

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Основан в 1947 г.
Выходит 12 раз в год

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ն Ե Գ Ի Ա

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

Ընդհանուր և Ֆիզիկական Բիմիա

Մխիթարյան Ա. Լ., Սիմոնյան Լ. Խ., Մելքոնյան Ռ. Գ., Բելլերյան Ն. Մ. — Ամինո- սպիրտների ազդեցությունը վինիլացետատ — ալիբիտերիլ սուպուրմեման հաստատունների վրա	83
Գրիգորյան Ա. Կ. — Ջրային միջավայրում կուսույի հիդրոպերօքսիդի հետ զինթա- նոլամինի ռեակցիայի կինետիկան երկարժեք պղնձի բացակայությամբ և առկայությամբ	87
Եղոյան Ռ. Վ., Գրիգորյան Վ. Վ., Բելլերյան Ն. Մ. — Դիմեթիլսուլֆոնէթիլմեթ- ալիբիտի սուլֆոմեման օրենսդրությունների ուսումնասիրությունը մեթանոլ և ջուր-մեթանոլային համակցի միջավայրում	93
Ներսեսյան Դ. Մ., Ալավերդյան Օ. Բ., Եղիշարյան Ա. Ա. — Մոլիբդենի կոոպերա- կապարի օքսիդ պարունակող ապակե զանգվածում	97

Սնորգամակում և ամալիաիկ Բիմիա

Մանվելյան Մ. Գ., Հովհաննիսյան Է. Ռ., Գալստյան Վ. Դ. — $\text{CoCl}_2 - \text{KAlO}_2 -$ $\text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ սխեմայի ուսումնասիրությունը 20° -ում	102
Միրզոյան Ֆ. Վ., Թառալյան Վ. Մ., Հայրիյան Է. Գ. — Մոլիբդենադեմանական թթվի փոխազդեցությունը թիադինային շաքարի ներկայությամբ հետ	106

Օրգանական Բիմիա

Մխիթարյան Գ. Ռ., Քիմոյան Ֆ. Ս., Խրիմյան Ա. Գ., Բաղանյան Շ. Հ. — Չնդեցած միացությունների ռեակցիաները LXI. Ալիլպրոպարգիլ հալոգենիդների և ամինների ռեակցիաների յուրահատկությունները	113
Մուշեղյան Ն. Գ., Վարդանյան Ա. Գ., Մելիքյան Մ. Հ. — 1-էթօքսիբուտին-2-ի հիդրոսիլիլացումը	120
Մեսրոպյան Է. Գ., Համբարձումյան Գ. Բ., Բունիաթյան Յու. Ա., Դանդոյան Մ. Տ. — Ոչ սիմետրիկ օքսիբուտենների միջմոլեկուլային կոոպերացիայի ցիկլիկ և ացիկլիկ կետոնների հետ	124
Պողոսյան Ա. Հ., Հովհաննիսյան Լ. Լ., Չառչյան Կ. Ա. — Ինդուլի ածանցյալներ, LXIII. N-[[$(\beta$ -իսոպրոպիլ-3')էթիլ], N-{տրանս-2-օքսիմեթիլ-3-ցիկլոհեքս- նիլ-1)մեթիլ]ամին և նրա ածանցյալները	129
Թարխանյան Հ. Ս. — Պղնձի մոնոքլորիդի և ամոնիումի քլորիդի ջրային լու- ծույթներում ացետիլենի լուծելիության ուսումնասիրությունը	134
Թարխանյան Հ. Ս., Վարդանյան Մ. Հ. — Պղնձի մոնոքլորիդի և ամոնիումի քլոր- իդի ջրային լուծույթներում, ացետիլենի դիմեման մակրոկինետիկայի ուսումնասիրությունը	139
Բաղդասյան Վ. Ե., Մկրտչյան Ա. Լ., Հովսեփյան Ա. Ս., Դուրանց Դ. Գ., Խաչատրյան Ս. Ս. — Էթիլենի մեթանոլից մաքրման պրոցեսի հետազոտությունները մոլեկուլային մազերի միջոցով	144

Կարճ հաղորդումներ

Շահնագարյան Գ. Մ., Բայրյան Բ. Է. — Բրոմի միգրման ընտրողականությունը հեմինալ քլորբրոմվինիլային միացությունները թթվածնով օքսիդացնելիս Պողոսյան Ա. Հ., Թառալյան Գ. Տ. — Ինդուլի ածանցյալներ, LXIV. Իզոմեր 1,2, 3,4,6a,8,7,8,13b,13c-դեկահիդրո-13H-բենզո(g)-ինդոլ(2,3-a) ինդուլիդների Ալավերդյան Գ. Շ. — Պրոպանի թերմիկ դանդաղ օքսիդացման ռեակցիայի վրա ջրի գոլորշիների, ացետալդեհիդի և ջրածնի պերօքսիդի հալվման ազդե- ցությունը ուսումնասիրման մեթոդիկայի մասին	149
	151
	154

Նամակներ Խմբագրությանը

Բաղդասարյան Գ. Օ., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Պլատինի մեկե- րեռլթի վրա մեթիլհիդրոպերօքսիդի բույրային ժամանակ ռադիկալների գոյացում	157
--	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Мхитарян С. Л., Симонян Л. Х., Мелконян Р. Г., Бейлерян Н. М.</i> — Влияние аминспиртов на константы сополимеризации винилацетата с акрилонитрилом	83
<i>Григорян С. К.</i> — Кинетика реакции гидроперекиси кумола с динитаноламином в водной среде в отсутствие и в присутствии двухвалентной меди	87
<i>Егоян Р. В., Григорян В. В., Бейлерян Н. М.</i> — Исследование закономерностей полимеризации диметиламиноэтилмегакрилата в метаноле и в водно-метанольных гомогенных средах	93
<i>Нерсисян Г. М., Аллавердян О. Б., Едигарян А. А.</i> — Коррозия молибдена в стекломассе, содержащей окись свинца	97

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Манвелян М. Г., Оганесян Э. Б., Галстян В. Д.</i> — Исследование системы $\text{CoCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 20°	102
<i>Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Айриян Э. Х.</i> — Взаимодействие молибденогерманиевой кислоты с тиазиновыми красителями	106

Органическая химия

<i>Мхитарян Г. Р., Киноян Ф. С., Хрджян А. П., Бадалян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. LXI. Об особенностях реакции аллилпропаргильных галогенидов с аминами	113
<i>Мушегян Н. Г., Вартамян А. Г., Меликян М. О.</i> — Гидроксирование 1-этоксипутина-2	120
<i>Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Буянтян Ю. А., Дангян М. Т.</i> — Межмолекулярная конденсация несимметричных оксиранов с циклическими кетонами и кетонами алифатического ряда	124
<i>Погосян С. А., Оганесян Л. Л., Чаушян К. А.</i> — Производные индола. LXIII. N-[β-(индолил-3)этил]-, N-[(транс-2-оксиметил-Δ ⁴ -циклогексенил-1)метил]амин и его производные	129
<i>Тарханнян А. С.</i> — Исследование растворимости ацетилен в водных растворах хлористой меди и хлористого аммония. I	134
<i>Тарханнян А. С., Варданын М. А.</i> — Исследование макрокинетики димеризации ацетилен в водном растворе хлористой меди и хлористого аммония. II	139
<i>Бадалян В. Е., Мкртчян А. Л., Овсепян С. С., Долунц Д. Г., Хачатрян С. С.</i> — Исследование процесса очистки этилена от метанола с помощью молекулярных сит	144

Краткие сообщения

<i>Шахназарян Г. М., Баян Б. Э.</i> — О селективности миграции брома при окислении гетеробромхлорвиниловых соединений кислородом	149
<i>Погосян С. А., Татевосян Г. Т.</i> — Производные индола. LXIV. Изомерные 1,2,3,4,4a,5,7,8,13b,13c-декагидро-13H-бенз(g)индоло(2,3-a)индолизины	151
<i>Аллавердян Г. Ш.</i> — О методике изучения влияния добавок перекиси водорода, ацетальдегида и паров воды на медленную реакцию термического окисления пропана	154

Письма в редакцию

<i>Багдасарян Г. О., Варданын И. А., Налбандян А. Б.</i> — Образование радикалов OH при распаде гидроперекиси метила на платиновой поверхности	157
---	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Mkhitarian S. L., Simonian L. Kh., Melkonian R. G., Beylerian N. M.</i> — The Influence of Aminoalcohols on Copolymerization Constants of Vinylacetate and Acrylonitrils	83
<i>Grigorian S. K.</i> — Kinetics of the Cumene Hydroperoxide-Diethanolamine Reaction in Aqueous Solutions in the Presence and Absence of Cupric Ions	87
<i>Eghoyan R. V., Grigorian V. V., Beylerian N. M.</i> — Investigation of Dimethylaminoethylmethacrylate (DMAMA) Polymerization in Methanol and Methanol-Water Homogeneous Mixtures	93
<i>Nersessian G. M., Alaverdian O. B., Yedigarian A. A.</i> — Corrosion of Molybdenum in Melted Lead Glass	97

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Manvellan M. G., Hovhannisian E. B., Galstian V. D.</i> — Investigation of the $\text{CoCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ System at 20°C	102
<i>Mirzoyan F. V., Tarayan V. M., Halriyan E. K.</i> — The Interaction of the Basic Dyes Dimethylthionine and Methilene Yellow with Mollibogermanic Acid	106

Organic Chemistry

<i>Mchitarian G. R., Kinoyan F. S., Khrimian A. P., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. LXI. The Specialities of the Reaction between Allyl Propargyl Halides and Amines	113
<i>Musheghian N. G., Vardanian A. G., Melikian M. H.</i> — Hydrosilylation of 1-Ethoxybutyn-2	120
<i>Mesrobian E. G., Hambartsoumian G. B., Bounatlian Yu. A., Danghian M. T.</i> — Intramolecular Condensation of Non-Symmetrical Oxiranes with some Cyclic and Aliphatic Ketones	124
<i>Poghossian S. H., Hovhannisian L. L., Chaoushian K. A.</i> — Indole Derivatives. LXIII. N-[β -(Indolyl-3')ethyl], N-[(trans-2-oxymethyl- Δ^4 -cyclohexenyl-1)methyl]amine and Its Derivatives	129
<i>Tarkhantian H. S.</i> — Studies of Acetylene Solubility in Aqueous Solutions of Cuprous Chloride and Ammonium Chloride	134
<i>Tarkhantian H. S., Vardanian M. H.</i> — Studies of Macrokinetics of Acetylene Dimerization in Aqueous Solutions of Cuprous and Ammonium Chlorides	139
<i>Badalian V. E., Mkrtchian A. L., Ovsepiyan S. S., Dolountz D. G., Khachatryan S. S.</i> — Investigation of the Ethylene Purification Process from Methanol with Molecular Sieves	144

Short Communications

<i>Shahnazarian G. M., Bayatlian B. E.</i> — About the Selective Migration of Bromine in the Oxidation of hem-Bromochlorovinyl Compounds with Oxygen	149
<i>Poghossian S. H., Tatevossian G. T.</i> — Indole Derivatives. LXIV. 1,2,3,4,6a, 5,7,8,13b,13c-Decahydro-13H-benz(g)indolo(2,3-a)indolizine Isomers	151
<i>Alaverdian G. Sh.</i> — About the Methods of Investigating the Influence of Hydrogen Peroxide, Acetaldehyde, and Steam Additions on the Slow Thermal Oxidation of Propane	154

Letters to the Editor

<i>Baghdassarlian G. O., Vardanian I. A., Nalbandian A. B.</i> — The Evidence of Forming of OH Radicals by Decomposition of Methyl Hydroperoxide on the Platinum Surface	157
--	-----

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 678.745.32—139(088.8)

ВЛИЯНИЕ АМИНОСПИРТОВ НА КОНСТАНТЫ
 СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА
 С АКРИЛОНИТРИЛОМ

С. Л. МХИТАРЯН, Л. Х. СИМОНЯН, Р. Г. МЕЛҚОНЯН
 и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 XII 1977

Проведена совместная полимеризация винилацетата и акрилонитрила, инициированная перекисью бензоила (ПБ) в присутствии триэтанолamina (ТЭА), диэтанолэтиламина (ДЭтЭА) и диэтилэтанолamina (ДЭЭтА).

Рассчитаны константы сополимеризации. Установлено, что аминосспирты влияют на относительную реакционную способность винилацетата и акрилонитрила. Предполагается, что влияние их обусловлено образованием комплексов между молекулами аминосспиртов и макромолекулами.

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылок 5.

Полученные ранее данные по полимеризации винилацетата в массе в присутствии двухкомпонентной инициирующей системы—перекись бензоила (ПБ) и аминосспирты—показали, что аминосспирты не только участвуют в актах инициирования и передачи цепи, но и влияют на отношение $k_p/\sqrt{k_{06}}$ [1, 2], что объяснялось возможностью участия аминосспиртов в актах роста и обрыва цепи. Предполагалось образование комплекса между молекулами аминосспиртов и поливинилацетатными радикалами. Для подтверждения вышеуказанного предположения была проведена совместная полимеризация винилацетата и акрилонитрила, т. к. константы сополимеризации непосредственно связаны с константой роста цепи.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Изучена сополимеризация винилацетата (M_1) и акрилонитрила (M_2) в массе при четырех различных соотношениях (M_1) и (M_2), при постоянной концентрации перекиси бензоила и динитрила азо-бис-изомасляной кислоты, при четырех переменных концентрациях аминосспиртов. Конверсии не превышали 10%. Полученный сополимер осаждали

гексаном. Сополимер неоднократно промывали этанолом или ацетоном с целью очистки сополимера от частично образовавшихся гомополимеров винилацетата.

Пленки сополимера, приготовленные из 33% диметилформамидного раствора, исследовались на инфракрасном спектрометре «UR-20» в области 2900—700 см^{-1} . За изменением поглощения характерных групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$ следили по полосам 1700 и 2340 см^{-1} , соответственно. Было установлено, что независимо от природы аминоспирта с увеличением его концентрации включение количества винилацетатных звеньев в цепь сополимера увеличивается. Состав определялся на рефрактометре «URФ-23» и рассчитывался согласно формуле

$$X_A n_D^A + (1 - X_A) n_D^B = \bar{n}_D^{AB}$$

В таблице приведен один частный пример.

Таблица

Состав сополимера для исходной смеси мономеров

	$\frac{[\text{BA}]}{[\text{AK}]} = \frac{48}{52}$		
Переокиси, $6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л	Триэтанол- амин, 10^{-3} моль/л	n_D	X_{BA}
перекись бензоила	6,8	1,5066	0,362
	13,6	1,5060	0,378
	20,4	1,5055	0,400
	27,2	1,5050	0,405
динитрил азо-бис-изо- масляная кислота	6,8	1,5065	0,37
	13,6	1,5043	0,392
	20,4	1,4995	0,445

Константы сополимеризации определялись методом Майо и Льюиса, Альфрея, Гольфингера.

На рис. 1—4 иллюстрирована зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси при различных количествах добавок триэтанол-амина и этилдиэтанол-амина и приведены значения r_1 и r_2 для различных аминов и их начальных концентраций.

Изученные аминоспирты отличаются друг от друга количеством спиртовых групп. Установлено, что с уменьшением числа ОН групп в молекуле усиливается влияние аминоспирта на константы роста цепи.

По-видимому, это обусловлено возможностью образования водородных связей между ОН группами аминоспиртов и свободной валентностью макрорадикалов. Это взаимодействие приводит к уменьшению реакционной способности макрорадикалов. Естественно, что степень взаимодействия во многом зависит от числа ОН групп в аминоспирте.

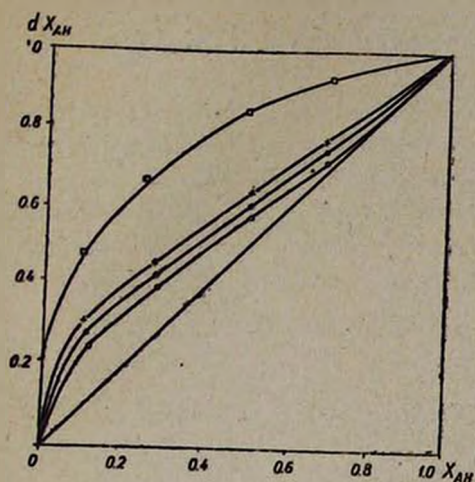


Рис. 1. $[ПБ]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[A]_0$ — ТЭА. х — $6,8 \cdot 10^{-3}$, ● — $13,6 \cdot 10^{-3}$, ○ — $20,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, □ — без амина. х — $r_1 = 0,30$, $r_2 = 1,10$; ● — $r_1 = 0,33$, $r_2 = 0,9$; ○ — $r_1 = 0,24$, $r_2 = 0,63$.

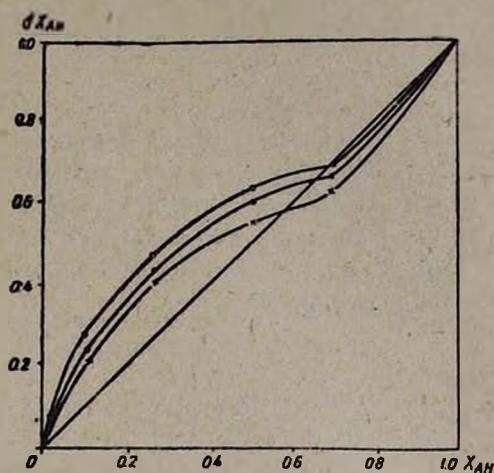


Рис. 2. $[ДАК]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[A]_0$ — ТЭА, ○ — $6,8 \cdot 10^{-3}$, ● — $13,6 \cdot 10^{-3}$, х — $20,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. ○ — $r_1 = 0,26$, $r_2 = 1,11$; ● — $r_1 = 0,28$, $r_2 = 0,98$; х — $r_1 = 0,25$, $r_2 = 0,46$.

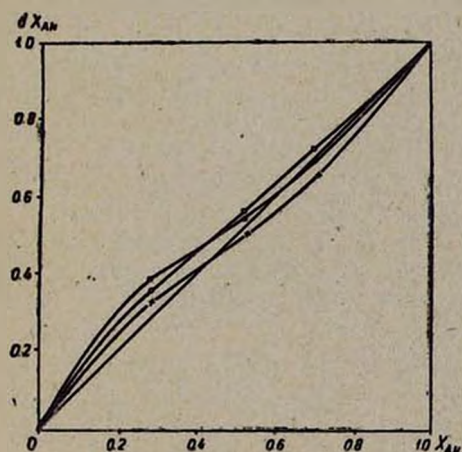


Рис. 3. $[ПБ]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[A]_0$ — ДЭтолЭА. ○ — $6,8 \cdot 10^{-3}$, ● — $13,6 \cdot 10^{-3}$, х — $20,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. ○ — $r_1 = 0,52$, $r_2 = 0,76$; ● — $r_1 = 0,57$, $r_2 = 0,67$; х — $r_1 = 0,54$, $r_2 = 0,60$.

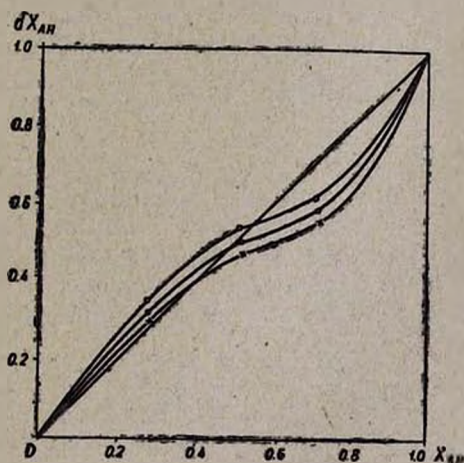


Рис. 4. $[ДАК]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[A]_0$ — ДЭтолЭА. ○ — $6,8 \cdot 10^{-3}$, ● — $13,6 \cdot 10^{-3}$, х — $20,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. ○ — $r_1 = 0,40$, $r_2 = 0,38$; ● — $r_1 = 0,52$, $r_2 = 0,42$; х — $r_1 = 0,55$, $r_2 = 0,38$.

ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ-
ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ս. Լ. ՄԽԻՐԱՐՅԱՆ, Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԲՈՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է վինիլացետատի և ակրիլոնիտրիլի համատեղ պոլիմե-
րումը՝ հարուցված բենզոիլպերօքսիդով, տրիէթանոլ-, դիէթանոլէթիլ- և դի-
էթիլէթանոլամինների ներկայությամբ: Հաշվվել են սոպոլիմերման հաստա-
տունները: Հաստատված է, որ ամինասպիրտները ազդում են վինիլացետատի
և ակրիլոնիտրիլի հարաբերական ռեակցիոնունակության վրա: Ծնթադրվում
է, որ այն պայմանավորված է մակրոմոլեկուլի և սպիրտի միջև կոմպլեքսի
առաջացումով:

THE INFLUENCE OF AMINOALCOHOLS ON THE
COPOLYMERIZATION CONSTANTS OF VINYL ACETATE
AND ACRYLONITRILE

S. L. MKHITARIAN, L. Kh. SIMONIAN, R. G. MELKONIAN
and N. M. BEYLERIAN

The copolymerization of vinyl acetate and acrylonitrile initiated by
benzoyl peroxide and in aminoalcohol systems (triethanol, diethylethanol
and ethyldiethanolamines) has been carried out.

It is assumed that complexes are formed between growing macro-
radicals and aminoalcohol molecules.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 570 (1972).
2. С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 21, 376 (1968).
3. С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 22, 384 (1969).
4. R. G. Fordyce, E. G. Chapin, G. E. Ham, J. Am. Chem. Soc., 70, 2489 (1948).
5. L. P. Witnauer, N. Watkins, W. S. Port, J. Pol. Sci., 20, 213 (1956).

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА С ДИЭТАНОЛАМИНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ОТСУТСТВИИ И В ПРИСУТСТВИИ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 IX 1977

Установлено, что ГПК в присутствии диэтанолamina (ДЭола) расходуется двумя параллельными реакциями второго порядка. Одна из них—катализированный распад димера ГПК под действием молекулы аминоспирта (II), вторая—непосредственная реакция между ГПК и ДЭола (I). Обе реакции нерадикальные. Температурная зависимость констант скоростей выражается уравнениями

$$K_1 = 2,88 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{20800}{RT}} \text{ л/моль} \cdot \text{мин} \quad (I)$$

$$K_2 = 2,85 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{17700}{RT}} \text{ л/моль} \cdot \text{мин} \quad (II)$$

Найдено также, что комплекс Cu^{2+} с ДЭола катализирует распад ГПК. Эта реакция радикально-цепная и $W_{\text{кат.}} = K_{\text{кат.}} \cdot (\text{Cu}^{2+})^{0,7} \cdot (\text{ГПК})$ (ДЭола). Температурная зависимость констант скоростей выражается уравнениями

$$K_{\text{кат.}} = 1,32 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{16000}{RT}} \text{ л/моль} \cdot \text{мин (на воздухе).}$$

$$K_{\text{кат.}} = 4,42 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{14000}{RT}} \text{ л/моль} \cdot \text{мин (в атмосфере } \text{N}_2\text{)}$$

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 11.

Из ранних работ [1—4] известно, что в водных растворах в присутствии аминоспиртов (кроме моноэтанолamina) гидроперекись кумола (ГПК) расходуется двумя параллельными реакциями второго порядка: каталитически—под действием молекулы аминоспирта, и непосредственной реакцией ГПК с аминоспиртом. Было показано, что каталитическая активность аминоспирта обусловлена наличием в молекуле аминной и гидроксильной групп [4, 5]. Не содержащие спиртовых групп амины не обладают каталитической активностью [5—8].

В работах [9, 10] показано также, что катионы переменной валентности (Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и др.) катализируют распад ГПК в присутствии триэтанолamina, триэтиламина и морфолина.

Наблюдаемый перерасход гидроперекиси в этих реакциях обусловлен действием кинетически активных комплексов катионов с аминами (состав 1 : 1), что показано данными ИК и ПМР спектров.

Кинетика реакции ГПК с ДЭоА. Исследования проводились в интервале 60—80°, с варьированием исходных концентраций ГПК от 0,015 до 0,050 и ДЭоА от 0,02 до 0,50 моль/л. Полученные данные показали некоторую общность кинетических закономерностей распада ГПК в присутствии ранее изученных нами аминоспиртов [11]. Как в случае последних аминоспиртов, так и в присутствии ДЭоА стехиометрия 1А : 1,12 ГПК, порядок по компонентам равен единице (суммарно— двум), одновременно протекают две независимые параллельные реакции второго порядка. Катализированный распад ГПК протекает через промежуточное образование активированного комплекса димера ГПК с диэтаноламином. Исследованием кинетики реакций ГПК с аминоспиртами в присутствии КОН установлено [8], что миграция протона молекулы ГПК происходит под действием как щелочи, так и молекул аминоспиртов.



