} 1,5$), 2— $\text{pH} -0,2$. $[\text{MГ}] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ М, $b = 0,1$ см.

Таблица 2
Результаты определения фосфора ($n=7$, $\alpha=0,95$)

Образец (навеска, г)	\bar{X} , мкг, PO_4^{3-}	$\bar{X} \pm \epsilon_x$	$\pm \frac{\epsilon_x}{\bar{X}} 100\%$
KNaCO_3 (8)	37,40	$37,40 \pm 0,93$	2,50
Na_2CO_3 (3)	14,01	$14,01 \pm 0,49$	3,50
KHCO_3 (6)	10,81	$10,81 \pm 0,56$	5,18

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ԿԱՊՈՒՅՏԻ ՀԵՏ
ՖՈՍՖՈՐԱՄՈԼԻԲԵՆԱՅԻՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹԹՎԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՔԻՄԻՉՄԻ ՄԱՍԻՆ

Յ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ա. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է թթվության, մոլիբդատ-իոնի և հիմնային ներկա-
նյութի կոնցենտրացիաների ազդեցությունը մեթիլենային կապույտի (ՄԿ)
հետ ֆոսֆորամոլիբդատ-իոնի (ՖՄԻ) առաջացրած չրում դժվարալուծ իոնա-
կան ասոցիատի անջատման լրիվության վրա: Հաստատվել են քննարկված
սիտեմում անջատվող միացությունների առաջացման օպտիմալ պայմաննե-
րը, ինչպես նաև նրանց թաղադրությունը, այն է (ՄԿ)₅ՖՄԻ և (ՄԿ)₃ՖՄԻ:
Դրանցից առաջինը ստացվում է թթվության և ռեագիրող բաղադրամասերի
կոնցենտրացիաների նկատելիորեն ավելի յայն միջակայքում:

ON THE CHEMISTRY OF THE INTERACTION BETWEEN
THE BASIC DYE METHYLENE BLUE AND PHOSPHOROMOLYBDIC
HETEROPOLYACID

F. V. MIRZOYAN, V. M. TARAYAN and A. A. PETROSSIAN

The effect of acidity, molybdate ion and basic dye concentrations
on the completeness of the isolation of the sparingly water-soluble ionic
associate formed between the phosphoromolybdate ion (PMI) and the
basic methylene blue (MB) dye has been investigated. The optimal con-
ditions of associate formation and their composition. [(MB)₅PMI and
(MB)₃PMI] were evaluated. It has been found that (MB)₃PMI was ob-
tainable in a large interval of acidity and reaction component concen-
trations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Փ. Վ. Միրզոյան, Վ. Մ. Թարայան, Յ. Ա. Կարապետյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 30, 25 (1977).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.951.2 : 542.952.53

АЛКИЛИРОВАНИЕ N,N-ДИАЛКИЛАМИДОВ КИСЛОТ И
 ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Г. Г. СУКИАСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

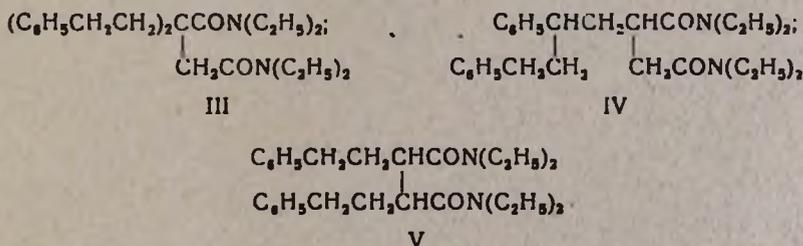
Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 1 XII 1977

Изучено α -С-алкилирование *бис*-N,N-диэтиламида янтарной кислоты стиролом в присутствии каталитических количеств натрия. Восстановлением и гидролизом некоторых продуктов алкилирования получены соответствующие амины и кислоты.

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

В развитии работ по катализируемому основными агентами алкилированию N,N-диалкиламидами карбоновых кислот непредельными соединениями [1—5] и с целью распространения этой реакции на *бис*-N,N-диалкиламида двухосновных карбоновых кислот изучено взаимодействие *бис*-N,N-диэтиламида янтарной кислоты (I) со стиролом в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что при эквимольном соотношении реагентов получается продукт моноалкилирования (II) с выходом 47%, а при 3-кратном избытке стирола наряду с II (60%) — диалкилированный продукт с выходом 13%. По данным ГЖХ, продукты моно- и диалкилирования представляют собой индивидуальные вещества. На основании ПМР спектроскопии из трех возможных структур (III—V) продукту диалкилирования приписано строение V.



В спектре ПМР продукта реакции найдены сигналы при 1,0 (CH₃), 1,8 (CH), 2,4 (CH₂CH₂), 3,2 (CH₂), 7,1 м.д. (C₆H₅). В спектре отсутствуют синглетный и дублетный сигналы COCH₂ группы, характерные для III и IV, соответственно.



Методом конкурирующих реакций изучена сравнительная реакционная способность I и N,N-диэтилацетамида (VI) в катализируемой натрием реакции со стиролом. Найдено, что в выбранных условиях VI в 3 раза активнее I.

Восстановлением II, а также некоторых продуктов алкилирования N,N-диалкиламидами кислот [1,2] алюмогидридом лития (АГЛ) по [6] с выходами 32—70% получены соответствующие третичные амины (табл.).

Попытки гидролизовать полученные диалкиламида кислоты много часовым кипячением в щелочной и кислой средах не привели к положительным результатам. Недавно был разработан способ гидролиза N,N-диалкиламидами кислот под действием трет. бутилата калия и воды [7]. На примере N,N-диэтиламида и N,N-дибутиламида γ -фенилмасляной кислоты показано, что гидролиз по этому методу приводит к γ -фенилмасляной кислоте с выходом 96 и 87%, соответственно.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 45—50 мм/мин, неподвижная фаза ПДЭГС 10% на хроматоне Н, размер колонки 2000×3 мм, температура 180—280°).

Алкилирование I стиролом. Смесь 4,56 г (0,02 моля) I, 2,08 г (0,02 моля) стирола, 0,05 г натрия, 8 мл бензола и 0,02 г неозона «Д» перемешивали при 78° 1 час. После отгонки растворителя перегонкой получено 3,12 г (47%) бис-N,N-диэтиламида 2'-фенилэтилянтарной кислоты (II), т. кип. 212—214°/2 мм. Найдено %: N 8,41. C₂₀H₃₂O₂N₂. Вычислено %: N 8,44.

Из 4,56 г (0,02 моля) I с 3-кратным избытком стирола получено 4 г (60%) II и 1,15 г (13%) бис-N,N-диэтиламида 2,3-ди(2'-фенилэтил)янтарной кислоты с т. кип. 271—272°/2 мм. Найдено %: N 6,45. C₂₈H₄₀O₂N₂. Вычислено %: N 6,42.

Продукты реакции получены в виде вязких масел, поэтому n_D^{20} и d_4^{20} нами не определены.

Определение сравнительной реакционной способности амидов. Смесь 1,15 г (0,01 моля) VI, 2,28 г (0,01 моля) I, 0,104 г (0,001 моля) стирола, 0,002 г натрия, 4 мл бензола и 0,005 г неозона «Д» перемешивали при 78° до полной конверсии стирола. Ход реакции контролировали ГЖХ по образованию продуктов реакции.

Восстановление N,N-диалкиламидами кислот. К раствору 0,2 моля АГЛ в 250 мл эфира прибавили раствор 0,1 моля амида в абс. эфире и смесь кипятили с обратным холодильником в течение 20 час. Обработкой, аналогичной [6], и перегонкой в вакууме выделены ожидаемые третичные амины. Данные приведены в таблице.

Таблица

Восстановление N,N-диалкиламидов карбоновых кислот

Исходный амид	А м и н	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Т. пл. пикрата, °C	N, %	
							найде-но	вычис-лено
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CON(C ₂ H ₅) ₂	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	70	98—100/2	0,7982	1,4365	65—67	6,79	6,83
(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂) ₂ CHCON(C ₂ H ₅) ₂	(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂) ₂ CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	53	130—132/2	0,8256	1,4492	141—142	4,49	4,53
(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂) ₃ CCON(C ₂ H ₅) ₂	(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂) ₃ CCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	50	185—187/2	0,9706	1,5420	—	3,42	3,39
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CON(C ₄ H ₉) ₂	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(C ₄ H ₉) ₂	43	140—142/3	0,8002	1,4380	81—82	5,31	5,36
(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂) ₂ CHCON(C ₄ H ₉) ₂	(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂) ₂ CHCH ₂ N(C ₄ H ₉) ₂	32	182—184/3	0,8146	1,4420	152—153	3,83	3,85
C ₆ H ₅ CH(CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅)CON(C ₂ H ₅) ₂	C ₆ H ₅ CH(CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	62	194—195/7	0,9582	1,5340	—	4,92	4,98
CH ₂ CON(C ₂ H ₅) ₂	CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	66	188—190/4	1,0562	1,5258	—	9,56	9,21
CH(CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅)CON(C ₂ H ₅) ₂	CH(CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂							

Гидролиз *N,N*-диалкиламидов γ -фенилмасляной кислоты. Гидролиз проводили по методике [7]. Кипячением смеси 1,495 г (0,005 моля) *N,N*-диэтиламида γ -фенилмасляной кислоты, 3,7 г (0,033 моля) трет-бутилата калия, 0,18 г (0,01 моля) воды в тетрагидрофуране в течение 30 час. соответствующей обработкой и перегонкой в вакууме получено 0,79 г (0,0048 моля, 96%) γ -фенилмасляной кислоты с т. кип. 178—181°/19 мм, т. пл. 46—48° (т. пл. 46—48° [8]). Найдено %: С 73,19; Н 7,33. $C_{16}H_{12}O_2$. Вычислено %: С 73,17; Н 7,32.

Аналогично из 2,35 г (0,0085 моля) *N,N*-дибутиламида γ -фенилмасляной кислоты, 6,3 г (0,056 моля) трет. бутилата калия, 0,3 г (0,017 моля) воды получено 1,21 г (0,0074 моля, 87%) γ -фенилмасляной кислоты с т. кип. 178—181°/19 мм, т. пл. 46—48°. Найдено %: С 73,21; Н 7,23. $C_{10}H_{12}O_2$. Вычислено %: С 73,17; Н 7,32.

