

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.
Выходит 12 раз в год
на русском языке

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ղ Ն Գ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իճեիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մաանիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրությունը գտնվում է Երևան-19, Բարեկամության, 24գ, հեռ. 56-08-31

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.138 : 518.61

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Г. Л. ДАНИЕЛЯН

Институт радиофизики и электроники АН Армянской ССР, Аштарак

Поступило 19 IX 1979

Рассмотрены системы уравнений для моделирования процессов конвекции в электрохимических системах с бинарным и фоновым электролитом. Получена плоскостная модель базового электрохимического диода с двумя электродами, расположенными вдоль стенок при их произвольной длине и расположении в поле силы тяжести. Методом численного эксперимента на ЦВМ получены данные о характере зависимости числа Нуссельта от числа Грасгофа, угла наклона электродов и их длины, а также картины распределения различных функций, входящих в основные дифференциальные уравнения модели.

Рис. 4, библиографических ссылок 10.

Модели электрохимических систем предназначены для решения задач прикладной электрохимии и по методам условно делятся на два типа [1]. Для гальванотехнических устройств и электролизеров рассматривается обычно омическое падение потенциала и процессы в среде описываются уравнениями проводимости [2—4]. Для систем с малой величиной омического сопротивления электролита распределение тока в основном определяется по уравнениям конвективной и молекулярной диффузии [5, 6].

В последние годы для электрохимических систем с бинарным электролитом и систем с избытком фонового электролита появились более обобщенные модели [6—8]. Реализация такого класса физических моделей сред стала возможна с появлением вычислительной техники больших мощностей и разностных методов решения уравнений, аналитическое определение которых затруднено.

В области теоретической электрохимии к ним относится система дифференциальных уравнений основных процессов в электрохимических средах [6]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C_l}{\partial t} + \bar{V} \cdot \nabla C_l &= z_l F \Delta \cdot (u_l C_l \nabla \Phi) + \nabla \cdot (D_l \nabla C_l) + R_l \\ \frac{\partial V}{\partial t} + \bar{V} \cdot \nabla \bar{V} &= -\frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \nabla^2 \bar{V} + \bar{g} \\ \sum z_l C_l &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где C_l — концентрация l -того сорта ионов, z_l — валентность, \bar{V} — скорость элемента объема жидкости, F — число Фарадея, Φ — потенциал электрического поля, D_l — коэффициент диффузии, R_l — скорость образования компонента в растворе (обычно $R_l = 0$), ρ — плотность раствора, P — давление, ν — кинематическая вязкость среды, \bar{g} — внешние объемные силы (в случае свободной конвекции — силы Архимеда). Первое уравнение системы (1) определяет условие материального баланса при наличии конвективной, миграционной и диффузионной составляющей потока l -того сорта ионов. Очевидно, что при отсутствии градиентов концентрации первое уравнение упрощается до уравнения Лапласа

$$\nabla^2 \Phi = 0$$

а в случае малого значения омического сопротивления — до уравнения конвективной диффузии

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} + V \cdot \nabla C_l = D \cdot \nabla^2 C_l$$

Второе уравнение системы (Навье-Стокса) определяет баланс массы и импульса среды для ньютоновских жидкостей, к которым относятся при малых отклонениях от постоянной плотности большинство электролитов. Третьим уравнением системы является условие электронейтральности, характеризующее отсутствие в среде объемных зарядов, что, за исключением тонкого приэлектродного слоя, выполняется с большой точностью. Общее решение системы (1) в численном виде из-за сложности постановки граничных условий по всем параметрам отсутствует [6, 7]. Поэтому основной целью поставленной задачи являлся поиск приближенной к (1) модели, решение которой на ЦВМ возможно.

Рассмотрим модель, описывающую электрохимическую систему при наличии бинарного или фонового электролита для базового электрохимического диода (рис. 1). Основное применение такая модель может найти при анализе влияния естественной конвекции, взаимного расположения электродов, положения в поле силы тяжести, наложения переменной составляющей по параметру [8, 9]. Для бинарного электролита характерно наличие двух сортов ионов:

$$\begin{aligned} z_1 \cdot C_1 + z_2 \cdot C_2 &= 0 \\ C_2 &= \frac{C_1}{z_2} = \frac{-C_1}{z_1} \end{aligned} \quad (2)$$

где C_m — молярная концентрация, принимающая на электродах заданные значения C_{m1} и C_{m2} . После подстановки (2) в (1) и преобразования уравнения Навье-Стокса в роторный вид с целью исключения градиента давления получим плоскостную модель ($V_z = 0, g_z = 0$) в безразмерном виде:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial C}{\partial y} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \frac{1}{Pr} \nabla^2 C \\ \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \nabla^2 \varphi + Gr \left(\frac{\partial C}{\partial x} \sin \alpha - \frac{\partial C}{\partial y} \cos \alpha \right) \\ \varphi &= -\nabla^2 \psi \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где $C = \frac{C_m - C_{m1}}{C_{m2} - C_{m1}}$ — безразмерная концентрация, $Pr = \frac{\nu}{D}$ — число

Прандтля (Шмидта); $D = \frac{z_1 u_1 D_2 + z_2 u_2 D_1}{z_1 u_1 + z_2 u_2}$ — эффективный коэффициент

диффузии; ψ — функция тока $\left(V_x = \frac{\partial \psi}{\partial y}, V_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)$.

$Gr = g \frac{\beta L^3 (C_{m2} - C_{m1})}{\rho_0 \nu^2}$ — число Грассгофа $\left(\beta = \frac{\partial \rho}{\partial C_1} z_2 + \frac{\partial \rho}{\partial C_2} z_1 \right)$,

L — расстояние между электродами, принятое за характерный элемент длины, g — ускорение свободного падения, ρ_0 — плотность раствора в отсутствие градиентов концентрации, α — угол наклона электродов.

Следует отметить, что при необходимости определения потенциала модель может быть дополнена уравнением [6]

$$(z_1 u_1 - z_2 u_2) \cdot F \nabla \cdot (C_m \nabla \Phi) + (D_1 - D_2) \nabla^2 C_m = 0,$$

из которого после решения системы (3) при наличии граничных условий можно получить распределение Φ . Модель не ограничена условием малого омического падения потенциала.

Для электрохимической системы с избытком фонового электролита уравнение электронейтральности

$$z_1 \cdot C_1 + z_2 \cdot C_2 + z_3 \cdot C_3 = 0; \quad C_3 \ll C_1 \approx C_2$$

позволяет с точностью до соотношения $C_3/C_1 \approx C_3/C_2$ исключить из рассмотрения потенциал электрического поля и преобразовать (1) к виду, аналогичному (3)

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial C}{\partial y} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \frac{1}{Pr} \nabla^2 C \\ \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \nabla^2 \varphi + Gr \left(\frac{\partial C}{\partial x} \sin \alpha - \frac{\partial C}{\partial y} \cos \alpha \right) \\ \varphi &= -\nabla^2 \psi \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

отличающемся лишь коэффициентами

$$\beta = \frac{\partial \varphi}{\partial C_2}; \quad C = \frac{C_2 - C_{21}}{C_{22} - C_{21}}; \quad D = D_2$$

Модели (3) и (4) аналогичны и результаты моделирования применимы к обоим типам электрохимических систем. Условие постоянства концентрации фонового электролита не позволяет проследить некоторое влияние его на процессы в областях, близких к электродам. Однако считается, что для большинства задач такое приближение допустимо [1, 5, 6].

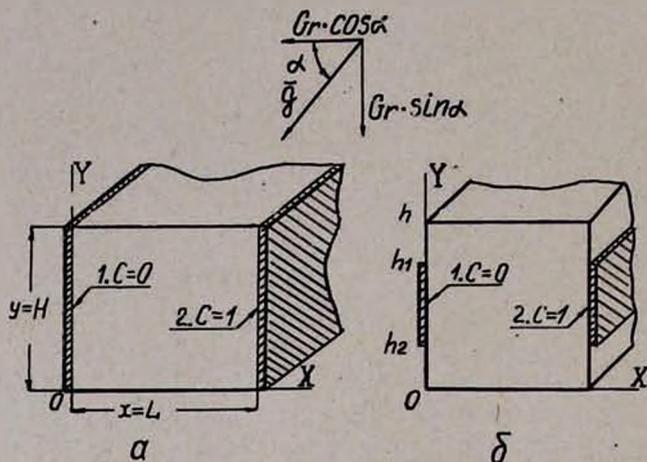


Рис. 1. Сечение базового электрохимического диода: а — электроды, перекрывающие сечение, б — электроды, удаленные из угловых зон сечения.

Численное моделирование проводилось на базе оригинальной методики решения системы уравнений (4) для обобщенных плоскостных аналогов электрохимических устройств, наиболее часто встречающихся на практике (рис. 1). При необходимости сервисная часть программного алгоритма модели перестраивается для практически заданного типа сечения электрохимической многоэлектродной системы с произвольным расположением электродов. Дополнительные блоки и подпрограммы модели обеспечивают определение различных функциональных зависимостей и полей функций. К наиболее универсальным параметрам относится число Нуссельта

$$Nu = \int_0^H \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) dy \Bigg|_{x=0}^{x=L}$$

характеризующее безразмерную скорость массопереноса на электроды. Представленные на рис. 2 графики построены как по данным других экспериментальных и теоретических работ (кр. 1, 2), так и по результатам численного моделирования (кр. 3, 4). Различие между кривыми 1 и 2 обусловлено методологическими подходами авторов и соответст-

венно значениями коэффициента K аппроксимирующей их формулы [1, 6]:

$$Nu = K(Gr \cdot Pr)^{\frac{1}{4}}$$

где $K=0,677$ для вертикального электрода—пластины в полубесконечной среде (кр. 1), $K=0,51$ для вертикального электрода—цилиндра (кр. 2). Зависимость, построенная по результатам численного моделирования базового диода (рис. 1а)—третья кривая, не аппроксимируется формулой (6). Это связано с наличием в численной модели, как и для многих практических задач, изолирующих стенок и второго электрода. При уменьшении длины электродов (рис. 1б, кр. 4 рис. 2) зависимость приближается к (6) лишь на начальном участке при слабой интенсивности конвекции. По результатам можно рекомендовать уточненную аппроксимационную формулу

$$Nu = K_1(Gr \cdot Pr)^{\frac{1}{4}} + K_2 + K_3 \cdot Gr$$

где K_1, K_2, K_3 —коэффициенты, зависящие от числа Прандтля, угла наклона α , относительной длины электродов Oh/h_1h_2 , расстояния между ними L , величины переменной составляющей по числу Грасгофа. Для модели, изображенной на рис. 1а, в случае

$$L/H = 1; \quad \alpha = 90^\circ; \quad Pr = 10^3; \quad Gr_{\sim} = 0; \quad Oh/h_1h_2 = 1,$$

$$K_1 = 0,655, \quad K_2 = -1,13, \quad K_3 = 0,139.$$

Формула (6) и другие известные теоретические исследования не предназначены для определения потоков при произвольном угле наклона α электродов к вектору силы тяжести. Экспериментальные исследования показали, что даже в малообъемных капиллярных электрохимических диодах ($L \approx 0,2$ мм, $H \approx d_x \approx 0,25$ мм) процессы существенно зависят от угла наклона электродов [10]. На рис. 3 представлены результаты моделирования изменения числа Нуссельта от угла наклона α при постоянной величине чисел Gr и Pr . Для модели с электродами, перекрывающими все сечение, влияние α на Nu зависит от расстояния между электродами ($L/H=1; 2; 0,5$; кр. 1, 2, 3). При $L/H=1$ оптимальное значение Nu так соответствует углу наклона $\alpha=40-60^\circ$, а максимально линейное распределение потока на электрод при $\alpha=180^\circ$.

С уменьшением межэлектродного расстояния ($L/H < 1$, кр.3, рис. 3) ослабляется зависимость от α , что соответствует экспериментальным данным о высоких значениях плотностей тока и одновременно равномерности распределения его по электроду при малых зазорах между анодом и катодом [1, 4]. В реальных устройствах уменьшить расстояние между электродами не всегда удается. В этом случае по результатам моделирования можно рекомендовать удаление угловых зон от поверхностей электродов (рис. 1б), что позволяет уменьшить зависимость от угла на-

клона при сохранении относительно линейного распределения потока по поверхности электрода. Так, сравнение кр. 1 и 4 рис. 3 показало, что отделение углов всего на $\frac{1}{4} Oh$ приводит к ослаблению влияния α в 1,4 раза.