Рис. 1. Иллюстрация второго порядка реакции ГПК + ДЭоА в отсутствие и в присутствии Cu^{2+} при $[\text{ГПК}]_0 = [\text{ДЭоА}]_0 = 0,05$ моль/л, $t = 80^\circ$. а — по расходу ДЭоА в отсутствие ($\bullet$) и в присутствии ($\circ$) Cu^{2+} , б — по расходу ГПК при $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 0$, в — по расходу ГПК при $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.

Непосредственная же реакция протекает между молекулами гидроперекиси и аминоспирта, как и в случае ГПК с другими аминоспиртами. При условии $(\text{ГПК})_0 \ll (\text{ДЭоА})_0$ катализированная аминоспиртом реакция подавляется, и константа скорости K_1 , рассчитанная в этом случае по убыли ГПК, равна константе скорости (K_A) непосредственной реакции ГПК с ДЭоА, рассчитанной по убыли аминоспирта при $(\text{ГПК})_0 = (\text{ДЭоА})_0$. Однако в последнем случае значение константы скорости K_p , рассчитанной по убыли ГПК, получается больше, чем K_A . Значения K_A и K_p можно получить также графически (рис. 1). Например, для 80° $K_1 = 0,0433$, $K_A = 0,0438$, а $K_p = 0,075$ л/моль · мин. И в этом отношении ДЭоА сходен с остальными аминоспиртами [8].

На основании полученных кинетических данных для суммарной скорости реакции ГПК с ДЭоА получено следующее уравнение, известное для реакций ГПК с другими аминоспиртами [8]:

$$W_{\text{сумм.}} = W_1 + W_2 = K_1 (A_0) (P_0) + K_2 (P_0)^2 \quad (1)$$

где W_1 — скорость непосредственной реакции между ГПК и ДЭоЛА, W_2 — скорость катализированной аминспиртом реакции.

Если $(\text{ГПК})_0 = (\text{ДЭоЛА})_0$, то из уравнения (1) получается

$$W_{\text{сумм.}} = K_p (P_0)^2 \quad (2)$$

где

$$K_p = K_1 + K_2. \quad (3)$$

Зная K_p и K_1 , по разности рассчитывается K_2 (табл. 1).

Таблица 1
Зависимость констант скоростей от температуры.
 $(\text{ГПК})_0 = (\text{ДЭоЛА})_0 = 0,05 \text{ моль/л}$

$10^4 \cdot \frac{1}{T}$	$10^2 \cdot K_p$, л/моль · мин	$10^2 \cdot K_1$, л/моль · мин	$10^2 \cdot K_2 = K_p - K_1$, л/моль · мин
28,33	7,50	4,33	3,17
29,15	3,60	2,20	1,40
29,60	2,44	1,38	1,07
30,00	1,40	0,78	0,72

Температурные зависимости K_1 и K_2 выражаются уравнениями

$$K_1 = 2,88 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{20600}{RT}} \text{ л/моль · мин} \quad (4)$$

$$K_2 = 2,85 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{17700}{RT}} \text{ л/моль · мин} \quad (5)$$

Кинетика реакции ГПК с ДЭоЛА в присутствии Cu^{2+} . Показано, что в присутствии триэтанол-, диэтанол-, моноэтанол-, триэтиламиннов и морфолина в отличие от катионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} двухвалентный ион никеля не оказывает каталитического влияния на распад ГПК. Это указывает на то, что комплексы Ni^{2+} с указанными аминами не обладают каталитической активностью. Наоборот, купри-ион оказывает каталитическое действие на реакцию ГПК с ДЭоЛА. Показано, что в присутствии винилацетата, стабильного иминоксильного радикала и кислорода реакция $\text{ГПК} + \text{ДЭоЛА} + \text{Cu}^{2+}$ замедляется. Учитывая тот факт, что упомянутые вещества в отсутствие Cu^{2+} не влияют на скорость реакции $\text{ГПК} + \text{ДЭоЛА}$, можно заключить, что катализированная купри-ионом реакция радикально-цепная (но цепи очень короткие). Это доказано также методом ЭПР. Интересно отметить, что как в отсутствие, так и в присутствии Cu^{2+} диэтанолламин расходуется с одинаковой скоростью (рис. 2). Однако в присутствии катиона скорость расхода ГПК больше. Это указывает на то, что Cu^{2+} в реакционной среде не способствует окислению аминспиртом. Кроме того, в отсутствие аминов катионы Co^{2+} , Mn^{2+} , а также Cu^{2+} не вызывают распада ГПК [10]. Отсюда сле-

дует, что комплекс Cu^{2+} -ДЭолА катализирует распад ГПК (причем ДЭолА не окисляется). С целью подтверждения данного предположения нами полярографически изучена кинетика накопления альдегида как продукта окисления диэтанолamina в отсутствие и в присутствии Cu^{2+} . Оказалось, что Cu^{2+} не влияет на скорость его образования. Методом ТСХ доказано отсутствие в продуктах реакции других аминоспиртов (кроме ДЭолА). Более того, конечные стабильные продукты реакции не влияют на скорость реакции. Нет солевых эффектов. Малые добавки КОН одинаково увеличивают суммарную скорость реакции ГПК+ДЭолА и ГПК+ДЭолА+ Cu^{2+} .

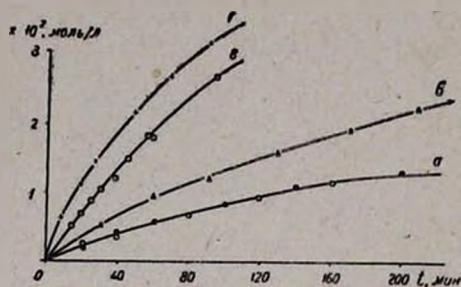


Рис. 2. Сравнение расходов ГПК и ДЭолА в отсутствие и в присутствии Cu^{2+} при $t = 80^\circ$. $[\text{ГПК}]_0 = [\text{ДЭолА}]_0 = 0,05$ моль/л. $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л. а — расход ДЭолА в отсутствие (●) и в присутствии (○) Cu^{2+} , б — расход ГПК в отсутствие Cu^{2+} , в — расход ГПК в присутствии Cu^{2+} (все на воздухе), г — расход ГПК в присутствии Cu^{2+} (в атмосфере азота).

В результате каталитического распада ГПК под действием комплекса Cu^{2+} с ДЭолА происходит бурное выделение кислорода и образуется 2-фенилпропан-2-ол.

Ввиду сложности исследуемой системы порядки по реагентам, а также эффективные константы скоростей реакции определялись с использованием начальных скоростей при условиях: $(\text{ГПК})_0 = 0,015\text{—}0,05$, $(\text{ДЭолА})_0 = 0,02\text{—}0,5$, $(\text{CuSO}_4) = 10^{-4}\text{—}4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 80^\circ$.

Таким образом, суммарная скорость реакции в присутствии Cu^{2+} выражается уравнением

$$W_{\text{сумм.}} = W_1^0 + W_2^0 + W_3^0 = K_1(A_0)(P_0) + K_2(P_0)^2 + K_{\text{кат.}} \cdot (\text{Cu}^{2+})^{0,7} \cdot (A_0)(P_0) \quad (6)$$

где W_1^0 — начальная скорость непосредственной реакции между ГПК и ДЭолА, W_2^0 — начальная скорость распада димера ГПК, катализируемого аминоспиртом, W_3^0 — начальная скорость катализируемого комплексом катион-аминоспирт распада ГПК.

Как известно [11], при $(A_0) \gg (P_0)$ W_2^0 можно пренебречь, и из уравнения (6) получим

$$W_{\text{сумм.}} = W_1^0 + W_3^0 = K_{\text{эфф.}}(P_0) \quad (7)$$

где

$$K_{\text{эфф.}} = K_1(A_0) + K_{\text{кат.}}(\text{Cu}^{2+})^{0,7} \cdot (A_0) = W_{\text{сумм.}}^0/(P_0) \quad (8)$$

Значение K_1 — константы скорости непосредственной реакции ГПК с ДЭолА, известно, например, при 80° $K_1 = 0,044$ л/моль·мин. Полученные значения для $K_{эфф.}$ и $K_{кат.}$ при различных концентрациях Cu^{2+} приведены в табл. 2.

Таблица 2
Значения $K_{эфф.}$ и $K_{кат.}$ при различных
концентрациях Cu^{2+} при 80°
(ГПК) $_0$ = (ДЭолА) $_0$ = 0,05 моль/л

$K_{эфф.},$ л/моль·мин	$K_{кат.} = K_{эфф.} - K_1,$ л/моль·мин	$(\text{Cu}^{2+})_0,$ моль/л
0,754	0,710	$1 \cdot 10^{-3}$
0,483	0,440	$5 \cdot 10^{-4}$
0,167	0,123	$1 \cdot 10^{-4}$
0,143	0,099	$5 \cdot 10^{-5}$
0,123	0,033	$1 \cdot 10^{-5}$

Изучив реакцию при 60, 65, 70 и 80° на воздухе и в атмосфере азота, получили следующие значения констант скоростей:

$$K_{\text{возд.}} = 1,32 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{16000}{RT}} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}, \quad (9)$$

$$K_{N_2} = 4,42 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{14000}{RT}} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԿՈՒՄՈԼԻ ՀԻԴՐՊԵՐՕԻԶՍԻԴԻ ՀԵՏ
ԴԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ՌԵԱԿՏԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՐԿԱՐԺԵՔ ՊՂՆՁԻ
ԲԱՑԱՎԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԵՎ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Հաստատված է, որ դիէթանոլամինի (ԴէԱ) առկայությամբ կոմպլի հիդրոպերօքսիդը (ԿՀՊ) ծախսվում է երկու իրար զուգահեռ երկրորդ կարգի ռեակցիաներով, որոնք ռադիկալային բնույթի չեն: Պարզված է նաև, որ Cu^{2+} -ամին կոմպլեքսը կատալիզում է ԿՀՊ-ի քայքայումը առանց ամինի ծախսի: Այդ ռեակցիան ռադիկալային-շղթայական բնույթի է, որի արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.

$$W_{\text{է-}} = K_{\text{է-}} (\text{Cu}^{2+})^{0.7} \quad (ԿՀՊ) \quad (ԴէԱ)$$

KINETICS OF THE CUMENE HYDROPEROXIDE-DIETHANOLAMINE REACTION IN AQUEOUS SOLUTIONS IN THE PRESENCE AND ABSENCE OF CUPRIC IONS

S. K. GRIGORIAN

It has been established that two parallel second order non-radical reactions occur in the presence of diethanolamine. It has been shown that besides these two reactions a third one also takes place being a radical-chain reaction in nature and proceeding through cumene hydroperoxide decomposition catalyzed by Cu^{2+} -amine complexes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН ССР, 17, 225 (1964).
2. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 246 (1964).
3. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 604 (1964).
4. О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм. ССР, 18, 133 (1965).
5. С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Т. Ш. Севоян, Е. Я. Варданын, Кин. и кат., 13, вып. 3, 785 (1972).
6. С. К. Григорян, З. З. Меликсетян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 20, 333 (1967).
7. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, З. З. Меликсетян, Арм. хим. ж., 21, 8 (1968).
8. С. К. Григорян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 58 (1975).
9. С. К. Григорян, Л. Г. Мелконян, Р. П. Мхитарян, Арм. хим. ж., 28, 10 (1975).
10. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 8, 663 (1976).
11. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, Успехи химии орг. перекисных соединений, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 171.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА В МЕТАНОЛЕ И
ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ ГОМОГЕННЫХ СРЕДАХ

Р. В. ЕГОЯН, В. В. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XII 1977

Исследовалась инициированная динитрилом азоизомасляной кислоты кинетика полимеризации диметиламиноэтилметакрилата в метаноле и водно-метанольных средах.

В присутствии воды скорость полимеризации увеличивается в 2 раза. При неизменном значении эффективной энергии активации ($E=17$ ккал/моль) присутствие воды увеличивает значение предэкспонента в 4 раза. Наблюдаемые явления объяснены компактизацией макрорадикалов и макромолекул полидиметиламиноэтилметакрилата под действием осадителя—воды, и затруднением бимолекулярного обрыва.

Рис. 4, библиограф. ссылок 7.

Влияние среды на радикальную полимеризацию разных мономеров представляет не только теоретическое, но и практическое значение.

Известно влияние конформационных факторов, а также «качества» растворителя на квадратичный обрыв и кинетику радикальной полимеризации [1, 2]. Изменение кинетических параметров полимеризации и молекулярной массы полимера авторы объясняют свертыванием макромолекулярных клубков при ухудшении «качества» растворителя.

С практической точки зрения перспективно проведение полимеризации и сополимеризации в смесях растворителей, вариация состава которых позволяет регулировать скорость полимеризации, молекулярную массу полимера, а также состав сополимеров и их молекулярную и композиционную полидисперсность.

С этой точки зрения представляет интерес диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМ), применяемый при синтезе ошитых и растворимых полиэлектролитов [3].

Изучались закономерности полимеризации ДМАЭМ в метаноле и водно-метанольной среде с целью выяснения влияния воды—осадителя, на кинетические и молекулярные параметры процесса.

Кинетика полимеризации ДМАЭМ, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты, изучалась в метаноле и водно-метанольных гомогенных растворах. Присутствие в полимеризационной среде 23% воды при сохранении гомогенности увеличивает скорость полимеризации в 2 раза (рис. 1). Присутствие воды увеличивает также молекулярные веса полученных полимеров, что наглядно видно из значений характери-

стической вязкости полимеров (рис. 2). В исследованных средах определялись порядки полимеризации по мономеру и инициатору, которые соответственно составляют $\sim 0,8$ и $\sim 0,5$. Аномальный порядок по мономеру получили и другие авторы [5, 6].

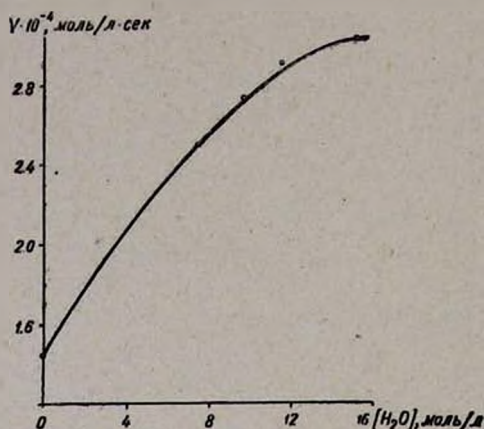


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ДМАЭМ от концентрации воды при $[DMAЭМ] = 4,25$, $[ДАК] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t = 50^\circ$.

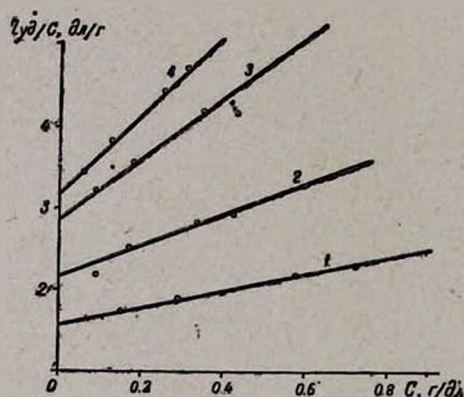


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов ПДМАЭМ для полимеров, полученных в: 1— CH_3OH , 2— $H_2O + CH_3OH$ ($[H_2O] = 7,83$ моль/л), 3— $H_2O + CH_3OH$ ($[H_2O] = 12,6$ моль/л), 4—воде, $t = 30^\circ$.

В этом случае отклонение от первого порядка можно объяснить тем, что скорость полимеризации ДМАЭМ в массе меньше, чем в метаноле и, тем более, в водно-метанольных средах (рис. 1).

При изучении энергетики процесса выяснилось, что эффективная энергия активации полимеризации в обеих системах почти одна и та же и равна 17 ккал/моль (рис. 3), между тем присутствие воды увеличивает значение предэкспонента в 4 раза. В метаноле он равен $4,92 \cdot 10^7$, а в водно-метанольной среде— $19,45 \cdot 10^7$ $м^{-1} \cdot сек^{-1}$. Следовательно, наличие воды в полимеризационной системе не влияет на реакционную способ-

ность растущего макрорадикала, а является стерическим препятствием бирадикального обрыва, т. к. вода, будучи осадителем для ПДМАЭМ, влияет на конформацию макрорадикалов, делая их более компактными (среда не влияет также на скорость распада ДАК, $E_{ин} = 30$ ккал/моль [7]).

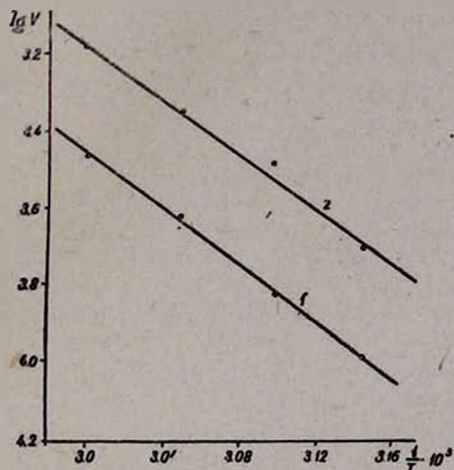


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости полимеризации ДМАЭМ от $1/T$ при $[ДМАЭМ] = 4,25$ моль/л, $[ДАК] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 1 — $E = 17$ ккал/моль в CH_3OH , 2 — $E = 17,5$ ккал/моль в $H_2O + CH_3OH$ при $H_2O = 20\%$.

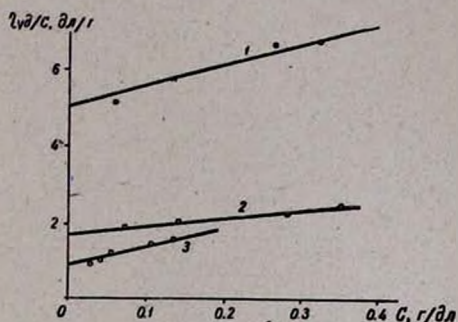


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов ПДМАЭМ в: 1 — метаноле, 2, 3 — водно-метанольных средах (2 — $H_2O : CH_3OH = 1 : 1$, 3 — $H_2O : CH_3OH = 3 : 1$).

Гидродинамическое поведение ПДМАЭМ в растворе изучалось путем измерения вязкости растворов одного и того же образца ПДМАЭМ в метаноле и водно-метанольных средах (рис. 4). Из зависимости приведенной вязкости от концентрации видно явное уменьшение характеристической вязкости ПДМАЭМ в водно-метанольных средах (кр. 2, 3), и при наличии в среде 75% воды $[\eta]$ уменьшается почти в 5 раз. Были определены средневесовые молекулярные массы образцов ПДМАЭМ, полученные в метаноле, $M_w = 5 \cdot 10^5$.

Таким образом, увеличение скорости полимеризации в присутствии воды при неизменном значении энергии активации является результатом изменения конформации макрорадикалов и уменьшения вероятности квадратичного обрыва цепи.

Экспериментальная часть

ДАК очищали двойной перекристаллизацией из метилового спирта. Мономер перегоняли в вакууме, ДМАЭМ, т. кип. 48° , d_4^{20} 0,92, n_D^{20} 1,44. Кинетические измерения проводились dilatометрически, измерения вяз-

кости растворов полимеров—в вискозиметре Уббеллоде с висязчим уровнем.

Молекулярные массы $\overline{M}_w$ ПДМАЭМ были определены в ацетоне при комнатной температуре методом светорассеяния на фотогонидифузомере «Sofica».

ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈԷԹԻԼՄԵԹԱԿՐԻԼԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՕՐԻՆԱ-
ԶԱՓՈԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԱՆՈԼ
ԵՎ ԶՈՒՐ-ՄԵԹԱՆՈԼԱՅԻՆ ՀՈՄՈԳԵՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլով հարուցված դիմեթիլամինոէթիլմեթակրիլատի պոլիմերման կինետիկան մեթանոլում և ջուր-մեթանոլային միջավայրում: Յույց է տրված, որ ջրի ներկայությամբ պոլիմերման արագությունը մեծանում է 2 անգամ: Ակտիվացման էներգիայի անփոփոխ արժեքի դեպքում ջրի ներկայությունը նախաէքսպոնենտի արժեքը մեծացնում է 4 անգամ: Դիտվող երևույթները բացատրվել են պոլիդիմեթիլամինոէթիլմեթակրիլատի մակրոռադիկալների և մակրոմոլեկուլների կոմպակտացմամբ և բիմոլեկուլյար հատման ակտի արագության փոքրացմամբ:

INVESTIGATION OF DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE (DMAMA) POLYMERIZATION IN METHANOL AND METHANOL-WATER HOMOGENEOUS MIXTURES

R. V. EGHONYAN, V. V. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of DMAMA polymerization initiated by azoisobutyronitrile in methanol and methanol-water homogeneous mixtures has been studied. It was found that an increase in the over-all polymerization rate was observed in the presence of water. Experimental data confirm the supposition that a compactness of macroradicals and macromolecules of PDAMA, as well as a decrease in bimolecular termination rate occur in the presence of water.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. G. Cameron, J. Cameron, Polymer, 14, 107 (1973).
2. Р. В. Егоян, Н. М. Бейлерян, П. В. Аримян, Арм. хим. ж., 28, 89 (1975).
3. Г. С. Колесников, А. С. Тевелина, Н. С. Скрипченко, И. Г. Стриховская, Высокомол. соед., А13, 2139 (1971).
4. Е. Ф. Панарин, И. И. Гаврилова, Высокомол. соед., В19, 251 (1977).
5. К. Jokota, М. Iken, J. Pol. Sci., 6, 825 (1968).
6. Р. В. Егоян, Н. М. Бейлерян, Л. Геворкян, Арм. хим. ж., 30, 555 (1977).
7. Н. М. Бейлерян, Р. В. Егоян, Л. Б. Князьян, Арм. хим. ж., 28, 985 (1974).

УДК 620.191/193.

КОРРОЗИЯ МОЛИБДЕНА В СТЕКЛОМАССЕ,
СОДЕРЖАЩЕЙ ОКИСЬ СВИНЦА

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 6 VI 1977

Исследована экспериментальная зависимость скорости коррозии молибдена от содержания PbO при температуре варки свинцового хрусталя. Выведено кинетическое уравнение, устанавливающее кубическую зависимость между скоростью коррозии и концентрацией PbO , что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Вычислена энергия активации коррозии молибдена в указанной стекломассе.

Рис. 4, библ. ссылок 3.

При электроварке стекла существенной проблемой является коррозия электродов, вызванная тяжелыми термическими условиями и агрессивностью среды. При варке стекол, не содержащих высокоагрессивных компонентов (окислов металлов переменной валентности), успешно применяются молибденовые электроды. Скорость коррозии этих электродов невелика, что обеспечивает необходимый срок их службы (несколько лет). Однако при варке специальных стекол, содержащих окислы свинца, олова, титана и других металлов переменной валентности, износ молибденовых электродов возрастает настолько, что исключает их применение при электроварке указанных стекол.

Исследование коррозии молибденовых электродов в указанных средах с целью выяснения ее механизма и закономерностей может способствовать разработке метода защиты их от коррозии.

Вопросы коррозии молибдена в расплавленной стекломассе не исследованы, имеется лишь сообщение о том, что посредством анодной поляризации удалось уменьшить коррозию молибденовых электродов [1]. Это обстоятельство еще больше повышает интерес к данному вопросу как в теоретическом, так и в практическом отношении.

Настоящая работа посвящена исследованию коррозии молибдена в расплаве свинцового хрусталя в зависимости от содержания PbO , температуры стекломассы, прохождения рабочего переменного тока через металл и др.

Исследуемые образцы представляли собой отрезки из молибденовой проволоки диаметром 1 мм, помещенные в корундовую трубку, куда подавался азот. 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 проволоочные образцы.

Скорость коррозии молибдена определялась по потере веса электрода в процессе опыта. Для этого электрод после опыта обрабатывался в плавиковой кислоте, которая снимала застывшую на нем стекломассу. Молибден, весьма стойкий в плавиковой кислоте, полностью очищался от стекломассы, что обеспечивало высокую точность определения его потерь путем взвешивания.

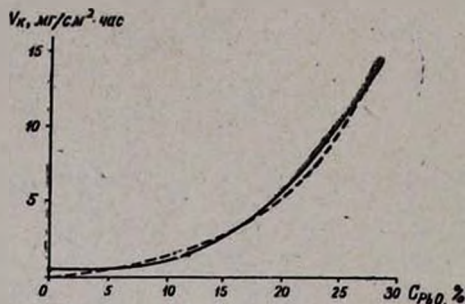


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии молибдена от концентрации PbO в стекломассе (сплошная—экспериментальная, пунктирная—теоретическая).

На рис. 1 приведена кривая зависимости скорости коррозии от содержания окиси свинца в стекломассе при температуре варки 1430° . Из кривой следует, что по мере увеличения содержания PbO скорость коррозии резко возрастает. Так, при содержании в стекломассе 30% PbO скорость коррозии молибдена достигает $15 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{час}$, тогда как в отсутствие окиси свинца (SiO_2 —80%, K_2O —17%, Na_2O , ZnO , B_2O_3 , по 1%) — $0,035 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{час}$. Таким образом, наличие в стекломассе 30% PbO приводит к увеличению скорости коррозии молибдена более чем в 40 раз.