ԹԹՈՒՆԵՐԻ *N,N*-ԴԻԱԿԻԼԱՄԻԴՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԵՎ ՍՏԱՅՎԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Գ. Գ. ՍՈՒԹԻՍՅԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է սաթաթթվի թիս-*N,N*-դիլիթիլամիդի α -C-ալկիլումը ստիբոլով՝ նատրիումի կատալիտիկ քանակությոնների առկայությամբ:

Ալկիլված մի քանի արգասիքների վերականգնմամբ և հիդրոլիզով ստացված են համապատասխան ամինները և թթուները:

ALKYLATION OF *N,N*-DIALKYL ACID AMIDES AND SOME CONVERSIONS OF THE COMPOUNDS THUS OBTAINED

G. G. SUKIASSIAN, A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSIAN

α -C-alkylation of *bis*-*N,N*-diethylamide of succinic acid with styrene in the presence of catalytic amounts of sodium has been studied.

The corresponding amines and acids have been obtained by the reduction and hydrolysis of some alkylation products.

Լ Ի Թ Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).
2. Г. Г. Сукиасян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 534 (1976).
3. Г. Г. Сукиасян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 771 (1976).
4. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Л. А. Меграбян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 815 (1975).
5. Г. Г. Сукиасян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 917 (1975).
6. А. Л. Минджоян, Э. А. Маркарян, Р. А. Алексанян, Г. А. Хоренян, Р. С. Балаян, Ж. С. Арустамян, Арм. хим. ж., 24, 703 (1971).
7. P. G. Gassman, K. G. Hodgson Philtp, R. J. Balchunis, J. Am. Chem. Soc., 98, 1275 (1976).
8. Martin, J. Am. Chem. Soc., 58, 1438 (1936).

ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТИОННЫХ *бис*-АРЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Ж. И. АБРАМЯН, В. П. КУКОЛЕВ, Г. А. ГЕВОРКЯН,
Г. М. ТОНЯН и Л. Н. МЕЛКОНЯН

НПО «Наирит»

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 12 X 1975

Исследованы превращения ацетиленовых соединений под влиянием гомогенных катионных *бис*-ареновых комплексов Co, Ni, Pd, Cu типа $M^+(AlCl_4)_n^-2Ag$ (где $n = 1, 2$). Комплексы этих типов обладают высокой активностью и в зависимости от природы переходного металла и структуры ацетиленового соединения катализуют полимеризацию алкинов или их арилирование. В случае комплекса меди удалось выделить промежуточно образовавшийся π -комплекс.

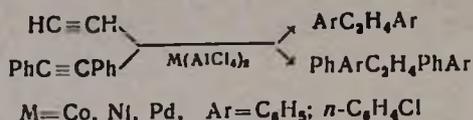
Рис. 1, табл. 2, библиографический список 12.

Катионные производные ареновых комплексов переходных металлов отличаются особой стабильностью и доступностью. Структура их достаточно хорошо изучена на примерах комплексов Co, Pd, Cu и Ag [1—3]. Однако каталитические свойства их практически не изучены — лишь комплексы кобальта и никеля использовались в качестве катализаторов полимеризации бутадиена [4].

Настоящая работа посвящена изучению каталитической активности катионных *бис*-ареновых комплексов некоторых металлов на примере превращения ацетиленовых соединений.

Арилирование ацетиленов

Ацетилен под влиянием гомогенных растворов *бис*-ареновых комплексов кобальта и никеля $Co(AlCl_4)_2 \cdot 2C_6H_6$ и $Ni(AlCl_4)_2 \cdot 2C_6H_6$ в бензоле избирательно арилируется с образованием 1,2-дифенилэтана, толан в этих условиях превращается в *симм*-тетрафенилэтан. В хлорбензольном растворе этих комплексов ацетилен образует 1,2-*бис*-(4-хлорфенил)этан. Во всех случаях образование других продуктов превращений алкинов не наблюдается. Общий выход продуктов арилирования (в пересчете на исходный алкин) составляет 50—60%.



Известно, что взаимодействие ацетилен с бензолом (хлорбензолом) в присутствии только AlCl₃ приводит к образованию смеси продуктов: стирола, антрацена, полимеров формулы (CH)_n и несимметричного дифенилэтана [5] (дихлордифенилэтана [6]).

Таблица 1

Арирование ацетилен в присутствии Pd(AlCl₄)₂
(70°, расход ацетилен 1 л/час)

Ar	Продукт	Выход, %	C, %		H, %		Cl, %		Т. пл., °C
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
Бензол	1,2-дифенилэтан	38	93,0	92,3	6,9	7,1	—	—	49—50
Хлорбензол	1,2-бис-мета(хлорфенил)этан	74	66,9	66,1	4,7	5,0	28,0	28,9	96—97
Толуол	1,2-бис-мета(толил)этан	64	92,0	91,4	7,8	8,3	—	—	—
Анизол	1,2-бис-мета(метоксифенил)этан	11	78,5	77,3	7,0	7,4	—	—	40

* Выход в пересчете на затраченный ацетилен.

Дальнейшие исследования показали, что арирование ацетилен наиболее гладко протекает в присутствии комплексов палладия типа Pd(AlCl₄)₂2Ar (табл. 1). Описанные методы каталитического синтеза диарил(тетраарил)этанов прямым арированием ацетиленов могут представить интерес для синтетической органической химии.

Полимеризация ацетиленов

Если тройная связь сопряжена с одной или двумя винильными или изопропенильными группами направление реакции меняется—вместо арирования происходит быстрая полимеризация.

При взаимодействии винилацетилен (ВА) с катионными комплексами переходных металлов в гомогенных растворах образуются как растворимые, так и нерастворимые полимеры. Наибольший выход растворимого продукта наблюдается в толуольном растворе Co(AlCl₄)₂ (табл. 2, рис.). Получение растворимого полимера ВА может представить практический интерес. Известно, что в присутствии катализаторов Циглера-Натта винилацетилен превращается в замещенные бензолы [7]. Попытки заподимеризовать винилацетилен под действием AlCl₃ и BF₃ не увенчались успехом [8]. Шостаковскому с сотр. [9] удалось осуществить полимеризацию винилацетилен в присутствии обычных

катализаторов катионной полимеризации (F_3CCOON) лишь с применением большого количества катализатора, достигающего до 50% веса мономера. Максимальный выход полимера при этом составляет 20%, а продолжительность опыта от 24 до 2000 час.

Таблица 2

Полимеризация ВА под действием катионных бис-ареновых комплексов
(20 мл кат. р-ра, при -10° , 20 мл ВА, 1 час.)

Комплекс	Конц. кат-ра, ммоль/л	Выход полимеров, г/моль кат-ра						Общий выход ПВА, % (в среднем)
		толуол		бензол		хлорбензол		
		р	н	р	н	р	н	
$Co(AlCl_4)_2$	11,20	1550	2650	155	4000	120	4000	50
$Ni(AlCl_4)_2$	7,50	—	2800	следи	200	80	3100	40
$Ni(AlCl_4)_2$	5,70	—	1300	—	1550	—	1440	25
$Pd(AlCl_4)_2$	2,27	—	—	100	1840	100	2000	20

р — растворимый, н — нерастворимый.

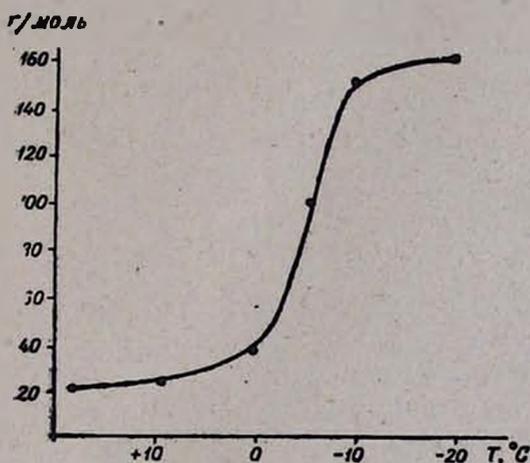


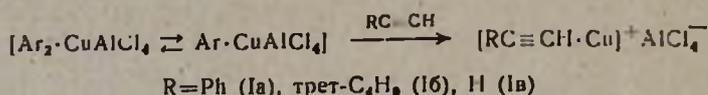
Рис. Зависимость выхода растворимого поливинилацетилена от температуры в толуоле.

Изопропенилацетилен в присутствии бис-аренового комплекса никеля превращается в нерастворимый полимер светло-коричневого цвета. Определенный интерес представляет полимеризация дивинилацетилена (ДВА), осуществляемая в гомогенных растворах комплексов никеля и кобальта в мягких условиях. ДВА с трудом подвергается полимеризации под влиянием катионных катализаторов, выходы полимеров не превышают 10%. Широко известна лишь термическая полимеризация ДВА [10]. В гомогенных растворах комплексов кобальта (в бензоле, толуоле, хлорбензоле) ДВА легко превращается в труднорастворимый в органических растворителях, неплавящийся и невзрывающийся поли-

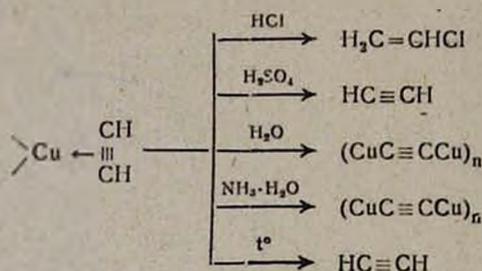
мер светло-коричневого цвета. Выход полимера составляет 55%. Под влиянием никель-аренов ДВА превращается в полимер почти нацело. Полимер имеет сшитую структуру с густой пространственной сеткой. Аналогично полимеризуется и винилизопрпенилацетилен.

Выделение катионных π -ацетиленовых комплексов меди

При взаимодействии ацетилена и его алкил-, арилпроизводных с катионными бис-ареновыми комплексами меди в среде ароматического растворителя удается выделить вещества, содержащие координированные с исходным металлом молекулы ацетиленов.



При действии на комплекс ацетилена с медью (Iв) HCl получается винилхлорид, обработка же концентрированной серной кислотой приводит к элиминированию ацетилена.



Приведенные на схеме превращения подтверждают π -характер связи ацетилен—медь в этих комплексах. Образование σ -ацетиленоида меди из π -комплекса под действием воды и аммиака происходит, по-видимому, в результате внутримолекулярного превращения π -ацетиленового комплекса в определенном интервале pH среды. При взаимодействии ацетилена с катионным ареновым комплексом меди, содержащем $AlBr_4^-$ -анион, в отличие от $CuAlCl_4Ag$ было идентифицировано вещество полимерного характера ($M=1700$). Таким образом, можно считать установленным, что первой стадией превращения ацетилена под влиянием катионных ареновых комплексов переходных металлов является образование π -комплекса ацетилена с центральным атомом.