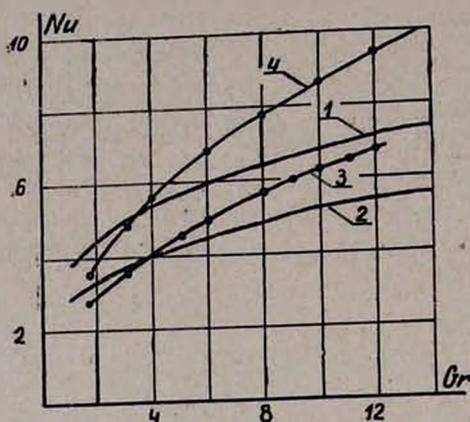


Рис. 2. Зависимость нормированных по длине электрода чисел Нуссельта от числа Грассгофа $Pr=10^3$. 1, 2 — по формуле $Nu=K(Gr \cdot Pr)^{\frac{1}{4}}$, $K=0,525$ и $K=0,677$; 3, 4 — по результатам моделирования ($L/H=1$, $\alpha=90^\circ$).

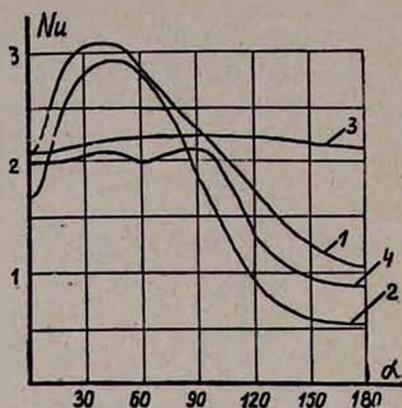


Рис. 3. Зависимость числа Нуссельта от угла наклона электродов в поле силы тяжести ($Gr=6$, $Pr=10^3$). 1, 3, 2 — $L/H=1$; 0,5; 2 (модель рис. 1а), 4 — $L/H=1$ (модель рис. 1б).

При неизменности сечения конструкции зависимость потоков на электроды от гравитационных сил можно уменьшить наложением вибрации или переменного тока [9]. Выравнивание градиентов концентрации у электродов, связанное с периодической сменой направления конвективных потоков и частичным увеличением перемешивания в угловых зонах, в этом случае подтверждается результатами моделирования.

С целью более полного использования численной модели алгоритм оснащен сервисной подпрограммой обработки и графического построения результатов. Воспроизводилось до 20 полей различных исходных функций $f_{исх}(x, y)$ в виде изолиний, процентно нормированных относительно максимума и минимума в виде:

$$f_n(x, y) = \frac{\max[|f_{исх}(x, y)|] - f_{исх}(x, y)}{\max[|f_{исх}(x, y)|] - \min[|f_{исх}(x, y)|]} \cdot 100\% \quad (7)$$

где $f_n(x, y)$ — функция построения, значения которой находятся в пределе $-100 + 100\%$; $\max[|f_{исх}(x, y)|]$, $\min[|f_{исх}(x, y)|]$ — максимум и минимум абсолютного значения. Анализ полей (рис. 4) позволяет обстоятельно исследовать многие процессы, происходящие в электрохимических системах одновременно. На основе нескольких таких рисунков и расчетных данных для различных значений чисел Gr и Pr проведено ис-

следование применимости упрощенных аналитических решений к рассматриваемым моделям базовых диодов (рис. 1). Результаты показали, что при $\alpha = 180^\circ$ возможно применение модели, основанной только на уравнении молекулярной диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (8)$$

Для $\alpha = 90^\circ$ и $L/H \approx 8$ допустимо применение известного аналитического решения о конвекции вблизи вертикального электрода в полубесконечной среде с точностью, достаточной для практических задач [6].

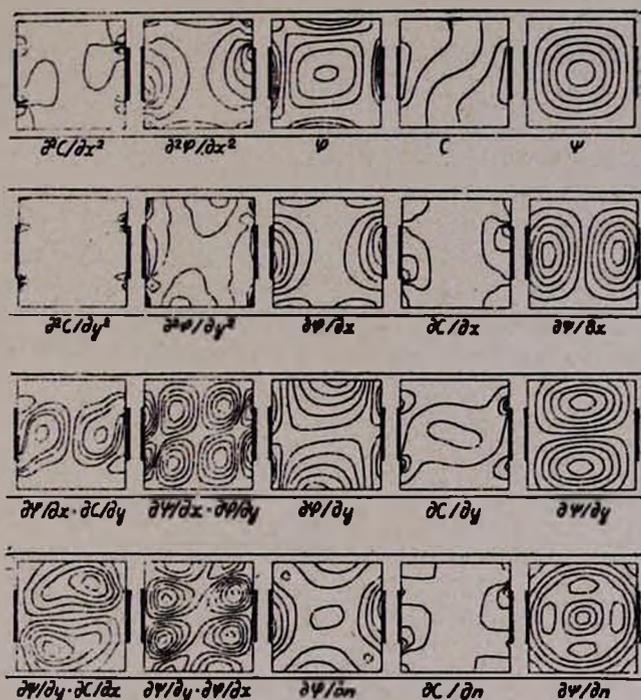


Рис. 4. Сечения модели с различными нормированными линиями уровней функций, входящих в основные уравнения модели.

В большинстве оставшихся случаев при произвольных углах наклона электродов относительно вектора силы тяжести и $Pr \geq 1000$ электрохимическая система с бинарными либо фоновым электролитом может быть отражена в модели

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial C}{\partial y} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \frac{1}{Pr} \nabla^2 C \\ \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \nabla^2 \psi + Gr \left(\frac{\partial C}{\partial x} \sin \alpha - \frac{\partial C}{\partial y} \cos \alpha \right) \\ \varphi &= -\nabla^2 \psi \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Численная модель на основе систем уравнений (4) либо (9) показала хорошее качественное соответствие экспериментальным исследованиям и дает значения чисел Нуссельта с погрешностью не более 10%. Для исследования более тонких механизмов в электрохимических системах с избытком фонового электролита необходимо учитывать в модели неравномерность его распределения между электродами.

ԷԼԵԿՏՐԱԲԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԹՎԱՅԻՆ ՄՈԴԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ

Գ. Լ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ

Էլեկտրաքիմիական կառուցվածքներում կոնվեկցիոն պրոցեսների մոդելայցման հավասարումների սխտեմները ուսումնասիրված են բինարային և ֆոնային էլեկտրոլիտների օգնությամբ:

Ստացվել է հիմնային էլեկտրաքիմիական դիոդի երկու էլեկտրոդների տարածական մոդելը: Էլեկտրոդները ծանրության դաշտում ցանկացած երկարության և տեղակայման դեպքում բախշվում են անոթի երկայնքով:

Հաշվիչ մեքենայով թվային (հստակարկված) փորձի մեթոդով տվյալներ են առացվել նուսելտի թվի Գրասսոֆի թվից կախվածության բնույթի, դիֆերենցիալ հավասարումների մոդելի հիմնական սխտեմի մեջ մտնող տարբեր ֆունկցիաների փոխհարաբերության պատկերի մասին:

NUMERICAL MODELLING OF ELECTROCHEMICAL SYSTEMS

G. L. DANIELIAN

Systems of equations for modelling convection processes in electrochemical constructions have been investigated with binary electrolytes. A plane model of basic electrochemical diodes supported by two electrodes has been obtained, the latter being distributed along the walls of the vessel when they are arbitrary in length and located in the field of gravitation. Data have been obtained concerning the nature of dependence of the Nusselt number upon the Grasshof's, the slope of the electrodes and their length, as well as the pattern of distribution of various functions involved in the main system of differential equations by computing experimental methods.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. Wagner, C. W. Tobias, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, 2, 1 (1962).
2. R. H. Rousselot, Répartition du potentiel et du courant dans les électrolytes, Dunod, Paris, 1959.

3. *R. N. Fleck*, Numerical Evaluation of Current Distribution in Electrochemical Systems, Thesis, University of California. Berkely, 1964.
4. *Н. П. Гнусин, Н. П. Поддубный, А. И. Маслий*, Основы теории расчета и моделирования электрических полей в электролитах, Новосибирск, 1972.
5. *N. Ibl N.*, Chem. Ing. Techn., 35, 353 (1963).
6. *Дж. Ньюмен*, Электрохимические системы, Изд. «Мир», М., 1977.
7. *Д. Поттер*, Вычислительные методы в физике, Изд. «Мир», М., 1975.
8. *А. П. Шорыгин, В. П. Назарова, Г. Л. Даниелян*, Электрохимия, 12, 279 (1976).
9. *А. П. Шорыгин, Г. Л. Даниелян, Р. Э. Алимова*, Электрохимия, 12, 964 (1976).
10. *А. П. Шорыгин, Г. Л. Даниелян*, Электрохимия, 8, 777 (1972).

КИНЕТИКА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ
 СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ—АМИН

II. О МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИИРОВАНИЯ

А. С. АСЛАНЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и С. О. НАЛЧАДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 III 1979

Изучена скорость инициирования системами персульфат калия—триэтанолламин при полимеризации метилметакрилата в водных эмульсиях анионактивного эмульгатора Е-30. На основании зависимости скорости инициирования от $[P]_0$ и $[A]_0$ показано полное отсутствие «насыщения» слоев эмульгатора инициатором. Установлено, что

$$k_{ин} = 9 \cdot 10^{10} \exp(-16900/RT) M^{-1} \cdot мин^{-1}$$

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 10.

Положения мицеллярной теории эмульсионной полимеризации развиты в основном Смитом и Эвартом [1] и Медведевым [2, 3].

Согласно теории Смита и Эварта, водорастворимые инициаторы (персульфаты) распадаются в водной фазе. Образовавшиеся первичные радикалы диффундируют в мицеллы эмульгатора, где иницируется полимеризация. В дальнейшем процесс развивается в полимерно-мономерных частицах. Из этой теории следует, что

$$W_{пол} \sim [I]_0^{0.4} \cdot [Эм]_0^{0.6}$$

где $W_{пол}$ — скорость полимеризации, $[I]_0$ и $[Эм]_0$ — начальные концентрации инициатора и эмульгатора. Однако в ряде случаев было установлено, что

$$W_{пол} \sim [I]_0^{1/2} \cdot [Эм]_0^{1/2}$$

В [4] нами показано, что при эмульсионной полимеризации метилметакрилата, когда концентрации инициатора высокие, скорость полимеризации перестает зависеть от $[I]_0$. Эти факты трудно объяснить на основании положений теории Смита и Эварта.

Согласно теории Медведева [2], в принципе возможен распад инициатора в слоях эмульгатора, где происходит и иницирование, и рост

цепи. С целью объяснения «насыщения» скорости полимеризации от $[I]_0$ Медведев [3] предполагает распределение инициатора между водной фазой и слоями эмульгатора.

В некоторых случаях насыщение по инициатору объясняется тем, что процесс протекает или на поверхности [3], или в слое, образуемом молекулами эмульгатора [5, 6].

Если верны предположения Медведева [2, 3] и Мелконяна [5, 6] о возможности насыщения слоев эмульгатора молекулами инициатора, то с увеличением $[I]_0$ надо было ожидать уменьшения порядка элементарной реакции иницирования по инициатору от 1 до 0.

При изучении кинетики эмульсионной полимеризации стирола, иницированной системами персульфат-триэтил-, диэтилэтанол-, этилдиэтанол- и триэтаноламины, авторами работ [7, 8] установлено следующее: а) порядки суммарной скорости полимеризации по компонентам инициатора (по персульфату и аминам) уменьшаются от 0,5 до 0 с увеличением их начальных концентраций; б) скорость иницирования по персульфату и аминам в большом интервале изменения их начальных концентраций первого порядка. Эти данные указывают на то, что гипотезу об адсорбции молекул инициаторов на поверхности слоев мицелл нельзя считать строго обоснованной.

В случае полимеризации акриламида, иницированной вышеуказанными окислительно-восстановительными системами, показано отсутствие влияния Е-30 на суммарную скорость полимеризации и, в частности, на скорость иницирования [9].

В данном сообщении изложены кинетические данные по механизму иницирования эмульсионной полимеризации метилметакрилата, полученные при применении иницирующей системы персульфат калия—триэтанолламин.

Изложение экспериментальных данных и их обсуждение

Методика эксперимента и способ очистки исходных веществ описаны в [4].

Скорость иницирования в отсутствие триэтаноламина. Методом ингибирования изучалось влияние мицелл анионоактивного эмульгатора (Эм) пентадецилсульфоната натрия на скорость распада персульфата калия. В качестве ингибитора использовался иминоокисильный стабильный свободный радикал ($RN\dot{O}$). Опыты проводились при следующих условиях: $[P]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[RN\dot{O}]_0 = (2,5 + 10) \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[Эм]_0 = 2\%$ (по весу воды), $[Мон]_0 = 33\%$, $t = 55^\circ$.

Из рис. 1 (кр. а, б, в,) и кр. а рис. 2 следует, что для данного случая $RN\dot{O}$ —эффективный ингибитор.

В табл. 1 приведены значения константы иницирования при четырех температурах.