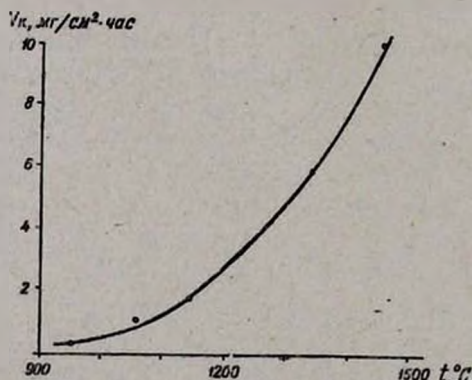


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии молибдена от температуры стекломассы. Содержание PbO 24%.

Значительно также влияние температуры стекломассы на скорость коррозии молибдена. Судя по кривой 2, она особенно чувствительна к температуре выше 1200° .

Важно было определить скорость коррозии молибдена в стекломассе при наличии рабочего переменного тока и без него. Значение последнего выбиралось исходя из практической плотности тока— $1,0 \text{ A/cm}^2$. Как показали опыты, в пределах точности измерений скорость коррозии молибдена не зависит от наличия переменного тока для варки стекла.

Коррозия молибдена в стекломассе, содержащей окись свинца, сопровождалась выделением металлического свинца, что вызвано, очевидно, переходом молибдена в стекломассу. Для установления реакций взаимодействия молибдена со стекломассой исследовалась зависимость количества выделившегося свинца от количества прокорродировавшего молибдена (свинец легко извлекался из застывшей стекломассы, куда он стекал с молибдена в виде капель и собирался на дне тигля). На рис. 3 приведены экспериментальные точки указанной зависимости, для которых трудно установить какую-либо закономерность. Там же пунктирной линией показана зависимость, соответствующая наиболее вероятной реакции между молибденом и стекломассой:

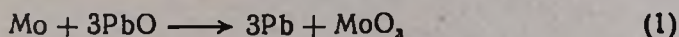
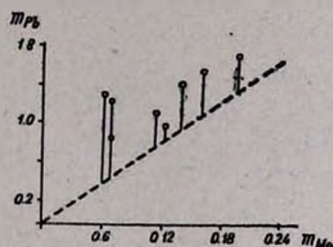


Рис. 3. Теоретическая прямая зависимости количества выделившегося свинца от количества растворенного молибдена. Точками показаны экспериментальные значения.



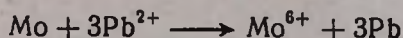
Из рис. 3 видно, что количество выделившегося свинца больше, чем следует по реакции (1). Отметим, что это расхождение было бы большим, если бы молибдену приписали валентность меньше шести. Однако, судя по природным соединениям [2] и по свободной энергии образования окислов молибдена [3], шестивалентность его в наших условиях можно считать более вероятной.

Обсуждение результатов

Коррозия молибдена в стекломассе, содержащей PbO , вызвана, очевидно, окисляющим действием ионов свинца по схеме



В результате



что отражает реакцию (1).

Подобным образом могут действовать любые катионы, потенциал разряда которых более электроположителен, чем стационарный потенциал молибденового электрода в стекломассе. В этом смысле разряд остальных ионов K^+ , Na^+ , Zn^{++} как электроотрицательных исключается.

Скорость коррозии молибдена по реакции (1) выразится

$$V_k = k_1 \cdot C_{PbO}^3 \cdot e^{-\frac{U_1}{RT}} - k_2 C_{MoO_3} \cdot e^{-\frac{U_2}{RT}} \quad (2)$$

где первый член соответствует скорости прямого процесса, а второй — обратного. Учитывая, что в стекломассе $C_{MoO_3} \rightarrow 0$ (особенно в начале опыта), для скорости коррозии вместо (2) можно написать

$$V_k = k_1 \cdot C_{PbO}^3 \cdot e^{-\frac{U_1}{RT}} \quad (3)$$

Зная k_1 и энергию активации U_1 , можно установить аналитическую зависимость скорости коррозии от содержания PbO в стекломассе и сопоставить ее с экспериментальными данными, приведенными на рис. 1. Энергию активации находим по зависимости $\lg V_k$ от $1/T$, приведенной на рис. 4. Этот график построен по данным, указанным на рис. 2 (для стекломассы, содержащей 24% PbO). Наклон прямой, характеризующий зависимость $\lg V_k$ от $1/T$, как известно, равен $U_1/2,3R$, отсюда энергия активации $U_1 = 30,0$ ккал/моль.

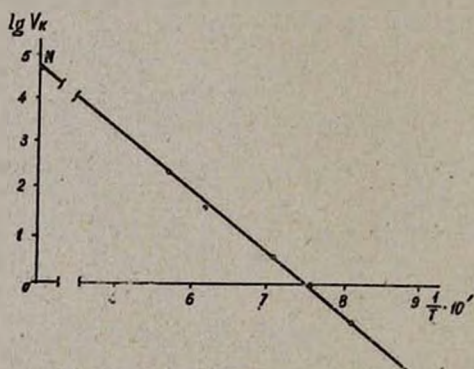


Рис. 4. Зависимость $\lg v_k$ от $1/T$.

Коэффициент k_1 находим также по рис. 4. Здесь отрезок $OM = 4,85$ представляет собой $\lg(k_1 C_{PbO}^3)$. Как уже упоминалось, $C_{PbO} = 24\%$ и тогда $k_1 = 5,1$. Подставляя значения k_1 и U_1 в (3), получим кинетическое уравнение скорости коррозии в зависимости от содержания PbO в стекломассе и температуры

$$V_k = 5,1 \cdot C_{PbO}^3 \cdot e^{-\frac{30060}{2T}} \quad (4)$$

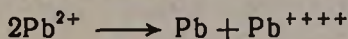
Полученное уравнение легко проверить для экспериментальной зависимости (сплошная кривая), приведенной на рис. 1 и найденной для

температуры варки хрусталика—1430° (1703°K). Подставив в (4) $T=1703$, получим

$$V_2 = 8,08 \cdot 10^{-2} \cdot C_{PbO}^3 \quad (5)$$

На рис. 1 пунктиром показана теоретическая кривая скорости коррозии, построенная по уравнению (5). Как следует из рис. 1, совпадение (5) с экспериментальными данными вполне удовлетворительное. Таким образом, коррозия молибдена в стекломассе, содержащей окись свинца, описывается реакцией (1).

Что же касается несоответствия количества выделившегося свинца по реакции (1), то это может быть объяснено процессом диспропорционирования:



что свойственно металлам переменной валентности.

Однако этот вопрос требует дополнительного изучения.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԿՈՌՈԶԻԱՆ ԿԱՊԱՐԻ ՕՔՍԻԴ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՊԱԿԵ ԶԱՆԳԱՄՈՒՄ

Գ. Մ. ՆԵՐՏԵՍՅԱՆ, Օ. Բ. ԱԼԱՎԵՐԴԻԱՆ և Ա. Ա. ԵԴԻԳԱՐԻԱՆ

Հետազոտված է մոլիբդենի կոռոզիայի արագության էքսպերիմենտալ կախվածությունը կապարային բյուրեղապակու եփման ժամանակ PbO-ի սարունակությունից: Դուրս է բերված կոռոզիայի արագության և PbO-ի կոնցենտրացիայի միջև կախում հաստատող մի կինետիկական հավասարում, որը բավարարում է փորձնական տվյալներին: Հաշվարկված է մոլիբդենի լուծման ակտիվացման էներգիան:

CORROSION OF MOLYBDENUM IN MELTED LEAD GLASS

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

The dependence of the molybdenum corrosion rate upon the composition of PbO during the lead glass melting process has been investigated.

It has been shown that the corrosion rate is best expressed by a third power PbO concentration relationship. The dissolution activation energy of molybdenum has been evaluated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Стекло и керамика, № 2, 39 (1975).
2. К. Агте, и Вацек, Вольфрам и молибден, Изд. «Энергия», М., 1964, стр. 29.
3. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, М., 1954, стр. 259.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.6+541.78+546.32+546.33

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{CoCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 20°C

М. Г. МАНВЕЛЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН и В. Д. ГАЛСТЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VII 1971

Проведено изучение системы $\text{CoCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ методами растворимости, измерением pH, удельной электропроводности фильтратов и кажущихся объемов осадков. Установлено, что при мольном соотношении в исходной смеси $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 2$ и более осаждается гидроалюмосиликат кобальта состава $4\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Полученный гидроалюмосиликат кобальта подвергался термографическому, рентгенографическому и кристаллооптическому анализам. Сняты ИК спектры.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 4.

В литературе имеются работы, посвященные исследованию калиевых алюмосиликатных систем [1, 2].

Цицишвили и Андроникашвили синтезировали кобальтовый алюмосиликат, используя ионный обмен, заключающийся в действии раствора соответствующей соли на уже полученный алюмосиликат [3].

Экспериментальная часть

В качестве исходных продуктов были использованы $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.». KAlO_2 был приготовлен растворением алюминиевых стружек в растворе едкого кали. Система $\text{CoCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ исследовалась по методике, принятой нами ранее [4]. Для упрощения условно принимаем, что в исходном растворе KAlO_2 и K_2SiO_3 представляют собой один компонент, являющийся постоянной величиной, содержание же CoCl_2 увеличивалось от опыта к опыту. При этом мольное отношение $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, обозначаемое через n , менялось от 0,1 до 4.

После установления равновесия фильтрат отделялся от осадка и производился анализ осадка и фильтрата на SiO_2 , Al_2O_3 и CoO . SiO_2 определялся осаждением соляной кислотой, Al_2O_3 —аммиаком, а CoO —сероводородом.

Из кривой растворимости (рис. 1) и данных, приведенных в таблице, следует, что при $n=2$ осаждается гидроалюмосиликат состава $4\text{CoO} \cdot$

$\cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, а до отношения $n=2$ осаждаются осадки переменного состава. Составы осадков рассчитаны методом «остаточных концентраций».

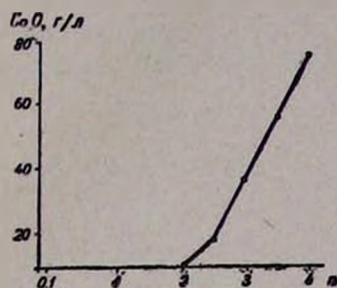


Рис. 1. Растворимость в системе $\text{CoCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$.

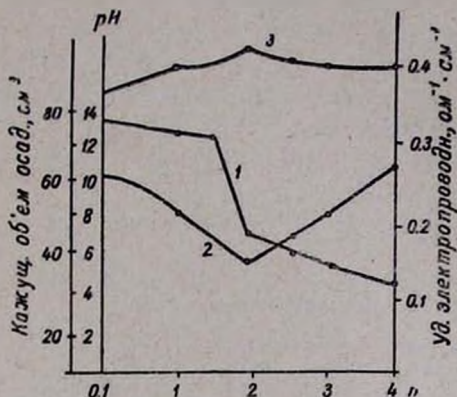


Рис. 2. Зависимости pH (1), удельной электропроводности (2) фильтратов и кажущихся объемов осадков (3) от молярного отношения $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ в исходной смеси.

Кривые зависимости pH, удельной электропроводности фильтратов и кажущегося объема осадков от молярного отношения $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ в исходном растворе также подтверждают образование соединения при $n=2$ (рис. 2, кр. 1—3). Полученное соединение $4\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ промывалось дистиллированной водой до удаления Cl^- , после чего подвергалось кристаллооптическому, термографическому и рентгенографическому анализам.

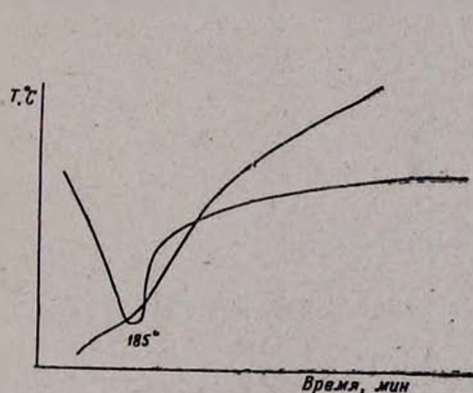


Рис. 3. Термограмма соединения $4\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

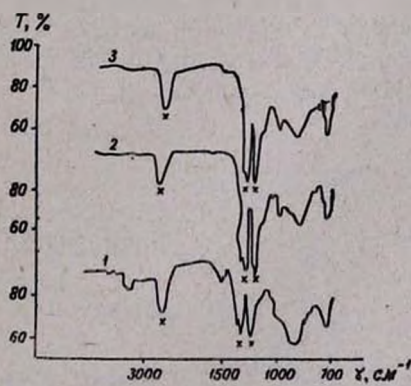


Рис. 4. ИК спектры образцов $4\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, высушенных при разных температурах: 1 — 20° , 2 — 300° , 3 — 500°C .

Термограмма $4\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ имеет один эндотермический эффект при 185° , связанный с удалением адсорбционной воды (рис. 3).

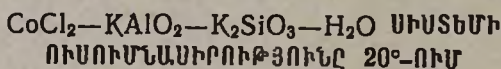
Рентгенографическое исследование показало, что $4\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ рентгеноаморфен. $N_{\text{ср}} = 1,67$, форма зерен изометрическая.

Исследованы ИК спектры поглощения образцов гидроалюмосиликата кобальта, высушенных при температурах 20, 300 и 500° (рис. 4, кр. 1—3). Запись ИК спектров производилась в диапазоне от 5000 до 650 см^{-1} с использованием сменных призм NaCl и LiF на инфракрасном спектрометре ИКС-14. В спектрах алюмосиликата кобальта наблюдается ряд полос в интервале 810—1088 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям Si—O—Si, образующих элементарное звено цепи тетраэдров SiO_4^{2-} .

Таблица

Состав исходного р-ра, г/л			Состав фильтрата, г/л				рН	Удельн. электр., $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Кажущ. объем, см^3
CoO	CoO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CoO	Al ₂ O ₃	SiO ₂			
Al ₂ O ₃ + SiO ₂									
0,1	3,75	25,5	15	не обнаружено			13,25	0,266	87
0,5	18,75	25,5	15	.	.	.	13,00	0,250	88
1,0	37,50	25,5	15	.	.	.	12,95	0,217	91
1,5	56,25	25,5	15	.	.	.	12,90	0,180	93
2,0	75,00	25,5	15	.	.	.	7,50	0,150	98
2,5	93,75	25,5	15	18,75	.	.	6,20	0,210	94
3,0	112,50	25,5	15	37,50	.	.	5,80	0,210	93
3,5	130,75	25,5	15	56,25	.	.	4,95	0,250	92
4,0	150,00	25,5	15	75,0	.	.	47,00	0,280	92

Следует отметить, что интенсивность полос деформационных и валентных колебаний сильно уменьшается при повышении температуры сушки образцов, и при 500° наблюдается полное исчезновение гидроксильных групп воды.



Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Է. Բ. ՂՈՎԱՆՆԻՍՅԱՆ և Վ. Դ. ԳԱԼՏՅԱՆ

Լուծելիության մեթոդով, ֆիլտրատների pH-ի, էլեկտրահաղորդականության և նստվածքների թվացող ծավալների չափման միջոցով ցույց է տրված, որ $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ելանյութային լուծույթներում, երբ մոլյար հարաբերությունը հավասար է 2-ի, գոյանում է $4\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ալյումոսիլիկատը: Վերջինս ենթարկվել է թերմոգրաֆիկ, ռենտգենոգրաֆիկ, բյուրեղագիտիկական ուսումնասիրությունների:

INVESTIGATION OF THE $\text{CoCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$
SYSTEM AT 20°C

M. G. MANVELIAN, E. B. HOVHANISSIAN and V. D. GALSTIAN

It has been shown by solubility methods and by measurements of the filtrate pH, electrical conductance, and the apparent volume of the precipitates the aluminosilicate $4\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ was obtained in the case of molar ratio of $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ equal to 2 in the initial solutions.

This aluminosilicate has been subjected to thermographical, roentgenographical, and crystalloptical investigations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. M. Barrer, *Baynham*, J. Chem. Soc., 2882, 1956.
2. М. Е. Овсепян, С. П. Жданов, Цеолиты, их синтез, свойства и применение, Материалы II Всесоюзн. совещания по цеолитам, Изд. «Наука», М.—Л., 1965, стр. 140.
3. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Синтетические цеолиты, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 117.
4. Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян, Э. Б. Оганесян, Арм. хим. ж., 23, 124 (1970).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛИБДЕНОГЕРМАНИЕВОЙ КИСЛОТЫ С ТИАЗИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Ф. В. МИРЗОЯН, В. М. ТАРАЯН и З. Х. АЙРИЯН

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

Поступило 30 XI 1978

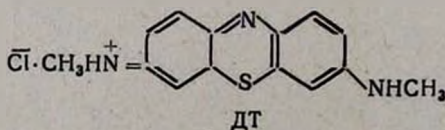
Установлено, что молибденогерманиевая кислота с основными красителями диметилтионином и метиленовым зеленым в широком интервале кислотности и концентрации компонентов образует соответствующие четырехзамещенные твердофазные соединения, ацетоновые растворы которых обладают высокой светопоглощаемостью ($\bar{\epsilon} = 2,45 \cdot 10^5$).

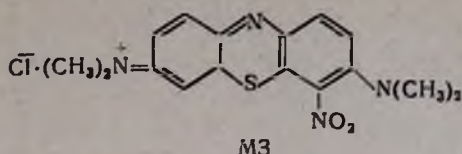
Рис. 4, библиограф. ссылок 8.

Соединения молибденогерманиевой гетерополикислоты (МГК) с катионами основных красителей (ОК), как правило, обеспечивают высокую чувствительность фотометрического определения германия и тем самым представляют большой интерес. Однако эти соединения всесторонне не исследованы. Тому причиной наличие сложных равновесий образования МГК в водных растворах, усугубляющихся одновременным выделением твердофазных солей ОК с не связанными в МГК изополимолибдат-ионами, избыток которых обычно создается в растворе для обеспечения количественного выхода МГК.

Ранее в качестве ОК были использованы ксантоновые [1], антипириновые [2], трифенилметановые [3, 4], а также гемицианиновый катионный розовый [5]. Однако установленные при этом ограниченные концентрационные условия не способствовали выделению высокозамещенных ОК-МГК соединений.

В настоящей работе в качестве катионов, замещающих водородные ионы МГК, были использованы красители тиазинового ряда: диметилтионин (ДТ) и метиленовый зеленый (МЗ). При этом преследовалась цель—выявить условия для получения высокозамещенной соли МГК, т. е. ОК-МГК соединений.





Экспериментальная часть

Реагенты, методика исследования и аппаратура. Были использованы: $5 \cdot 10^{-3}$ М исходный раствор Ge (IV), приготовленный растворением навески GeO_2 («ос. ч.») в дистиллированной воде с добавлением небольших количеств NaOH ($\text{pH} \sim 7,2$); 0,024 М раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («ч.»); HNO_3 («ос. ч.», d 1,41); 0,2 М раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ («ч. д. а.»); 0,1% водный раствор ОК («ч. д. а.»), ацетон («ч. д. а.»). Все растворы хранились в полиэтиленовой посуде.

К раствору, содержащему определенные количества Ge (IV) и находящемуся в конической центрифужной пробирке, добавляли HNO_3 и создавали оптимальную для количественного образования МГК кислотность (далее будет упоминаться как «начальная кислотность» — $\text{pH}_{\text{нач}}$). В раствор вводили определенные количества молибдат-иона, объем раствора доводили водой до 5 мл, размешивали и оставляли на 10—15 мин. для максимального образования МГК. Затем создавали оптимальную для выделения ОК-МГК соединения кислотность («конечная кислотность» — $\text{pH}_{\text{кон.}}$), добавляли определенные количества эксалат-иона (при необходимости), реагента-красителя и доводили водой объем до 10 мл. После размешивания раствора до заметного выделения осадка ОК-МГК соединения отделяли его центрифугированием в течение 1 мин. (лабораторная центрифуга марки ЦЛК-1 при режиме 3000 об/мин), раствор осторожно декантировали и измеряли его pH (потенциометром рН-340). Осадок в пробирке растворяли в 10 мл ацетона, содержащих 1,0 мл 8 н HNO_3 . О степени связывания Ge (IV) в МГК судили по оптической плотности (ОП) полученного раствора, измеренной на спектрофотометре СФ-4А ($b = 0,1$ см, $\lambda_{\text{дт}} = 610$ нм; $\lambda_{\text{МЗ}} = 640$ нм). Параллельно проводили «холостой» опыт, контролирующий образование изополимолибдатов ОК.

Результаты и их обсуждение

Установление условий образования МГК. Авторы ранее проведенных исследований [1—5] при изучении оптимальной для образования МГК кислотности основывались на собственной ее светопоглощаемости. Более убедительным представляется вести поиски оптимальной кислотности образования МГК не на основе интенсивности светопоглощения желтой формы МГК, которая изменяется как с изменением выхода МГК, так и с изменением ее внутрисферного строения (α - и β -формы [6—8]), а исходить из светопоглощения продукта внешнесферного взаимодействия МГК с ОК, т. е. ОК-МГК соединения. Последнее позволило бы

установить оптимальные для количественного образования МГК условия в широком интервале кислотности независимо от строения ее внутренней координационной сферы. Образование в системе изополимолибдатов ОК было устранено путем последующего повышения кислотности.

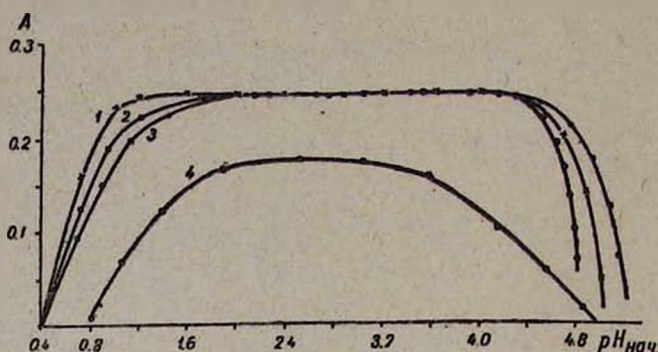


Рис. 1. Зависимость ОП ацетоновых растворов ДТ-МГК (1, 2) и МЗ-МГК (3, 4) соединений от начальной кислотности. $[Ge(IV)] = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $[OK] = 2 \cdot 10^{-4}$ М; $[MoO_4^{3-}]$, М $\cdot 10^3$: 1—2,4; 2, 3—1,2; 4—0,72; Конечная кислотность: 1 2—2 н HNO_3 ; 3, 4—pH 0,2.

На рис. 1 приведена зависимость ОП ацетоновых растворов ОК-МГК соединений от «начальной кислотности»* при различной концентрации молибдат-иона. В условиях конечной кислотности ОК-МГК, тем самым и МГК, соединение вовсе не образуется. Следовательно, приведенный на рис. 1 интервал кислотности свидетельствует об оптимальных условиях образования самой МГК, не зависящих от природы примененного ОК. При этом четко отмечается достаточно широкий и оптимальный для количественного образования МГК интервал кислотности—pH 1,5—4,3, если в исследуемом растворе предварительно обеспечена $[Na_2MoO_4] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М (кр. 2, 3). Дальнейшее повышение последней вдвое, не влияя на выход МГК, несколько расширяет интервал оптимальной кислотности—pH 1,1—4,4 (кр. 1). Одновременно четко выявляется и оптимальная для количественного образования МГК концентрация молибдат-иона $\geq 1,2 \cdot 10^{-3}$ М.

Таким образом, интервал оптимальной «начальной кислотности», установленный на основе светопоглощаемости ОК-МГК соединений, полностью включает значения pH, при которых наблюдается максимальное образование α - и β -МГК [6—8]. С другой стороны, в отличие от α - и β -МГК, которые отличаются устойчивостью и спектрофотометрическими характеристиками, ацетоновые растворы ОК-МГК соединений, полученные в указанном интервале кислотности, характеризуются постоян-

* Для измерения pH_{нач.} были поставлены отдельные опыты.

ством ОП и почти на два порядка большим коэффициентом молярного погашения ($\epsilon = 2,45 \cdot 10^5$). Эти особенности, несомненно, повышают интерес аналитического использования ОК-МГК соединений.

Условия выделения твердофазных ОК-МГК соединений. С целью установления условий, исключающих выделение простых солей ОК и обеспечивающих количественный выход ОК-МГК соединений, была изучена зависимость ОП исследуемых ацетоновых растворов от конечной кислотности при постоянных $pH_{нач.}$ и $[MoO_4^{2-}]$ (рис. 2). Диметилтионин более склонен к образованию труднорастворимых в воде изополимолибдатов (кр. 1'). В связи с этим индивидуальный выход исследуемого соединения наблюдается в достаточно узком интервале кислотности—2,0—2,5 n HNO_3 (кр. 1), при $[Na_2MoO_4] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М. Образование и выделение изополимолибдатов МЗ подавляется при $pH \leq 1,0$ (кр. 3'), что позволяет выделить МЗ-МГК соединение в достаточно широком интервале кислотности— pH 1,0—1,5 n HNO_3 (кр. 3). При повышении концентрации молибдат-иона интервал оптимальной кислотности заметно сужается— pH 0,7—1,5 n HNO_3 (кр. 2), поскольку выделение соответствующих изополимолибдатов имеет место при более высокой кислотности (кр. 2').