Экспериментальная часть

Гомогенный бис-ареновый комплекс типа $M(AlCl_4)_2 \cdot 2Ag$ ($M=Ni, Co$; Ag =бензол, толуол, хлорбензол) получался 2-часовым кипячением 0,002 моля MCl_2 , 0,01 моля $AlCl_3$ в ароматическом растворителе в атмосфере азота, с последующим фильтрованием в сосуде Шленка [2].

Ареновый комплекс меди типа CuAlX_4Ag получался 2-часовым перемешиванием 1,1 моля CuX , 1 моля возогнанного AlX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) и 2 молей толуола (бензол) в атмосфере азота с последующим фильтрованием в камере азота [3].

Методика проведения арилирования. В предварительно продутую сухим азотом колбу помещают определенное количество катализатора в растворителе и пропускают ацетилен (добавляют толан) в течение 2 час. при комнатной температуре. По окончании опыта прибавляют 10% раствор HCl в изопропиловом спирте, фильтруют; на фильтре остается осадок—полимер. Из фильтрата экстрагированием эфиром выделяют органический слой, из которого спиртом осаждают соответственно дифенилэтан (т. пл. 50° , выход 56%), тетрафенилэтан (т. пл. 198° , выход 60% [11, 12]) и другие продукты арилирования, приведенные в табл. 1.

Нерастворимый ПВА—светло-коричневый или серый порошок, ИК спектр свидетельствует о линейной полимеризации ВА по $\text{C}\equiv\text{C}$ ($1600, 1010 \text{ см}^{-1}$).

Растворимый ПВА—желтый порошок, хорошо растворим в хлорированных углеводородах и не теряет растворимости при выдержке на воздухе в течение 20 дней. Молекулярный вес (криоскопия в бензоле) 1400. $T_{\text{разм.}} 110^\circ$. Устойчивость до $300\text{--}400^\circ$. ИК спектр ПВА, см^{-1} : слабые полосы при 3300 (конечн. $\text{C}\equiv\text{C}$); 1950 (аллен. группа), поглощение в области 770, 1700, широкий максимум в области $1600\text{--}1700$ (сопряж. двойная связь). Обнаруживаются полосы насыщенной группы ($-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$). Полученный полимер по своей структуре аналогичен описанному в [9].

Ацетиленовые комплексы I (а-в). К 10 мл гомогенного раствора аренового комплекса меди (содержание меди 0,1 мг/мл) при -10° добавляют 1 мл фенил- или трет-бутилацетилен. Происходит бурная реакция. Через 30 мин. при -10° добавляют 30 мл абс. эфира. В случае фенилацетиленя выпадает осадок серого цвета, в случае трет. бутилацетиленя—сиреневого цвета, переходящего постепенно в голубой.

Комплексы. Ia. Найдено %: Cu 18,0. $\text{C}_8\text{H}_6\text{AlCl}_4\text{Cu}$. Вычислено %: Cu 19,1. **Iб.** Найдено %: Cu 20,0. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{AlCl}_4\text{Cu}$. Вычислено %: Cu 20,3. Грязно-желтого цвета, начинает выпадать при комнатной температуре при пропускании ацетилена через толуольный раствор CuAlCl_4 в течение 2 час. Не прекращая пропускания ацетилена, раствор охлаждают до -30° , прибавляют 30 мл гептана, выпавший осадок отфильтровывают и высушивают в вакууме. Найдено %: Cu 25,0. $\text{C}_2\text{H}_2\text{AlCl}_4\text{Cu}$. Вычислено %: Cu 24,7.

При взаимодействии CuAlBr_4Ag с ацетиленом, идет бурная реакция. Появляется осадок красного цвета. Осадок отфильтровывают, промывают 30 мл абс. эфира, высушивают в вакууме. Найдено %: Cu 15,6. $\text{C}_2\text{H}_2\text{AlBr}_4\text{Cu}$. Вычислено %: Cu 14,6.

Химические превращения π -ацетиленового комплекса меди (Iв). а. К 0,1 г комплекса в инертной атмосфере добавляют 1 мл HCl . Выделив—

шийся винилхлорид идентифицирован на хроматографе при 53° и давлении 0,587 ат.

б. К 0,1 г комплекса добавляют 5 мл сцинтиляционного толуола, смесь нагревают до 40°. Выделившийся ацетилен идентифицируют хроматографически.

в. К 0,1 г комплекса прибавляют 1 мл конц. H₂SO₄. Выделившийся ацетилен идентифицируют хроматографически.

г. К 0,1 г комплекса прибавляют 1 мл воды, идет бурная реакция. Сразу выпадает красный ацетиленид меди, который при добавлении HCl разлагается, выделяя ацетилен, а при добавлении воды или водного аммиака не изменяется. При нагревании до 120° взрывается.

д. К 0,1 г ацетиленового комплекса прибавляют 1 мл водного аммиака. Как и в предыдущем случае, сразу образуется красный ацетиленид меди.

е. 0,2 г сухого комплекса нагревают от 40 до 140°. Выделившийся ацетилен количественно улавливают раствором Илосвая в виде красного ацетиленида меди. Выход Cu₂C₂ 0,37 г.

ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ՓՈՓՈԽԱԿԱՆ ՄԵՏԱԴՆԵՐԻ ԿԱՏՈՆԱՅԻՆ ԲԻՍ-ԱՐԵՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Ժ. Ի. ԱՐԱՂԱՄՅԱՆ, Վ. Պ. ԿՈՒԿՈԼԵՎ,
Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Գ. Մ. ՏՈՆՅԱՆ և Լ. Ն. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ

Օգտագործվել են որոշ մետաղների բիս-արենային կատիոնային կոմպլեքսները $M^+(AlCl_4)_n \cdot 2Ar$ ($n = 1, 2$): Այս տիպի կոմպլեքսները ցուցաբերում են բարձր ախտիվոսթյուն և կախված մետաղի ընտրությունից և ազդեցիկ են միացությունների կառուցվածքի տեղի է ունենում օգտագործվող ալկինի պոլիմերում կամ արիում:

TRANSFORMATIONS OF ACETYLENIC COMPOUNDS UNDER THE ACTION OF CATIONIC *bis*-ARENE COMPLEXES OF TRANSITION METALS

G. A. CHUKHAJIAN, Zh. I. ABRAMIAN, V. P. KUKOLEV,
G. A. GEVORKIAN, G. M. TONJAN and L. N. MELKONIAN

$M^+(AlCl_4)2Ar$ and $M^+(AlCl_4)_2Ar$ type cationic *bis*-arene complexes of certain metals (Co, Ni, Mo, Cu, Pd) have been investigated. Complexes of this type exhibit high reactivity, and polymerization or arylation of the alkyne in question may occur depending on the nature of the transition metal and the structure of the acetylenic compounds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. G. Ballas, H. E. Mare, D. O. Schlssler, J. Polym. Sci., 1965, 2243.
2. A. Allegra, A. Fettromanti Casagrande, A. Immirzi, Z. Poru, A. Vitulli, J. Am., Chem. Soc., 92, 289 (1970).
3. R. W. Turner, E. L. Amma, J. Am. Chem. Soc., 88, 1877 (1966).
4. Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, Изд. АН СССР, М., 1968.
5. J. S. Reichert, G. A. Nieuwland, C. r., 180, 2100 (1924).
6. G. Varet, A. Wienne, C. r., 104, 1375 (1887).
7. F. W. Hoover, O. W. Webster, G. Handy, J. Org. Chem., 26, 2234 (1961).
8. C. Price, T. E. Nekson, J. Polym. Sci., 41, 445 (1959).
9. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшмикова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихан, Высокомолекул. соед., Б13, 569 (1971).
10. И. М. Долгопольский, А. Л. Лабутин, Н. С. Лебедев, Ш. А. Бабаян, Л. П. Мальшина, Лак этиноль, Госхимиздат, М., 1963.
11. J. S. Reichert, J. Am. Chem. Soc., 45, 3090 (1923).
12. Словарь орг. соед., т. 3, ИЛ, М., 1949, стр. 736.

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛМОЧЕВИНЫ

I. СИНТЕЗ И ГИПОГЛИКЕМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ N-(2-МЕТИЛ-4-АЛКОКСИБЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛ)-N'-АЛКИЛМОЧЕВИН

В. А. ШКУЛЕВ, С. Л. КОЧАРОВ, Н. О. СТЕПАНЯН,
 Ж. М. БУНАТЯН и О. Л. МНДЖОЯН

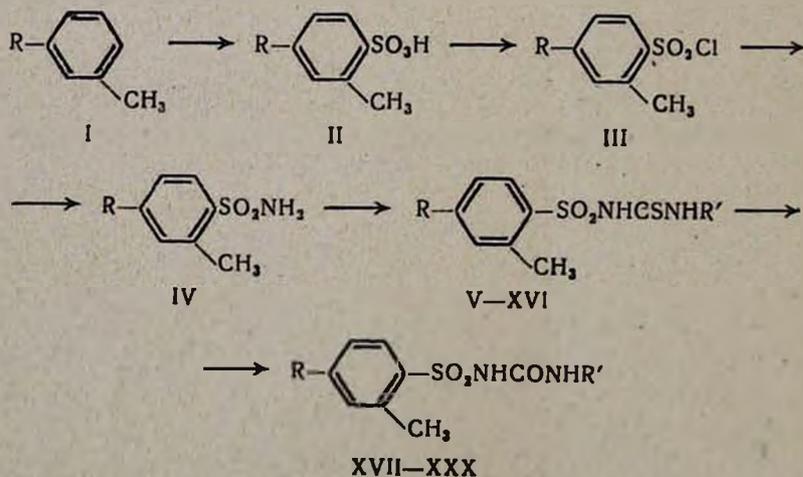
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 IX 1976

Синтезированы N-(2-метил-4-алкоксибензолсульфонил)-N'-алкилмочевины.
 Табл. 2, библиограф. ссылок 12.

Открытие антидиабетических свойств карбутамида [1] вызвало значительный интерес к производным бензолсульфонилмочевины. К настоящему времени синтезировано и испытано на биологическую активность несколько сот соединений этого ряда. Исследования показали, что небольшие изменения в характере заместителей в различных положениях бензольного кольца или у атома азота мочевины могут привести к соединениям, проявляющим не только сильную гипогликемическую активность, но и гипергликемический эффект [2].