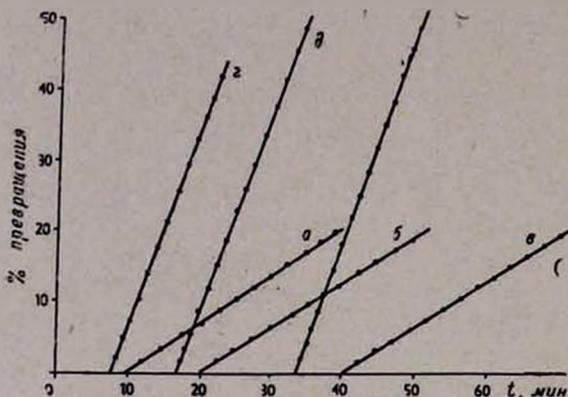


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММА при условиях: $[P]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[Эм]_0 = 2\%$, $[Мон]_0 = 33\%$, $t = 55^\circ\text{C}$. а — $[R\dot{N}O]_0 = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, б — $[R\dot{N}O]_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, в — $[R\dot{N}O]_0 = 10 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[P]_0 = [A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[Эм]_0 = 2\%$, $t = 35^\circ\text{C}$, г — $[R\dot{N}O]_0 = 0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, д — $[R\dot{N}O]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, е — $[R\dot{N}O]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

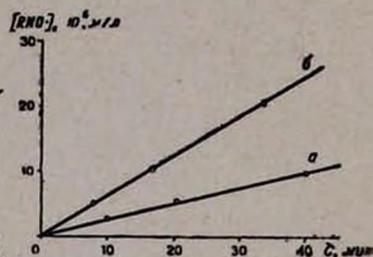


Рис. 2. Зависимость индукционных периодов от концентрации $[R\dot{N}O]_0$ при условиях: а — $t = 55^\circ$, $[P]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[Мон]_0 = 33\%$, $[Эм]_0 = 2\%$, б — $t = 35^\circ$, $[P]_0 = [A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[Мон]_0 = 33\%$, $[Эм]_0 = 2\%$.

Таблица 1

$[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$, $[R\dot{N}O]_0 = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[Эм]_0 = 2\%$,
 $[Мон]_0 = 33\%$, $t = 40-55^\circ$

$t, ^\circ\text{C}$	40	45	50	55
$k_{ин} \cdot 10^5, \text{M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	1,39	3,12	6,25	12,5

Из этих данных следует

$$k_{ин(A=0)} = 6,1 \cdot 10^{15} \exp(-29000/RT) \text{ мин}^{-1}$$

что совпадает с данными, полученными Кольтгофом и Миллером при распаде Р в водных растворах при рН 7 ($k^{40^\circ} = 1,55 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$) [10].

Это указывает на то, что мицеллы анионного эмульгатора и метилметакрилат практически не оказывают влияния на скорость иницирования полимеризации, т. е. на скорость распада персульфата.

Скорость иницирования в присутствии триэтанолamina. Для определения скорости иницирования в присутствии триэтанолamina применялся тот же стабильный радикал $R\dot{N}O$.

Опыты ставились при условиях: $[R\dot{N}O]_0 = (0,5 + 2) \cdot 10^{-6}$, $[P]_0 = [A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[Эм]_0 = 2\%$, $[Мон]_0 = 33\%$, $t = 35^\circ$.

Из рис. 1 (кр. г, д, е) и кр. в рис. 2 следует, что и в присутствии триэтанолamina $R\dot{N}O$ применим.

На рис. 3 показана зависимость $W_{ин}$ от $[P]_0$. Аналогичная картина получена и с триэтаноламином.

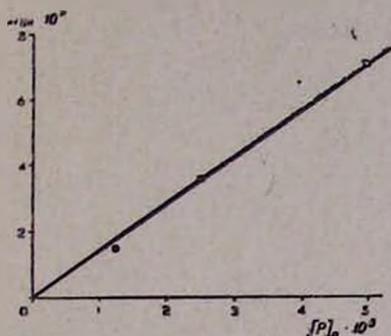


Рис. 3. Зависимость скорости иницирования от концентрации персульфата калия: $[Мон]_0 = 33\%$, $[RN\dot{O}]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[Эм]_0 = 2\%$, $t = 30^\circ$.

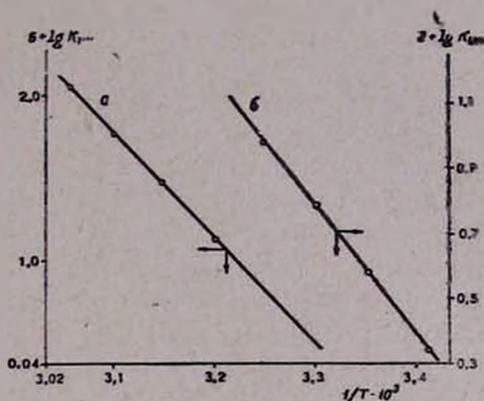


Рис. 4. Температурная зависимость $k_{ин}$ в Аррениусовских координатах: *a* — без амина. Условия опытов: $[Мон]_0 = 33\%$, $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[RN\dot{O}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $E_{ин} = 28,95$ ккал/моль, $[Эм]_0 = 2\%$. *б* — с амином. Условия опытов: $[Мон]_0 = 33\%$, $[P]_0 = [A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $E_{ин} = 16,85$ ккал/моль, $[Эм]_0 = 2\%$.

По концентрационным зависимостям рассчитаны значения константы иницирования.

$$k_{ин} = \frac{W_{ин}}{[P]_0 \cdot [A]_0} = \frac{[RN\dot{O}]_0}{\tau [P]_0 \cdot [A]_0} \quad (2)$$

Данные по зависимости $k_{ин}$ от температуры приведены в табл. 2.

Таблица 2

Условия опытов: $[Мон]_0 = 33\%$, $[RN\dot{O}]_0 = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л,
 $[Эм]_0 = 2\%$, $[P]_0 = [A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

$t, ^\circ C$	20	25	30	35
$k_{ин} \cdot 10^3, M^{-1} \cdot мин^{-1}$	2,16	3,80	5,93	9,41

Полученные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса (рис. 4). В присутствии триэтанолamina

$$k_{ин(A)} = 9,0 \cdot 10^{10} \exp(-16900/RT) \text{ мин}^{-1} \quad (3)$$

Значения энергий активации акта иницирования в отсутствие и в присутствии триэтанолamina позволяют рассчитать важную для неразветвленных радикально-цепных реакций величину.

$$E_p - \frac{1}{2} E_{o_2} = 19 - \frac{29}{2} = 4,5 \text{ ккал/моль} \quad \text{при } [A]_0 = 0$$

$$E_p - \frac{1}{2} E_{o_2} = 9,45 - \frac{1}{2} \times 16,9 = 1 \text{ ккал/моль}$$

при наличии триэтаноламина в реакционной среде.

Таким образом, изучение зависимости скорости иницирования от начальных концентраций компонентов окислительно-восстановительной системы персульфат калия—триэтаноламин показывает, что она выражается уравнением (2), аналогичным полученному для иницирования эмульсионной полимеризации стирола [7, 8]. Следовательно, утверждение об адсорбции инициатора слоями мицелл и представления о насыщении молекулами компонентов иницирующих систем не являются строгими. Об этом свидетельствуют данные [4] по изучению механизма иницирования, а именно, в условиях нашего эксперимента порядок реакции иницирования по Р и А первый и не меняется. Это дает право полагать, что, во-первых, нет адсорбции компонентов иницирующей системы на поверхности мицелл; во-вторых, первичные радикалы генерируются в водной фазе; в-третьих, природа мономера не играет роли в механизме иницирования эмульсионной полимеризации при использовании водорастворимых инициаторов.

ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԱՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՄԵԹԻԼ-ՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ԷՄՈՒԼՍԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱ

II. ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ ՄԵԿԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ս. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՆԱԼՉԱԶՅԱՆ

Նվաճին կոնցենտրացիաների մեծ տիրույթում ինհիբիցիան մեթոդով որոշված է հարուցման ակտի արագության կախումը պերսուլֆատից, տրիէթանոլամինից և անիոնակտիվ էմուլզատորից (նատրիումի դոդեցիլսուլֆոնատ)։ Ուսումնասիրությունները կատարված են տարբեր շերմաստիճաններում։

$$k_{i,r} = 9 \cdot 10^{10} \exp(-16900/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{րոպե}^{-1}$$

Պարզված է, որ միցելների շերտերը շղթայի հարուցման օջախ չեն հանդիսանում, քանի որ չեն «հագնում» հարուցիչի բաղադրիչներով։

KINETICS OF EMULSION POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE INITIATED WITH PERSULPHATE-AMINE SYSTEMS

II. ON THE MECHANISM OF CHAIN INITIATION

A. S. ASLANIAN, N. M. BEYLERIAN and S. H. NALCHAJIAN

The temperature dependence of the chain initiation rate in a wide range of potassium persulphate, triethanolamine initial concentrations and

in the presence of the anionic detergent sodium dodecylsulphonate has been studied at different temperatures. It has been found that

$$K_{in} = 9 \cdot 10^{10} \exp(-16900/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

It has been established that no "saturation" of emulsifier layers by persulphate ions and triethanolamine molecules occurs.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *W. V. Smith*, J. Am. Chem. Soc., 70, 3695 (1948).
2. *S. S. Medvedev*, Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 174 (1957).
3. *С. С. Медведев*, в кн. "Kinetics and Mechanism of Polyreactions", Budapest 1971, 39.
4. *А. С. Асланян, Н. М. Бейлерян, С. О. Налчаджян*, Арм. хим. ж., 32, 699 (1979).
5. *Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян*, Арм. хим. ж., 22, 873 (1969).
6. *Л. Г. Мелконян*, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 25 (1970).
7. *Д. Д. Григорян, Н. М. Бейлерян*, Высокомол. соед., 16Б, 540 (1974).
8. *Д. Д. Григорян, Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян*, Высокомол. соед., 20Б, 888 (1978).
9. *Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян*, Арм. хим. ж., 32, 92 (1979).
10. *Н. М. Бейлерян, А. Г. Хачатрян, О. А. Чалтыкян*, Арм. хим. ж., 23, 575 (1970).



УДК 66.094.3 : 661.732.7 : 547.293

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
В СМЕСИ С КУБОВЫМИ ПРОДУКТАМИ

В. М. ДАЯН, С. С. ЛЕВУШ, В. А. БРЮХОВЕЦКИЙ и В. У. ШЕВЧУК

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван
Бориславский филиал ГОСНИИХЛОПРОЕКТА
Львовский политехнический институт

Поступило 4 VI 1979

В реакторе типа «Эрлифт» в периодическом режиме при температуре 170—190° и давлении 50 атм проведено исследование процесса окисления *n*-гексана и пентановой фракции в смеси с кубовыми продуктами производства монокарбоновых кислот.

Изучено влияние добавок кубовых продуктов на выход муравьиной, уксусной, пропионовой и янтарной кислот в условиях процесса окисления.

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

В настоящее время актуальной является проблема создания новых и усовершенствования действующих производств на основе принципа замкнутого цикла, в котором сводится к минимуму количество промышленных отходов. Несмотря на большое число работ [1, 4], посвященных изучению процесса окисления углеводородов в жидкой фазе, в литературе практически отсутствуют данные, которые могли бы быть использованы при разработке замкнутой технологии получения монокарбоновых кислот C₁—C₃ окислением газового бензина [2, 3].

В настоящей работе в условиях, близких к промышленным, проведено исследование влияния кубовых продуктов на основные показатели процесса получения низших алифатических кислот окислением углеводородов в жидкой фазе.

Окисление проводили кислородом воздуха при 160—180° и давлении 50 атм, на установке периодического действия (рис.). Перемешивание реакционной массы осуществлялось с помощью эрлифта, создаваемого воздухом, подаваемым в нижнюю часть реакционной трубки 1, которая одновременно выполняла роль зоны реакции и подъемника. Подъемная сила создавалась главным образом азотом воздуха. Рециркуляционная трубка 2 служила для возврата конденсата из холодильников 3, 4 в зону реакции. Реактор был изготовлен из нержавеющей стали Х17Н9МЗТ. Загрузка реактора равнялась 0,25 л. В качестве углеводородного сырья использовали *n*-гексан и пентановую фракцию (ТУ 38—101189—71) Кубовые продукты, используемые в опытах, были отобраны на дейст-

вующем производстве карбоновых кислот. Они представляли собой остаток, получаемый в результате выделения из оксида монокарбоновых кислот C_1-C_3 и состоящий из высокомолекулярных смолистых веществ. Он содержал примерно 1% муравьиной, 5% уксусной, 1% пропионовой, 2% масляной и 6% янтарной кислот.