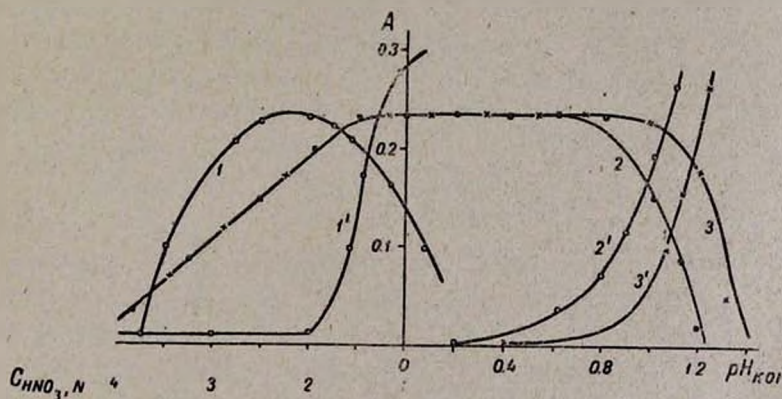


Рис. 2. Зависимость ОП ацетоновых растворов ДТ-МГК (1) и МЗ-МГК (2, 3) соединений от конечной кислотности. $[Ge(IV)] = 1 \cdot 10^{-6}$ М; $[OK] = 2 \cdot 10^{-4}$ М; $pH_{нач.}$ 2,5; $[MoO_4^{2-}]$, М $\cdot 10^3$: 1, 3—1,2; 2—2,4; 1', 2', 3'—соответствующие „холостые“.

Согласно полученным результатам, устранение образования в системе простых солей ОК позволило бы расширить интервал оптимальной для выделения ОК-МГК соединений кислотности. Этому, по-видимому, могло бы способствовать маскирование не связанных в МГК изополимолибдат-ионов. Ранее с этой целью была использована щавелевая кислота в сильноокислой среде [4] и поэтому она оказалась неэффективной. Нами маскирующая способность оксалат-иона определенной концентрации исследовалась в зависимости от кислотности среды при различной исходной концентрации молибдат-иона. Это позволило сместить

интервал оптимальной для количественного выделения ОК-МГК соединений кислотности в сторону слабокислых сред и впервые получить ОК-МГК соединение в условиях образования самой МГК.

При $[Na_2MoO_4] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М соединение ДТ-МГК количественно выделяется в интервале рН 3,2—6,0 в условиях практически полного отсутствия изополимолибдатов ДТ (кр. 1, 1'). Увеличение концентрации молибдат-иона до $4,8 \cdot 10^{-3}$ М несколько сужает этот интервал—рН 4,2—6,5 (кр. 2, 2'). В случае использования основного красителя метиленового зеленого введение в систему оксалат-иона полностью устраняет образование и выделение изополимолибдатов МЗ во всем изученном интервале кислотности. Количественное выделение МЗ-МГК соединения осуществляется в интервале рН—0,05÷5,5, если в растворе создана $[Na_2MoO_4] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М (кр. 3). Увеличение концентрации молибдат-иона несколько расширяет этот интервал: рН—0,1÷6,0 (кр. 4). При постоянном рН_{кон.} был определен нижний предел концентрации молибдат-иона и реагента-красителя, достаточный для обеспечения максимального выхода ОК-МГК соединения, а также верхний предел, еще позволяющий получить ОК-МГК соединение в индивидуальном состоянии. Полученные результаты позволили установить, что ДТ-МГК соединение независимо от конечной кислотности (2н HNO₃ или рН_{кон.} 4,0 в присутствии оксалат-иона), а также МЗ-МГК соединение при рН_{кон.} 0,2 количественно выделяются в интервале $9 \cdot 10^{-4}$ — $7,2 \cdot 10^{-3}$ М концентрации молибдат-иона. Этот интервал значительно расширяется для МЗ-МГК соединения и составляет $9,6 \cdot 10^{-4}$ — $3,2 \cdot 10^{-2}$ М, если его выделение осуществляется при рН_{кон.} 4,0 в присутствии оксалат-иона (0,06 М). Количественный выход ОК-МГК соединений независимо от вышеуказанных условий их выделения и природы ОК имеет место при $[OK] = 1,7 \cdot 10^{-4}$ М. В случае МЗ дальнейшее повышение последней до 10^{-2} М не привело к заметному выделению простых солей и изменению выхода МЗ-МГК соединения. Для ДТ-МГК соединения оптимальная концентрация ДТ в заметной мере определяется условиями его выделения и составляет $(1,7—2,7) \cdot 10^{-4}$ М (2н HNO₃) и $(1,7—6,8) \cdot 10^{-4}$ М (рН_{кон.} 4,0), соответственно.

Таким образом, введение в систему оксалат-иона и одновременное снижение кислотности заметно улучшает условия выделения ОК-МГК соединений. Было установлено, что практически полное маскирование изополимолибдат-ионов и количественное выделение ОК-МГК соединений осуществимо в достаточно широком интервале концентрации оксалат-иона— $4 \cdot 10^{-3}$ — $8 \cdot 10^{-2}$ М. Достаточно широк и интервал концентрации германия, при котором ОП исследуемых ацетоновых растворов подчиняется основному закону фотометрии— $2 \cdot 10^{-7}$ — $2,4 \cdot 10^{-5}$ М (МЗ-МГК) и $2 \cdot 10^{-7}$ — $1,4 \cdot 10^{-5}$ М (ДТ-МГК).

Ацетоновые растворы исследуемых ОК-МГК соединений интенсивно окрашены ($\bar{\epsilon}_{\text{ДТ-МГК}} = 2,45 \cdot 10^5$, $\bar{\epsilon}_{\text{МЗ-МГК}} = 2,30 \cdot 10^5$), что свидетельствует о

высокой замещенности ОК-МГК соединений. Методом изомолярных серий, поставленных при различной кислотности и суммарной концентрации Ge (IV) и ОК, установлено образование и выделение в твердофазном состоянии четырехзамещенных солей МГК (рис. 4). Полученные результаты использованы для разработки высокочувствительного метода определения микроколичеств германия.

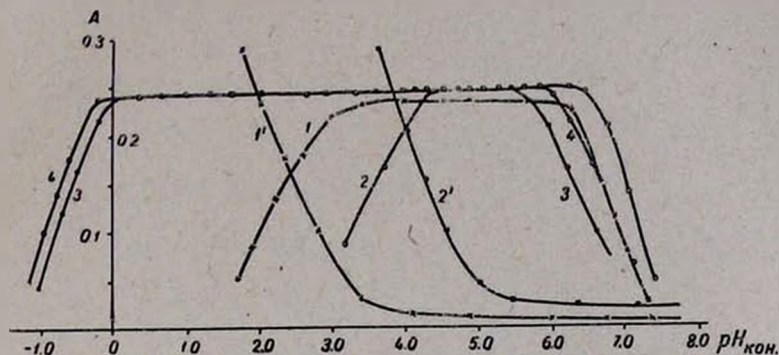
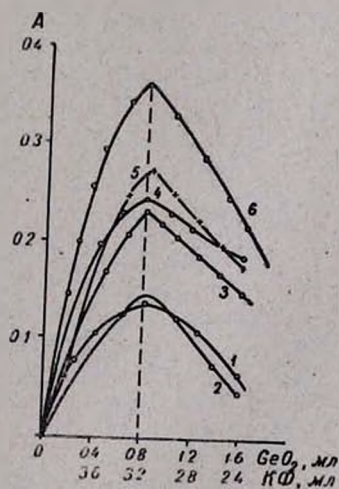


Рис. 3. Зависимость ОП ацетоновых растворов ДТ-МГК (1, 2) и МЗ-МГК (3, 4) соединений от конечной кислотности в присутствии оксалат-иона. $[Ge(IV)] = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $pH_{нач.} 2,5$; $[OK] = 2 \cdot 10^{-4}$ М; $[MoO_4^{2-}]$, М $\cdot 10^3$: 1, 3 — 1,2; 2 — 4,8; 4 — 2,4; $[C_2O_4^{2-}]$, М: 1, 2 — 0,08, 3 — 0,01, 4 — 0,06.

Рис. 4. Изомолярные серии систем: ДТ-МГК (2, 5) и МЗ-МГК (1, 3, 4, 6). $[MoO_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М; $[C_2O_4^{2-}] = 0,04$ М (кр. 1, 2, 4, 5) pH: 1, 2, 4, 5 — 4,0; 3; 6 — 0,2; $\sum [Ge(IV)] + [OK]$, М $\cdot 10^4$: 1, 2 — 0,4; 3, 4, 5 — 0,8; 6 — 1,6.



Методика определения. К раствору (≤ 2 мл), содержащему 0,14—10,2 мкг Ge (IV) и находящемуся в конической центрифужной пробирке, добавляют HNO_3 , 0,5 мл 0,024 М раствора Na_2MoO_4 , объем раствора доводят до 3 мл и после размешивания оставляют на 10—15 мин. для количественного образования МГК (оптимальное значение pH 1,5—4,3). Затем добавляют 0,5 мл 0,2 М $Na_2C_2O_4$, 0,5 мл 0,1% раствора реагента красителя (ДТ или МЗ) и объем доводят до 10 мл. Размешивают до заметного выделения осадка ОК-МГК соединения, центрифугируют и после

отделения осадка декантацией растворяют его в 10 мл ацетона, содержащих 1 мл 8 н HNO_3 . Ацетоновый раствор фотометрируют при 610 (ДТ) или 650 нм (МЗ).

Содержание германия определяют с помощью предварительно построенного калибровочного графика. Для контроля полученных данных определение можно провести и методом добавок. Ошибка определения не превышает 3%.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԱԳԵՐՄԱՆԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԻՍԱԶԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹՅՈՒՆԻ ՀԵՏ

Ֆ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Վ. Մ. ԹԱՐԱՅԱՆ և Է. Բ. ՀԱՅՐԻՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մոլիբդենադերմանական թթվի (ՄԳԹ) փոխադեցությունը դիմեթիլթիոնինի և մեթիլենային կանաչի հետ: Հաստատվել են ՄԳԹ-ի քանակական առաջացումն ապահովող օպտիմալ պայմանները ($\text{pH } 1,5-4,2$, $[\text{MoO}_4^{2-}] \geq 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

Իզոպոլիմոլիբդատ-իոնների քողարկման նպատակով օքսալաթթվի կիրառումը հնարավորություն է տալիս $\text{pH} = 0,1-6,0$ միջակայքում անշատելու նշված ներկանյութերի քառատեղակալված աղերը ՄԳԹ-ի հետ: Վերջիններիս ացետոնային լուծույթները ապահովում են բարձր լուսակլանում ($\epsilon = 2,45 \cdot 10^3$):

THE INTERACTION OF MOLYBDENGERMANIC ACID WITH DIMETHYL THIONINE AND METHYLENE GREEN BASIC DYES

F. V. MIRZOYAN, V. M. TARAYAN and E. Kh. HAIRIYAN

The interaction of molybdenogermanic acid (MGA) with dimethyl thionine and methylene green basic dyes has been investigated and conditions providing a quantitative MGA yield have been established ($\text{pH} = 1.5-4.2$, $[\text{MoO}_4^{2-}] \geq 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). It has been shown that the formation of tetrasubstituted salts of MGA was observed in the range of $\text{pH} = 0.1-6.0$, their acetonic solutions providing a high molar absorptivity ($\epsilon = 2.45 \cdot 10^3$).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Gr. Popa, J. Paralescu, Talanta, 16, 315 (1969).
2. В. П. Живописцев, Т. Б. Черепанова, ЖАХ, 32, 974 (1974).
3. Л. И. Ганаго, И. А. Простак, ДАН БССР, 13, 345 (1969).
4. Л. А. Ганаго, И. А. Простак, ЖАХ, 26, 104 (1971).
5. Gr. Popa, J. Paralescu, Revista de chimie, 21, 43 (1970).
6. R. A. Chalmers, A. G. Sinclair, Analyt. chim. acta, 33, 384 (1965).
7. F. Chauveau, P. Sonchay, R. Schaal, Bull. Soc. Chim. France, 1190 (1959).
8. A. Halász, E. Pungor, Talanta, 18, 557, 565 (1971).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXI. ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РЕАКЦИИ АЛЛИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ С АМИНАМИ

Г. Р. МХИТАРЯН, Ф. С. КИНОЯН, А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

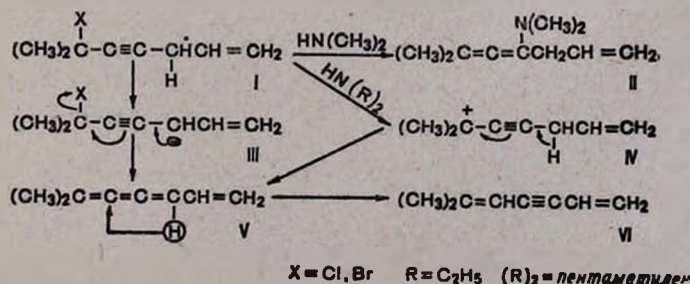
Поступило 5 X 1978

Изучено взаимодействие аллилпропаргильных галогенидов с аминами (пиперидин, диэтил-, триэтил-, триметиламины). Показано, что вследствие 1,4-элиминирования образуется винилбутатриен. Последние в присутствии сильных оснований (в растворителях) изомеризуются в диены.

Библ. ссылок 12.

За последние годы установлено, что в зависимости от суммарных эффектов заместителей субстрата и индивидуальных свойств нуклеофила замещение в винил- и аллилпропаргильных системах можно направить в сторону образования соединений, имеющих кумулированные кратные связи [1—5]. Было замечено, что в случае аллилпропаргильных галогенидов при переходе от диметиламина к его высшим аналогам вместо ожидаемых аминоалленов образуется неизвестного строения бутатриен, не содержащий в своей молекуле нуклеофила [6].

Обнаружено, что если при взаимодействии диметилаллилэтинилхлор (бром) метана I с диметиламином единственным продуктом реакции является алленовый амин II, то пиперидин, диэтиламин и другие амины вместо атаки на атом углерода, несущий атом галогена, отрывают аллильный атом водорода с образованием винилбутатриена. Последний получается, возможно, выбросом галогена из промежуточного карбониевого аниона III.



Отметим, что при комнатной температуре реакцию не удается довести до конца и винилбутатриену во всех случаях сопутствуют исходные галогениды. Применение как неполярных, так и протонных полярных растворителей не изменило картины.

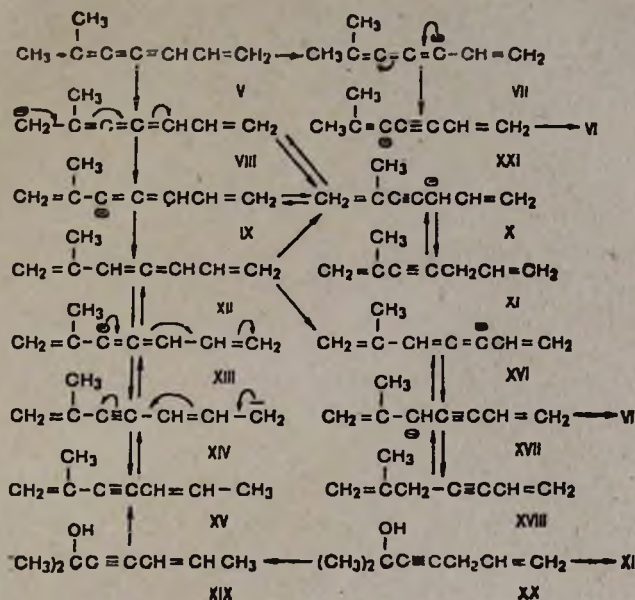
Строение винилбутатриена V доказано данными УФ, ИК, ЯМР спектров: ИК ($d = 0,02$), $\nu_{\max} = 3100-3020$ ($-\text{CH}=\text{}$); 2995, 2940, 2920, 2860, 2060, 1655 (>C=C=C=CH-), 1600 ($-\text{C}=\text{C}$ сопряж.), $\delta_{\max} = 990, 960, 910 \text{ см}^{-1}$ ($-\text{CH}=\text{}$) ЯМР (CCl_4) $\delta = 1,91$ [$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{}$] м: 5—6,5 м. д. ($=\text{CHCH}=\text{CH}_2$) м: УФ (этанол) $\lambda_{\max} = 205$ ($\epsilon = 6700$), 238 ($\epsilon = 7000$), 285 нм ($\epsilon = 27000$).

Весьма вероятно, что необычное поведение аллильного водорода по отношению к высшим аминам обусловлено большей основностью последних по сравнению с диметиламином. И действительно, исходя из концепции «жестких» и «мягких» кислот и оснований Пирсона [7], можно было ожидать, что с повышением основности аминов они проявят большую склонность к координированию с аллильным протоном—жесткой кислотой, чем с более мягким углеродным центром. В случае правдоподобности наших рассуждений можно было ожидать более успешного осуществления реакции дегидрогалогенирования при применении достаточно жестких оснований: гидроксил-иона и тем более алкоксил-иона. И на самом деле было установлено, что применение указанных оснований способствует не только 1,4-дегидрогалогенированию, но и дальнейшей изомеризации образующегося при этом винилбутатриена V в диенин VI. С другой стороны, полученные нами данные можно было объяснить и пространственными факторами, влияющими на нуклеофильность [8], исходя из того факта, что легкость замещения зависит от нуклеофильности партнера [9], и тем в большей степени, чем «теснее» переходное состояние, т. е. чем ближе реакция к $\text{S}_{\text{N}}2$ [10] механизму, можно предположить, что при взаимодействии аллилпропаргильных галогенидов с диметиламином реализуется $\text{S}_{\text{N}}2$ механизм.

В ходе исследований интересно было выяснить, характерна ли наблюдаемая аномалия только для вторичных аминов или третичные амины также будут вести себя аналогично. Можно было ожидать, что если инверсия реакции замещения на элиминирование обусловлена стерическими затруднениями, то третичные амины могут явиться более подходящими реагентами для отщепления. И действительно, было показано, что диметилаллилэтинилгалогениды I, взаимодействуя с триметил-, триэтил- и трибутил-аминами при комнатной температуре в абсолютном эфире, превращаются в винилбутатриен. По аналогии со вторичными аминами реакция не идет до конца.

Интересным обстоятельством, на наш взгляд, явилось то, что как при взаимодействии диметилаллилгалогенидов I с сильными основаниями (едкий калий, третбутилат калия) при 60—65°, так и в специально поставленном опыте изомеризации винилбутатриена в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью (диметилсульфоксид, диметил-

формами) в диени VI при 20—25° наблюдается и образование изопропенилпропенилацетилена XV, причем соотношение углеводородов VI и XV в первом случае составляет 5:1, во втором—18:1.



Образование диенина VI с терминальной винильной группой можно было интерпретировать как результат 1,3-миграции бутатриенового водорода, протекающей через образование карбаниона VII.

Преобладающее же образование диенина VI как при комнатной температуре, так и при нагревании объясняется большей стабильностью карбаниона VII в результате одновременно действующих S-орбитально-го эффекта и аллильной стабилизации в отличие от карбаниона VIII аллильного типа. Среди других альтернатив не исключается и получение диенина VI через промежуточное образование винилизопропенилаллена XII путем прототропии аллильного водорода метильных групп. В пользу последней может служить катализируемая основаниями 1,3-миграция протона винилизопропенилаллена, синтезированного независимым путем [11], с образованием углеводорода VI. Отметим, что реакция приводит также к получению изопропенилпропенилацетилена XV.

Тот факт, что аллильная изомеризация происходит в сравнительно мягких условиях—при обычной перегонке XI в присутствии каталитического количества едкого кали, в то время как 1,3-перенос в аллене XII требует не только длительного нагревания, но и применения биполярного растворителя—диметилформамида, свидетельствует в пользу первой из приведенных схем перестроенной изомеризации.

Следует отметить, что последовательную реакцию прототропной изомеризации аллилизопропенилацетилена XI в диенины VI и XV можно осуществить без выделения промежуточного аллена XII путем нагрева-

ния углеводорода XI в диметилформамиде в присутствии оснований.

Здесь особенно важно и то, что как в вышеприведенных примерах, так и при изомеризации аллилацетиленового карбинола XX в пропенилацетиленовый спирт XIX предпочтительно образуются изомеры с *цис*-расположением двух соседних атомов водорода при углеродных атомах вицинально замещенной кратной связи (XV, XIX), что, по всей вероятности, связано с геометрической стабильностью аллильных анионов [12].

Экспериментальная часть

ЯМР спектры были сняты в CCl_4 на приборе «Perkin-Elmer B-12» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта служил ТМС. ИК спектры снимались на приборе «UR-20», УФ спектры—на «Specord» в этаноле. ГЖХ. прибор ЛХМ-8МД, 1 модели, колонка 2 м×3 мм, насадка 5% SE-30 на хроматоне N-AW ДМС S (0,20—0,25 мм). Газ-носитель—гелий (60 мл/мин).

2-Метилгептатетраен-2,3,4,6. а. К 7 г (0,037 моля) 2-метил-2-бромгептен-6-ина-3 в ампуле при охлаждении до -5° постепенно добавлено 11,05 г (0,13 моля) пиперидина. Ампула запаена и оставлена в течение дня при комнатной температуре. Выпавший гидробромид тщательно промыт эфиром. Эфирный экстракт обработан разбавленной HCl, промыт водой, высушен над сернистым магнием. Сырой продукт, по данным ИК спектра, представлял собой смесь винилбутатриена и исходного бромиды. Судя по количеству выделившегося гидробромиды, выход винилбутатриена составляет 87%. Перегонкой в вакууме (11 мм) получена жидкость с т. кип. $49-50^\circ/11 \text{ мм}$; $n_D^{20} 1,5485$. ИК ($d=0,02$) $\nu_{\text{max}}=3100, 3020$ ($-\text{CH}=\text{}$): 2995, 2940, 2920, 2860, 2060, 1655 ($>\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}-$), 1600 ($-\text{C}=\text{C}$ сопряж.), $\delta_{\text{max}}=990, 960, 910 \text{ см}^{-1}$ ($-\text{CH}=\text{}$) ЯМР (CCl_4), $\delta=1,91$ [$(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{C}=\text{}$] м 5—6,5 м. д. ($=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) м: УФ (этанол) $\lambda_{\text{max}}=205$ ($\epsilon=6700$) 238 ($\epsilon=7000$) 285 нм ($\epsilon=27000$).

б. 7,1 г (0,05 моля) 2-метил-2-хлоргептен-6-ина-3 и 12,75 г (0,15 моля) пиперидина запаена в ампуле, нагрето в течение 20 мин. при 50° , после чего аналогично вышеописанному получен винилбутатриен с выходом 74%.

в. Из 7,1 г (0,05 моля) 2-метил-2-хлоргептен-6-ина-3 и 11 г (0,15 моля) диэтиламина после стояния в течение 7 дней в холодильнике получено соединение V с выходом 54,8%.

г. Из 2,85 г (0,05 моля) триметиламина и 9,35 г (0,05 моля) 2-метил-2-бромгептен-6-ина-3 получено соединение V с выходом 71,4%.

д. Из 3,77 г (0,037 моля) триэтиламина и 7 г (0,037 моля) 2-метил-2-бромгептен-6-ина-3 в 20 мл абс. эфира после стояния в течение 3 дней получено соединение V с выходом 63%.

е. Из 5,05 г (0,05 моля) триэтиламина и 7,1 г (0,05 моля) 2-метил-2-хлоргептен-6-ина-3 получено соединение V с выходом 37,8 %.

Взаимодействие 2-метил-2-хлоргептен-6-ина-3 с едким кали. а) К 7 г (0,125 моля) едкого кали в 20 мл диметилформамида при перемешивании прикапано 5 г (0,035 моля) 2-метил-2-хлоргептен-6-ина-3. Перемешивание продолжено в течение 10 час. при 60—65°. Реакционная смесь экстрагирована эфиром, несколько раз промыта водой, высушена над $MgSO_4$ и перегнана. Получено 2 г (53,8%) смеси 2-метилгептадиен-2,6-ина-4 и XV в соотношении 5:1 (ГЖХ), перегонявшейся при 35—36°/12 мм. Найдено %: С 90,30; Н 9,95. C_8H_{10} . Вычислено %: С 90,56; Н 9,43. ИК ($d = 0,02$): $\nu_{max} = 3100, 3040, 3010$ ($=CH-$); 2220, 2190 ($-C\equiv C-$), 1645, 1610 ($-C=C-$ сопряж.), $\delta_{max} = 970, 950, 915, 895$ $см^{-1}$ ($-CH=$). ЯМР (CCl_4): $\delta = 1,85$ [$(CH_3)_2C=$] м, 5,1—6,1 м. д. $(>C=CH-C\equiv C-CH=CH_2)$, УФ (этанол) $\lambda_{max} = 205$ ($\epsilon = 8100$) 268 нм ($\epsilon = 10100$).