В поисках новых активных соединений этого ряда нами был осуществлен синтез N-(2-метил-4-алкоксибензолсульфонил)-N'-алкилмочевин по схеме



R = OCH₃, ... OC₂H₁₁, CH₃, CH₂CONH; R' = H, CH₃, ... C₄H₉, CH₂C₆H₅

Алкиловые эфиры *m*-крезола I получали его алкилированием по общей методике алкилирования фенолов [3]. Полученные эфиры сульфировали хлорсульфоновой кислотой [4,5]. Образующиеся 3-алкокситолуол-6-сульфоокислоты II переводили в калиевые соли, из которых действием пятихлористого фосфора получали хлорангидриды III. Непосредственное сульфохлорирование *m*-метокситолуола двумя молями хлорсульфоновой кислоты привело к 3-метокситолуол-4,6-дисульфоокислоте. Затем из 5-алкокситолуол-6-сульфохлоридов III получали сульфамиды IV, образующие при взаимодействии с изотиоцианатами замещенные тиомочевины V—XVI [6]. Окисление последних перекисью водорода в щелочной среде привело к *N*-(2-метил-4-алкоксибензолсульфонил)-*N'*-алкилмочевинам XVII—XXX.

Строение замещенных бензолсульфонилтиомочевин и мочевины подтверждено данными ИК, УФ и масс-спектрографии. В ИК спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения в областях 3360—3340, 3100—3120 (N-H), 1140, 1320 см^{-1} (SO_2). Для производных мочевины характерно также поглощение при 1660 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). УФ спектры замещенных тиомочевин имеют λ макс. 252 нм ($\lg \epsilon$ 4,3), а мочевины— λ при 244 нм ($\lg \epsilon$ 4,1). В масс-спектрах для производных мочевины наблюдаются соответствующие молекулярные пики, а для тиомочевин—пики, обусловленные элиминированием H_2S группы.

Аналогично получили соединения XXIX и XXX (табл. 2), а также *N*-4-метокси-(XXXII) и *N*-2-метилбензолсульфонил-*N'*-бутилмочевины (XXXI). Синтез двух последних соединений [7] провели для сравнительной оценки антидиабетической активности.

Соединения XVII и XXIII получили непосредственной конденсацией соответствующих сульфамидов с мочевиной [8].

Большинство полученных тиомочевин и все мочевины испытали на гипогликемическую активность. Действие соединений на уровень глюкозы в крови у крыс определяли посредством набора Био-Ла-Тест-Глюкоза [11].

Фармакологические исследования показали, что определенную гипогликемическую активность проявляют соединения XXX (в дозе 100 мг/кг) и XVI (в дозе 70 мг/кг). Эти препараты понижают содержание глюкозы в крови соответственно на 20- и 17%. При увеличении дозы XVI до 100 мг/кг наступает гибель большинства животных. Достоверную гипогликемию вызывает также соединение IX.

Таким образом, наиболее активным оказалось соединение XXX с радикалами $\text{R}=\text{CH}_3$ (а не с алкоксигруппой) и $\text{R}'=\text{C}_4\text{H}_9$ (XXX), однако оно менее активно, чем орабет и соединение XXXI. Уменьшение радикала R' приводит к исчезновению действия, за исключением соединения XVIII, проявляющего достоверный гипергликемический эффект. Замещение кислорода в сульфонилмочевинах на серу для активности соединения значения не имеет.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. УФ спектры—на спектрофотометре СФ-4а в этаноле, масс-спектры—на МХ-1303. ТСХ проведена на пластинках «Силуфол UV-254». Подвижная фаза—бутанол-водный аммиак (7:3).

Калиевые соли 3-алкокситолуол-6-сульфокислот (II). К раствору 0,2 моля *m*-алкокситолуола в 200 мл дихлорэтана, охлажденному до $-15-20^{\circ}$, прибавляют 23,3 г (0,2 моля) хлорсульфоновой кислоты. Смесь выдерживают при этой температуре 30 мин. и нагревают до комнатной температуры, отгоняют при пониженном давлении дихлорэтан и к полученной густой массе добавляют 30% раствор едкого кали до pH 7—7,5. Выпавший при стоянии раствора осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Выход 83—87%. R_f 0,22—0,28. Вещества обнаруживаются в УФ свете.

3-Алкокситолуол-6-сульфохлориды (III) получены взаимодействием 0,5 моля II с 130 г (0,625 моля) пятихлористого фосфора по [9]. Более чистые хлорангидриды можно получить перегонкой в форвакууме. 3-Пропокситолуол-6-сульфохлорид, выход 74,6%, т. кип. $121-122^{\circ}/10^{-3}$ мм, d_4^{20} 1,2568, n_D^{20} 1,5525, MR_D 63,28, выч. 60,72. Найдено %: S 12,65; Cl 14,41. $C_{10}H_{13}O_3SCl$. Вычислено %: S 12,89; Cl 13,49. 3-Бутокситолуол-6-сульфохлорид, выход 76,0%; т. кип. $130-131^{\circ}/10^{-3}$ мм, d_4^{21} 1,2296, n_D^{21} 1,5412, MR_D 67,17, выч. 65,34. Найдено %: S 12,56; Cl 13,27. $C_{11}H_{15}O_3SCl$. Вычислено %: S 12,20; Cl 13,49. 3-Амилокситолуол-6-сульфохлорид, выход 75,4%; т. кип. $142-143^{\circ}/10^{-3}$ мм, d_4^{21} 1,2062, n_D^{21} 1,5402, MR_D 72,01, выч. 69,96. Найдено %: S 11,23; Cl 13,12. $C_{12}H_{17}O_3SCl$. Вычислено %: S 11,58; Cl 12,81.

3-Алкокситолуол-6-сульфамиды (IV). Получены взаимодействием 0,2 моля III со 100 мл водного аммиака (d 0,9) [4]. 3-Пропокситолуол-6-сульфамид, выход 85,7%; т. пл. $84-85^{\circ}$, R_f 0,64. Найдено %: C 52,70; H 6,68; N 6,30; S 13,63. $C_{10}H_{13}NO_3S$. Вычислено %: C 52,38; H 6,59; N 6,11; S 13,98. 3-Бутокситолуол-6-сульфамид, выход 87,1%; т. пл. $77-78^{\circ}$, R_f 0,65. Найдено %: C 54,11; H 6,93; N 5,74; S 13,01. $C_{11}H_{17}NO_3S$. Вычислено %: C 54,27; H 7,04; N 5,76; S 13,18. 3-Амилокситолуол-6-сульфамид, выход 87,3%; т. пл. $75-76^{\circ}$, R_f 0,66. Найдено %: C 56,01; H 7,44; N 5,74; S 12,46. $C_{12}H_{19}NO_3S$. Вычислено %: C 55,87; H 7,65; N 5,44; S 12,44. Так же получены остальные сульфамиды, ранее описанные в литературе [10].

N-(2-Метил-4-алкоксибензолсульфонил)-N'-алкилтиомочевины (V—XVI). 0,04 моля IV растворяют в смеси 70 мл ацетона и 10 мл 16% раствора едкого натра. К раствору добавляют 0,044 моля соответствующего изотиоцианата, кипятят 6 час., отгоняют ацетон и оставшуюся сиропообразную массу растворяют в 100 мл воды. Раствор подкисляют соляной кислотой до pH 2—3. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 70% этанола (табл. 1). Проявитель хроматограмм—реактив Грота.

Таблица 1

N-(2-Метил-4-алкоксибензолсульфонил)-N'-алкилтиомочевины

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %				R _f
					C	H	N	S	C	H	N	S	
V	CH ₃ O	CH ₃	80,3	122—123	43,80	5,23	10,62	23,34	43,78	5,14	10,21	23,37	0,35
VI	CH ₃ O	C ₂ H ₅	76,9	115—116	45,38	5,93	9,94	22,56	45,81	5,59	9,71	22,84	0,36
VII	CH ₃ O	C ₃ H ₇	73,3	105—106	47,96	6,03	9,41	20,98	47,66	5,99	9,26	21,20	0,38
VIII	CH ₃ O	C ₄ H ₉	69,1	73—74	49,14	6,43	9,21	19,86	49,31	6,37	8,87	20,26	0,40
IX	CH ₃ O	CH ₂ C ₆ H ₅	45,6	138—139	54,98	5,61	8,21	18,63	54,84	5,28	7,99	13,30	0,44
X	C ₂ H ₅ O	C ₄ H ₉	77,9	78—79	50,48	6,41	8,62	19,24	50,88	6,71	8,48	19,40	0,42
XI	C ₃ H ₇ O	C ₄ H ₉	67,3	68—69	52,08	6,81	7,98	18,84	52,30	7,02	8,13	18,61	0,44
XII	C ₄ H ₉ O	CH ₃	78,5	94—95	49,56	6,66	9,11	19,94	49,31	6,37	8,87	20,26	0,36
XIII	C ₄ H ₉ O	C ₄ H ₉	64,5	70—71	53,69	7,03	7,98	17,54	53,60	7,31	7,81	17,80	0,46
XIV	C ₅ H ₁₁ O	C ₄ H ₉	55,9	83—84	54,76	7,38	7,88	17,00	54,81	7,57	7,52	17,21	0,50
XV	CH ₃ CONH	C ₄ H ₉	74,1	142—144	48,99	6,43	12,10	18,31	48,96	6,16	12,34	18,67	0,32
XVI	CH ₃	C ₄ H ₉	65,3	110—112	51,89	6,63	9,00	21,53	51,97	6,71	9,32	21,34	0,32