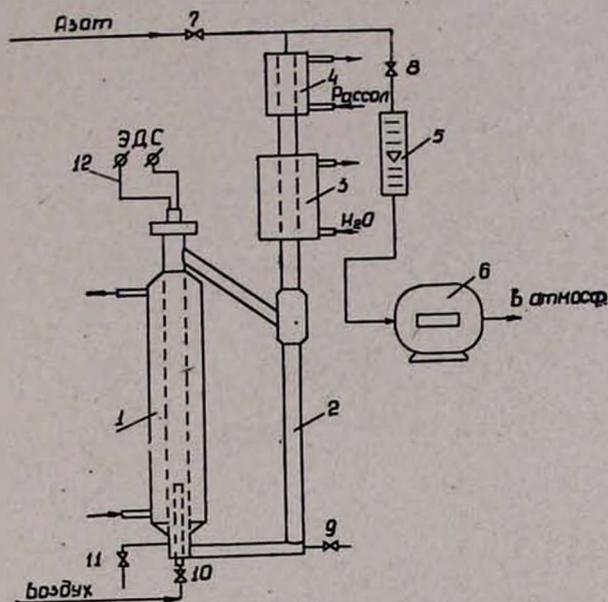


Рис. Схема лабораторной установки: 1 — подъемная труба реактора, 2 — циркуляционная труба реактора, 3, 4 — водяной и рассольный холодильники, 5 — ротаметр, 6 — газовые часы, 7, 8, 11 — вентили, 12 — термометра.

Типичные результаты опытов представлены в таблице, анализ данных которой показывает, что при добавлении кубовых продуктов изменяется соотношение кислот C_1-C_3 : выход муравьиной по отношению к выходу уксусной кислоты увеличивается, а выход пропионовой уменьшается. Добавление кубовых продуктов к исходному углеводородному сырью приводит к уменьшению расхода последнего в расчете на кислоты, что свидетельствует о частичном превращении кубовых продуктов в целевые продукты окисления. Расчеты показывают, что селективность образования кислот из кубовых продуктов примерно на 30—40% ниже, чем из используемого углеводородного сырья (*n*-гексана и пентановой фракции).

Цветность получаемого оксида при добавлении кубовых продуктов практически не отличалась от цветности оксида, получаемого при окислении чистого *n*-гексана. Это может служить косвенным свидетельством того, что смолистые соединения, содержащиеся в кубовых продуктах, в процессе окисления расщепляются на более легкие, в том числе образуются кислоты C_1-C_3 .

Таблица

Выход кислот при окислении *n*. гексана и пентановой фракции с добавкой кубовых продуктов и янтарной кислоты.
Температура 170°, давление 50 ат.м, подача воздуха 120 нл/час, время реакции 5 ч

№ опыта	Исходное сырье	Конверсия	Концентрация кислот в оксидате, вес. %			Выход кислот на прореагировавший углеводород, вес. %			Соотношение кислот, %		Янтарная кислота в исходной смеси, г	Янтарная кислота в оксидате, г
			уксусная	муравьиная	пропиевая	уксусная	муравьиная	пропиевая	муравьиная : уксусная	пропиевая : уксусная		
1	<i>n</i> . гексан	64	25,1	6,1	8,5	32,4	12,7	17,7	24,2	33,7	0,0	1,9
2	<i>n</i> . гексан + 7,6% кубового продукта	68	23,0	6,9	7,6	56,2	15,5	18,5	27,4	33,0	0,5	2,7
3	<i>n</i> . гексан + 29,3% кубового продукта	65	21,8	7,0	6,2	65,0	21,0	18,5	32,2	28,4	2,1	6,4
4	Пентановая фракция	66	29,7	8,0	9,9	62,0	16,7	20,7	26,9	33,3	0,0	1,5
5	Пентановая фракция + 7,5 г янтарной кислоты	65	29,0	7,8	9,7	61,7	16,6	20,6	26,9	33,4	7,5	4,6
6	Пентановая фракция + 15% кубового продукта	66	28,0	8,4	9,2	68,5	20,5	22,5	29,9	32,8	1,4	3,2
7	Пентановая фракция + 15% кубовых продуктов без янтарной кислоты	67	27,5	8,2	9,1	69,1	20,5	22,9	29,7	33,1	0,0	2,35

В кубовых продуктах, как указывалось выше, содержится ~ 6 вес. % янтарной кислоты. Количество кубовых продуктов в промышленном производстве составляет около 10 вес. % от количества оксидата, т. е. в оксидате содержится примерно 0,6 вес. % янтарной кислоты. Поскольку она при соответствующих условиях может выпадать в осадок в виде кристаллов и забивать трубопроводы, насосы и т. д., весьма важным для осуществления рецикла кубовых продуктов в промышленности является вопрос стабильности янтарной кислоты в условиях окисления.

Из литературных данных известно [5], что янтарная кислота при температурах выше 170° нестабильна и распадается с образованием низкомолекулярных соединений.

При окислении чистого гексана образовывалось примерно 1,9 г янтарной кислоты на 165 г исходного углеводорода. Из опытов 2 и 3 видно, что при добавлении кубовых продуктов, когда в исходную смесь вместе с ними вводится янтарная кислота, количество образующейся янтарной кислоты значительно выше, чем это может получиться при учете янтарной кислоты, исходной и образующейся при окислении чистого углеводорода.

Для выяснения причин наблюдаемого увеличения выхода янтарной кислоты при добавлении кубовых продуктов были проведены опыты по окислению пентановой фракции с добавлением янтарной кислоты, кубовых продуктов и кубовых продуктов, из которых предварительно удаляли янтарную кислоту. Результаты опытов представлены в таблице (оп. 4—7).

Анализ полученных результатов (оп. 5) показывает, что добавляемая к исходному углеводородному сырью янтарная кислота в условиях окисления претерпевает превращения на 50—70%. Опыты с добавлением кубовых продуктов, из которых предварительно удалялась янтарная кислота, показали, что селективность образования янтарной кислоты из кубовых продуктов в 3,5—4,5 раза выше, чем из пентановой фракции.

Таким образом, из полученных данных можно сделать вывод, что распад добавляемых кубовых продуктов в большей мере, чем исходного углеводородного сырья, происходит с образованием янтарной кислоты. Следует ожидать, что применение рецикла кубовых продуктов в промышленных условиях приведет к повышению содержания янтарной кислоты в оксидате и соответственно в кубовых продуктах. Это обстоятельство может привести к ухудшению транспортабельности кубовых продуктов, что в производственных условиях может быть основным препятствием для применения их рецикла без предварительного выделения янтарной кислоты.

ԱՄԵԱԶՐԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿՈՒՐԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ
ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Մ. ԴԱՅԱՆ, Ս. Ս. ԼԵՎՈՒՇ, Վ. Ա. ԲՐՅՈՒԵՆՈՎՅԵԿ և Վ. ՈՒ. ՇԵՎՉՈՒԿ

Ուսումնասիրվել է C_1 — C_3 մոնոկարբոնային թթուների արտադրության կուրային նյութերի հետ խառնված *n*-հեքսանի ու պենտանային թորամասի օքսիդացման պրոցեսը «Արլիֆտ» տիպի ռեակտորում 170 — 190° -ում և 50 մթնոլորտ ճնշման տակ:

Նշված պայմաններում հետադոսովել է մրջնաթթվի, բացախաթթվի, պրոպիոնաթթվի և սաթաթթվի ելքը:

INVESTIGATION OF THE OXIDATION PROCESS OF A MIXTURE OF
HYDROCARBONS WITH BOILER RESIDUES

V. M. DAYAN, S. S. LEVUSH, V. A. BRYUKHOVETSKY
V. W. SHEVCHUK

The oxidation process of *n*-hexane and pentane fraction mixed with boiler residues the production of C_1 — C_3 monocarboxylic acids has been investigated in an "Atrlift" type reactor at 170 — 190°C and at a pressure of 50 atm.

The effect of admixtures of residues on the yield of formic, acetic, propionic, and succinic acids during the oxidation process has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Окисление углеводородов в жидкой фазе, Сб. статей под ред. Н. М. Эмануэля, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 94.
2. Авт. свид. СССР, к. СО7с № 188953, Бюлл. изобр. № 23, 1966.
3. Авт. свид. СССР, к. СО7с № 199444, Бюлл. изобр. № 10, 1967.
4. Д. В. Мушенко, Г. И. Гвоздовский, Т. Ф. Игнатьева, М. И. Таммик, Химия и технология топлив и масел, 6, 10 (1965).
5. А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Г. Троценко. Органическая химия, Изд. «Высшая школа». М., 1965, стр. 191.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54—165+548—5+ : 648—73

КРИСТАЛЛЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (Rb, Cs) H_2PO_4
 И ИХ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

А. В. ХАЧИКЯН и З. А. АКОПЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса
 Ереванский государственный университет

Поступило 1 III 1979

Из растворов с различным содержанием дигидрофосфатов рубидия и цезия на затравке из тетрагонального дигидрофосфата рубидия выращены монокристаллы твердых растворов (Rb, Cs) H_2PO_4 . Показано, что оптимальными для роста тетрагонального кристалла являются условия, когда раствор содержит не более 32, 77 масс. % дигидрофосфата цезия и 26,6 масс. % рубидия. Увеличение содержания дигидрофосфата цезия в растворе приводит к образованию моноклиных кристаллов на тетрагональной затравке. Рентгенографическим исследованием получены кристаллографические характеристики этих кристаллов.

Табл. 1, библиографических ссылок 10.

В связи с бурным развитием квантовой электроники в последние годы ведется интенсивный поиск материалов, обладающих электрооптическими свойствами. К таким материалам относятся монокристаллы дигидрофосфатов K, Rb, NH_4 , составляющие известную группу кристаллов *KDP*.

Кристаллы группы *KDP* принадлежат тетрагональной сингонии с точечной группой симметрии $\bar{4}2m$, пространственной группой $14\bar{2}d$ с четырьмя молекулами в элементарной ячейке.

Долгое время кристаллы дигидрофосфата цезия также относились к указанной группе кристаллов [1]. Позже авторами работ [2, 3] были получены кристаллы дигидрофосфата цезия, принадлежащие моноклиной сингонии с точечной группой симметрии $2/m$ и пространственной группой $P 2_1/m$.

Так как цезий по своим химическим свойствам и размеру ионного радиуса близок к рубидию, а в некоторых случаях образует с соединениями рубидия непрерывные ряды смешанных кристаллов [4, 6], нами сделано предположение о возможности получения смешанных тетрагональных кристаллов (Rb, Cs) H_2PO_4 путем параллельного наращивания на

тетрагональную затравку дигидрофосфата рубидия. Подобный опыт имеется для дигидрофосфатов Rb, NH₄ и K, NH₄ [7].

Целью настоящей работы является получение кристаллов твердых растворов (Rb, Cs)H₂PO₄ с максимальным содержанием иона цезия и сохранением тетрагональной сингонии путем постепенного замещения иона Rb на Cs.

Для этого нами готовились растворы с различным содержанием дигидрофосфатов Rb и Cs, из которых выращивались кристаллы твердых растворов. Выращивание проводилось в динамическом режиме при 25° методом снижения температуры на затравке, вырезанной из тетрагонального дигидрофосфата рубидия (Z срез). Монокристалл твердого раствора (Rb, Cs)H₂PO₄ удается выращивать из растворов, содержащих дигидрофосфата Cs не более 32,77 масс.% и дигидрофосфата Rb 26,61 масс.%. Увеличение количества дигидрофосфата Cs в растворе приводит к образованию на тетрагональной затравке моноклинных кристаллов.

Рентгенографическим путем получены кристаллографические характеристики выращенных кристаллов: сингония, параметры элементарной ячейки, пространственная группа симметрии. Измерены плотности кристаллов, рассчитана рентгеновская плотность и число молекул в элементарной ячейке. Для рентгенографического исследования выбраны четыре образца: монокристалл чистого RbH₂PO₄ (образец 1), монокристалл чистого CsH₂PO₄ (образец 2), монокристалл твердого раствора, выращенного из раствора, содержащего 26,61 масс.% RbH₂PO₄ и 32,77 масс.% CsH₂PO₄ (образец 3), монокристалл твердого раствора, выращенного из раствора, содержащего 21,77 масс.% RbH₂PO₄ и 42,82 масс.% CsH₂PO₄ (образец 4).

Съемка проводилась в камерах РК ОП и КФОР на неотфильтрованном медном излучении. Результаты исследований сведены в таблицу, в которой для сравнения приводятся также данные, полученные для RbH₂PO₄ и CsH₂PO₄ другими авторами.

Из таблицы видно, что полученные нами кристаллографические данные для дигидрофосфатов рубидия и цезия хорошо согласуются с литературными. Образец 3 твердого раствора, как и чистый дигидрофосфат рубидия, принадлежит к тетрагональной сингонии, точечная группа— $\bar{4}2m$, пространственная группа— $\bar{4}2d$. Параметры решетки несколько увеличены по сравнению с дигидрофосфатом рубидия— $a=7,66\text{Å}$, $c=7,37\text{Å}$, что свидетельствует об ограниченном изоморфном замещении катиона Rb⁺ на катион Cs⁺ в структуре RbH₂PO₄. Это подтверждается химическим анализом выращенного монокристалла, содержащего 2 масс.% иона цезия. Образец 4 твердого раствора принадлежит, как и чистый дигидрофосфат цезия, к моноклинной сингонии, точечная группа— $2/m$, пространственная группа— $P2_1/m$ с параметрами решетки несколько меньшими, чем у дигидрофосфата цезия: $a=7,82\text{Å}$, $b=6,36\text{Å}$, $c=4,73\text{Å}$, $\beta=107,47^\circ$. Здесь также образуется ограниченный твердый раствор замещения, но уже на основе CsH₂PO₄.