б) При перемешивании к 11,2 г (0,2 моля) едкого кали в 50 мл диметилсульфоксида прибавлено 7,12 г (0,05 моля) 2-метил-2-хлоргептен-6-ина-3. Перемешивание продолжено в течение 10 час. при 60—65°. Реакционная смесь экстрагирована эфиром, эфирный экстракт промыт водой, высушен над $MgSO_4$ и перегнан. Получено 1,7 г (32,1%) смеси 2-метилгептадиен-2,6-ина-4 с т. кип. 36—37°/12 мм. Найдено %: С 90,30; Н 9,95. C_8H_{10} . Вычислено %: С 90,56; Н 9,43. ИК ($d = 0,02$): $\nu_{max} = 3100, 3040, 3010$ ($=CH-$); 2220, 2190 ($-C\equiv C-$) 1645, 1610 ($C=C$ сопряж.) $\delta_{max} = 970, 950, 915, 895$ $см^{-1}$ ($-CH=$). ЯМР (CCl_4): $\delta = 1,85$ [$(CH_3)_2C=$] м; 5,1—6,1 м. д. $(>C=CHC\equiv CCH=CH_2)$ м. УФ этанол $\lambda_{max} = 205$ ($\epsilon = 30000$), 268 нм ($\epsilon = 28000$).

Взаимодействие 2-метилгептатриена-2,3,4,6 с третбутилатом калия. Взаимодействием 1,59 г (0,015 моля) V с 0,3 г третбутилата калия в 10 мл диметилсульфоксида при комнатной температуре в течение 24 час. получено 0,8 г (50%) смеси 2-метил-2,6-гептадиен-4-ина и XV в соотношении 18:1 (ГЖХ), перегнавшейся при 34—35°/13 мм. Найдено %: С 89,75; Н 9,60. C_8H_{10} . Вычислено %: С 90,56; Н 9,43. ИК ($d = 0,02$): $\nu_{max} = 3100, 3040, 3010$ ($=CH-$); 2220, 2190 ($-C\equiv C-$) 1645, 1610 ($C=C$ сопряж.) $\delta_{max} = 970, 950, 895$ $см^{-1}$ ($-CH=$) ЯМР (CCl_4): $\delta = 1,85$ [$(CH_3)_2C=$] м, 5,1—6,1 м. д. $(>C=CH-C\equiv C-CH=CH_2)$ м. УФ (этанол) $\lambda_{max} = 205$ ($\epsilon = 7600$) 268 нм ($\epsilon = 7000$).

Взаимодействие 2-метилгептатетраена-1,3,4,6 [11] с едким кали. К раствору 5,04 г (0,09 моля) едкого кали в 20 мл диметилформамида прикапано 4,77 г (0,045 моля) 2-метилгептатетраена-1,3,4,6. Перемешивали в течение 5 час. при 60—65°. Затем смесь экстрагирована эфиром, несколько раз промыта водой и перегнана. Получено 2,6 г (54,5%) смеси 2-метилгептадиен-2,6-ина-4 и XV в соотношении 6:1 (ГЖХ), перегнавшейся при 35—36°/12 мм. ИК ($d = 0,02$): $\nu_{max} = 3100, 3040, 3010$ ($=CH-$) 2220, 2190 ($-C\equiv C-$); 1645, 1610 ($-C=C$ сопряж.) $\delta_{max} = 915, 950, 970, 895$ $см^{-1}$ ($=CH-$). ЯМР (CCl_4): $\delta = 1,85$ [$(CH_3)_2C=$] м.

5,1—6,1 м. д. $\left(\text{>C=CHC}\equiv\text{CCH=CH}_2 \right)$ м. УФ (этанол); $\lambda_{\max} = 205$ ($\epsilon = 50000$); 268 нм ($\epsilon = 60000$).

Взаимодействие 2-метилгептадиен-1,6-ина-3 с едким кали. К раствору 11,2 г (0,2 моля) едкого кали в 50 мл диметилформамида прикапа-но 7,42 г (0,07 моля) 2-метилгептадиен-1,6-ина-3. Смесь перемешивалась в течение 7 час. при 60—65°. После обычной обработки получено 4,5 г (60,6%) смеси 2-метилгептадиен-2,6-ина-4 и XV в соотношении 3,78:1 (ГЖХ), перегнавшейся при 35—36°/12 мм. Найдено %: С 91,01; Н 10,12. C_8H_{10} . Вычислено %: С 90,56; Н 9,43. ИК ($d = 0,02$) $\nu_{\max} = 3100$; 3040, 3010 ($-\text{CH}=\text{}$); 2220, 2190 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 1645, 1610 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.); $\delta_{\max} = 970, 950, 915, 895 \text{ см}^{-1}$ ($-\text{CH}=\text{}$). ЯМР (CCl_4); $\delta = 1,85 [(\text{CH}_2)_2\text{C} =]$ м. 5,1—6,1 м. д. $\left(\text{>C=CHC}\equiv\text{CCH=CH}_2 \right)$ м. УФ (этанол) $\lambda_{\max} = 205$ ($\epsilon = 24000$); 268 нм ($\epsilon = 35000$).

2-Метилгептадиен-1,5-ина-3. Смесь 5,8 г (0,0467 моля) 2-метилгептен-5-ин-3-ола-2 (XIX), 20 мл 40% серной кислоты перемешивалась в течение 2 час. при 50°, масляный слой отделялся, нейтрализовался поташом, промывался водой, экстрагировался эфиром и сушился над серноокислым магнием. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 2,0 г (40,40%) 2-метилгептадиен-1,5-ина-3 с т. кип. 36—39°/11 мм; $n_D^{20} 1,5030$, $d_4^{20} 0,8191$. Найдено %: С 90,04; Н 10,05. C_8H_{10} . Вычислено %: С 90,56; Н 9,43. ИК ($d = 0,02$); $\nu_{\max} = 3100, 3030$ ($-\text{CH}=\text{}$); 2190 ($-\text{C}\equiv\text{C}$); 1645, 1610 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.); $\delta_{\max} = 990, 955, 930, 895 \text{ см}^{-1}$ ($-\text{CH}=\text{}$); ЯМР (CCl_4); $\delta = 1,83 (\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-)$ д. д. ($J_1 = 7, J_2 = 1,5 \text{ Гц}$)

1,9 $(\text{CH}_2=\text{C}-)$ м, 5,23 $(\text{CH}_2=\text{C}-)$ м, 5,63 $(\text{C}=\text{CH}_2)$ дкв ($J_1 = 10,6$;
 CH_2
 $J_2 = 1,5 \text{ Гц}$), 5,95 $(-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2)$ дкв ($J_1 = 10,6$; $J_2 = 7 \text{ Гц}$).

ՀՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXI. ԱՆԻԳՐՈՊԱՐԳԻԼ ՀԱՆՈՐԵՆԻՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՑՈՒՐԱՀԱՅՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Ռ. ՄԻՒԹԱՐՅԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՍՅԱՆ, Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԳՄԱՆՅԱՆ

Անիլպրոպարգիլ հալոգենիդների պիպերիդինի, դիէթիլ-, տրիէթիլ-, տրի-մեթիլամինների հետ փոխազդելիս 1,4 պոկման հետևանքով առաջանում է վինիլբուտատրիենի, վերջինս հիմքերի ներկայությամբ դիմեթիլսուլֆոքսիդում կամ դիմեթիլֆորմամիդում իզոմերվում է դիենինի:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXI. SPECIFICITY OF THE REACTION ALLYL PROPARGYL
HALIDES AND AMINESG. R. MCHITARIAN, F. S. KINOYAN, A. P. KHRIMIAN
and Sh. H. BADANIAN

Treatment of allyl propargyl halides with pyridine (piperidine), diethyl triethyl and trimethylamines lead to the formation of vinyl butatrienes through a 1,4-elimination reaction. The latter isomerise into dienyns in DMSO or DMFA when treated with bases. Dienyns were also obtained under the same conditions from allyl propargyl halides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964); 19, 864 (1966); С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Э. А. Арутюнян, Э. А. Абгарян, Арм. хим. ж., 22, 998 (1969).
2. С. А. Вартамян, Э. А. Абгарян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 23, 748 (1970); Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 804 (1970).
3. Ш. О. Баданян, С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 24, 232 (1971).
4. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Р. Г. Агабабян, Арм. хим. ж., 27, 401 (1974).
5. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 802 (1975); Ш. О. Баданян, А. П. Хримян, Арм. хим. ж., 27, 625 (1974).
6. Ф. С. Киноян, С. К. Пирекян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 24, 671 (1971).
7. R. G. Pearson, Chem. in Britain, 1967, 103; Science, 1966, 172; J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963); Р. Дж. Пирсон, И. Зонгстад, Усп. хим., 38, 1223 (1969); Р. Дж. Пирсон, Усп. хим., 40, 1259 (1971).
8. H. C. Brown, A. Cain, J. Am. Chem. Soc., 77, 1715 (1955); H. C. Brown, B. Kan-ner, J. Am. Chem. Soc., 88, 986 (1966).
9. Р. Ф. Хадсон, Усп. хим., 35, 1448 (1966).
10. E. R. Thornton, J. Am. Chem. Soc., 89, 2915 (1967); G. J. Friess, E. R. Thornton, J. Am. Chem. Soc., 90, 1211 (1968).
11. Г. Р. Мхитарян, Ф. С. Киноян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 501 (1978).
12. W. G. Young, S. H. Sharman, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 82, 1376 (1960); J. H. Brewster, H. O. Bayer, J. Org. Chem., 29, 105 (1964).

ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ 1-ЭТОКСИБУТИНА-2

Н. Г. МУШЕГЯН, А. Г. ВАРТАНЯН и М. О. МЕЛИКЯН

Институт общей и неорганической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 XII 1977

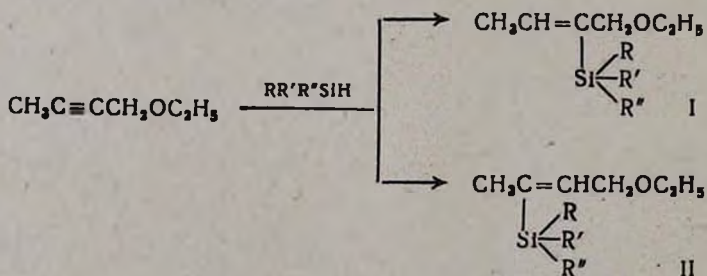
Исследованы реакции гидросилилирования 1-этоксипутина-2 триэтил-, диэтилхлор-, этилхлор-, трихлор-, фенилхлор-, дифенилхлор- и трифенилсиланами. Показано, что в случае гидросилилирования 1-этоксипутина-2 триэтилсианом получается в основном один из возможных двух изомеров, а именно, 1-этоксип-2-триэтилсиланбутен-2. При гидросилировании остальными этилхлорсиланами и трихлорсиланом образуются смеси обоих возможных изомеров, т. е. соответствующих 2- и 3-силанпроизводных-1-этоксипутинов.

Табл. 2, библи. ссылок 17.

В 1957 г. Спайером в качестве катализатора реакции гидросилилирования непредельных соединений была применена платинохлористоводородная кислота [1], которая по своей эффективности превзошла все предшествующие катализаторы. После этого в литературе появились многочисленные сообщения о получении кремнийорганических соединений с помощью реакции присоединения гидридсиланов к различным непредельным соединениям с применением катализатора Спайера.

В литературе имеются описания реакций присоединений гидридсиланов к ацеиленовым углеводородам и его производным [2—8].

В настоящей работе исследованы реакции присоединения различных гидридсиланов к 1-этоксипутину-2 в присутствии катализатора Спайера [1] согласно следующей схеме:



где а. $R=R'=R''=C_2H_5$; б. $R=R'=C_2H_5$, $R''=Cl$; в. $R=C_2H_5$, $R'=R''=Cl$;
г. $R=R'=R''=Cl$; д. $R=C_6H_5$, $R'=R''=Cl$; е. $R=R'=C_6H_5$, $R''=Cl$;
ж. $R=R'=R''=C_6H_5$.

Выходы и константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Согласно данным ИК и ПМР спектров, в случае присоединения галогенсодержащих силанов образуются смеси двух ожидаемых изомерных продуктов I и II, при присоединении же триэтилсилана II образуется лишь с незначительным выходом. Полученные данные, по-видимому, могут быть объяснены большой реакционной способностью хлорсиланов [9], что приводит к уменьшению селективности реакций. Хлорсилилпроизводные 1-этоксипутинов-2 были подвергнуты воздействию этил- и фенилмагнибромидов. Как и следовало ожидать, в результате были получены продукты непосредственного присоединения триэтил- и трифенилсиланов к 1-этоксипутину-2 (табл. 2).

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе «UR-20» при комнатной температуре, спектры ПМР на спектрометре «Т-60 (Varian)» при 60 МГц относительно ТМС.

Исходный 1-этоксипутин-2 получен из 1,3-дихлорбутена-2 по известному способу [10].

Общее описание реакции гидрогидрирования 1-этоксипутина-2. К смеси 1-этоксипутина-2 и соответствующего гидридсилана (в мольном соотношении 1 : 1, а в случае трихлорсилана 1 : 3 ввиду летучести последнего) при перемешивании прибавлен 0,1-мольный раствор платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте (катализатор Спайера) из расчета 1—2 мл на один моль реагента. Смесь нагревалась до 80—90° 3—4 часа. После отгонки не вступивших в реакцию исходных веществ продукт перегнан в вакууме. Результаты приведены в табл. 1.

В ИК спектрах синтезированных веществ отсутствует область валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{C}$ связи и проявляются частоты в области 1630—1650 см^{-1} , характерные для связи $\text{C}=\text{C}$.

Данные ПМР* спектров, δ , м. д.: а) 1,75 д ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 5,85 кв. ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$) с $J=7$ Гц, 4,03 ушир. с. (CH_2O), 3,42 кв. (OCH_2CH_2) с $J=6$ Гц, в области 0,4—1,4 сигналы CH_3 этоксильной и этильной групп при атоме кремния; б) 1,68—1,90, 5,90—6,40, 3,98—4,30 мультиплет, в) 1,67—1,97, 5,90—6,44, 4,0—4,34 мультиплет, г) 1,8—2,0, 6,4—6,82, 4,0—4,34 мультиплет.

Получение 1-этокситриэтил(трифенил)силилбутена-2 из хлорсилилпроизводных 1-этоксипутинов-2. К реактиву Гриньяра, приготовленному из магния и бромистого этила (или бромбензола) в орде абс. эфира, прибавлены синтезированные хлорсилилпроизводные 1-этоксипутинов-2 I и II (б, в, г, д, е) в мольном соотношении к реактиву Гриньяра 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3; 1 : 2 и 1 : 1, соответственно. Смесь нагревалась 3—4 часа.

* ИК и ПМР спектры сняты Л. В. Хажакяном, за что авторы выражают ему благодарность.

Таблица 1

Продукты гидросилилирования 1-этоксипутина-2

I и II R, R', R''	Выход, %	Т. перегонки, °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	Si	Cl	C	H	Si	Cl
$R=R'=R''=C_2H_5$	70	100—102/5—6	0,853	1,4540	66,89	12,39	13,40	—	67,2	12,20	13,10	—
$R=R'=C_2H_5$, $R''=Cl$	67	114—115/12	0,9525	1,4571	53,69	10,18	11,65	15,99	54,39	9,99	12,02	15,62
$R=C_2H_5$, $R'=R''=Cl$	45	88—90/5	1,075	1,4630	41,90	7,29	12,30	31,12	42,29	7,09	12,36	31,20
$R=R'=R''=Cl$	69	75—77/7—8	1,1949	1,4655	30,50	5,21	11,90	45,53	30,46	4,74	12,02	46,12
$R=C_6H_5$, $R'=R''=Cl$	44	160—164/5—6	1,1241	1,5162	52,44	6,25	10,20	25,90	52,35	5,85	10,26	25,78
$R=R'=C_6H_5$, $R''=Cl$	37	182—186/5—6	1,0794	1,5560	70,32	7,92	7,14	11,59	69,98	7,35	7,32	11,31
$R=R'=R''=C_6H_5$	45	222—226/1—2*	1,0841	1,5958	80,03	6,69	8,00	—	80,39	7,30	7,83	—

* Т. пл. 92° (этиловый спирт).

Таблица 2

Триэтил(трифенил)силил-1-этоксипутены-2, полученные из хлорсилилпроизводных 1-этоксипутенов-2

Исходные I и II R, R', R''	Выход, %	Т. перегонки, °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	Si	C	H	Si
$R=R'=C_2H_5$; $R''=Cl$	73	101—103/5—6	0,8608	1,4595	66,69	12,19	13,21	67,20	12,20	13,10
$R=C_2H_5$, $R'=R''=Cl$	75	101—103/5—6	0,860	1,4540	66,83	12,73	13,40	67,20	12,20	13,10
$R=R'=R''=Cl$	72	100—102/5—6	0,8551	1,4540	66,35	12,39	12,90	67,20	12,20	13,10
$R=R'=C_6H_5$, $R''=Cl$	29	223—226/1—2	0,0841	1,4558	80,03	6,69	8,00	80,33	7,30	7,83
$R=C_6H_5$, $R'=R''=Cl$	31	222—226/1—2	1,084	1,5955	80,27	7,04	8,27	80,33	7,30	7,83

После подкисления продукт реакции экстрагирован эфиром; эфирный раствор высушен над безводным сульфатом натрия. После отгонки эфира продукт перегнан в вакууме. Выходы и константы полученных веществ приведены в табл. 2.

1-էթօքսիբութին-2-ի ՀԻԴՐՈՍԻԼԻԿԱՑՈՒՄԸ

Ա. Գ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ, Ա. Գ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԵԼԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1-էթօքսի-2-բուտինի հիդրոսիլիացումը տրիէթիլ-, դիէթիլքլոր-, էթիլդիքլոր-, ֆենիլդիքլոր-, դիֆենիլքլոր- և տրիֆենիլսիլաններով: Ցույց է տրված, որ 1-էթօքսի-2-բուտինի հիդրոսիլիացումը տրիէթիլսիլանով բերում է հիմնականում երկու հնարավոր իզոմերներից մեկի՝ 1-էթօքսի-2-տրիէթիլսիլիլ-2-բուտենի առաջացման: Մնացած դեպքերում ստացվում է երկու հնարավոր իզոմերների խառնուրդ:

HYDROSILYLATION OF 1-ETHOXYBUTYN-2

N. G. MUSHEGHIAN, A. G. VARDANIAN and M. H. MELIKIAN

The hydrosilylation reaction of 1-ethoxybutyn-2 with the following silanes: triethyl, diethylchloro, ethyldichloro, trichloro, phenyldichloro, diphenylchloro, and triphenyls were investigated. It was shown that in the case of hydrosilylation of 1-ethoxybutyn-2 with triethylsilane mainly one of the two possible isomers, naimly: 1-ethoxy-2-triethylsilylbutene-2 was formed. Hydrosilylation with the rest of ethylchlorosilanes and trichlorosilane produced a mixtures of both possible isomers. i. e. the corresponding 2-silyl and 3-silyl derivatives of 1-ethoxy-butene-2.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Y. Speler, Y. Y. Webster, G. Barner, J. Am. Chem. Soc., 79, 974 (1957).
2. Л. Л. Шуковская, Р. И. Пальчик, ЖОХ 35, 1122 (1965).
3. Н. В. Комаров, В. Б. Пухнарович, С. П. Сущинская, Г. А. Калабина, В. Г. Сахаровский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 839.
4. Н. В. Комаров, С. В. Кирпиченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2288.
5. G. Stock, E. Colvin, J. Am. Chem. Soc., 93, 2080 (1971).
6. К. И. Черкезшвили, М. О. Тактакишвили, И. М. Гвердцители, Сообщ. АН Груз. ССР, 78, 101 (1975).
7. И. М. Гвердцители, Т. Т. Талаквадзе, Сообщ. АН Груз. ССР, 79, 601 (1975).
8. М. Г. Воронков, С. В. Кирпиченко, В. В. Кейко, Л. В. Шерстянникова, В. А. Пестукович, Е. О. Цетлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 390.
9. М. Сарка, Р. Svoboda, V. Bazant, V. Chvolovsky, Coll. Czech., Chem. Commun. 36, 2785 (1971).
10. Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм. ССР, 1, 260 (1948).

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ОКСИРАНОВ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ И КЕТОНАМИ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

Э. Г. МЕСРОПЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН, Ю. А. БУНЯТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

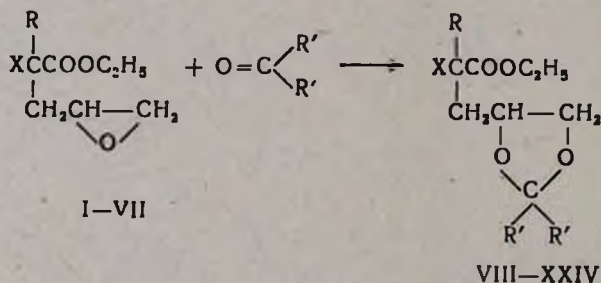
Поступило 15 IX 1977

Взаимодействие алкилглицидилмалоновых и алкилглицидилацетоуксусных эфиров с цикlopентаном, циклогексаном и ацетоном в присутствии каталитических количеств эфирата трехфтористого бора приводит к образованию соответствующих функционально замещенных новых диоксоланов.

Табл. 3, библи. ссылок 3.

Известны способы получения 1,3-диоксоланов взаимодействием оксидов с циклическими и алифатическими кетонами, бензальдегидом [1—3].

В настоящей работе изучено взаимодействие алкилглицидилмалоновых (I—IV) и алкилглицидилацетоуксусных (V—VII) эфиров с цикlopентаном, циклогексаном и ацетоном в присутствии каталитических количеств эфирата трехфтористого бора, приводящее к образованию соответствующих диоксоланов (VIII—XXIV).



X=COOC₂H₅ (I—IV, VIII—XV); COCH₃ (V—VII, XVI—XXIV);

R=C₆H₅; C₈H₁₁; C₆H₁₃; C₈H₁₇;

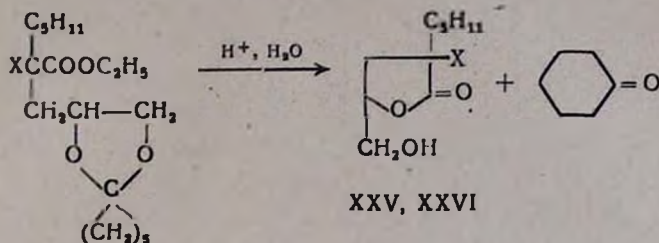
R'=CH₃ (XXII—XXIV); R'R'=(CH₂)₄ (VIII—XI, XVI—XVIII);

R'R'=(CH₂)₃ (XII—XV, XIX—XXI).

Оксираны V—VII с ацетоном легко реагируют при комнатной температуре, а оксираны I—VII с цикlopентаном и циклогексаном реагируют при нагревании до 60°.

Строение диоксоланов VIII—XXIV подтверждено ИК и ПМР спектрами.

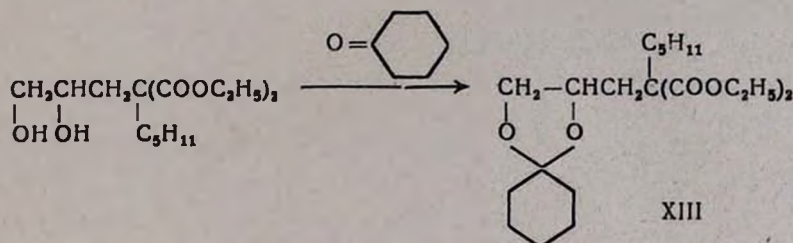
Соединения VIII—XXIV гидролизуются 5% соляной кислотой до соответствующих 2-алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-гидроксиметил-4-бутанолидов (XXV, XXVI) и циклических кетонов.



XIII, XX

X = COOC₂H₅ (XIII, XXV); COCH₃ (XX, XXVI).

Диоксан XIII также получен из циклогексанона и диэтилового эфира амил-2,3-диоксипропилмалоновой кислоты. Последний синтезирован кислотным гидролизом оксирана II [3].



Экспериментальная часть

ИК спектры измерены на приборе «ИКС-22», ПМР спектры—на приборе «Hitachi-Perkin-Elmer R-20B», с рабочей частотой 60 МГц, при $34 \pm 1^\circ$. Чистота соединений проверялась ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия II степени активности в системе гексан—диоксан (7 : 1,5); проявление—парами иода.

2-[(2'-Алкил-2',2'-диэтоксикарбонил)этил]-1,4-диоксоспиро(4,4)нонаны (VIII—XI) и -(4,5)деканы (VII—XV). К смеси 0,08 моля циклического кетона и 0,2 мл эфирата BF₃ медленно, при охлаждении добавляют 0,04 моля алкилглицидилмалонового эфира, растворенного в 0,08 моля циклического кетона, и 4 часа нагревают при 60°. При комнатной температуре смесь обрабатывают насыщенным раствором поташа до нейтральной реакции. Маслянистый слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Объединенные органические слои сушат над сульфатом натрия. После удаления эфира и избытка кетона остаток разгоняют в вакууме (табл. 1).