Таблица 2

N-(2-Метил-4-алкоксибензолсульфенил)-N'-алкилмочевины

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %				R _f
					C	H	N	S	C	H	N	S	
XVII	CH ₃ O	H	68,8	190—191	44,38	5,10	11,33	13,40	44,25	4,95	11,47	13,13	0,24
XVIII	CH ₃ O	CH ₃	87,6	188—189	46,52	5,57	10,67	12,39	46,50	5,46	10,84	12,41	0,26
XIX	CH ₃ O	C ₂ H ₅	86,9	176—177	48,66	6,00	10,95	11,36	48,52	5,92	10,27	11,77	0,27
XX	CH ₃ O	C ₃ H ₇	83,9	182—183	50,60	6,60	10,02	—	50,33	6,34	9,78	—	0,32
XXI*	CH ₃ O	C ₄ H ₉	84,4	164—165	51,88	6,50	9,02	10,84	51,98	6,71	9,33	10,67	0,34
XXII	CH ₃ O	CH ₂ C ₆ H ₅	71,4	177—178	57,41	5,40	8,38	9,89	57,47	5,42	8,59	9,85	0,40
XXIII	C ₂ H ₅ O	H	67,0	184—185	46,52	5,46	11,12	12,31	46,50	5,77	11,32	11,89	0,25
XXIV	C ₂ H ₅ O	C ₄ H ₉	82,4	153—154	53,52	7,26	8,76	10,21	53,48	7,05	8,91	10,19	0,38
XXV	C ₂ H ₇ O	C ₄ H ₉	81,6	156—157	54,74	7,69	8,67	—	54,86	7,36	8,53	—	0,40
XXVI	C ₄ H ₉ O	CH ₃	85,3	156—157	51,80	6,43	9,11	10,41	51,98	6,71	9,33	10,67	0,32
XVVII	C ₄ H ₉ O	C ₄ H ₉	81,0	161—162	56,46	7,83	8,18	9,53	56,12	7,67	8,18	9,36	0,41
XXVIII	C ₅ H ₁₁ O	C ₄ H ₉	84,1	167—168	57,69	7,80	8,66	8,69	57,28	7,91	7,86	8,99	0,46
XXIX	CH ₃ CONH	C ₄ H ₉	75,1	188—189	50,97	6,80	12,56	—	51,36	6,46	12,63	—	0,29
XXX	CH ₃	C ₄ H ₉	70,4	156—157	55,18	7,36	9,96	10,93	54,91	7,09	9,85	11,27	0,27

* По [12], т. пл. 173—165°.

N-(2-Метил-4-алкоксибензолсульфонил)-*N'*-алкилмочевины (XVIII—XXII, XXIV—XXX). К раствору 0,02 моля V—XVI в 100 мл 0,5 *n* раствора едкого натра при перемешивании и 40—50° прикапывают 16 мл перекиси водорода (30%). Раствор выдерживают при этой температуре 30 мин. и подкисляют соляной кислотой до pH 2—2,5. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 70% этанола (табл. 2). Вещества на хроматограммах обнаруживаются в УФ свете.

N-2-Метил-4-алкоксибензолсульфонилмочевины (XVII, XXIII). Смесь 0,1 моля натриевой соли соответствующего сульфамида и 6 г (0,1 моля) мочевины в хлорбензоле нагревают 20 час. при 110—115°. Отгоняют при пониженном давлении хлорбензол, осадок растворяют в 200 мл воды, к раствору добавляют активированный уголь и кипятят 15—20 мин. Затем раствор отфильтровывают и подкисляют соляной кислотой до pH 3,5—4. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (табл. 2).

ԲԵՆՉՈՒՍՈՒՆՏՈՆԻԼՍԻԻԶԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

I. *N*-(ՄԵԹԻԼ-4-ԱԿՕՔՍԻԲԵՆՉՈՒՍՈՒՆՏՈՆԻԼ)-*N'*-ԱԿԻԼՄԻԻԶԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ Ե ՉԻՊՈԳԼԻԿԵՄԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՌԵՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Վ. Ա. ՇԿՈՒԼՅՈՎ, Ս. Լ. ԳՈՉԱՐՈՎ, Ն. Օ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ,
Ժ. Մ. ԲՈՒՆԻԱՏՅԱՆ Ե Զ. Լ. ՄՆՉՈՅԱՆ

3-Ալկօքսիտոլուոլ-6-սուլֆոնիլամիդների և համապատասխան իզոթիոցիանատների փոխազդմամբ ստացված են ֆենոլսուլֆոնիլթիոմիզանյութերի վերջիններս ջրածնի պերօքսիդով օքսիդացնելիս վեր են ածվում *N*-(2-մեթիլ-4-ալկօքսիբենզոլսուլֆոնիլ)-*N'*-ալկիլմիզանյութերի:

Ուսումնասիրված են ստացված միացությունների հիպոգլիկեմիկ հատկությունները:

BENZENESULPHONYLUREA DERIVATIVES

I. SYNTHESIS AND BIOLOGICAL INVESTIGATION OF *N*-(2-METHYL-4-ALKOXYBENZENESULPHONYL)-*N'*-ALKYLUREAS

V. A. SHKULYOV, S. L. KOCHAROV, N. O. STEPANIAN,
Zh. M. BUNIATIAN and H. L. MNJOYAN

Benzenesulphonylthioureas have been obtained by the interaction of 3-alkoxytoluene-6-sulphonamides and the corresponding isothiocyanates. These compounds were converted into *N*-(2-methyl-4-alkoxybenzenesulphonyl)-*N'*-alkylureas by oxidation with hydrogen peroxide. The hypoglycemic properties of the obtained compounds have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *H. Franke, J. Fuchs*, Dtsch. Med. Wschr., 80, 1449 (1955).
2. *T. P. Gandhi, M. N. Jindal*, Arzneimittel-Forsch., 7, 968 (1971).
3. Общий практикум по орг. химии, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 182.
4. *E. H. Huntress, F. H. Carlen*, J. Am. Chem. Soc., 62, 603 (1940).
5. *R. Howorth, A. Lapworth*, J. Am. Chem. Soc., 125, 1299 (1924).
6. *S. Petersen*, Ber., 83, 551 (1950).
7. *Brzozowski, Zdrislaw*, Roczn. Chem., 43 (9), 1761 (1969); [С. А., 72, 21434w (1970)].
8. *В. А. Засосов, Г. Н. Акифьева, Т. А. Веселитская*, Мед. пром. СССР, 1970. 7.
9. Общий практикум по орг. химии, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 542.
10. *Ч. Сьютер*, Химия органических соединений серы, ИЛ, М., 1951, ч. II, стр. 291.
11. *М. А. Самохвалова, А. А. Роменский, Г. С. Жуковский, Л. И. Васенев*, Клиническая эндокринология, 20, 7 (1974).
12. *F. J. Marchall, Max. V. Sigal*, J. Org. Chem., 23, 927 (1958).

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛМОЧЕВИНЫ

II. СИНТЕЗ И ГИПОГЛИКЕМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ N-(2-МЕТИЛ-4-АЛКОКСИБЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛ)-N'-АЛКИЛМОЧЕВИН

В. А. ШКУЛЕВ, Л. С. АБОВЯН, Н. О. СТЕПАНЯН, Л. Г. САПОНДЖЯН
 и О. Л. МНДЖОЯН

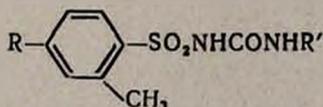
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 I 1977

Синтезирован ряд производных N-(2-метил-4-алкоксибензолсульфонил)-N'-алкилмочевин и изучена их гипогликемическая активность.

Табл. 3, библиограф. ссылок 10.

В продолжение ранее начатой работы по изучению зависимости гипогликемической активности от строения N-(2-метил-4-замещенных бензолсульфонил)-N'-алкилмочевин [1] нами синтезирован ряд соединений с общей формулой



где $R = \text{CH}_3\text{O}, \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}, \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}, \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O}, \dots \text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{O}, \text{C}_4\text{H}_9\text{NHCONHSO}_2,$

$R' = \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$

Исходными соединениями для синтеза N-(2-метил-4-алкоксибензолсульфонил)-N'-алкилмочевин явились 3-алкокситолуол-6-сульфонокислоты [1], получаемые сульфированием хлорсульфоновой кислотой 3-алкокситолуолов. Однако в случае 3-изопропокситолуола ожидаемая 3-изопропокситолуол-6-сульфонокислота была получена с низким выходом (10—15%). Основными же продуктами реакции явились сульфосоединения, образующиеся в результате перегруппировки изопропильной группы и ее отщепления. Наблюдаемая перегруппировка аналогична происходящей при действии хлористого алюминия на 3-изопропокситолуол [2]. Снятый ПМР спектр (δ) реакционной смеси после выделения калиевой соли 3-изопропокситолуол-6-сульфонокислоты в области 6,4—7,8 м. д. представляет собой довольно сложную картину, отвечающую резонансным сигналам ароматических протонов, которой можно выделить два наиболее интенсивных синглета при 6,70 и 7,66 м. д. В более сильном поле наблюдается квинтет резонансных сигналов метинового протона изопропильной группы при 3,2 м. д. (в изопропокси группе при 4,9 м. д.)

и дублет протонов метильных групп изопропильной группы при 1,33 м. д., $J=7$ гц (в изопропоксигруппе при 1,4 м. д.). Протоны метильной группы дают ряд сигналов при 2,5—2,7 и 2,6 м. д. в зависимости от положения сульфонильной группы. ТСХ реакционной смеси с использованием в качестве свидетелей предполагаемых продуктов реакции и сопоставление ПМР спектров позволили идентифицировать следующие соединения: *m*-толилсерную кислоту, *m*-крезол-6-сульфо кислоту, 3-окси-4-изопропилтолуол-6-сульфо кислоту, а также сульфатированное производное тимола.

Калиевая соль 3-изопропокситолуол-6-сульфо кислоты была получена нами алкилированием калиевой соли *m*-крезол-6-сульфо кислоты [3] изопропилбромидом.

3-Алкокситолуол-7-сульфамиды

Таблица 1

R	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %				Вычислено, %				R _f
			C	H	N	S	C	H	N	S	
C ₈ H ₁₃	86,8	74—75	57,84	7,50	5,38	11,69	57,54	7,80	5,16	11,81	0,67
C ₇ H ₁₃	87,0	72—73	59,05	8,12	5,26	11,50	58,92	8,12	4,91	11,23	0,68
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	76,6	76—77	51,90	6,50	6,44	13,60	52,38	6,59	6,11	13,98	0,63
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	82,4	72—73	54,13	7,00	5,47	13,02	54,30	7,04	5,76	13,18	0,64
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	85,4	68—69	56,20	7,52	5,51	12,81	56,01	7,44	5,44	12,46	0,65

Полученные 3-алкокситолуол-6-сульфо кислоты по ранее описанной схеме и методикам [1] были переведены в соответствующие 3-алкокситолуол-6-сульфамиды (табл. 1) и далее в замещенные бензолсульфонилтиомочевины (табл. 2). Окисление последних перекисью водорода в щелочной среде привело к *N*-(2-метил-4-алкоксибензолсульфонил)-*N'*-алкилмочевинам (табл. 3).