Образцы	П а р а м е т р ы р е ш е т к и			
	<i>a</i> , А	<i>b</i> , А	<i>c</i> , А	β , град
RbH ₂ PO ₄	7,58 ± 0,05	—	7,28 ± 0,04	—
	7,58 ± 0,02	—	7,28 ± 0,02	—
	7,60 ± 0,02	—	7,32 ± 0,02	—
CsH ₂ PO ₄	8,06 ± 0,05	6,41 ± 0,03	4,90 ± 0,01	107,90 ± 0,3
	7,90065 (8)	6,36890 (9)	4,87254 (12)	107,742 (9)
	7,917 ± 0,002	6,365 ± 0,002	4,876 ± 0,001	107,84 ± 0,02
Твердый раствор	7,66 ± 0,03	—	7,37 ± 0,03	—
Твердый раствор	7,82 ± 0,05	6,36 ± 0,03	4,73 ± 0,02	107,47 ± 0,3

Таблица

Плотность, g/cm^3		Простран. группа симметрии	Число молекул в элемен- тарной ячейке	Ссылка на литературу
ρ пикн.	ρ рентг.			
2,76	2,95	$1\bar{4}2d$	4	наши данные
—	—	$1\bar{4}2d$	4	[8]
—	2,886	$1\bar{4}2d$	4	[9]
3,17	3,18	$P2_1/m$	2	наши данные
3,20	3,28	$P2_1/m$	2	[3]
—	—	$P2_1'm$	2	[10]
2,79	2,81	$1\bar{4}2d$	4	наши данные
3,15	3,22	$P2_1/m$	2	наши данные

Уменьшение параметров ячейки в данном случае связано с замещением большего по размеру иона Cs^+ (1,65А) на меньший Rb^+ (1,49А) в структуре CsH_2PO_4 .

Таким образом, проведенное исследование показывает, что выращенный при данных условиях опыта тетрагональный кристалл представляет собой ограниченный твердый раствор на основе дигидрофосфата рубидия с содержанием 2 масс. % иона цезия.

(Rb, Cs) H_2PO_4 ՊԻՆԴ ԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԸ
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՌԵՆՏԳԵՆՈԳՐԱՖԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ա. Վ. ԽԱՉԻԿՅԱՆ Լ Զ. Ա. ՀԱԿՈՒՅԱՆ

Տարբեր μ անակության ուրիդիումի և ցեզիումի դիհիդրոֆոսֆատներ պարունակող լուծույթներից տետրագոնալ մերանի վրա աճեցված են (Rb, Cs) H_2PO_4 պինդ լուծույթների մոնոբյուրեղները:

Ցույց է տրված, որ տետրագոնալ բյուրեղների աճեցման համար օպտիմալ պայմաններն են, երբ լուծույթը պարունակում է ոչ ավելի քան 32, 77 մասս. % ցեզիումի դիհիդրոֆոսֆատ և 26, 61 մասս. % ուրիդիումի դիհիդրոֆոսֆատ: Ցեզիումի դիհիդրոֆոսֆատի պարունակության ավելացումը լուծույթում տետրագոնալ մերանի վրա բերում է մոնոկլինիկ բյուրեղների առաջացմանը:

Ռենտգենոգրաֆիկ հետազոտմամբ ստացված են այդ բյուրեղների կրիստալոգրաֆիկ բնութագրերը:

CRYSTALS OF SOLID SOLUTIONS OF (Rb, Cs) H_2PO_4 AND
THEIR ROENTGENOGRAPHICAL INVESTIGATION

A. V. KHACHIKIAN and Z. A. HAKOPIAN

Monocrystals of solid solutions of (Rb, Cs) H_2PO_4 have been grown from solutions containing various amounts of rubidium and cesium dihydrophosphates seeding with tetragonal rubidium dihydrophosphate.

Concentrations of cesium and rubidium dihydrophosphates of no more than 32.77 mass % and 26.6 mass %, respectively, were found to be as optimal conditions for the growth of tetragonal crystals.

An increase in the content of rubidium dihydrophosphate in solution brought to the formation of monoclinic crystals on tetragonal seeding.

The crystallographical characteristics of these crystals have been obtained by a roentgenographical study.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. Иона, Д. Ширани, Сегнетоэлектрические кристаллы. Изд., «Мир», М., 196, стр. 126.

2. Л. И. Рашкович, К. Б. Метева, Я. Э. Шевчик, В. Г. Гоффман, А. В. Мищенко, Кристаллография, 22, 1075 (1977).
3. Uesu J. Kobayashi, J. Phys. State Sol. a, 34, 475 (1976).
4. Б. Д. Степин, З. А. Старикова, А. Н. Князева, Г. А. Ловецкая, В. К. Трунов, ЖНХ, 23, 227 (1978).
5. Г. А. Ловецкая, Г. П. Кузнецова, Б. Д. Степин, К. И. Николаева, З. А. Старикова, ЖНХ, 22, 524 (1977).
6. Б. Д. Степин, З. А. Старикова, А. Н. Князева, Ю. В. Обозненко, В. И. Сафонова, ЖНХ, 21, 1237 (1976).
7. А. В. Мнацаканян, Л. А. Шувалов, И. С. Желудев, И. В. Гаврилова, Кристаллография, 11, 464 (1966).
8. H. Magyar, Ans. Acad. der Wissen. Wien. 85, 166 (1948).
9. И. С. Рез, В. И. Пахомов, Г. Б. Сильницкая, П. М. Федоров, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1082 (1967).
10. Л. Н. Рашкович, К. Б. Метева, Кристаллография, 23, 796 (1978).

РАЗЛОЖЕНИЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В СМЕСИ
 С КВАРЦЕВЫМ ПЕСКОМ ПРИ
 ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ

II. УСТАНОВЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА

Е. М. ХЕЧУМЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1979

Изучены кинетические закономерности процесса разложения сульфата кальция. Показано, что процесс описывается уравнением Ерофеева-Колмогорова, т. е. процесс лимитируется диффузионными факторами и носит топокинетический характер. Графически определен порядок реакции (n) при 1000, 1100 и 1200°. Рассчитаны константы скорости реакции, на основании которых построена зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$ и определено значение энергии активации.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 7.

При разложении шихты сульфат кальция—кварцевый песок—углерод процессы протекают по сложному механизму и зависят от степени дисперсности исходных продуктов. Ранее [1] нами были установлены оптимальные параметры разложения сульфата кальция (фосфогипс) в смеси с кварцевым песком и углеродом.

В данной работе приводятся результаты кинетического анализа этих опытов, для чего было использовано обобщенное топокинетическое уравнение Ерофеева-Колмогорова [2]

$$\alpha = 1 - e^{-\beta \tau^n} \quad (1)$$

где α — доля прореагировавшего вещества; τ — продолжительность процесса, мин; n — порядок реакции; β — постоянная, характеризующая данный процесс.

Для твердофазных процессов это уравнение успешно было применено при изучении кинетики взаимодействия фосфогипса с нефелином [3], а также образования двух [4] и трехкальциевых [5] силикатов.

Уравнение (1) после логарифмирования примет вид:

$$\lg [-\lg (1 - \alpha)] = n \lg \tau + \lg \beta + \lg \lg e \quad (2)$$

или

$$\lg [-\lg (1 - \alpha)] = \lg \frac{\beta}{2,3} + n \lg \tau \quad (3)$$

В координатах $\lg[-\lg(1-a)]$ и $\lg\tau$ это уравнение прямой, где l — тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, $\lg \frac{\beta}{2,3}$ — отрезок, отсекаемый на оси ординат экспериментальной прямой.

Используя экспериментальные данные по разложению кальция (табл. 1) по реакции



построен график зависимости $\lg[-\lg(1-a)]$ от $\lg\tau$ (рис. 1)

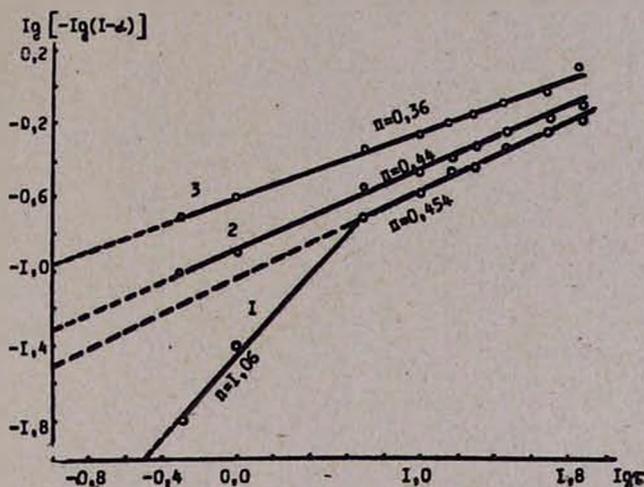


Рис. 1. Графо-аналитическая характеристика кинетики разложения сульфата кальция при: 1 — 1000; 2 — 1100; 3 — 1200°C.

Как видно из графика, полученные данные хорошо укладываются на прямую, что подтверждает применимость уравнения (1) при описании кинетики взаимодействия сульфата кальция с кварцевым песком при восстановительном обжиге в исследуемом интервале температур и продолжительности опыта.

Перелом на кр. 1 указывает на изменение кинетики процесса во времени при 1000°.

В работе [4] было сделано предположение, что реакция протекает в кинетической области, когда порядок реакции $n > 1$, и в диффузионной при $n < 1$. Согласно этому, реакция разложения сульфата кальция протекает в кинетической области при продолжительности опыта лишь до 5 мин. ($n = 1,06$). Далее процесс лимитируется диффузионным явлением (рис. 1 кр. 1). Повышение температуры опыта до 1100 и 1200° приводит к резкому ускорению процесса в кинетической области, что сокращает кинетическую область, и процесс в основном лимитируется диффузионной областью $n = 0,44$ и $0,36$, соответственно (кр. 2 и 3).

Таблица 1

Зависимость доли прореагировавшего сульфата кальция от времени

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$\lg \tau$	Доля прореагировавшего CaSO_4 в пересчете на SO_3 от начального содержания его в шихте (α)	$1 - \alpha$	$\lg [-\lg (1 - \alpha)]$
1000	0,5	-0,301	0,0343	0,965	-1,812
	1	0,000	0,0864	0,913	-1,403
	5	0,698	0,358	0,642	-0,716
	10	1,000	0,468	0,532	-0,562
	15	1,170	0,566	0,434	0,441
	20	1,300	0,571	0,429	0,435
	30	1,470	0,666	0,344	-0,322
	40	1,600	0,735	0,265	-0,239
	60	1,780	0,778	0,222	-0,185
1100	0,5	-0,301	0,185	0,815	-1,052
	1	0,000	0,240	0,76	-0,924
	5	0,698	0,493	0,507	-0,530
	10	1,000	0,570	0,43	-0,436
	15	1,17	0,618	0,382	-0,379
	20	1,30	0,670	0,33	-0,317
	30	1,47	0,731	0,269	-0,247
	40	1,60	0,797	0,203	-0,159
	60	1,78	0,833	0,167	-0,109
1200	0,5	-0,301	0,389	0,611	-0,669
	1	0,000	0,47	0,53	-0,559
	5	0,698	0,658	0,342	-0,331
	10	1,000	0,707	0,293	-0,273
	15	1,17	0,771	0,229	-0,194
	20	1,30	0,829	0,171	-0,115
	30	1,47	0,85	0,15	-0,084
	40	1,60	0,886	0,114	-0,025
	60	1,78	0,95	0,05	0,114

Значения истинной константы скорости реакции (K), рассчитанной по уравнению Саковича [7], приведены в табл. 2.

$$K = n\beta^n \quad (4)$$

Таблица 2

Кинетические параметры процесса

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg \frac{\beta}{2,3}$	$\lg \beta$	β	n	$\lg K$	K
1000	-2,5	-2,138	0,00728	1,06	-1,992	$1,02 \cdot 10^{-2}$
	-1,52	-1,158	0,0695	0,454	-2,893	$1,260 \cdot 10^{-3}$
1100	-1,30	-0,938	0,1153	0,44	-2,488	$3,25 \cdot 10^{-3}$
1200	-0,96	-0,598	0,2523	0,36	-2,105	$7,852 \cdot 10^{-3}$

На основании полученных значений константы скорости реакции построена зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$ (рис. 2), из которой определена величина E , равная 34,0 ккал/моль.

Таким образом, проведенный кинетический анализ процесса образования волластонита из сульфата кальция при восстановительном обжиге шихты фосфогипс— SiO_2 —углерод показал, что процесс лимитируется диффузионными факторами и имеет топокинетический характер.