2-[(2'-Алкил-2'-ацетил-2-этоксикарбонил)этил]-1,4-диоксоспиро-(4,4)нонаны (XVI—XVIII) и -(4,5)деканы (XIX—XXI). В количествах и условиях предыдущего опыта получены XVI—XXI (табл. 2).

Таблица 1

2-(2'-Алкил-2'-диэтоксикарбонил)этил]-1,4-диоксоспиро(4,!)нонаны (VIII—XI)
и -(4,5)деканы (XII—XV); $X = \text{COOC}_2\text{H}_5$

№ соеди- нений	R	R'R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		R_f
							C	H	C	H	
VII	C_4H_9	цикло- пентанон	38	145—150 (0,5)	1,0612	1,4643	63,4	8,8	64,0	8,98	0,59
IX	C_5H_{11}		42	165—170 (0,5)	1,0703	1,4692	65,4	9,0	64,86	9,18	0,61
X	C_6H_{13}		45	170—175 (0,5)	1,0662	1,4662	65,2	9,4	65,92	9,37	0,64
XI	C_7H_{15}		48	180—185 (0,5)	1,0405	1,4632	67,2	9,8	67,6	9,8	0,63
XII	C_4H_9	цикло- гексанон	40	154—156 (0,5)	1,0613	1,4631	64,1	9,4	64,9	9,2	0,60
XIII	C_5H_{11}		42	153 (0,5)	1,0512	1,4629	65,0	9,6	65,6	9,3	0,61
XIV	C_6H_{13}		48	171 (0,5)	1,0252	1,4618	66,3	9,1	66,3	9,5	0,62
XV	C_7H_{15}		51	190—195 (0,5)	1,0456	1,4627	68,7	9,9	68,1	10,0	0,63

Таблица 2

2-[(2'-Алкил-2'-ацетил-2'-этоксикарбонил)этил]-1,4-диоксоспиро(4,4)нонаны
(XVI—XVIII) и -(4,5)деканы (XIX—XXI); $X = \text{COCH}_3$

№ соеди- нений	R	R'R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		R_f
							C	H	C	H	
XVI	C_4H_9	цикло- пентанон	39	128 (0,5)	1,1554	1,4622	66,57	9,21	66,66	9,2	0,56
XVII	C_5H_{11}		42	142 (0,5)	1,1371	1,4619	67,3	9,45	67,05	9,4	0,55
XVIII	C_6H_{13}		43	150—155 (0,5)	1,1163	1,4638	67,8	9,7	67,8	9,64	0,54
XIX	C_4H_9	цикло- гексанон	40	130 (0,5)	1,0645	1,4610	67,45	9,36	67,05	9,41	0,57
XX	C_5H_{11}		44	141—144 (0,5)	1,0037	1,4605	67,3	9,4	67,8	9,6	0,55
XXI	C_6H_{13}		46	145 (0,5)	0,9937	1,4600	66,9	9,2	66,6	9,5	0,58

2-[(2'-Алкил-2'-ацетил-2'-этоксикарбонил)этил]-5,5-диметил-1,4-диоксопентаны XXII—XXIV. Смесь 0,014 моля алкилглицидилацетоуксусного эфира, 13 мл ацетона и 0,1 мл эфирата BF_3 оставляют 48 час. при комнатной температуре, затем обрабатывают 10 мл насыщенного раствора поташа. После отделения маслянистого слоя и экстрагирования водяного слоя объединенные органические слои сушат над сульфатом натрия, удаляют эфир и избыток ацетона, остаток разгоняют в вакууме (табл. 3).

Кислотный гидролиз XIII, XX. Смесь 0,015 моля XIII или XX и 10 мл 5% HCl нагревают на водяной бане 5—6 час. и после охлаждения обрабатывают насыщенным раствором поташа до нейтральной реакции. Отделяют маслянистый слой, присоединяют его к эфирным экстрактам водного слоя, сушат над сульфатом магния. Удаляют эфир и циклогексанон (т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 161° , метанол), остаток разго-

няют в вакууме. Получают XXV с т. кип. $155-160^{\circ}/0,5$ мм, выход 90%, n_D^{20} 1,4635. Найдено %: С 61,00; Н 8,51. $C_{13}H_{22}O_5$. Вычислено %: С 60,73; Н 8,52. XXVI с т. кип. $138^{\circ}/0,5$ мм, выход 87%, т. пл. 42° . Найдено %: С 63,15; Н 8,59. Вычислено %: С 63,15; Н 8,77.

Таблица 3

2-[(2'-Алкил-2'-ацетил-2'-этоксикарбонил)этил]-5,5-диметил-1,4-диоксапентаны (XXII—XXIV); $X = COCH_3$

№ соединения	R ^a	Выход, %	Т. кип., °C/0,5 мм	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
					С	Н	С	Н	
XXII	C ₄ H ₉	40	140—145	53	63,97	9,31	64,0	9,33	0,54
XXIII	C ₅ H ₁₁	42	145—150	55	61,5	9,56	64,96	9,55	0,55
XXIV	C ₆ H ₁₃	43	150—152	55	65,66	9,7	65,8	9,7	0,53

Встречный синтез XIII. Смесь 0,072 моля амилглицидилмалоново-го эфира, 0,3 г конц. серной кислоты и 30 мл воды нагревают при $80-85^{\circ}$ 3 часа, затем нейтрализуют небольшим количеством поташа и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат над безводным сульфатом натрия, добавляют 0,144 моля циклогексанона и 4 часа нагревают при 60° . После удаления избытка кетона остаток разгоняют в вакууме. Получают 8 г (42,5%) XIII с т. кип. $153-155^{\circ}/0,5$ мм, n_D^{20} 1,4630. Найдено %: С 65,3; Н 9,2. $C_{21}H_{36}O_6$. Вычислено %: С 65,6; Н 9,3.

ՈՉ ՄԻՄԵՏՐԻԿ ՕՔՍԻՐԱՆՆԵՐԻ ՄԻՋՄՈՆԵԿՈՒՄՅՈՒՆ
ԿՈՆԴԵՆՍԱՌՄԸ ՑԻԿԼԻԿ ԵՎ ԱՑԻԿԼԻԿ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Է. Դ. ՄԵՍՐՈՊԻԱՆ, Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄԻԱՆ, ԵՄԸ Ա. ԲՈՒՆԻԱՏԻԱՆ
Ե Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ալկիլգլիցիդիլմալոնատի դիէթիլէսթերի և ալկիլգլիցիդիլացետոքսա-
իաթթվի էթիլէսթերի փոխազդեցությունը ցիկլոհեքսանոնի, ցիկլոպենտանոնի
և ացետոնի հետ $F_3BO(C_2H_5)_2$ -ի ներկայությամբ բերում է դիօկսոլանների
առաջացմանը:

INTRAMOLECULAR CONDENSATION OF NON-SYMMETRICAL
OXIRANES WITH SOME CYCLIC AND ALIPHATIC KETONES

E. G. MESROPIAN, G. B. HAMBARTSOUMIAN, Yu. A. BOUNIATIAN
and M. T. DANGHIAN

The interaction of diethyl alkylglycidylmalonates and ethyl alkylglycidylacetoacetates with cyclohexanone, cyclopentanone, and acetone in the presence of catalytic amounts of EF_3 etherate yielded some new dioxolanes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Яндовский, Т. И. Темникова, ЖОрХ, 4, 1758 (1968).
2. B. N. Blachett, J. M. Coxon, M. P. Hartshorn, A. H. Lewis, G. R. Zittle, G. J. Wright, Tetrah., 26, 1311 (1970).
3. И. Г. Тищенко, О. Н. Бубень, Г. З. Стасевич, ХГС, 7, 885 (1974).

УДК 647.752

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

LXIII. N-[β-(ИНДОЛИЛ-3')ЭТИЛ], N-[(*транс*-2-ОКСИМЕТИЛ-Δ⁴-ЦИКЛОГЕКСЕНИЛ-1)МЕТИЛ]АМИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

С. А. ПОГОСЯН, Л. Л. ОГАНЕСЯН и К. А. ЧАУШЯН

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

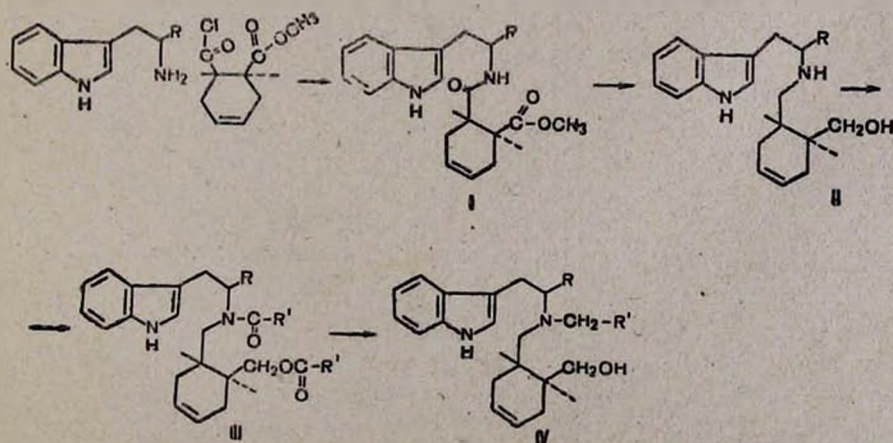
Поступило 14 IX 1978

Описан синтез ряда замещенных триптамина, являющихся промежуточными соединениями для получения структурных аналогов нохимбиноидов.

Табл. 2, библи. ссылок 4.

Настоящая работа посвящена разработке метода получения этиловых эфиров монотриптамидов циклогексен-Δ⁴-*транс*-1,2-дикарбоновых кислот, которые могут быть использованы в качестве исходных веществ для синтеза структурных аналогов нохимбиноидов и аминокислот II, родственных по своему строению с некоторыми биогенными аминами индольного ряда [1—3].

Конденсацией триптамина и α-метилтриптамина с хлорангидридом монометилового эфира Δ⁴-циклогексен-*транс*-1,2-дикарбоновой кислоты [4] получены амиды I, строение которых подтверждено методом ИК спектроскопии. Чистота полученных амидов проверена ТСХ. Восстановлением АГЛ триптамыды I переведены в соответствующие аминокислоты II, охарактеризованные в виде хорошо кристаллизующихся солей.



При реакции II с хлорангидридами уксусной, бензойной и фенилуксусной кислот получены продукты днацилирования III, что подтверждено отсутствием характерного поглощения гидроксильной группы в ИК спектре.

Восстановлением III АГЛ получены N-замещенные третичные аминоспирты IV.

Противосудорожное действие препаратов изучалось на белых мышах. Препараты вводились внутривентрикулярно в виде взвеси в метилкарбоксилцеллюлозе в дозах 100—200 мг/кг. Противосудорожное действие определялось по тестам максимального электрошока, коразола, никотиана и ареколина. Ни один из изученных соединений не обладал противосудорожным действием.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности, силуфоле UV-254, хлороформ—ацетон (8,5 : 1,5). Проявитель—пары йода.

N-[β -(Индоллил-3')этил]амид метилового эфира Δ^4 -циклогексен-транс-1,2-дикарбоновой кислоты (I, $R=H$). К смеси 0,01 моля триптамина и 6 мл пиридина в 200 мл абс. бензола при перемешивании прикапывают 0,1 моля хлорангидрида монометилового эфира Δ^4 -циклогексен-транс-1,2-дикарбоновой кислоты. Смесь кипятят 2 часа, охлаждают, добавляют 100 мл воды и перемешивают до полного растворения осадка. После отделения водного слоя бензойный слой обрабатывают 5% раствором соляной кислоты, водой, 5% раствором едкого натра, вновь водой до нейтральной реакции и высушивают над сульфатом натрия. Бензол удаляют, остаток перекристаллизовывают из абс. эфира. Выход 87%, т. пл. 128—130° (из абс. эфира), R_f 0,4. ИК спектр, ν , см^{-1} : 730, 1445 (аром.), 1230 (C—O—C сл. эф.), 1615 (C=C), 1640 (C=O амид), 1755 (C=O сл. эф.), 3350—3400 (NH инд.). Найдено %: C 69,41; H 6,34; N 8,71. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено %: C 69,91; H 6,79; N 8,58.

N-[α -Метил- β -(индолил-3')этил]амид метилового эфира Δ^4 -циклогексен-транс-1,2-дикарбоновой кислоты (I, $R=\text{CH}_3$). Выход 81%, т. пл. 55—57° (эфир-петр. эфир), R_f 0,5. ИК спектр, ν , см^{-1} : 730, 1440 (C=C, аром.), 1230 (C—O—C сл. эфир), 1620 (C=C), 1660 (C=O амид), 1760 (C=O сл. эф.), 3400 (NH инд.). Найдено %: C 70,60; H 7,13; N 7,83. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено %: C 70,56; H 7,10; N 8,22.

N-[β -(Индоллил-3')этил]-, *N*-[(транс-2-оксиметил- Δ^4 -циклогексенил-1)метил]амин (II, $R=H$). К раствору 0,1 моля АГЛ в 100 мл абс. эфира медленно прикапывают 0,01 моля монометилового эфира амида I в 100 мл сухого тетрагидрофурана. Смесь кипятят 18 час., после чего разлагают 10% раствором едкого натра. Эфирно-тетрагидрофурановый раствор отфильтровывают. После удаления растворителя остаток растворяют в эфире, обрабатывают 10% раствором соляной кислоты. Водный слой подщелачивают, экстрагируют эфиром и высушивают над

едким кали. После отгонки большей части эфира остаток пропускают через слой окиси алюминия. Гидрохлорид осаждают из эфирного раствора. Выход 78%, т. пл. 94—95° (бензол), R_f 0,33. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1615 (C=C), 3300—3350 (ОН, NH амин), 3410 (NH инд.) Найдено %: C 76,40; H 8,43; N 10,06. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: C 76,01; H 8,50; N 9,85. Гидрохлорид, т. пл. 156—160° (с разл.). Найдено %: Cl 10,96. $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{ClO}$. Вычислено %: Cl 11,05.

N-[α -Метил- β -(индолил-3')этил]-, *N*[(транс-2-оксиметил- Δ^4 -циклогексенил-1)метил]амин (II, $R=\text{CH}_3$). Выход 65%, т. пл. 62—65°. R_f 0,32. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610 (C=C), 3200—3300 (ОН), 3410 (NH инд.). Найдено %: C 76,10; H 8,85; N 8,97. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: C 76,46; H 8,78; N 9,38. Гидрохлорид, т. пл. 130—140° (с разл.). Найдено %: Cl 10,38. $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{OCl}$. Вычислено %: Cl 10,58.

Амиды (III). Из 0,01 моля II, 10 мл пиридина и 0,022 моля соответствующих хлорангидридов при 5-часовом нагревании в бензоле получают амиды III.

Во время реакции с хлористым ацетилом полчаса перемешивают при комнатной температуре, растворы очищают пропусканием через слой окиси алюминия. Выделяют аморфные вещества (табл. 1). ИК спектры, ν , см^{-1} : 720—730, 1450—1460 (C=C аром.), 1210—1220 (C—O—C сл. эфир), 1610—1620 (C=C), 1640—1660 (C=O сл. эф.), 3350—3410 (NH инд.).

Таблица 1

N-[β -(Индолил-3')этил]амиды метилового эфира- Δ^4 -циклогексен-транс-1,2-дикарбоновой кислоты

R	R'	Выход, %	R_f^{**}	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
H	CH_3	83	0,33	71,73	7,71	7,53	71,71	7,65	7,60
H*	C_6H_5	80	0,62	77,58	6,73	5,83	78,02	6,54	5,68
H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	86	0,70	77,94	7,40	5,30	78,43	6,96	5,38
CH_3	CH_3	74	0,35	72,00	8,33	7,53	72,22	7,90	7,32
CH_3	C_6H_5	78	0,75	77,80	7,17	5,15	78,23	6,76	5,52
CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	76	0,78	79,07	6,80	4,96	78,62	7,16	5,23

* Т. пл. 144—146° (метанол).

** ТСХ на силуфол.

Аминоспирты (IV). К раствору 0,1 моля АГЛ в 200 мл эфира при перемешивании прикапывают раствор 0,011 моля амида III в 100 мл ТГФ. Получаемые обычной обработкой вещества пропускают через слой окиси алюминия и высушивают в вакууме над едким кали (табл. 2). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1610—1620 (C=C), 3200—3300 (ОН), 3410—3420 (NH инд.). Гидрохлориды и оксалаты осаждают из эфирных растворов.

Таблица 2

N-[β-(Индолил-3')этил], N-[транс-2-оксиметил-Δ⁴-циклогексенил-1)метил]-
N-алкиламины

R	R'	Выход, %	R _f ^{***}	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлоридов (оксалатов), °C
				C	H	N	C	H	N	
H*	CH ₃	73	0,35	76,60	9,17	8,85	76,88	9,03	8,96	129—130
H*	C ₆ H ₅	86	0,70	80,54	8,16	7,06	80,37	8,30	7,21	135—140
H*	C ₆ H ₅ CH ₂	77	0,80	80,03	8,20	7,12	90,17	8,07	7,48	143—146
CH ₃ *	CH ₃	84	0,40	77,10	9,41	8,41	77,25	9,26	8,58	(145—150)
CH ₃ **	C ₆ H ₅	89	0,76	80,00	8,64	7,41	80,37	8,30	7,21	(117—121)
CH ₃ **	C ₆ H ₅ CH ₂	80	0,80	80,20	8,50	7,02	80,55	8,51	6,95	(118—122)

* Т. пл. гидрохлоридов.

** Т. пл. оксалатов.

*** ТСХ на Al₂O₃ II ст. активности.

ԻՆԴՈԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

LXIII. N-[β-(Ինդոլիլ-3')էթիլ], N-[(տրանս-2-օքսիմեթիլ-Δ⁴-ցիկլոհեքսենիլ-1)-մեթիլ]ամինը և նրա մեթիլ ածանցյալը, որոնց փոխազդեցության մեջ դնելով բլորանհիդրիդների հետ ստացվել են ամիդները, վերջիններիս վերականգնումը լիթիում ալյումինահիդրիդով բերել է ինդոլի շարքի երրորդային ամինա-սպիրտներին:

Ս. Հ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Լ. Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Կ. Ա. ՉԱՈՒՇՅԱՆ

Կենսաբանական հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզվել են N-[β-(ինդոլիլ-3')էթիլ], N-[(տրանս-2-օքսիմեթիլ-Δ⁴-ցիկլոհեքսենիլ-1)-մեթիլ]ամինը և նրա մեթիլ ածանցյալը, որոնց փոխազդեցության մեջ դնելով բլորանհիդրիդների հետ ստացվել են ամիդները, վերջիններիս վերականգնումը լիթիում ալյումինահիդրիդով բերել է ինդոլի շարքի երրորդային ամինա-սպիրտներին:

INDOLE DERIVATIVES

LXIII. N-[β-(INDOLYL-3')ETHYL], N-[(trans-2-OXYMETHYL-Δ⁴-CYCLOHEXENYL-1)-METHYL]AMINE AND ITS DERIVATIVES

S. H. POGHOSSIAN, L. L. HOVHANNISSIAN and K. A. CHAUSHIAN

The title compounds have been synthesized with the purpose of investigating their biological properties. Treatment of the obtained compounds with the acid chlorides of acetic, benzoic and phenyl acetic acids yielded the corresponding amides, which, upon reduction with lithium aluminum hydride, produced tertiary aminoalcohols of the indole series. The biological properties of the latter compounds have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *J. R. Vane*, Brit. J. Pharm. Chemotherapy, 14, 83 (1959).
2. *Е. И. Кузнец, В. С. Шашков, Л. С. Тер-Вартанян, М. Н. Преображенская, Н. Н. Суворов, Т. Т. Сычев, М. Н. Щукина*, ДАН СССР, 136, 123 (1962).
3. *A. B. Lerner, S. D. Case, Y. Takahashi, T. H. Lee, W. Mori*, J. Am. Chem. Soc., 80, 2587 (1958).
4. *И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров*, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 329 (1954).

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ АЦЕТИЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ И ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ. I

А. С. ТАРХАНЫ

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 9 IV 1976

Определена растворимость ацетилена в концентрированных водных растворах хлористой меди и хлористого аммония при давлениях ацетилена от 0,23 до 1,6 атм и температурах 40, 60 и 80°. Обсужден химизм процесса.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 7.

Исследования растворимости ацетилена в водных растворах хлористой меди и хлористого аммония представляют определенный интерес [1—3].

Целью настоящей работы явилось определение закономерностей растворимости ацетилена в концентрированных водных растворах хлористой меди и хлористого аммония для выявления влияния отдельных компонентов или ионов на растворимость ацетилена.

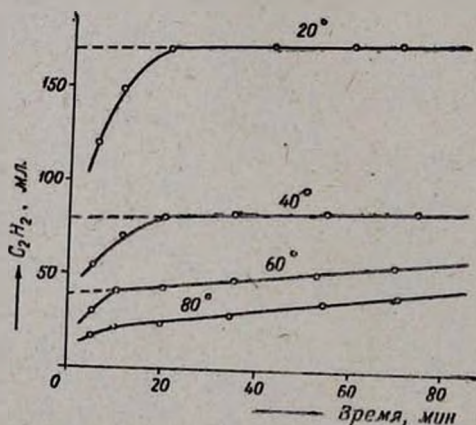


Рис. Зависимость растворимости ацетилена в водных растворах хлористой меди и хлористого аммония от времени.

Равновесное количество растворимого ацетилена определялось, как описано в [4]. На рисунке приведены кривые скорости растворения ацетилена в растворе состава: 1,111 моля воды, 0,2 моля хлористого аммония

и 0,08 моля хлористой меди при 20, 40, 60 и 80° и общем давлении ацетилена и паров воды 0,894 атм.

Как видно, кривые растворимости состоят из двух участков, отличающихся по скорости растворения ацетилена. Принимая во внимание [5, 6], можно заключить, что резкий подъем начальной части кривых в первые 5—10 мин. соответствует скорости образования химического соединения ацетилена с хлористой медью в растворе, а вторая часть, переходящая в прямую через 15—20 мин. соответствует скорости димеризации ацетилена. Продолжение второй части кривых на ось ординат соответствует показателю равновесного количества растворимого ацетилена при заданных давлении ацетилена и температуре. Тангенс угла наклона второй части кривых скорости растворения можно приписать в основном скорости каталитической димеризации ацетилена в винилацетилен.

Как видно из рисунка, с повышением температуры на 20° растворимость ацетилена в растворе уменьшается примерно в 2 раза, а наклон второй части кривых к оси абсцисс увеличивается как показатель увеличения скорости димеризации ацетилена. Результаты опытов по определению растворимости ацетилена в водных растворах хлористой меди и хлористого аммония в различных условиях при отсутствии образования твердых фаз приведены в таблице.

При растворении ацетилена в данном растворе потенциал стеклянного электрода очень быстро изменяется на 200 мв и более, в сторону увеличения концентрации водородных ионов. Учитывая большую точность замера увеличения концентрации H^+ -ионов при низких температурах, данные приведены только для 40°. В растворах с содержанием HCl более 1 моля/л прирост концентрации водородных ионов от ионизации ацетилена не обнаруживается потенциометрически.

Как видно из данных таблицы, при 40° в оп. 2 в присутствии предельно растворимого количества хлористого аммония—8,55 моля, растворимость ацетилена уменьшается по сравнению с оп. 1 (чистая вода) на 26% (высаливание).

Сравнивая растворимость ацетилена в оп. 7 с оп. 2 при 40°, видим, что более 95% растворенного ацетилена связывается химически с хлористой медью.

Из сравнения растворимости ацетилена в оп. 10 с оп. 1, 2, 3 при 40° следует сделать вывод, что хлористый аммоний не только уменьшает растворимость ацетилена в воде, но в еще большей степени уменьшает химически связанное количество ацетилена с хлористой медью, и что имеется конкуренция между хлор-ионом и ацетиленом за комплексообразование с хлористой медью, чем и обусловлено обратимо подвижное равновесие растворимости ацетилена в этих растворах.

Сравнивая результаты оп. 11 и 3 при 40° видим, что с увеличением количества взятой воды на 33% растворимость ацетилена увеличивается на 34%, далеко превосходя общую растворимость. Отсюда можно заклю-

читать, что вода активно участвует в процессах химического связывания ацетилен с хлористой медью.