Для оценки влияния остатка сульфониалкилмочевины на гипогликемическую активность аналогично были получены соединения XVI и толуол-2,4-дисульфонил-*N*-бутилмочевина (XVII) [10].

Исходный амид для XVII был получен согласно [4], а для XVI—диазотированием по Меервейну [5] 6-амино-*m*-толуолсульфо кислоты [6]. Полученная толуол-2,5-дисульфо кислота через дихлорангидрид была переведена в соответствующий диамид.

Соединение IX было получено взаимодействием 3-метокситолуол-6-сульфамид с фенилизоцианатом [7].

Полученные бензолсульфонилтиомочевины и мочевины были испытаны на гипогликемическую активность. Оказалось, что II и XI не обладают гипогликемической активностью, а III и XII обладают слабым гипогликемическим действием в дозе 250 мг/кг. Увеличение величины алкоксильного радикала приводит к исчезновению гипогликемического и проявлению гипергликемического эффекта (соединения V, VI, XV).

Таблица 2

N-(2-Метил-4-алкоксибензолсульфонил)-N'-алкилглюкоцины

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %				R _f
					C	H	N	S	C	H	N	S	
I	CH ₃	<i>н</i> зо-C ₃ H ₇	75,3	142—144	47,48	6,03	9,41	21,01	47,66	5,99	9,26	21,20	0,41
II	<i>н</i> зо-C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	75,1	102—103	52,64	7,28	8,47	18,40	52,30	7,02	8,13	18,61	0,42
III	<i>н</i> зо-C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	74,2	69—71	53,04	7,56	7,90	17,55	53,60	7,31	7,81	17,89	0,46
IV	<i>н</i> зо-C ₆ H ₁₁	C ₄ H ₉	76,9	84—86	54,72	7,60	7,57	17,50	54,81	7,57	7,52	17,21	0,48
VI	C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉	76,4	55—56	55,92	7,86	7,38	16,51	56,26	7,82	7,24	16,59	0,46
V	C ₇ H ₁₅	C ₄ H ₉	75,8	41—42	56,96	8,24	7,13	15,89	57,64	8,05	6,99	16,01	0,47
VII	H ₄ H ₉ NHCSNH ₂	C ₄ H ₉	69,1	160—162	42,64	5,81	11,31	26,39	42,48	5,81	11,65	26,65	0,28
VIII	2,4-(C ₄ H ₉ NHCSNH ₂) ₂ C ₄ H ₃ CH ₃		62,5	124—126	42,31	5,96	11,38	26,31	42,48	5,81	11,65	26,65	0,24

Таблица 3

N-(2-Метил-4-алкоксибензолсульфонил)-N'-алкилмочевины

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %				R _f
					C	H	N	S	C	H	N	S	
					IX	CH ₃	C ₂ H ₅	64,1	146—148	56,41	5,12	8,64	
X	CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	76,3	159—161	50,08	6,55	10,03	11,16	50,33	6,34	9,78	11,07	0,32
XI	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	78,2	147—148	54,78	7,12	8,67	9,61	54,86	7,36	8,53	9,76	0,36
XII	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	75,4	174—175	56,48	7,71	8,40	9,32	56,12	7,65	8,18	9,36	0,38
XIII	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	C ₄ H ₉	76,1	169—170	56,96	7,92	7,80	9,09	57,28	7,91	7,85	8,99	0,41
XIV	C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉	75,8	179—180	58,29	8,11	7,72	8,92	58,35	8,16	7,56	8,65	0,42
XV	C ₇ H ₁₅	C ₄ H ₉	78,3	177—178	59,69	8,21	7,55	8,63	59,35	8,36	7,28	8,34	0,44
XVI	C ₄ H ₉ NHCONHSO ₂	C ₄ H ₉	65,1	216—218	45,39	6,35	12,56	14,55	45,54	6,29	12,49	14,32	0,21

Исключение составляет соединение XIV, не обладающее гипергликемическим действием.

Соединения XVI и XVII также не проявляют заметного гипергликемического действия.

Указанные соединения также проявляют мутагенную активность, о чем будет сообщено дополнительно.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на аппарате «Varian A-60» в D₂O. ТСХ проведена на пластинках «Силуфол UV-254», подвижная фаза для калиевых солей сульфокислот—бутанол-этанол-аммиак-вода (30 : 10 : 2 : 8), а для амидов, бензолсульфонилтиомочевин и мочевины—бутанол-аммиак (7:3).

3-Изопропокситолуол-6-сульфонат калия. К суспензии алкоголята *m*-крезол-6-сульфоната калия, полученной из 113,08 г (0,5 моля) *m*-крезол-6-сульфоната калия и 28,05 г (0,5 моля) КОН в 1 л абс. спирта, прикапывают при нагревании на водяной бане и перемешивании 76,87 г (0,625 моля) изопропилбромид. Смесь кипятят еще 5 час., отгоняют спирт и непрореагировавший изопропилбромид. Сырой остаток растворяют в 200 мл горячей воды. Выделившийся 3-изопропокси-6-сульфонат калия отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход 56,5%. R_f 0,54, проявитель—бромкрезоловый зеленый.

Толуол-2,5-дисульфонат калия. Растворяют 18,7 г (0,1 моля) 6-амино-*m*-толуолсульфокислоты в 100 мл 1 *n* раствора соды и добавляют 100 мл 1 *n* раствора нитрита натрия. Полученный раствор приливают к смеси 125 мл 2 *n* соляной кислоты и 100 г льда. Выпавший осадок отфильтровывают и переносят в 90 мл конц. соляной кислоты. Полученную суспензию прибавляют к смеси 2 г CuCl в 150 мл 30% раствора SO₂ в ледяной уксусной кислоте и поддерживают при 40°. По окончании выделения азота (около 4 час.) реакционную смесь выпаривают в вакууме досуха и растворяют в 30% горячем растворе КОН. Выделившиеся кристаллы толуол-2,5-дисульфоната калия отфильтровывают и сушат при 100°. Выход 72,4%, R_f 0,42, проявитель—бромкрезоловый зеленый.

m-Толлилсерная кислота получена согласно [8], R_f 0,40. Аналогично осуществлено сульфатирование тимола, R_f 0,48. Подвижная фаза—бутанол-аммиак (7 : 3).

3-Окси-4-изопропилтолуол-6-сульфонат калия получен по [9]. R_f 0,61.

N-(2-Метил-4-метоксибензолсульфонил)-*N*-фенилмочевина (IX). К раствору 10 г (0,05 моля) 3-метокситолуол-6-сульфамида в 50 мл ацетона при перемешивании медленно прикапывают 5,95 г (0,05 моля) фенилизотиоцианата и раствор 2 г (0,05 моля) КОН в 10 мл воды. Реакционную смесь перемешивают 2 часа, удаляют ацетон при пониженном давлении и остаток растворяют в 50 мл воды. Раствор фильтруют, фильтрат подкисляют соляной кислотой до pH 2,5—3. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта (табл. 3).

ԲԵՆԶՈՒՍՈՒԼՖՈՆԻԼՄԻՋԱՆՑՈՒԹԵՐԻ ԱՍԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

11. N-2-ՄԵԹԻԼ-4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶՈՒՍՈՒԼՖՈՆԻԼ-N'-ԱԿԻԼՄԻՋԱՆՑՈՒԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԻՊՊԳԼԻԿԵՄԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Վ. Ա. ՇԿՈՒԼՅՈՎ, Լ. Ս. ԱՐՈՎՅԱՆ, Ե. Ս. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ,
Լ. Գ. ՍԱՊՈՆՋՅԱՆ և Հ. Լ. ՄՆՋՅԱՆ

Յ- Ալկոքսիտոլուոլ-6-սուլֆոնիլամիդների և համապատասխան իզոթիոցիանատների փոխադրմամբ ստացված են բենզոլսուլֆոնիլթիոմիդանյութեր: Վերջիններս ջրածնի պերօքսիդով օքսիդացված են N-(2-մեթիլ-4-ալկոքսիբենզոլսուլֆոնիլ)-N'-արկիլմիդանյութերի: Ուսումնասիրված են 3-ալկոքսիտոլուոլի սուլֆուրացման ժամանակ ընթացող վերախմբավորման արգասիքները:

Ուսումնասիրված է ստացված միացությունների հիպոգլիկեմիկ ակտիվությունը:

BENZENESULPHONYLUREA DERIVATIVES

II. SYNTHESIS AND HYPOGLYCEMIC ACTIVITY INVESTIGATION OF N-(2-METHYL-4-ALKOXYBENZENESULPHONYL)-N'-ALKYLUREAS

V. A. SHKULYOV, L. S. ABOVIAN, N. O. STEPANIAN, L. G. SAPONJIAN
and H. L. MNJOYAN

Benzenesulphonylthioureas have been synthesized by the interaction of 3-alkoxytoluene-6-sulphonamides and the corresponding isothiocyanates. Further they have been oxidized to N-(2-methyl-4-alkoxybenzenesulphonyl)-N'-alkylurea with hydrogen peroxide.

A study of the rearrangement products obtained during sulphonation of 3-alkoxytoluene has been conducted.

The hypoglycemic activity of the obtained compounds has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Шкулев, С. Л. Кочаров, Н. О. Степанян, Ж. М. Бунатян, О. Л. Мнджоян, Арм. хмы. ж., 31, 614 (1978).
2. R. A. Smith, J. Am. Chem. Soc., 55, 849 (1933).
3. Ad. Claus, J. Krause, Ber., 20, 3089 (1887).
4. W. P. Wynne, J. Bruce, J. Chem. Soc., 73, 731 (1898).
5. H. Meerwein, G. Dittmar, K. Gollner, K. Hafner, F. Mensh, O. Steinfors, Ber., 90, 841 (1957).
6. Спнт. орг. преп., ИЛ, М., сб. 4, 1953, стр. 477.
7. S. Peterson, Ber., 83, 551 (1950).
8. R. D. Haworth. A. Lapworth, J. Chem. Soc., 125, 1303 (1924).
9. Ad. Claus, J. Krause, J. Prakt. Chem., (2), 43, 345 (1891).
10. H. Rusching, G. Korger, W. Aumüller, H. Wagner, R. Weger, A. Bänder und J. Scholz, Arzneimittelforsch., 8, 448 (1958).