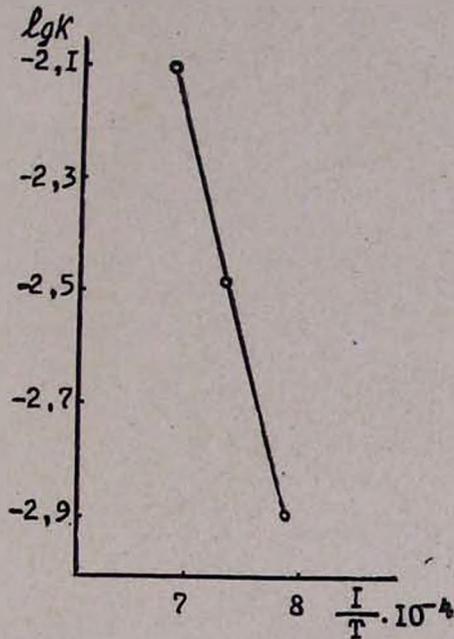


Рис. 2. Зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{T}$.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ԿՎԱՐՑԱՅԻՆ ԱՎԱԶԻ ԵՆՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԵՉ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

II. ՊՐԱՑՆՄԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ե. Մ. ԽԵՉՈՒՄՅԱՆ Ե Վ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են կվարցային ավազի ներկայութեամբ կալցիումի սուլֆատի ջերմային քայքայման կինետիկական օրինաչափությունները: Ճուլց է տրված, որ պրոցեսն ունի տոպոկինետիկական բնույթ և նկարագրվում է Երոֆեև-Կոլմոզորովի հավասարումով: Հաշված են ուսակցիայի արագության հաստատունները, որոշված է ակտիվացման էներգիայի արժեքը:

DECOMPOSITION OF CALCIUM SULPHATE IN MIXTURES CONTAINING QUARTZ SAND IN A REDUCING MEDIUM

II. ESTABLISHMENT OF KINETIC REGULARITIES OF THE PROCESS

J. M. KHECHUMIAN and G. O. GRIGORIAN

The kinetic regularities of the calcium sulphate decomposition process have been studied. It has been shown that the process is described by the Yerofeyev—Kolmogorov equation, i. e. the process is limited by diffusion factors and displays topokinetic characteristics.

It has been found that the dependence of the reaction rate constant on temperature is not linear.

The apparent activation energy determined by means of kinetic constants was found to be 34 kkal/mole .

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Хечумян, Л. А. Гюламирян, Дж. И. Алумян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 939 (1979).
2. Б. В. Ерофеев, ДАН СССР, 52, 515 (1946).
3. А. С. Мельничко, С. И. Вольфович, Р. Г. Азиев, Хим. пром., № 11, 857 (1976).
4. В. А. Пьячев, М. Ф. Чебуков, В. Н. Черепанова, Изв. АН СССР, неорг. материалы, 10, 1303 (1974).
5. В. А. Пьячев, В. Н. Черепанова, Химия и технология силикатов. Труды Уральского политехнического института, сер. 223; Свердловск, 1974.
6. К. И. Саснаускис, А. А. Развадуаскис, А. А. Баландис, А. И. Аугонис, Науч. труды высших учебных зав. Лит. ССР, Химия и химическая технология, XV (1973).
7. Г. В. Сакович, Н. П. Чижикова, Изв. вузов СССР, Химия и химическая технология, 4, 748 (1961).

УДК 536.425+666.112.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $RF_x-Al_2O_3-BaGeO_3$

Р. М. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 VII 1979

Исследованы стеклообразование и физико-химические свойства стекол системы $(0,25 MgF_2 \cdot 0,75 YF_3) - Al_2O_3 - BaGeO_3$ по разрезу с молекулярным соотношением $BaGeO_3 : (0,25 MgF_2 \cdot 0,75 YF_3) = 7 : 3$. На основании данных ИК спектров и изменения вязкости сделаны предположения о координационных состояниях атомов германия и алюминия в изученных стеклах.

Рис. 4, библиографических ссылок 12.

Данная работа является продолжением серии исследований по изучению фторсодержащих германатных стекол, интересных с точки зрения создания материалов, прозрачных в ИК области спектра (до 6 мкм) [1—3]. В настоящей работе исследовались стекла системы $RF_x - Al_2O_3 - BaGeO_3$, где RF_x — соотношение $MgF_2 : YF_3 = 1 : 3^*$, являющееся эвтектическим на диаграмме состояния системы $MgF_2 - YF_3$ [4]. Изучены физико-химические свойства стекол по разрезу 1 с молекулярным соотношением $BaGeO_3 : ФЭ = 7 : 3$. Свойства стекол в псевдобинарной системе $ФЭ - BaGeO_3$ изучены ранее [1] и в настоящей работе не рассматриваются.

Экспериментальная часть

Варку стекол в количествах 40—50 г осуществляли в печи с карборундовыми нагревателями при 1200—1350° в течение 0,5—1,0 часа в тиглях из стеклоуглерода в атмосфере аргона (стекла псевдобинарной системы $ФЭ - BaGeO_3$) и платиновых тиглях в атмосфере кислорода (стекла по разрезу 1) из реактивов марки «х. ч.» и «ос. ч.». Для уменьшения потерь при стеклообразовании использовали предварительно синтезированный метагерманат бария [5], при этом они не превышали 1—2%.

* В дальнейшем эвтектическое соотношение фторидов магния и иттрия, равное 1 : 3 (мол. %), будем обозначать как $ФЭ$.

О стеклообразовании судили визуально, по отливкам 10—15 г расплава на металлическую плиту. Область стеклообразования (рис. 1) ограничивается из-за непровара шихты при варке. В связи с относительно низкими температурами варки нами в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—BaGeO}_3$, в отличие от данных [2], стекла не были получены.

Плотность стекол определялась взвешиванием образцов в толуоле и на воздухе, показатель преломления—иммерсионным методом на микроскопе МИН-8. ТКЛР стекол измеряли на dilatометре ДКВ-4А,

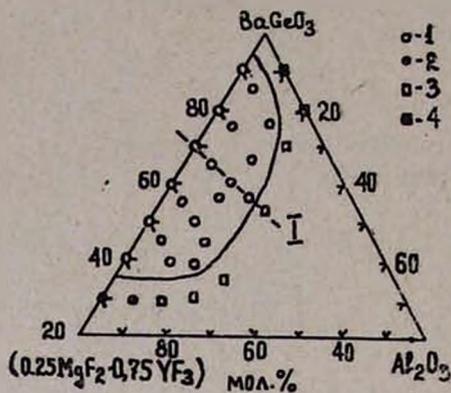


Рис. 1. Область стеклообразования в системе $(0,25\text{MgF}_2, 0,75\text{YF}_3)\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—BaGeO}_3$. 1—стекла без признаков кристаллизации; 2—полная кристаллизация; 3—непровар при 1350° ; 4—спек при 1350° . Штриховая линия — разрез I.

показателю преломления $\pm 3 \cdot 10^{-3}$, по вязкости $\pm 0,07\text{—}0,09 \text{ лг}_\tau$, по ТКЛР ($\alpha_{20\text{—}300}$) $\pm 3 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$, по $t_g \pm 4^\circ$.

Обсуждение результатов

Физико-химические свойства изученных стекол представлены на рис. 2—4. Введение Al_2O_3 в исходное стекло состава (мол. %) 70 BaGeO ·30ФЭ приводит к уменьшению рефрактометрических характеристик стекол (рис. 2, кр. 1, 2), причем в интервале 0—10 мол. % вводимой Al_2O_3 влияние ее выражено сильнее. Добавки окиси алюминия по разрезу I постепенно снижают ТКЛР с 121 до $93 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ (рис. 2, кр. 3) для стекол, содержащих 0—20 мол. % Al_2O_3 . При этом происходит увеличение t_g с 505 до 570° (рис. 2, кр. 4). Вязкость стекол также возрастает во всем интервале вводимой Al_2O_3 : $t_{\eta 12}$ (температура, соответствующая вязкости 10^{12} Па·сек) увеличивается с 510 до 593° при изменении содержания Al_2O_3 от 0 до 20 мол. % (рис. 3), причем влияние первых добавок (0—5 мол. %) наиболее существенно: $t_{\eta 12}$ увеличивается соответственно с 510 до 570° .

вязкость в интервале температур размягчения — методом вдавливания [6]. Расчет энергетических параметров вязкого течения — E_τ° и S_2 , в интервале $10^7\text{—}10^{12}$ Па·сек осуществлялся по формулам, предложенным в [7, 8]. ИК спектры поглощения получены на спектрофотометре UR-20 в диапазоне $1500\text{—}400 \text{ см}^{-1}$. Использовалась методика вакуумного прессования 4 мг стекла в 700 мг KBr. Скорость съемки $64 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$.

Воспроизводимость результатов измерений свойств стекол разных варок составляла: по плотности $\pm 3 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$, по

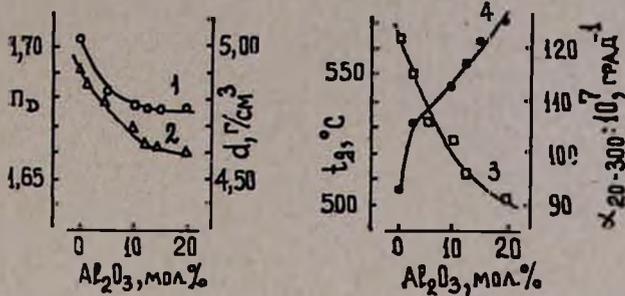


Рис. 2. Изменение n_D (1), d (2), ТКЛР (3), T_g (4) стекол системы $(0,25MgF_2 \cdot 0,75YF_3) - Al_2O_3 - BaGeO_3$ по разрезу I с молекулярным соотношением $BaGeO_3 : (0,25MgF_2 \cdot 0,75YF_3) = 7 : 3$.

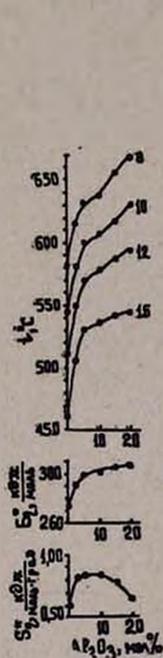


Рис. 3. Изокомы ($lg \eta = 15, 12, 10, 8$), свободная энергия активации вязкого течения E_0^* и энтропия активации вязкого течения S_2^* стекол системы $(0,25MgF_2 \cdot 0,75YF_3) - Al_2O_3 - BaGeO_3$ по разрезу I с молекулярным соотношением $BaGeO_3 : (0,25MgF_2 \cdot 0,75YF_3) = 7 : 3$.

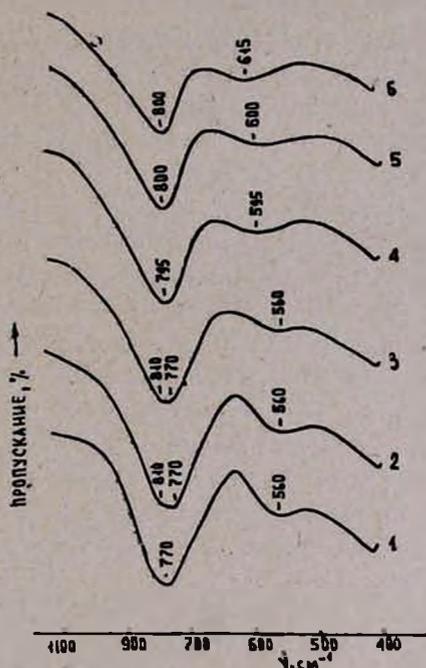


Рис. 4. ИК спектры стекол системы $(0,25MgF_2 \cdot 0,75YF_3) - Al_2O_3 - BaGeO_3$ по разрезу I с молекулярным соотношением $BaGeO_3 : (0,25MgF_2 \cdot 0,75YF_3) = 7 : 3$. Цифры у кривых соответствуют содержанию Al_2O_3 ; 0; 5; 10; 12,5; 15 и 20 мол. %, соответственно.

ИК спектр стекла состава $70\text{BaGeO}_3 \cdot 30\text{ФЭ}$, являющегося исходным в изучаемом разрезе I (рис. 4, кр. 1), имеет полосы поглощения в интервалах $800\text{—}700$ (770) и $600\text{—}400\text{ см}^{-1}$ (560), которые, согласно [9], можно приписать валентным и деформационным колебаниям связей Ge—O группировок $[\text{GeO}_4]$, составляющих сетку стекла. Введение до 10 мол. % Al_2O_3 приводит к незначительным изменениям спектров стекол по отношению к спектру исходного стекла (рис. 4, кр. 2, 3): происходит появление полосы поглощения 810 см^{-1} . Начиная с 12,5 мол. % Al_2O_3 вместо полос поглощения 790 и 810 появляется полоса 795 (800) см^{-1} (рис. 4, кр 4—6), а полоса поглощения 560 смещается до 615 см^{-1} (рис. 4, кр. 4—6).