Таблица

Растворимость ацетилен в водных растворах хлористой меди и хлористого аммония:

P — парциальное давление ацетилена, *атм*; C — растворимость ацетилена, *молл*;

H^+ — прирост концентрации водородных ионов, K — константа равновесия

№ опытов	Состав раствора, <i>молл</i>				40°				60°			80°		
	H ₂ O	H ₂ Cl	HCl	CuCl	P	C	H^+	$K \cdot 10^3$	P	C	$K \cdot 10^3$	P	C	$K \cdot 10^3$
1	55,51				0,843	0,0275								
2	55,51	8,55			0,843	0,0203								
3	55,51	10	0,01	4	0,843	0,173	0,229	9,25	0,355	0,0101	5,08	0,257	0,0223	3,91
4	55,51	10	0,01	4					0,750	0,0837	5,08	0,547	0,0446	3,67
5	55,51	10	0,01	4					1,592	0,171	4,83	1,389	0,104	3,37
6	55,51	10	0,01	6	0,839	0,278	0,506	9,95	0,742	0,145	5,87	0,531	0,0847	4,79
7	55,51	10	0,01	8	0,836	0,446	0,832	12,0	0,342	0,0892	5,87	0,235	0,0557	5,34
8	55,51	10	0,01	8					0,736	0,176	5,38	0,525	0,112	4,80
9	55,51	10	0,01	8					1,579	0,369	5,26	1,367	0,276	4,54
10	55,51	8	0,01	4	0,838	0,227	0,292	9,76	0,740	0,109	5,30	0,529	0,0624	4,25
11	41,65	10	0,01	4	0,846	0,129		9,22	0,760	0,0676	5,34	0,567	0,0334	3,53
12	55,51	9	1	4	0,844	0,169		9,01	0,757	0,0757	4,50	0,566	0,0401	3,24
13	55,51	9	1	8	0,843	0,365		9,51	0,746	0,176	5,31	0,538	0,0780	3,26
14	55,51	8	2	4	0,846	0,167		9,89	0,758	0,0750	4,45	0,565	0,0358	2,98
15	55,51	8	2	8					0,751	0,174	5,21	0,546	0,0740	3,05
					среднее				9,65		5,18			3,89

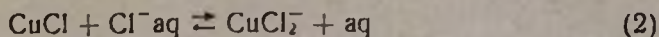
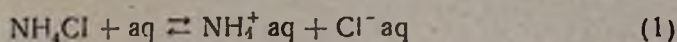
В условиях оп. 7 при 40° при растворении ацетилена в водном растворе хлористой меди и хлористого аммония происходит ионизация обоих водородных атомов ацетилена. Из сравнения данных оп. 4 и 14 при 60 и 80° видно, что увеличение концентрации водородных ионов в исходном растворе в 100—200 раз уменьшает растворимость ацетилена только на 10—11%. Отсюда вывод, что растворимость ацетилена в водном растворе хлористой меди и хлористого аммония не зависит от концентрации водородных ионов. Это согласуется с данными [2].

Приведенные в таблице данные позволяют представить динамическое равновесие растворимости ацетилена в водных растворах хлористого аммония без учета влияния концентрации водородных ионов в виде следующей приближенной эмпирической формулы:

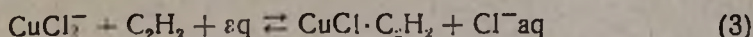
$$C = K \frac{CuCl \cdot P \cdot H_2O}{NH_4Cl}$$

где C —растворимость ацетилена, моли; K —константа равновесия, P —парциальное давление ацетилена над исследуемым раствором.

В работе [7] было установлено, что растворение хлористой меди в водном растворе хлористого аммония описывается реакциями



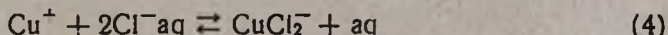
Следовательно, химизм этого процесса будет



Как видно из данных оп. 3—5 и 7—9 при 60 и 80°, с повышением парциального давления ацетилена константа равновесия вместо беспорядочного разброса систематически уменьшается, т. е. растворимость ацетилена не прямо пропорциональна парциальному давлению, а немного отстает.

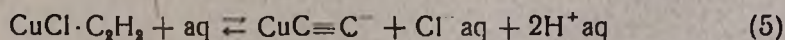
Однако, если в формуле константы равновесия исходные концентрации заменить равновесной концентрацией компонентов в соответствии с реакциями (2) и (3), считая концентрацию свободной воды постоянной, то расхождения в величинах константы будут меньше, в первом случае уменьшение будет на 0,3%, во втором на 3%, т. е. в полном соответствии с реакцией (3).

При увеличении концентрации хлор-ионов в исследуемом растворе потенциал медного электрода уменьшается, что вызвано связыванием ионов меди ионами хлора по уравнению

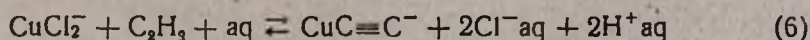


Это явление использовано для замера прироста хлор-ионов в растворе хлористой меди при растворении в нем ацетилена. Сравнение изменения потенциала медного электрода при растворении ацетилена с номограммой показало, что растворение одного моля ацетилена приводит к увеличению концентрации хлор-ионов в растворе на 2,8 *г-ионов*.

Наблюдаемая ионизация обоих водородных атомов ацетилена в слабых растворах хлористой меди и хлористого аммония, увеличение при этом концентрации свободных хлор-ионов и другие факты позволяют представить дальнейшую возможность детализации реакции (3) в следующем виде:



суммарно:



Из данных таблицы видно, что при повышении концентрации хлористой меди растворимость ацетилена увеличивается более чем в первой степени. Это вызвано уменьшением концентрации хлор-ионов по реакции (2) с одновременным увеличением концентрации свободной воды, необходимой для реакций (3), (5) и (6).

ՊՂՆՁԻ ՄՈՆՈՔԼՈՐԻԴԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՋՐԱՅԻՆ
ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԱՑԵՏԵԼԻՆԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ

Պարզված է, որ պղնձի մոնոքլորիդի, ամոնիումի քլորիդի խիտ ջրային լուծույթներում (40, 60, 80°, 180-ից մինչև 1200 մմ սնդ. սն. ճնշման տակ) ացետիլենի լուծելիությունը ուղիղ համեմատական է CuCl/NH_4 հարաբերությանը, վերջրած ջրի քանակությանը և ացետիլենի պարզիալի ճնշմանը: Բննարկված է ացետիլենի լուծելիության պրոցեսի քիմիզմը:

STUDIES OF ACETYLENE SOLUBILITY IN AQUEOUS SOLUTIONS
OF CUPROUS CHLORIDE AND AMMONIUM CHLORIDE

H. S. TARKHANIAN

The solubility of acetylene in concentrated aqueous solutions of cuprous chloride and ammonium chloride at 40, 60 and 80°C, and at partial pressures of 0,23—1,57 atm has been investigated.

It has been found that the solubility of acetylene is directly proportional to $\text{CuCl}/\text{NH}_4\text{Cl}$ in the solution, the partial pressure of acetylene and the initial amount of water. At $\text{pH} \leq 3$ and at higher concentrations of H^+ ions the solubility of acetylene is independent of them.

Ionization of both hydrogen atoms of acetylene takes place in weak acidic solutions of cuprous chloride and ammonium chloride.

The chemistry of the acetylene conversion in the solutions has been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Schmitz, H. Schumacher, Z. Elektrochem., 45, 503 (1939).
2. R. Vestin, C. Lofman, Acta Chem. Scand., 7, 398 (1953).
3. R. Vestin, A. Somersalo, Muller, Acta Chem. Scand., 45, 745 (1953).
4. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 398 (1964).
5. J. A. Nieuland, W. S. Calcott, F. B. Downing, A. S. Carter, J. Am. Chem. Soc., 53, 4197 (1931).
6. Л. Г. Цюрих, А. А. Гинзбург, ЖОХ, 10, 1468 (1935).
7. А. С. Тарханян, Арм. хим. ж., 21, 625 (1968).

УДК 547. 314.2 : 546.561.541.8

ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИКИ ДИМЕРИЗАЦИИ
АЦЕТИЛЕНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИСТОЙ
МЕДИ И ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ. II

А. С. ТАРХАНЯН и М. А. ВАРДАНЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 20 IV 1976

В проточной системе при контакте ацетилен с жидким катализатором в пенном режиме определены закономерности макропроцессов скорости образования винилацетилена и побочных продуктов—дивинилацетилен и ацетальдегида в водном растворе хлористой меди и хлористого аммония различной концентрации, кислотности и pH раствора, влияние температуры и парциального давления ацетилен над катализатором. Изменения параметров процесса катализа проведены в пределах, имеющих промышленное значение.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 10.

Каталитический процесс димеризации ацетилен в винилацетилен в водных растворах хлористой меди и хлористого аммония применяется в многотоннажном производстве хлоропренового каучука [1—3].

Кинетике макропроцесса димеризации ацетилен посвящен ряд работ [4—6].

Цель настоящей работы—исследование макрокинетики процесса димеризации ацетилен в зависимости от концентрации компонентов катализатора.

Экспериментальная часть

Катализатор готовили из химически чистых реактивов, в реакторе в струе ацетилен из заводской линии. Фильтр Шотта № 1, впаянный в дно реактора, обеспечивал пенный режим взаимодействия ацетилен с жидким катализатором, вследствие чего уровень катализатора в реакторе повышался в 5—6 раз, по сравнению со спокойным состоянием. Во избежание уноса катализатора в виде пены верхняя часть реактора имела расширение для гашения пены.

Для получения преимущественно винилацетилен катализатор продавали избыточным количеством ацетилен в 5—10-кратном объеме, обеспечивая непрерывный вывод из зоны реакции продуктов превращения ацетилен. Анализ реакционных газов на содержание винилацетилен и других продуктов производили при помощи ГЖХ и путем конденсации при низкой температуре (-78°) и соответствующей фракционной раз-

гонкой конденсата для прямого определения количества полученного винилацетилена и других продуктов [7].

По окончании опыта при 60—65° определяли рН каталитического раствора рН-метром «ЛПУ-01». Параллельно определяли его кислотность, выражаемую в весовых процентах HCl , методом титрования щелочью [8]. В тех случаях, когда раствор катализатора димеризации ацетилена содержит осадки, определяемая по этой методике кислотность оказывается отрицательной.

Исследование влияния концентрации водородных ионов на процесс катализа при постоянстве концентрации хлор-ионов достигалось путем замены части хлористого аммония в основном составе катализатора (CuCl —35 г, NH_4Cl —20 г, H_2O —45 мл) на эквивалентное количество хлористого водорода. Для получения раствора с отрицательной кислотностью ацетилен подавали в реактор со скоростью 20 л/час в течение 5 мин., затем по вводу ацетилена подавали соответствующее количество аммиака в течение 5 мин. Аммиак, вступая в реакцию с хлористым водородом, выделившимся в результате образования ацетиленидов меди, образует хлористой аммоний.

Изучение влияния скорости пропускания ацетилена с составом катализатора CuCl —35 г, NH_4Cl —20 г, 45 мл 0,01 н HCl , при 80° и 0,921 ат общего давления газов над каталитическим раствором на ход реакции показало, что с повышением скорости пропускания ацетилена через катализатор от 10 до 30 л/час скорости образования винилацетилена и ацетальдегида увеличиваются на 13% за счет соответствующего увеличения парциального давления ацетилена над катализатором. Это является показателем того, что контакт ацетилена с жидким катализатором проводился в кинетической области и полученные данные достаточно удовлетворительно отражают закономерности в этой области. При этом скорость образования дивинилацетилена, наоборот, уменьшается на 38%. Это является экспериментальным подтверждением схемы Ньюленда о том, что образование полимеров ацетилена происходит в результате последовательных реакций [1, 2].

С повышением температуры выше 65° скорость образования винилацетилена медленно увеличивается, проходя через максимум при 80°. Как известно [9, 10], с повышением температуры на каждые 20° растворимость ацетилена уменьшается в 2 раза.

Выше 80° уменьшение парциального давления и растворимости ацетилена не компенсируется соответствующим ростом скорости микропроцессов, что приводит к уменьшению наблюдаемой скорости образования винилацетилена. С повышением температуры от 65 до 90° скорость образования ацетальдегида монотонно возрастает в 3 раза.

Из рисунка видно, что скорость образования винилацетилена проходит через максимум около рН 0,25 или минус 0,03 вес. % HCl . Выше и ниже этой кислотности скорость образования винилацетилена очень быстро уменьшается, доходя до нуля. Скорость образования дивинилацетилена симбатно скорости образования винилацетилена. Скорость

образования ацетальдегида также проходит через максимум при 2,5—3% HCl.

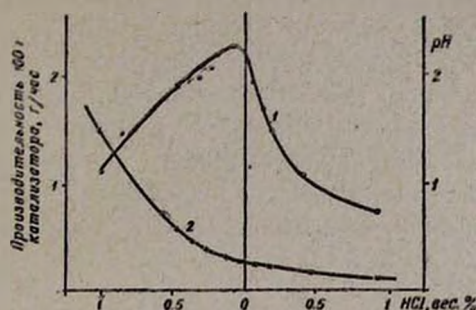


Рис. Изменение производительности катализатора в зависимости от концентрации HCl и pH, при 80°; 1 — скорость образования винилацетилена, 2 — pH катализатора.

Таблица

Влияние состава катализатора и парциального давления ацетилена на процесс катализа при 80°С и скорости пропускания ацетилена 20 л/час на 100 г катализатора. Константы скорости образования ВА, ДВА и АА

Состав катализатора, моли			Парциальное давление, ат			Получен, моли/час			Константы скорости образования, 10 ³		
H ₂ O	NH ₄ Cl	CuCl	H ₂ O	C ₂ H ₂	C ₄ H ₄	C ₄ H ₄	C ₆ H ₆	C ₂ H ₄ O	C ₄ H ₄	C ₆ H ₆	C ₂ H ₄ O
55,51	8,265	6,732	0,578	0,518	0,0212	0,622	0,0339	0,0408	32,6	83,8	2,07
55,51	8,265	7,843	0,393	0,492	0,0316	0,928	0,0517	0,0575	37,7	66,8	2,10
55,51	8,265	8,511	0,395	0,482	0,0384	1,119	0,0603	0,0569	39,4	55,6	2,01
55,51	8,265	9,470	0,395	0,482	0,0384	0,121	0,0616	0,0571*			
55,51	7,621	7,843	0,390	0,491	0,0354	1,031	0,0606	0,0584	35,7	59,3	2,02
55,51	9,665	7,843	0,363	0,532	0,0214	0,613	0,0306	0,0457	31,45	73,6	2,35
46,86	8,265	7,843	0,376	0,514	0,0271	0,947	0,0453	0,0457	36,7	64,7	1,79
55,51	8,265	7,843	0,393	1,068	0,0773	1,739	0,1693	0,0905	32,5	41,0	1,98
Среднее									35,1	63,2	2,04

* Получен осадок CuCl.

На основании полученных данных (табл.) выведены приближенные эмпирические формулы скорости образования винилацетилена (ВА), дивинилацетилена (ДВА) и ацетальдегида (АА), соответственно:

$$W_{\text{ВА}} = K_1 \frac{(\text{CuCl})^2 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot \text{H}_2\text{O}}{(\text{NH}_4\text{Cl})^2 \cdot Y(\text{H}^+)}$$

$$W_{\text{ДВА}} = K_2 \frac{(\text{CuCl})^2 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{C}_4\text{H}_4} \cdot \text{H}_2\text{O}}{(\text{NH}_4\text{Cl})^2 \cdot Y(\text{H}^+)}$$

$$W_{AA} = K_3 \frac{(CuCl)^2 \cdot P_{C_2H_2} \cdot \gamma(H^+)}{(NH_4Cl)^2 \cdot H_2O}$$

где $P_{C_2H_2}$, $P_{C_2H_4}$ — парциальные давления ацетилена и винилацетилена. (H^+) — сложные функции от концентрации водородных ионов, причем разные для образования ВА, ДВА и АА. Эти формулы пригодны в интервале 25—90°. В таблице приведены результаты подсчета констант скоростей их образования. При этом члены, выражающие концентрацию водородных ионов, исключены из этих формул, учитывая, что при изменении других компонентов концентрация водородных ионов изменялась незначительно.

ՊՂԱԶԻ ՄՈՆՈՔԻՆՐԻԴԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԶՐԱՅԻՆ
ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԴԻՄԵՐՄԱՆ
ՄԱԿՐՈԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ Լ Մ. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պղնձի մոնոքլորիդի և ամոնիումի քլորիդի լուծույթներում ացետիլենից վինիլացետիլենի, դիվինիլացետիլենի և ացետալդեհիդի առաջացման արագությունն ուղիղ համեմատական է $\left[\frac{CuCl}{NH_4Cl} \right]^2$ վերցրած ջրի քանակին և ացետիլենի պարցիալ ճնշմանը լուծույթում: Նշված միացություններից վինիլացետիլենի, դիվինիլացետիլենի առաջացման արագության կորն անցնում է մաքսիմումով pH 0,2—0,5 տիրույթում, մինչդեռ ացետալդեհիդի առաջացման արագության կորն անցնում է մաքսիմումով 2,5—3 կշն. % թթվայնության դեպքում:

STUDIES OF MACROKINETICS OF ACETYLENE DIMERIZATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF CUPROUS AND AMMONIUM CHLORIDES

H. S. TARKHANIAN and M. H. VARDANIAN

The macrokinetics of acetylene dimerization has been investigated in catalytic solutions, in a continuous stream of acetylene and under forming conditions. It has been shown that the reaction of vinylacetylene, divinylacetylene, and acetaldehyde formation is directly proportional to $\left[\frac{CuCl}{NH_4Cl} \right]^2$, the partial pressure of acetylene in solution, and the initial amount of water.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. A. Nieuwland, W. S. Calcott F. B. Downing, A. S. Carter, J. Am. Chem. Soc., 53, 4197 (1931).
2. Ю. Ньюлэнд, Р. Фогт, Химия ацетилена, Изд. М., 1947.
3. А. Л. Клебанский, Л. Г. Цюрих, И. М. Долгопольский, Изд. АН СССР, ОХН, 2, 189 (1935).
4. H. Schmitz, H. Schumacher, Z. Elektrochem., 45, 503 (1939).
5. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Г. К. Шестаков, А. Ермаков, Г. Ф. Тихонов, Л. И. Яровая, В. Г. Михальченко, Кин. и кат., 10, 1230 (1969).
6. Г. К. Шестаков, Г. Ф. Тихонов, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, И. Ш. Гершензон, С. М. Браиловский, С. И. Должникова, Кин. и кат. 11, 875 (1969).
7. W. J. Redbtelelak, Heunlc, Mikrochim. Acta, 3, 177 (1931).
8. А. С. Тарханян, В. В. Вартамян, НТС ГНТК СМ Армянской ССР, Химия и химическая техн., № 1, 23 (1962).
9. А. С. Тарханян, Арм. хим. ж., 32, (1979).
10. С. А. Вартамян, Н. Г. Карапетян, С. К. Пиренян, Н. Г. Манасян, Ж. П. Манвелян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 565 (1961).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ЭТИЛЕНА ОТ
МЕТАНОЛА С ПОМОЩЬЮ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТВ. Е. БАДАЛЯН, А. Л. МКРТЧЯН, С. С. ОВСЕПЯН,
Д. Г. ДОЛУНЦ и С. С. ХАЧАТРЯН

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»

Поступило 27 IX 1978

Исследован процесс глубокой очистки этилена от метанола (до 0,001 вес.%) различными молекулярными ситами. Найден адсорбционные емкости молекулярных сит в динамических условиях. Определены оптимальные параметры адсорбции и регенерации молекулярных сит.

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

В ряде процессов химической промышленности важнейшим фактором является содержание кислородсодержащих углеводородов в исходных продуктах, в частности содержание метанола в этилене. Наличие метанола в этилене приводит к преждевременному отравлению и перерасходу катализатора, снижению выходов целевого продукта, образованию ряда побочных продуктов и т. д. Содержание метанола в исходном этилене может колебаться в пределах от 0,005 до 0,05 вес. %. Между тем для длительной эксплуатации ряда катализаторов содержание метанола в этилене не должно превышать 0,0001 вес. %. В настоящее время имеется ряд работ [1—3] по очистке газов от микропримесей. Однако нет конкретных данных по очистке этилена от метанола.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса глубокой очистки этилена от метанола (до 0,0001 вес.%) при помощи различных молекулярных сит. В качестве адсорбентов были применены молекулярные сита марок СаА-5, NaA, KA-3M и NaX. Исследования проводились сначала на лабораторной, а затем на пилотной установке с объемом адсорбера 1 л при 20—30° и атмосферном давлении. Принципиальная технологическая схема установки по очистке этилена от метанола молекулярными ситами приведена на рис. 1. Газообразный этилен из баллона 1 через ротаметр 2 поступал в адсорбер 3. Предварительно в линию этилена из мерника 4 вводилось необходимое количество метанола для получения заданной концентрации метанола в этилене (от 0,01 до 0,05 вес. %). Этилен, проходя через слой испытуемого цеолита, очищался от метанола и выбрасывался в атмосферу. Периодически до и после адсорбера проверялось содержание метанола в исходном и очищенном эти-

лене. С увеличением содержания метанола в очищенном этилене выше 0,0001 вес. % прекращалась подача этилена в адсорбер и производилась регенерация цеолита азотом. Азот через ротаметр 5, проходя перегреватель 6, нагревался водяным паром до $140\text{--}150^\circ$ и поступал в адсорбер 3, где при помощи электронагрева подогревался до $180\text{--}260^\circ$. Горячий азот, проходя через слой цеолита, вытеснял из него адсорбированный метанол и выбрасывался в атмосферу. Конец регенерации определялся по отсутствию метанола в отходящем азоте. После регенерации цеолит охлаждался и повторялся процесс очистки этилена. Анализ этилена на содержание метанола проводился хроматографически на приборе «Цвет 100» (с пламенно-ионизационным детектором, длиной колонки 2 м, диаметром колонки 3 мм, заполненной насадкой полисорб-1, фракцией 0,25—0,5 мм). Температура колонки 60° , испарителя 170° , скорость газа-носителя—гелия, 25 мл/мин.

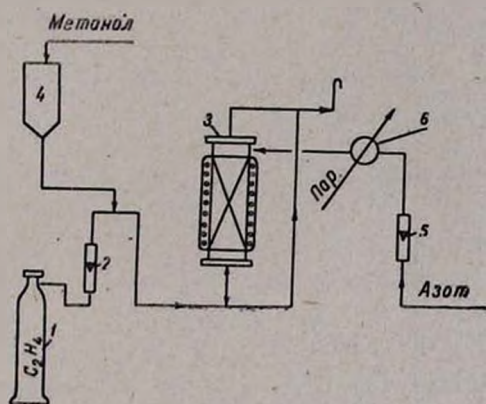


Рис. 1. Схема галотной установки очистки этилена от метанола:
1 — баллон этилена; 2, 5 — ротаметры; 3 — адсорбер; 4 — мерник метанола; 6 — подогреватель.

В табл. 1 приведены результаты опытов по изучению влияния объемной скорости подачи этилена на адсорбционную емкость цеолита при постоянном содержании метанола на входе в адсорбер. Полученные данные показывают, что наибольшей динамической активностью обладают молекулярные сита марки NaX, адсорбционная емкость которых при объемной скорости подачи этилена $800\text{--}2200\text{ час}^{-1}$ находится в пределах $60\text{--}61,6\text{ г/л}$ цеолита. Из таблицы видно также, что с увеличением объемной скорости подачи этилена динамическая активность молекулярных сит снижается примерно на $1,6\text{--}1,8\text{ г/л}$ цеолита. Если молекулярные сита марки KA-3M уступают по динамической активности цеолиту марки NaX всего лишь на $4\text{--}5,2\text{ г/л}$ цеолита, то цеолиты марок CaA-5 и NaA—на $28\text{--}30\text{ г/л}$ цеолита.

В табл. 2 приведены данные по изучению динамической активности цеолитов в зависимости от содержания метанола в исходном этилене при

постоянной объемной скорости подачи этилена. Результаты опытов показывают, что с увеличением содержания метанола в исходном этилене от 0,01 до 0,05 вес. % динамическая активность цеолитов несколько возрастает (на 1,8—2,1 г/л цеолита).