УДК 54.547/542 + 541.6/678.6

СИНТЕЗ 2-ФЕНОКСИ-4,6-бис(4'-КАРБОКСИФЕНИЛ)-s-ТРИАЗИНА,
 ЕГО ХЛОРАНГИДРИДА И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Э. С. АВАНЕСЯН, В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

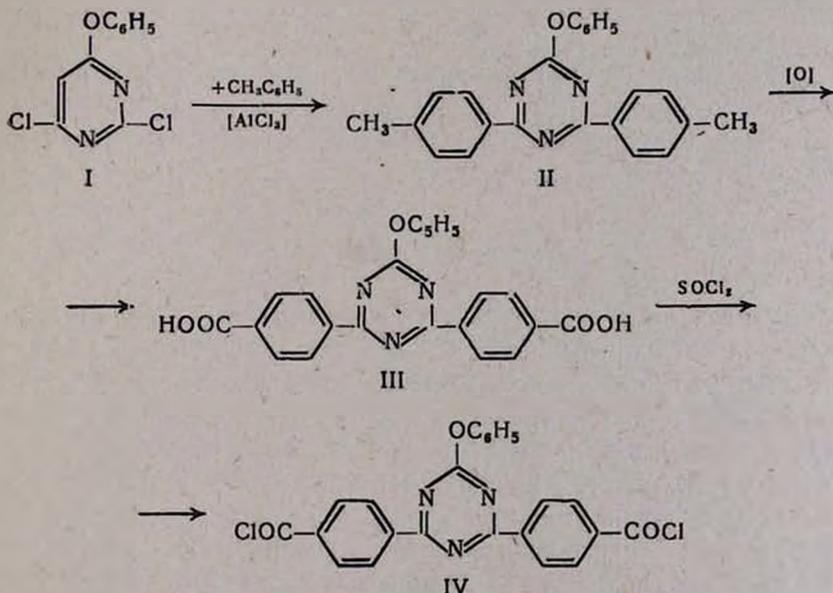
Поступило 26 XII 1977

Осуществлен синтез 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-s-триазина. На основе его хлорангидрида получены полимеры с повышенной тепло- и термостойкостью.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

В работах [1—3] нами описаны дикислоты триазинового ряда и полимеры на их основе, в которых триазиновый цикл соединен с кислотной группой через гетероатом (O, N). Представлялось интересным синтезировать дикислоты с триазиновым циклом, не содержащие упомянутых гетероатомов, и изучить свойства полимеров на их основе.

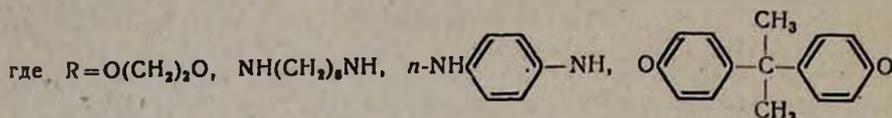
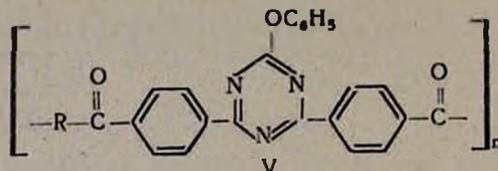
С этой целью арилировали 2,4-дихлор-6-фенокси-s-триазин (ДФТ) толуолом по Фриделю-Крафтсу, а последующим окислением полупродукта получали дикислоту и соответствующий хлорангидрид по схеме



Кипячением ДФТ в толуоле в присутствии избытка хлористого алюминия с последующим разложением образовавшегося комплекса полу-

чали II. Окислением II хромовой смесью синтезировали дикислоту III, а взаимодействием III с избытком тионилхлорида—хлорангидрид IV.

При межфазной поликонденсации IV с бифункциональными соединениями получены полимеры, строение которых (по данным элементного анализа и ИК спектров) соответствует V



Полученные полимеры представляют собой порошки белого или слегка желтоватого цвета, растворимые в *m*-крезоле и серной кислоте, а полиэфиры растворимы также в нитробензоле и амидных растворителях. Некоторые свойства и выходы V представлены в табл. 1. В ИК спектрах полиэфиров обнаружены поглощения (ν , cm^{-1}) в областях, характер-

ных для триазинового кольца (1610—1520) и $\begin{matrix} O \\ || \\ C-O-C \end{matrix}$ группы (1740, 1270—1180), а в полиамидах—поглощения, характерные для триазинового кольца (1560—1470), $C=O$ и NH групп (1660 и 3330, соответственно).

Изучение термоокислительной устойчивости полученных полимеров показало, что отсутствие гетероатома между триазиновым циклом и карбоксифенильной группой дикислоты приводит к повышению тепло- и термостойкости полимеров (табл. 2).

Экспериментальная часть

ДФТ получали из цианурхлорида по [4]. Этиленгликоль и гексаметилендиамин очищали фракционной перегонкой непосредственно перед употреблением. Диан очищали 2-кратной перекристаллизацией из 20% уксусной кислоты с активированным углем, затем из толуола с оксидом алюминия (бесцветные игольчатые кристаллы с т. пл. 154—155°). *p*-Фенилендиамин (т. пл. 140°) очищали перекристаллизацией из воды с активированным углем в токе азота.

2-Фенокси-4,6-бис(4'-метилфенил)-s-триазин (II). К суспензии 66,7 г (0,5 моля) хлористого алюминия в 100 мл сухого толуола при перемешивании и температуре 90° прикапывают раствор 24,2 г (0,1 моля) ДФТ в 100 мл толуола. Смесь кипятят 8 час., охлаждают и разлагают смесью льда и соляной кислоты. Затем смесь фильтруют, веществ-

во на фильтре промывают горячей водой и ацетоном и высушивают при 100°. Получают 16,2 г (46%) II, после перекристаллизации из диоксана—белые игольчатые кристаллы с т. пл. 172—174°. Найдено %: С 77,83; Н 5,63; N 11,76. $C_{23}H_{19}N_3O$. Вычислено %: С 78,16; Н 5,42; N 11,89. ИКС, ν , cm^{-1} : С=N сопр. и фенил 1590, 1570, 1530; С-О-С 1210, 1180, 1150.

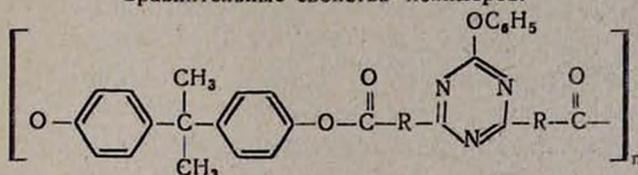
Таблица Г

Свойства полимеров V на основе хлорангидрида 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксо-фенил)-s-триазина при межфазной поликонденсации

Второй компонент	Выход полим., %	Т. разм. полим., °С	[η] полим. при 20°С, дл/г	N, %		Т. начала разложения, °С (ДТГ)
				найдено	вычислено	
Этиленгликоль	34	220—230	0,16	8,68	9,56	250
Диан	57	295—300	0,30	6,52	6,93	275
Гексаметилендиамин	49	310—320	0,23	13,63	14,18	300
л-Фенилендиамин	53	500	0,17	13,96	14,42	410

Таблица 2

Сравнительные свойства полимеров:



R	[η], полим. при 20°С, дл/г	Т. разм. полим., °С	Т. начала разложения, °С (ДТГ)	Потеря веса полимера при 310°, %
	0,28	190—200	—	10 [3]
	0,30	295—300	275	3

2-Фенокси-4,6-бис(4'-карбоксофенил)-s-триазин (III). Смесь 17,67 г (0,05 моля) II, 73,6 г бихромата калия, 164 г воды и 265 г серной кислоты (уд. вес 1,8) при энергичном перемешивании нагревают 8 час. Смесь охлаждают, разбавляют 350 мл воды и фильтруют стеклянным фильтром, вещество на фильтре тщательно промывают водой, кипятят 10 мин. с 5 г едкого натра и 10 г угля в воде. Затем фильтруют в горячем виде, подкисляют фильтрат соляной кислотой до pH 4, выпавшие хлопья отфильтровывают, промывают водой и сушат при 100°. Получают 10,3 г (49,8%) III, которую очищают 2-кратным кипячением ее натриевой соли с активированным углем в воде с последующим подкислением фильтрата. Очищенная указанным способом дикислота III—

белый мелкокристаллический порошок с т. пл. 358—360°. Найдено %: С 66,08; Н 3,51; N 10,26. $C_{23}H_{15}N_3O_5$. Вычислено %: С 66,80; Н 3,63; N 10,16. ИКС, ν , cm^{-1} : С=O 1690, С=N сопр. и фенил 1610, 1580, 1550, 1510; ОН кисл. 3300—3000.

Хлорангидрид 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-s-триазина (IV). Смесь 4,13 г (0,01 моля) III и 11,9 г (0,1 моля) тионилхлорида в 15 мл очищенного хлороформа [5] кипятят 10 час. и фильтруют в горячем виде. От фильтрата отгоняют избыток тионилхлорида и хлороформ, а остаток перекристаллизовывают из гексана. Получают 3,5 г (78%) IV—бледно-желтый мелкокристаллический порошок с т. пл. 78—79°. Найдено %: С 61,81; Н 3,12; Cl 16,12; N 9,01. $C_{23}H_{13}Cl_2N_3O_3$. Вычислено %: С 61,33; Н 2,91; Cl 15,76; N 9,33. ИКС, ν , cm^{-1} : С—Cl 1780, С=N сопр. и фенил 1600, 1560, 1510.

Межфазная поликонденсация. К 0,1 М водно-щелочному раствору бис-фенола, гликоля или диамина при перемешивании (около 1200 об/мин) быстро прикапывают 0,1 М раствор IV в хлороформе и перемешивают еще 20 мин. Полученные полимеры отфильтровывают, промывают горячей водой, ацетоном и эфиром и высушивают при 100° до постоянного веса.

Т. разм. полимеров определяли в капиллярах обычным способом, т. пл. III—в запаянном капилляре (в связи с возгоняемостью вещества), характеристические вязкости ($[\eta]$) V—в вискозиметре Уббелюде при 20°, для растворов полиэфиров—в *m*-крезоле, а полиамидов—в конц. серной кислоте. ИК спектры II—V записаны на приборе UR-20 в вазелине и брикетах с KBr. Термогравиметрический анализ (ДТГ) V проводили нагреванием навески полимера на воздухе от 20 до 500° (5°/мин, дериватограф системы Паулик, Паулик и Эрдей). Из данных кривых ТГ путем соответствующих вычислений построили кривые зависимости потери веса от температуры.