Согласно данным ИК спектров, можно судить о неизменности координационного состояния атомов германия в изученных стеклах—поглощение в области $800\text{—}700\text{ см}^{-1}$, соответствующее колебаниям связей тетраэдрически координированных атомов германия [9]. В то же время резкое увеличение вязкости при введении до 10 мол. % Al_2O_3 позволяет предположить, что атомы алюминия находятся преимущественно в октаэдрической координации. Появление в сетке стекла атомов с повышенным координационным числом приводит к увеличению энтропии активации вязкого течения S_2^* [10, 11]. При дальнейшем увеличении содержания Al_2O_3 , по-видимому, увеличивается количество тетраэдрически координированных атомов алюминия (более плавное увеличение вязкости и смещение полосы поглощения от 560 к 615 см^{-1} , что, согласно [12], свидетельствует о переходе $[\text{AlO}_6] \rightleftharpoons [\text{AlO}_4]$. При этом четырехкоординированные атомы алюминия начинают формировать свой собственный каркас, состоящий из алюминатных группировок. В стеклах, содержащих свыше 10 мол. % Al_2O_3 , как и в стеклах системы $\text{BaGeO}_3\text{—Ga}_2\text{O}_3\text{—RF}_x$ [1], возможно образование двух независимых каркасов: высокогерманатного, содержащего атомы алюминия, и высокоалюминатного, содержащего атомы германия. В результате чего у стекол, содержащих 12,5—20 мол. % Al_2O_3 , при термообработке появляется опалесценция, свидетельствующая о ликвационном характере данных стекол, связанном, по-видимому, со структурной несовместимостью двух каркасов.

$\text{RF}_x\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—BaGeO}_3$ ՄԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ
ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԳԵՄԻՆԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են $(0,25\text{MgF}_2 \cdot 0,75\text{YF}_3)\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—BaGeO}_3$ սիստեմի ապակեգոլացումը և ապակիների ֆիզիկո-քիմիական հատկությունները $\text{BaGeO}_3 : (0,25\text{MgF}_2 \cdot 0,75\text{YF}_3) = 7 : 3$ մոլեկուլային հարաբերական կտրվածքով:

Իվ սպեկտրների և մածուցիկության փոփոխության տվյալների հիման վրա արված են եզրակացություններ գերմանիումի և ալյումինի ատոմների կոորդինացիոն վիճակների մասին հետազոտված ապակիներում:

INVESTIGATION OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF GLASSES OF THE $RF_x-Al_2O_3-BaGeO_3$ SYSTEMS

R. M. OGANESSIAN

An investigation of glass formation and physicochemical properties of glasses of $(0.25MgF_2 \cdot 0.75YF_3)-Al_2O_3-BaGeO_3$ systems with a mol. ratio of $BaGeO_3: (0.25MgF_2 \cdot 0.75YF_3) = 7:3$ has been carried out.

Conclusions about the coordination states of germanium and aluminum atoms in the glasses under investigation have been made on the basis of spectral data and changes in viscosity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. М. Оганесян, Ю. П. Тарлаков, В. Д. Халилев, Физ. и хим. стекла, 4, 341 (1978).
2. В. Д. Халилев, Н. М. Семяцкая, В. И. Вахрамеев, Физ. и хим. стекла, 4, 624 (1978).
3. Р. М. Оганесян, Материалы V республ. конференции по неорганической химии, Ереван, 1977, стр. 33.
4. R. H. Nafziger, R. L. Lincoln, N. Riazance, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 421 (1973).
5. Р. М. Оганесян, В. Д. Халилев, В. И. Вахрамеев, Г. И. Журавлев, Физ. и хим. стекла, 2, 257 (1976).
6. С. В. Немилов, Г. Т. Петровский, ЖПХ, 36, 222 (1963).
7. Р. Л. Мюллер, ЖПХ, 28 363 (1955).
8. С. В. Немилов, в кн. «Стеклообразное состояние», Изд. «Наука» М.—Л., 1965, стр. 64.
9. И. Н. Плюскина, Инфракрасные спектры силикатов, Изд. МГУ, М., 1967, стр. 188.
10. Н. В. Романова, С. В. Немилов, Изд. АН СССР, Неорг. матер., 6, 1322 (1970).
11. С. В. Немилов, Н. В. Комарова, Изв. АН СССР, Неорг. матер. 9, 1624 (1973).
12. P. Tarte, Spectroch. Acta, 23A, 2127 (1967).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.13

РЕАКЦИИ АЛЛИЛЬНЫХ И ПРОПАРГИЛЬНЫХ
РЕАГЕНТОВ ГРИНЬЯРА

Ш. О. БАДАНЯН, М. Г. ВОСКАНЯН и А. А. ПАШАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 XII 1979

В в е д е н и е

Интерес исследователей к магнийорганическим соединениям благодаря их исключительным способностям вступать в многообразные реакции, имеющие научное и большое прикладное значение, неуклонно возрастает. Действительно, на сегодняшний день трудно назвать какую-либо область органической химии, которая обходилась бы без употребления магнийорганических соединений. Углеводороды самого разного строения—витамины, гормоны, фармацевтические препараты, синтетические душистые вещества и другие—вот неполный перечень тех отраслей органической химии, которые невозможно представить без непосредственного участия магнийорганических соединений.

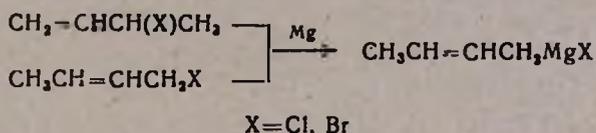
Аллил- и пропаргилмагниевые производные открыли новые возможности в области целенаправленного синтеза этиленовых, алленовых, ацетиленовых и других непредельных молекул. Получение реагентов Гриньяра из аллильных и пропаргильных галогенидов и дальнейшее установление их структуры сопряжено с определенными трудностями. Лишь современные физико-химические методы создали возможность точного установления строения упомянутых реагентов с учетом аллильных и пропаргильных перегруппировок как в процессе получения самих гриньяровских реагентов, так и в их дальнейших превращениях. И не случайно, что среди огромного множества магнийорганических соединений реакции реагентов Гриньяра на основе аллильных и пропаргильных систем и сегодня еще нуждаются в детальных исследованиях.

Аллильные реагенты Гриньяра

Аллильные реагенты Гриньяра впервые были описаны в начале нашего столетия. В последующие годы они подвергались интенсивному изучению, т. к. не только представляли теоретический интерес, но и вследствие их высокой и разнообразной реакционной способности внесли большой вклад в синтетическую органическую химию [1, 2].

Получение и структура. Вследствие большой подвижности галоида в аллильных соединениях при их взаимодействии с магнием основным направлением реакции является димеризация, приводящая к диаллилам [3—6]. Для подавления димеризации многие авторы [7—9] предлагают применять большой избыток магния и низкую концентрацию аллилгалогенида. Показано также [10, 11], что аллильные реагенты Гриньяра лучше образуются в диэтиловом эфире, чем в ряде других растворителей.

При изучении химических свойств реагентов Гриньяра, полученных из α - и γ -металлилгалогенидов, Янг и сотр. [12—15] пришли к выводу, что изомерные аллилгалогениды дают один и тот же реагент Гриньяра.



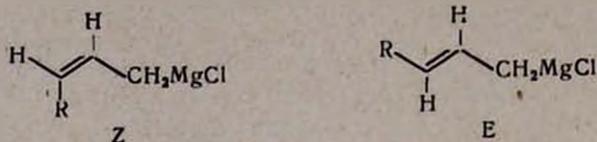
Исследование УФ спектров циннамилмагнийбромида показало наличие хромофора стирила. На основании этих данных, а также продуктов гидролиза было высказано предположение, что реагент Гриньяра является смесью 75% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{MgCl})\text{CH}=\text{CH}_2$ и 25% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$ [8].

Для бромистого аллилмагния Робертс [16] на основании данных спектра ядерного магнитного резонанса допускает возможность существования быстро устанавливающегося равновесия.



Витесид и Нордланд [17] исследовали спектры ПМР аллильных реагентов Гриньяра и показали, что аллилмагнийбромид имеет ПМР спектры, характерные для структуры типа AX_4 , т. е. 4 α - и γ -протоны магнитно-эквивалентны относительно β -протона. По их мнению, аналогичная структура может быть приписана также бромистому β -метилаллилмагнию.

Методом ЯМР [18] изучены спектры замещенных аллильных реагентов Гриньяра в широком интервале температур. Установлено, что они существуют в форме быстро обменивающихся стереоизомеров типа Z и E

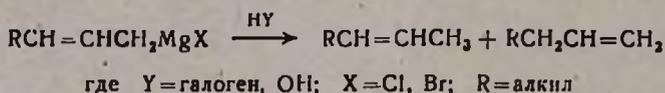


где R=CH₃, C₂H₅, *изо*-C₃H₇, *трет*-C₄H₉

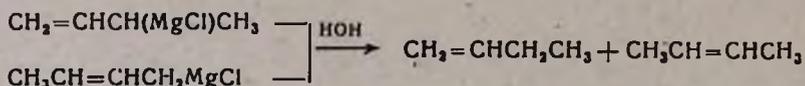
Обнаружено существенное отличие химических сдвигов между симметричными и несимметричными реагентами Гриньяра. Показано также, что на относительные концентрации стереоизомеров существенное влияние оказывает стерический фактор. С увеличением размеров алкильного заместителя R относительная концентрация изомера Z резко уменьшается.

Таким образом, физические методы указывают, что аллильные группы являются классическими структурами, ковалентно связанными с магнием при α-углеродном атоме, а не мостиковыми структурами, в которых магний связан с обоими концами аллильной системы. Равновесие двух возможных изомерных аллильных структур устанавливается чрезвычайно быстро при комнатной температуре. В состоянии равновесия значительно преобладает первичный изомер первично-вторичной или первично-третичной пары.

Реакции аллильных реагентов Гриньяра с протонодонорными соединениями. Известно, что аллильные реагенты Гриньяра с донорами протонов дают смесь олефинов [19—21] по реакции



Реагенты Гриньяра из α- и γ-метилаллилхлоридов при гидролизе дают смесь 1- и 2-бутенов примерно в равных количествах.



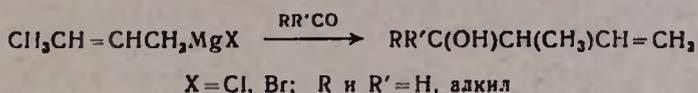
Авторами работы [21] было показано, что состав бутенов зависит от природы донора протона.

Следует отметить, что при разложении бутенилмагниихлорида фенилацетиленом образуется исключительно 1-бутен [22].

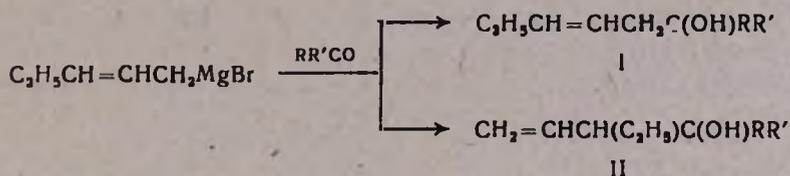
Реакции аллильных реагентов Гриньяра с карбонильными соединениями. Реакции аллильных реагентов Гриньяра с альдегидами и кетонами исследованы достаточно подробно. Их можно разделить на два типа. Первый из них известен под названием метода Яворского, по которому аллилгалогенид, магний и карбонильное соединение вводятся в реакционную систему одновременно [23—41]. По второму методу (метод Гильмана) сначала получают реагент Гриньяра из магния и аллилгалогенида, затем добавляют второй компонент [7, 42, 43]. Отдать предпочтение какому-либо из этих методов затруднительно, ибо оба они бес-

печивают примерно одинаковые и неплохие выходы (в некоторых случаях до 96%) [23]. Здесь нужно отметить только тот факт, что при использовании кетонов в качестве электрофилов соответствующие карбинолы получаются с более высокими выходами, чем в случае альдегидов из-за побочных реакций.

По ранним сообщениям, бутенилмагнийгалогенид с альдегидами и кетонами реагирует с аллильной перегруппировкой, образуя метилаллилкарбинолы [15, 44—47].

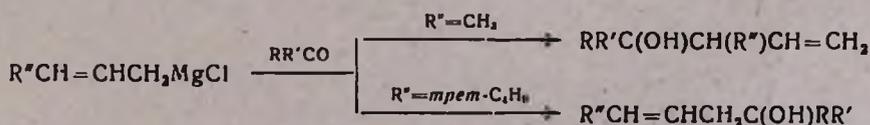


В отличие от этого Барбот и Мигенас [48] нашли, что при взаимодействии γ -этилаллилмагнийбромида с кетонами в зависимости от строения последних, кроме продуктов аллильной перегруппировки II, образуются продукты нормального присоединения I.