Таблица 1

Результаты опытов по очистке
этилена от метанола
(содержание метанола в исходном
этилене 0,02 вес. %, очищенном
до 0,0001 вес. %)

Марка цеолита	Объемная скорость подачи этилена, час ⁻¹	Продолжительность опыта до про- скака, час	Динамическая активность цеолита по метанолу, г/л
CaA-5	800	160,0	32,0
"	1000	126,4	31,6
"	1400	89,1	31,2
"	1800	68,5	30,8
"	2200	54,9	30,2
NaA	800	168,0	33,6
"	1000	133,2	33,3
"	1400	94,3	33,0
"	1800	72,4	32,6
"	2200	58,2	32,0
KA-3M	800	288,0	57,6
"	1000	229,6	57,4
"	1400	163,1	57,1
"	1800	125,8	56,6
"	2200	101,5	55,8
NaX	800	308,0	51,6
"	1000	245,2	61,3
"	1400	174,3	61,0
"	1800	134,7	60,6
"	2200	109,1	60,0

Таблица 2
Результаты опытов по очистке
этилена от метанола
(объемная скорость подачи этилена
1800 час⁻¹, содержание метанола
в очищенном этилене не более
0,0001 вес. %)

Марка цеолита	Содержание метанола в исходном эти- лене, вес. %	Продолжи- тельность опыта до про- скака, час	Динамическая активность цеолита по метанолу, г/л
CaA-5	0,01	135,1	30,4
"	0,02	68,5	30,8
"	0,03	46,4	31,3
"	0,04	35,3	31,8
"	0,05	28,8	32,4
NaA	0,01	142,6	32,1
"	0,02	72,4	32,6
"	0,03	49,0	33,1
"	0,04	37,4	33,7
"	0,05	30,4	34,2
KA-3M	0,01	250,2	56,3
"	0,02	125,8	56,6
"	0,03	84,7	57,2
"	0,04	63,9	57,5
"	0,05	51,6	58,1
NaX	0,01	268	60,3
"	0,02	134,7	60,6
"	0,03	90,4	61,0
"	0,04	68,3	61,5
"	0,05	55,3	62,2

Изучался также процесс регенерации молекулярных сит марки NaX и определены оптимальные параметры регенерации. Регенерация проводилась горячим азотом при различных температурах и объемных скоростях. Влияние температуры на продолжительность регенерации изучалось при постоянной объемной скорости (1400 час⁻¹) подачи азота, а влияние скорости подачи азота на продолжительность регенерации — при постоянной температуре 230°. Результаты экспериментов приведены на рис. 2, из которого видно, что оптимальная температура регенерации

лежит в интервале $220-240^{\circ}$, а объемная скорость подачи азота $1200-1400 \text{ час}^{-1}$.

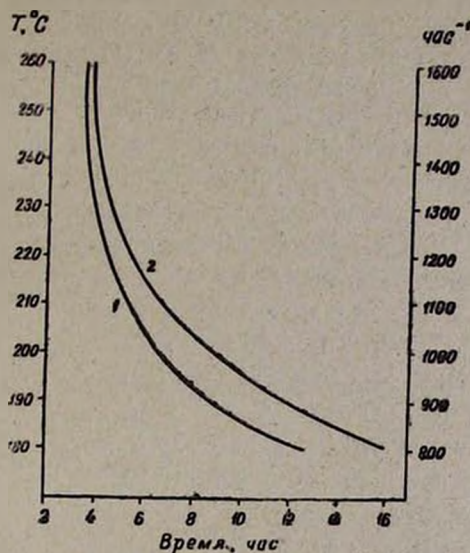


Рис. 2. Зависимость времени регенерации от: 1 — температуры; 2 — объемной скорости подачи азота.

На основе проведенных исследований можно сделать вывод, что для глубокой очистки этилена от метанола (до $0,0001$ вес.%) целесообразно применять молекулярные сита марки NaX (или KA-3M), адсорбционная емкость которых при оптимальной скорости подачи азота ($1800-2000 \text{ час}^{-1}$) составляет $57-61 \text{ г/л}$ цеолита. Цеолиты можно регенерировать азотом для повторного использования, причем оптимальными параметрами регенерации являются: а) температура регенерации $220-240^{\circ}$; б) объемная скорость подачи азота $1200-1400 \text{ час}^{-1}$; в) продолжительность регенерации $4-6$ час.

ԷԹԻԼԵՆԻ ՄԵԹԱՆՈԼԻՑ ՄԱՔՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՄՈԼԵԿՈԼԱՅԻՆ ՄԱՂԵՐԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Վ. Ե. ԲՈՒԱՅԱՆ, Ա. Լ. ՄԿՐՏՅԱՆ, Ս. Ս. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ,
Դ. Գ. ԴՈՂՈՒՆԵ և Ս. Ս. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Թորչբային սարքավորման վրա հետազոտվել է էթիլենի մեթանոլից մաքրման (մինչև $0,0001 \%$) պրոցեսը մոլեկուլային մաղերի (ցեոլիտների) միջոցով: Հետազոտվել է մոլեկուլային մաղերի ռեգեներացման պրոցեսը և որոշվել վերջիններիս օպտիմալ պայմանները:

INVESTIGATION OF THE ETHYLENE PURIFICATION PROCESS
FROM METHANOL WITH MOLECULAR SIEVESV. E. BADALIAN, A. L. MKRTCHIAN, S. S. OVSEPIAN, D. G. DOLOUNTZ
and S. S. KHACHATRIAN

The process of purifying ethylene through adsorption of methanol (up to 0.0001% by weight) with various types of molecular sieves (zeolites) has been investigated. NaX type molecular sieves were found to be the best adsorbents at an optimal feeding rate of ethylene from 1800—2000 $l \cdot hour^{-1}$, the average adsorption capacity of the sieves at the dynamic conditions being 61 g of methanol/l zeolite.

The adsorption capacity of KA-3M type molecular sieves was little lower, i. e. 57 g of methanol/l zeolite.

The regeneration process of molecular sieves has been investigated too.

The optimal regenerations conditions were found to be:

- a) space velocity of nitrogen supply 1200--1400 $l \cdot hour^{-1}$,
- b) temperature 220—240°C,
- c) regeneration time 4—6 hours.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1. А. Л. Коуль, Ф. С. Рифенфельд, Очистка газов, Гостептехиздат, 1962.
- 2. В. Босачек, Сб. «Цеолиты, их синтез свойство и применение», 1965.
- 3. Н. В. Кельцев, Основы адсорбционной техники, 1976, стр. 397.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 669.094.3

О СЕЛЕКТИВНОСТИ МИГРАЦИИ БРОМА ПРИ ОКИСЛЕНИЙ
гем-БРОМХЛОРВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ КИСЛОРОДОМ

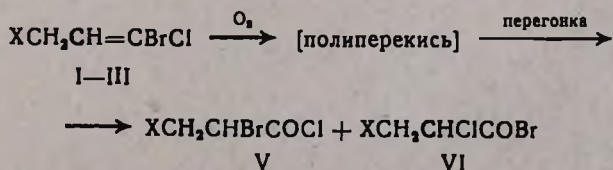
Г. М. ШАХНАЗАРЯН и Б. Э. БАЯТЯН

Ереванский государственный университет
 Ереванское отделение ВНИИ КП

Поступило 6 VII 1978

Исходя из представлений общего характера в литературе укоренилось правило, согласно которому при окислительной изомеризации ди-галогенвиниловых соединений мигрируют только атомы более тяжелого галогена [1]. Недавно один из нас получил данные, которые заставили усомниться в однозначности этого правила. Было показано, что при окислении *гем*-бромхлорвиниловых соединений уксуснокислым раствором надуксусной кислоты или хлороформным раствором надбензойной кислоты образуется смесь α -бром- и α -хлоркислот, соотношение которой определяется способностью растворителя к специфической сольватации мигрирующей группы и структурой галогенолефина [2]. Наблюдаемый факт явился предпосылкой для изучения окисления некоторых из этих соединений кислородом. В качестве объектов окисления были выбраны *транс*-1,1-бромхлор- (I), *транс*-1-бром-1,3-дихлор- (II), *транс*-1,3-дибром-1-хлорпропены (III) и *транс*-3,3-бромхлор-2-пропен-1-ол (IV) с чистотой 98—99% (по ГЖХ).

Окисление проводили в барботажной колонке при 70° и скорости подачи кислорода (2 л/час) или воздуха (10 л/час). После завершения реакции (по ГЖХ) прозрачный оксидат, содержащий до 70% перекиси (иодометрически), при перегонке под уменьшенным давлением превратился в хлорангидрид α -бромкислоты (V) с незначительной примесью бромангидрида α -хлоркислоты (VI). Так, например, из 0,3 моля II за 13 час. окисления получено 0,28 моля (93%) V и VI в соотношении 10:1



IV при этом превращается в прозрачный олигомер.

Мольное соотношение V и VI меняется в зависимости от температуры разложения перекиси. При повышении температуры увеличивается доля VI, а при понижении—V. Некоторое изменение в соотношениях наблюдается при замене кислорода воздухом. Так, например, при окислении воздухом оно составляет 8 : 3. Однако во всех случаях $V \gg VI$.

Таким образом, установлено, что при окислительной изомеризации дигалогенвиниловых соединений имеет место не исключительная, а предпочтительная миграция тяжелого галогена. Соотношение продуктов реакции для всех случаев определено методом ГЖХ анализа их сложных эфиров (иногда оксидата). Разделение V и VI, а также их метиловых и этиловых эфиров осуществляли перегонкой с дефлегматором (110 см) под уменьшенным давлением.

Структура и индивидуальность полученных соединений установлена сравнением их физико-химических констант с литературными данными и ГЖХ анализом. ГЖХ анализы проводили на хроматографе «Цвет-4», детектор-катарометр, неподвижная фаза «линезон-L 5%», на целите-545 (для галогенангидридов-рогарак Q), колонка 2 м×3 мм, температура колонки 140—150°, скорость газа-носителя (He) 50 мл/мин.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. T. McBee, O. R. Pierce, D. L. Christinan, J. Am. Chem. Soc., 77, 1583 (1955); R. N. Haszeldine, F. Nyman, J. Chem. Soc., 1959, 1084; Б. Г. Ясницкий, ЖОрХ, 3, 800 (1967); D. Seyferth, W. Tronch, J. Organometal. chem., 18, 8 (1969).
2. Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 27, 621 (1974).

УДК 547+547.752

ПРОИЗВОДНОЕ ИНДОЛА

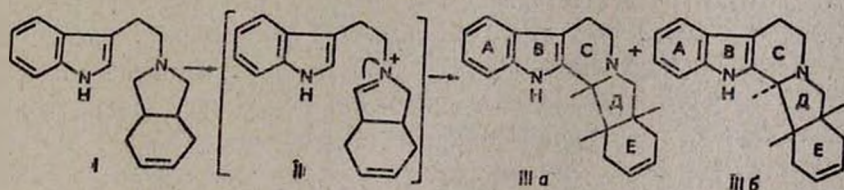
LXIV. ИЗОМЕРНЫЕ 1,2,3,4,4а,5,7,8,13б,13с-ДЕКАГИДРО-13Н-БЕНЗ(г)
 ИНДОЛО (2,3-а)ИНДОЛИЗИНЫ

С. А. ПОГОСЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

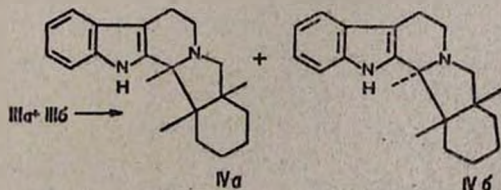
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна АН
 Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 X 1978

В целях поиска более удобного пути синтеза пентациклических оснований иохимбинового строения представлялось интересным аналогично [1, 2] осуществить реакцию окисления третичного амма I ацетатом ртути. Оказалось, что это окисление сопровождается циклизацией с образованием стереомерной смеси IIIa и IIIб, образование которой, по-видимому, можно объяснить (S_N1) механизмом реакции циклизации, протекающей через промежуточную стадию образования карбониево-аммониевого иона II.



Каталитическая гидрогенизация двойной связи кольца E в основании III проводилась платиновой чернью в спиртовом растворе.



На колонке с окисью алюминия реакционная смесь была разделена и были отдельно охарактеризованы изомеры. Изомер IVa по R_f, ЯМР, ИК и по температуре плавления совпадает с изомером *цис*-син, полученным ранее по [3], а изомер IVб с *цис*-анти-изомером, полученным обычной изомеризацией окспимидинов [3].

Экспериментальная часть

N-[β (Индолил-3')этил]гексагидроизоиндол (I). К 0,1 моля алюмогидрида лития в 150 мл эфира при перемешивании постепенно прикапывался раствор 0,013 моля *N*-[β -(индолил-3')этил]имида Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты [4] в 100 мл тетрагидрофурана. Смесь кипятилась 18 час., охлаждалась и разлагалась водой. После обычной обработки [4] выход 91%, т. пл. 86—89°, R_f 0,4 (окись алюминия II степени активности, хлороформ—ацетон, 8,5:1,5). ИК спектр (CHCl_3), ν , см^{-1} : 1615 ($\text{C}=\text{C}$), 3460 (NH). Найдено %: C 81,05; H 8,28; N 10,08. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Вычислено %: C 81,15; H 8,32; N 10,51.

Изомерные 1,4,4а,5,7,8,13b,13с-октагидро-13Н-бенз(г)индоло(2,3-а)индолизины (IIIa, б). Смесь 0,01 моля I и 35 г ацетата ртути в 250 мл 5% уксусной кислоты нагревалась в течение 12 час. при 70—75°. После охлаждения раствор насыщался сероводородом и отфильтровывался. Осадок промывался 5% уксусной кислотой. Фильтраты соединялись, концентрировались в вакууме и прибавлялось 200 мл метанола. рН раствора уксусной кислотой доведен до 5. Затем при 10—15° прибавлялось 0,1 моля боргидрида натрия. После 20-часового стояния при комнатной температуре метанол отгонялся в вакууме и вещество экстрагировалось хлороформом. Высушенный хлороформный раствор пропусклся через слой окиси алюминия и после удаления растворителя получено 30% маслообразного продукта. R_f 0,75 и 0,65 (Al_2O_3 , II степени активности, хлороформ—ацетон, 9:1). ИК спектр (CHCl_3) ν , см^{-1} : 3480 (NH), 2735, 2785 (об. Больм.). Найдено %: C 81,52; H 7,53; N 10,40. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Вычислено %: C 81,77; H 7,62; N 10,59.

Цис-син- и цис-анти—1,2,3,4,4а,5,7,8,13b,13с-декагидро-13Н-бенз(г)индоло(2,3-а)индолизины (IVa, б). 0,005 моля ненасыщенного основания (IIIa, б) в 100 мл безводного спирта в присутствии 0,05 г платиновой черни гидрировалось до прекращения поглощения водорода. Поглощалось 125 мл водорода. Катализатор отфильтровывался, промывался спиртом и растворитель отгонялся в вакууме. Затем остаток растворялся в эфире, высушивался над едким кали и пропусклся через слой окиси алюминия. После отгонки растворителя выход 92%. Найдено %: C 81,27; H 7,50; N 10,50. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Вычислено %: C 81,77; H 7,62; N 10,60. Вещество растворено в очень малом количестве бензола и разделено на колонке с окисью алюминия в системе бензол—хлороформ.

Изомер цис-син R_f 0,75, выход 30%, ИК, ЯМР спектры идентичны со спектрами вещества, описанными ранее [3].

Изомер цис-анти R_f 0,68, выход 25%, т. пл. 205—206°, не дает депрессии с ранее полученным веществом [3]. ИК, ЯМР спектры также идентичны.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. C. Morrison, W. Celenko, J. Shavel, J. Org. Chem., 32, 4089 (1967).
2. N. Almi, E. Jamanaka, J. Endo, S. Sakai, J. Haginiwa. Tetrah., 29, 2015 (1973).
3. С. А. Погосян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян, Д. З. Партев, Э. В. Власенко, Арм. хим. ж., 31, 260 (1978).
4. С. А. Погосян, А. Г. Терзян, А. Б. Исраелян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 27, 597 (1974).

О МЕТОДИКЕ ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА, АЦЕТАЛЬДЕГИДА И ПАРОВ ВОДЫ НА МЕДЛЕННУЮ РЕАКЦИЮ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

Г. Ш. АЛАВЕРДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VI 1978

В работе [1] нами было показано, что в реакторе, обработанном борной кислотой, при термическом окислении пропана выше 380° образуются большие концентрации перекиси водорода. При температурах 380° и выше были обнаружены большие концентрации радикалов HO_2 . Был рассмотрен механизм [1, 2], в котором предполагалось, что ответственной за вырожденное разветвление в высокотемпературной области окисления пропана является перекись водорода. Для выяснения роли перекиси водорода в реакции термического окисления пропана нами было изучено ее действие на кинетику процесса.

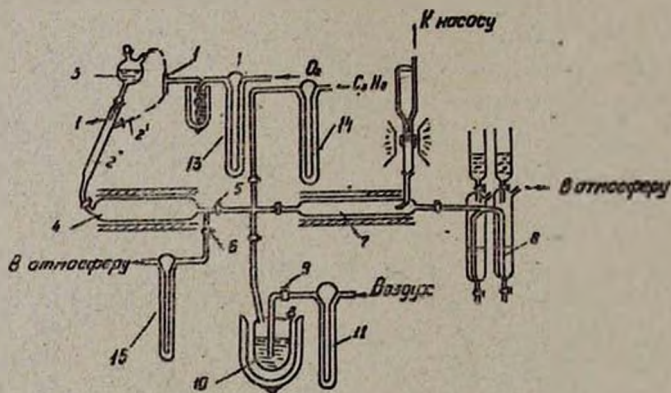


Рис. Схема установки для изучения влияния добавок перекиси водорода на реакцию окисления пропана.

Для подачи перекиси водорода в струю пропана с кислородом была разработана специальная методика. Схема установки для изучения влияния добавок перекиси водорода на реакцию окисления пропана приведена на рисунке. Перекись водорода наливалась в сосуд (3), к удлиненному концу которого был припаян капилляр (1). Кислород, поступающий через реометр (13) по тройнику (1'), с помощью капилляра, уста-

повленного в рукаве, расположенном ближе к отверстию (2'), создавал определенную разность давлений на перекись водорода. Перекись водорода, стекая по каплям из капилляра (1), испарялась на горячей поверхности стеклянной трубки (2), нагреваемой до 150°, и одновременно увлекалась кислородом, поступающим из (2'). Далее для лучшего перемешивания кислород-перекисная смесь попадала в стеклянный сосуд (4) (длиной 17 см, диаметром 6 см), помещенный в печь, нагреваемую до 150°. Большой объем сосуда (4) был выбран для предотвращения пульсаций в реометрах при испарении перекиси водорода на поверхности трубки (2). Все коммуникационные пути и сосуд (4) были обработаны борной кислотой для сведения к минимуму разложения H_2O_2 [3], наблюдаемого в отсутствие обработки борной кислотой. Пропан, подаваемый через реометр (14), перемешивался с кислород-перекисной смесью, выходящей из сосуда (4), и подавался в кварцевый реактор (7) ($l=15$ см, $d=1,5$ см). Постоянная концентрация добавок перекиси водорода в реакторе (7) при различных временах контакта пропан-кислородной смеси достигалась с помощью кранов (5) и (6). Излишняя доля кислород-перекисной смеси отводилась через реометр (15) и выпускалась в атмосферу. Перекись водорода накапливалась за фиксированный промежуток времени в скрубере (8) и анализировалась фотоколориметрическим методом. Концентрация добавленной перекиси водорода в пропан-кислородной смеси равнялась $1 \cdot 10^{17}$ *част/см³*, что соответствовало ее максимальной концентрации в реакции.

Так как во всех опытах использовалась 33% перекись водорода, а остальную долю составляла вода, проводилось также изучение действия добавок воды на кинетику окисления пропана. Концентрация добавленной воды в смеси пропана с кислородом равнялась $3 \cdot 10^{17}$ *част/см³*.

Кроме добавок перекиси водорода, изучалось также действие на реакцию окисления добавок ацетальдегида совместно с перекисью водорода. С этой целью воздух, подаваемый через реометр (11) и кран (9), поступал в сосуд (10) с альдегидом, помещенный в термостат, при -42° , и, смешиваясь дальше с пропан-кислородной смесью и перекисью водорода, поступал в реактор (7). Концентрация ацетальдегида в пропан-кислородной смеси составляла $0,34 \cdot 10^{17}$ *част/см³*.

Изучению в струевых условиях подвергалась смесь пропана с кислородом в соотношении 3 : 1 при атмосферном давлении и температурах 325, 380 и 450° без добавки, с добавкой H_2O_2 и H_2O_2 совместно с ацетальдегидом.

Чистота пропана составляла 99,9%. Продукты реакции анализировались хроматографически, а радикалы HO_2 регистрировались с использованием кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР спектрометром [4].

При температурах 325 и 380° добавление отдельно перекиси водорода, а также перекиси водорода с ацетальдегидом в смесь пропана с кислородом практически не влияло на время проявления всех продуктов реакции. Иные результаты получены при 450°. Как показали опыты,

влияние добавок H_2O_2 и H_2O_2 совместно с ацетальдегидом на кинетику процесса окисления пропана практически одинаково. При высоких температурах ($430-450^\circ$) добавление перекиси водорода снимает период индукции накопления первичных продуктов—пропилена, водорода, радикалов HO_2 . Добавки паров воды при 380 и 450° не оказали заметного влияния на кинетику окисления пропана на начальной стадии реакции. Данные, полученные с применением вышеуказанной методики, позволяют предполагать, что H_2O_2 при высоких температурах является веществом, ответственным за вырожденное разветвление.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Ш. Алавердян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 204, 608 (1972).
2. Г. А. Сачян, Г. Ш. Алавердян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 204, 883 (1972).
3. И. К. Шахназарян, Т. М. Дангян, Г. Ш. Алавердян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, II Всесоюзн. конференция по кинетике и механизму газофазных реакций, Тбилиси, 1971.
4. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1976.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 642.043.43 : 541.135.86 : 541.127

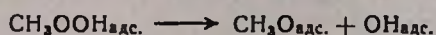
ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ ОН ПРИ РАСПАДЕ
ГИДРОПЕРЕКИСИ МЕТИЛА НА
ПЛАТИНОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Ранее [1—4] методом вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР [5] было показано, что в отличие от принятых представлений органические перекиси при низких температурах в газовой фазе распадаются по гетерогенно-радикальному механизму с переходом части образующихся радикалов с поверхности катализатора в объем.

При распаде надуксусной и надпропионовой кислот, а также гидроперекиси метила регистрируются радикалы RO_2 , а в случае распада надмуравьиной кислоты—радикалы HO_2 .

Другим подтверждением гетерогенно-радикального распада органических перекисей, приводящего к образованию радикалов RO_2 , $R'O_2$ и OH , находящихся на поверхности платинового катализатора в относительно свободном состоянии, могли бы служить опыты по фиксации радикалов $OH_{адс}$.

Настоящее сообщение посвящено фиксации радикалов $OH_{адс}$, появляющихся на поверхности катализатора—платиновой сетки в процессе адсорбции и распада гидроперекиси метила



Методика опытов подробно описана в [3]. Опыты проводились в точных условиях при $T=250^\circ$ и $\tau=7,5 \times 10^{-4}$ сек. Носителем служил N_2 , содержащий до 0,5% O_2 . Концентрация гидроперекиси в газе составляла 0,15%. Количество распавшейся перекиси составляло $6,5 \times 10^{15}$ *част/см³*, а концентрация радикалов, перешедших в объем, $\sim 10^{15}$ *част/см³*.

Из литературы [6] известно, что радикалы OH при низких температурах с большой скоростью реагируют в объеме с CO по реакции $OH + CO \longrightarrow CO_2 + H$, приводя к образованию CO_2 . Предполагая, что эта реакция на поверхности катализатора будет протекать со скоростью не меньшей, чем в объеме, в серии опытов N_2 был заменен на CO . Было показано, что замена N_2 на CO практически не влияет на скорость распада CH_3OON и выход перекисных радикалов в пределах ошибок опыта сохраняется неизменным. Выбор гидроперекиси метила в качестве объекта исследования был продиктован еще тем, что в отличие от надкислот [3, 4] в продуктах реакции CO_2 отсутствует.

Специальными опытами было установлено, что в отсутствие CH_3OON окись углерода в условиях данных опытов не окисляется до CO_2 . В опытах с заменой N_2 на CO в продуктах были обнаружены уголекислота и следы водорода ($\sim 10^{15}$ *част/см³*).

Концентрация CO_2 оказалась равной $5,4 \cdot 10^{15}$ *част/см³*, т. е. очень близкой к концентрации распавшейся перекиси, равной $6,5 \cdot 10^{15}$ *част/см³*. Отсюда следует, что концентрация радикалов OH , приводящих к образованию CO_2 , равна концентрации последней. Из литературы [7] известно, что радикалы OH эффективно рекомбинируют на поверхности катализатора. Поэтому концентрация радикалов OH , переходящих в объем, по крайней мере, на 2—3 порядка будет меньше и не сможет обеспечить наблюдаемый в опыте выход двуокиси углерода. Кроме того, наличие радикалов OH в газовой фазе в больших концентрациях, в особенности в отсутствие CO , должно было бы привести к ряду вторичных процессов, в частности, к взаимодействию с органической перекисью, что привело бы к изменению первого порядка реакции при больших временах контакта, как это наблюдалось ранее [8].

Полученные результаты свидетельствуют об образовании на поверхности платины в процессе гетерогенного распада гидроперекиси метила относительно свободных радикалов $\text{OH}_{\text{адс}}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 359 (1975).
2. Г. О. Багдасарян, Э. О. Оганесян, И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 899 (1976).
3. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 231, 362 (1976).
4. Научная сессия по электронному парамагнитному резонансу, 5—7 января 1977 года, Тбилиси.
5. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН АрмССР, Ереван, 1976.
6. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 209.
7. А. Б. Налбандян, В. В. Боеводский, Механизм горения водорода, М., 1949.
8. Г. О. Багдасарян, И. В. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 359 (1975).

Г. О. БАГДАСАРЯН,
И. А. ВАРДАНЯН,
А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 I 1977