**2-Ֆենօքսի-4,6-բիս(4'-կարբօքսիֆենիլ)-s-տրիազինի, ևրս
բլորանշիտրիտի եվ ԳՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ**

Է. Ս. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ, Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ և Գ. Մ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ

Սինթեզված է դիֆթոնների նոր շարք, որտեղ 2-ֆենօքսի-4,6-բիս(4'-կարբօքսիֆենիլ)-s-տրիազինային ցիկլի և կարբօքսիֆենիլ խմբի միջև հետերոատոմ չի պարունակվում: Վերջինիս քլորանհիդրիդի հիման վրա ստացված են բարձր ջերմակայունություն ունեցող պոլիմերներ:

SYNTHESIS OF 2-PHENOXY-4,6-*bis*-(4'-CARBOXYPHENYL)-*s*-TRIAZINE, ITS ACID CHLORIDE AND POLYMERS ON THEIR BASIS

E. S. AVANESSIAN, V. N. ZAPLISHNI and G. M. POGHOSSIAN

A new series of dicarboxylic acids has been synthesised, where no heteroatom is found between the 2-phenoxy-4,6-*bis*(4'-carboxyphenyl)-*s*-triazine ring and the carboxyphenyl group. Polymers with high thermostability have been obtained on the basis of their acid chlorides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 505 (1976).
2. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Э. Б. Бохян, Арм. хим. ж., 30, 337 (1977).
3. Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, Д. Н. Оганесян, Э. С. Аванесян, Арм. хим. ж., 30, 505 (1977).
4. R. Hirt, H. Nidecker, R. Berchtold, Helvs. Chim. Acta, 33, 1367 (1955).
5. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, Изд. «Мир», М., 1976, стр. 443.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.29+547.46

4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАН—РАСТВОРИТЕЛЬ ДЛЯ АЛКИЛИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ МЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛКИЛГАЛОГЕНИДАМИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЕДКОГО КАЛИ ИЛИ НАТРА

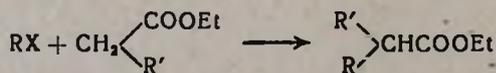
А. А. ГЕВОРКЯН, П. И. КАЗАРЯН и С. В. АВАКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 III 1978

Алкилирование активных метиленовых соединений алкилгалогенидами является одной из широко применяемых в органической химии реакций [1]. В качестве оснований, как правило, применяют алкоголяты калия или натрия, получаемые из соответствующих металлов непосредственно в начало опыта. Это обстоятельство в значительной степени уменьшает препаративную ценность реакции. Чтобы обойти указанный недостаток, был предложен ряд вариантов, исключающих применение щелочных металлов [2,3]. Однако все они не нашли широкого применения из-за низких выходов целевых продуктов или же малодоступности предлагаемых растворителей [2].

Успехи, достигнутые нами при проведении реакции Фаворского в 4,4-диметил-1,3-диоксане [4], подсказали использовать этот растворитель и для алкилирования соединений с активными метиленовыми группами. Было показано, что, действительно, алкилирование малонового, ацетоуксусного и циануксусного эфиров в 4,4-диметил-1,3-диоксане удается провести под действием едкого кали или натра с высокими выходами.



Как и следовало ожидать [5], в основном идет С-алкилирование.

Благодаря высоким выходам целевых продуктов, использованию общедоступных и безопасных реагентов, а также применению такого растворителя как 4,4-диметил-1,3-диоксан (многократное промежуточное соединение в производстве изопрена по Принсу [6]) предлагаемый метод лишен большинства недостатков прежних вариантов реакции.

Экспериментальная часть

Индивидуальность и чистота полученных соединений определены на приборе ЛХМ-8Д с катарометром на 2 м колонке, наполненной хроматоном с 5% апиэзона L при 150—200°, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин.

Алкилирование активных метиленовых соединений алкилгалогенидами. Смесь 0,2 моля едкого кали или натра и 100 мл 4,4-диметил-1,3-диоксана при перемешивании нагревают при 80—90° до получения тонкой суспензии едкой щелочи в растворителе. В течение 10—20 мин. прибавляют 0,2 моля активного метиленового соединения так, чтобы температура реакционной среды оставалась в пределах 70—80°, после чего при этой же температуре (в случае низкокипящих алкилгалогенидов температуру снижают до 55—60°) по каплям прибавляют 0,1 моля алкилгалогенида. Реакционную смесь перемешивают еще 3—7 час., выливают в ледяную воду, экстрагируют 4,4-диметил-1,3-диоксаном и высушивают над $MgSO_4$. После отгонки растворителя разгонкой в вакууме выделяют продукт реакции (табл.).

Таблица

R	R'	Выход в % с применением	
		KOH	NaOH
$CH_2=CHCH_2$	CH_3CO [7а]	94,9	83,5
	$COOEt$ [7б]	70,0	—
	CN [7в]	81,6	90,8
$C_6H_5CH_2$	CH_3CO [7в]	83,6	70,0
	$COOEt$ [7г]	50,0	53,6
C_4H_9	CH_3CO [7д]	54,9	—
	$COOEt$ [7е]	26,0	—
$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ C=CHCH_2 \\ \\ CH_3 \end{matrix}$	CH_3CO [7ж]	53,5	—

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ч. Кон, Х. Л. Холмс, Г. О. Хаус, Органические реакции, ИЛ, 1959, стр. 125.
2. К. Ingold, J. Chem. Soc., 119, 305 (1921); Ch. Weizmann, E. Bergmann, M. Sulzbacher, J. Org. Chem., 15, 918 (1950); Ch. Weizmann, англ. пат. 582191; С. А., 41, 2436 (1947).
3. А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1887 (1954).
4. А. А. Геворкян, А. С. Меликян, П. И. Казарян, С. В. Авакян, Арм. хим. ж., 30, 790 (1977).
5. О. А. Реутов, А. Л. Курц, Усп. хим., 46, 1964 (1977).
6. С. К. Огородников, Г. С. Идлис, Производство изопрена, Л., 1973.
7. а) Beil., 3, 738 (256); б) Beil., 2, 776; в) Beil., 10, 710; г) Beil., 9, 869 (381); д) Beil., 3, 706; е) Beil., 2 (282); ж) Beil., 3, 740.

УДК 547.63+547.638+547.8.87

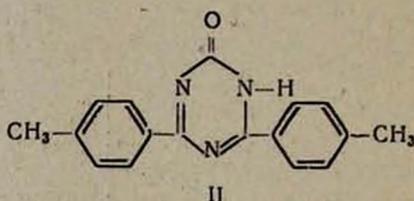
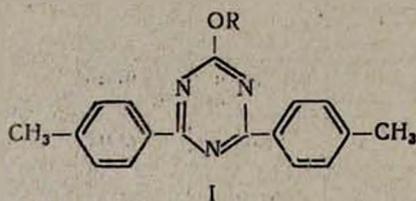
О РАЗРЫВЕ СВЯЗИ УГЛЕРОД—КИСЛОРОД ПРИ АРИЛИРОВАНИИ МОНОАЛКОКСИЗАМЕЩЕННОГО ЦИАНУРХЛОРИДА

Г. М. ПОГОСЯН, В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ и Э. С. АВАНЕСЯН

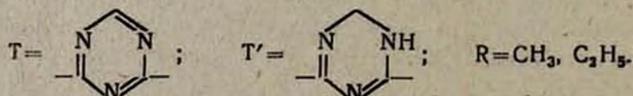
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 III 1978

При арилировании моноалкоксизамещенных цианурхлоридов (МАЦХ) толуолом по Фриделю-Крафтсу вместо ожидаемых 2-алкокси-4,6-бис(4'-метилфенил)-s-триазинов (I) нами получен 4,6-бис(4'-метилфенил)-2-оксо-2,3-дигидро-s-триазин (II).



Реакцию проводили кипячением МАЦХ в толуоле в присутствии хлористого алюминия с последующим разложением образовавшегося комплекса смесью льда и соляной кислоты. Оказалось, что одновременно с арилированием происходит отщепление галоидалкила подобно расщеплению анизола [1] и других жирноароматических эфиров [2,3]. Реакция расщепления связи алкил—кислород, по-видимому, протекает через образование соответствующего комплекса с хлористым алюминием с последующим его разложением.



Максимальный выход конечного продукта наблюдался при эквимольном соотношении МАЦХ : AlCl_3 . Изменение количества хлористого алюминия не влияет на ход реакции, а отражается лишь на выходе продукта II.

Изучение масс-спектров продуктов арилирования показало наличие некоторых пиков осколочных ионов, соответствующих структуре II. При арилировании 2,4-дихлор-6-метокси- и 2,4-дихлор-6-этокси-*s*-триазинов выделен один и тот же продукт II, идентифицированный т. пл. и ИК спектрами.

Интересно, что при арилировании толуолом 2,4-дихлор-6-феноксис-*s*-триазина расщепляющего действия хлористого алюминия на эфирную связь не наблюдается, и образуется исключительно продукт I.

Экспериментальная часть

К суспензии 13,3 г хлористого алюминия в 0,05 л толуола при 100° прибавляют 9 г 2,4-дихлор-6-метокси-*s*-триазина [4] в 0,1 л толуола. Кипятят при перемешивании 10 час. и выливают смесь на лед с соляной кислотой, фильтруют, промывают горячей водой и ацетоном. Получают 11,7 г (80%) 4,6-бис(4'-метилфенил)-2-оксо-2,3-дигидро-*s*-триазина (II); после 2-кратной перекристаллизации из *N,N*-диметилформамида с активированным углем т. пл. 320—322°. ИК спектр, ν , см^{-1} : C=O 1690; N—H 3230, 3320; C=C сопр. и триазиновое кольцо 1610, 1590, 1550, 1520. Найдено %: C 73,43; H 5,62; N 14,91. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено %: C 73,62; H 5,45; N 15,15.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Hartman, L. Gattermann, Ber., 25, 3531 (1892).
2. P. Pflaffer, E. Haask, Ann., 460, 156 (1928).
3. P. Pflaffer, W. Loewe, J. prakt. Chem., 147, 293 (1936).
4. J. R. Dudley, J. T. Thurston, F. C. Shaeffer, H. H. Dagfrid, J. H. Clarence, A. Pierrepont, J. Am. Chem. Soc., 73, 2986 (1951).