Так, ими было установлено, что в случае кетонов, имеющих нормальные углеводородные радикалы, независимо от продолжительности и природы растворителя реакция полностью направляется в сторону образования II. При использовании же кетонов с разветвленными радикалами образуется смесь карбинолов I и II, соотношение которых сильно зависит от среды. Например, в диэтиловом эфире это соотношение составляет 1 : 3, а в гексаметилфосфортриамиде—1 : 1,5. Исходя из полученных данных, авторы делают вывод о том, что решающим в этих реакциях является стерический фактор. Однако Барбот и Мигенас [49] сообщают о том, что длительность опыта также оказывает влияние на направленность реакции аллильных реагентов Гриньяра, что не совсем понятно.

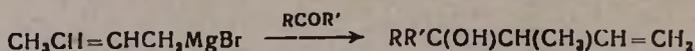
Черест, Фелкин и Фражерман [50, 51] также показали, что при реакции замещенных аллильных реагентов Гриньяра с карбонильными соединениями большое значение имеют стерические эффекты γ -заместителей, что наглядно видно из нижеприведенной схемы:



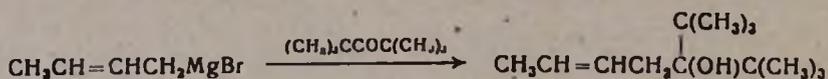
Согласно сообщениям [14, 47], алкенилмагнийгалогениды дают карбинолы с хорошими выходами со стерически затрудненными кетонами, такими как диизопропилкетон, ацетомезитилен, изобутирилмезитилен и

дитретбутилкетон. Эти кетоны, как известно, не реагируют с алкильными реагентами Гриньяра.

Однако в зависимости от степени стерического затруднения взаимодействие протекает с переносом реакционного центра или без него. Так, если изобутирилмезитилен, бензофенон, пентаметилацетон, реагируя с бутенилмагниибромидом, с хорошими выходами образуют α -метилаллилкарбинолы [15]

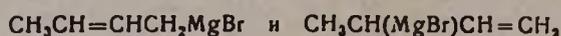


то в случае гексаметилацетона образуется исключительно продукт нормального замещения [15]



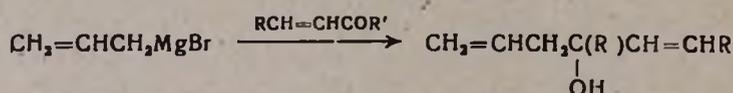
Реакция кротилмагниибромидом с изопропилтретбутилкетонами в тетрагидрофуране из-за пространственной затрудненности кетона приводит к ненасыщенному магниорганическому производному [52].

Фелкин и Фражерман [53], исследуя реакцию равновесной смеси



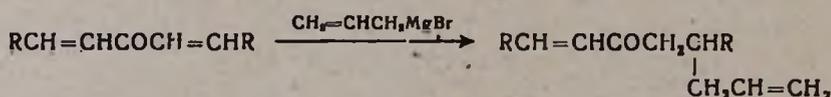
в соотношении 6:1 с ацетоном, показали, что она протекает по механизму $S_E 2'$.

Интересно, что, по данным ряда авторов, аллильные реагенты Гриньяра реагируют с оксосоединениями, имеющими сопряженные кратные связи в основном по карбонильной группе [54—59, 61] по схеме



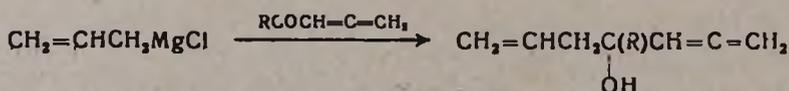
$\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, алкил

в то время как Дашкевич и Жудер [60] сообщают, что при взаимодействии дифурфурилацетона с аллилмагниибромидом происходит присоединение в положение 1,4 с образованием 1,5-дифурил-1,7-октадиен-3-она.

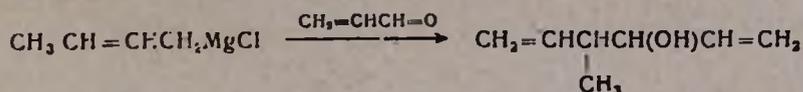


$\text{R}=\text{фурил}$

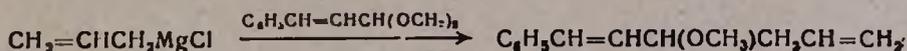
Кетоны с алленовой группировкой с аллилмагниибромидом реагируют по карбонильной группе [62].



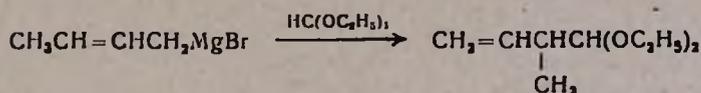
Как сообщают Рише и Песк [63], в случае кротилмагнийхлорида и акролеина реакция протекает по карбонилу с аллильной перегруппировкой с образованием соответствующего харбинола.



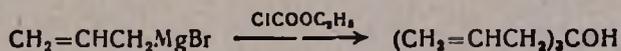
В последние годы широкое применение нашли различные катализаторы для активации реагентов Гриньяра, в частности, аллильного типа. Так, Фелкин и Зверцевски [64] с помощью тетрахлортитана и ряда органических соединений фосфора осуществили некоторые синтезы на базе аллилмагнийбромидов. Ими было установлено, что аллилмагнийхлорид в присутствии четыреххлористого титана с непредельными ацеталями образует продукт замещения по схеме



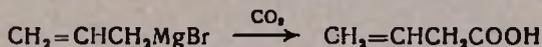
Аналогично реагирует и ортомуравьиный эфир [65].



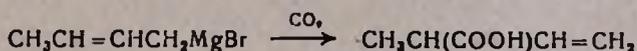
Отметим, что Кругманом [66] был разработан весьма удобный препаративный метод получения триаллилкарбинолов взаимодействием этилового эфира хлоругольной кислоты с аллилмагнийбромидом.



Карбоксилирование аллильных реагентов Гриньяра. Впервые Губеном [67], затем Гилманом и сотрудниками из аллилмагнийбромидов и углекислого газа была получена винилуксусная кислота.

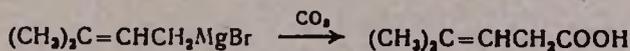


Янг [12] осуществил взаимодействие бутенилмагнийгалогенида с твердой углекислотой и утверждал, что процесс идет с переносом реакционного центра.

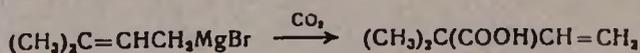


Такая же картина наблюдается при карбонилировании реагентов Гриньяра, полученных из 1-бром-2,5-гексадиена [68] и 1-бром-2-октена [69].

В литературе мало работ, свидетельствующих о том, что при этих реакциях углекислота связывается с первичным атомом аллильной системы реагентов Гриньяра. Так, есть сообщение о том, что реагент Гриньяра, полученный из γ,γ -диметилаллилбромидов, дает с углекислым газом только 1,1-диметил-1-пропенкарбоновую кислоту [70].

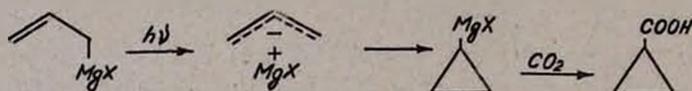


В отличие от предыдущих некоторые авторы находят, что реагент Гриньяра из вышеуказанного бромида с углекислым газом образует продукт по вторичному углеродному атому [71, 72].

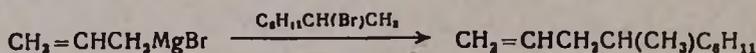


Далее, Гилман и Гаррис [72] показали, что при карбонизации цинк-магнийхлорида вследствие происходящей аллильной перегруппировки образуется фенилвинилуксусная кислота. Сообщается также, что аналогичным образом карбоксилируется реагент Гриньяра, полученный из 6-метокси-3-хлор-1-гексена [73].

Совсем недавно Сямуэл и Аксмон [74] провели облучение аллил-магнийбромида в эфире ультрафиолетовым светом при 0—5° в течение 24 час. и показали, что далее он реагирует с углекислым газом весьма своеобразно.

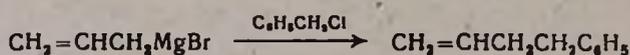


Реакции аллильных реагентов Гриньяра с галогенпроизводными углеводов. Лесингер и Траманн [75] из аллилмагнийбромида и оптически активного 2-бромоктана получили 4-метил-1-децен с хорошим выходом.

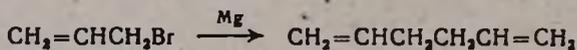


При этом оказалось, что реакция протекает с сохранением конфигурации.

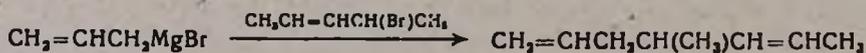
Гилманом [7] было показано, что галогенопроизводные углеводов с активным атомом галогена гладко реагируют с аллилмагнийбромидом. Так, α -хлортолуол образует 1-фенил-3-бутен (95%).



Имеющиеся литературные данные показывают, что аллильные реагенты Гриньяра гладко взаимодействуют с аллильными галогенидами [10, 76—78]. Гурд [77] и Кортес [5] из аллилбромида и магния в эфире получили диаллил с хорошим выходом.



Миликен и Вакеман [79] из аллилмагнийбромида и 4-бром-2-пентена синтезировали 4-метил-1,5-гептадиен.

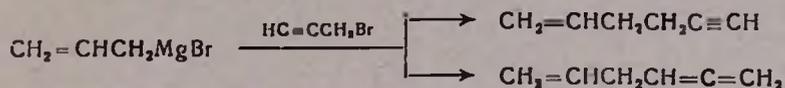


Как и ожидалось, в случае взаимодействия замещенных аллил-магнийгалогенидов с различными аллильными галогенидами образуется сложная смесь непредельных углеводов [80].

Петров, Мешеряков и Чельцов осуществили взаимодействие аллильных реагентов Гриньяра с третичными алкил- и аллилгалогенидами [81—83].

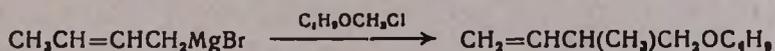
Было установлено, что непредельные углеводороды получают с низкими выходами, причем выходы продуктов увеличиваются с ростом асимметрии галогенидов [81].

Своеобразно реагирует аллилмагнибромид с пропаргилбромидом. Здесь, кроме основного продукта 1-гексен-5-ина, получается также продукт аномального замещения—аллилаллен [43].

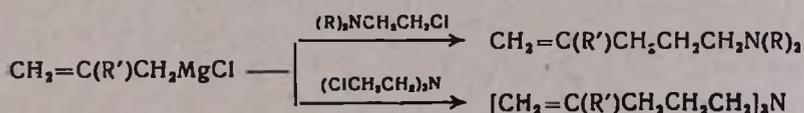


Аллилмагнибромиды успешно взаимодействуют также с алкилхлорметилловыми эфирами с образованием непредельных эфиров [15, 84, 85].

Сообщается, что бутенилмагнибромид с α -хлорбутиловым эфиром реагирует с аллильной перегруппировкой [15].

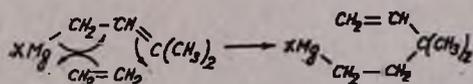


Хараш и Фуг [86] из аллильных реагентов Гриньяра и β -хлораминов получили третичные амины этилового ряда.

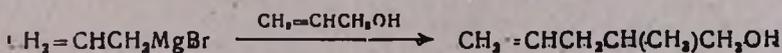


Аллилмагнибромид в присутствии комплекса трифенилфосфина с хлористым никелем реагирует с 2-хлорхинолином [65].

Реакции присоединения аллильных реагентов Гриньяра к кратным связям. Кроме повышенной реакционной способности в реакциях замещения, аллильные реагенты Гриньяра в эфире или тетрагидрофуране в отличие от предельных аналогов [87—89] присоединяются к олефинам и диенам с образованием ациклических или циклических ненасыщенных соединений. Так, было показано, что γ,γ -диметилаллилмагнибромид взаимодействует с этиленом, образуя с хорошим выходом 3,3-диметил-1-пентен [90] по схеме



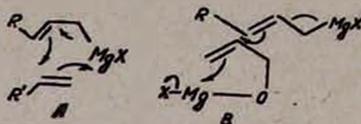
Было осуществлено присоединение аллилмагнибромидов к функционально замещенным производным этилена. В частности, в случае аллилового спирта при этом выделен 2-метил- Δ -пентен-1-ол по реакции [91]



При переходе к бутенилмагнибромиду и аллиловому спирту образуется 2,3-диметил- Δ^4 -пентенол.

Фредерик, Риш и Герман [92] установили, что при взаимодействии аллилмагнибхлоридов с 2-пропенил-, 2-пентин-, 3-пентин- и метил-3-пентинкарбинолами имеет место *транс*-присоединение.

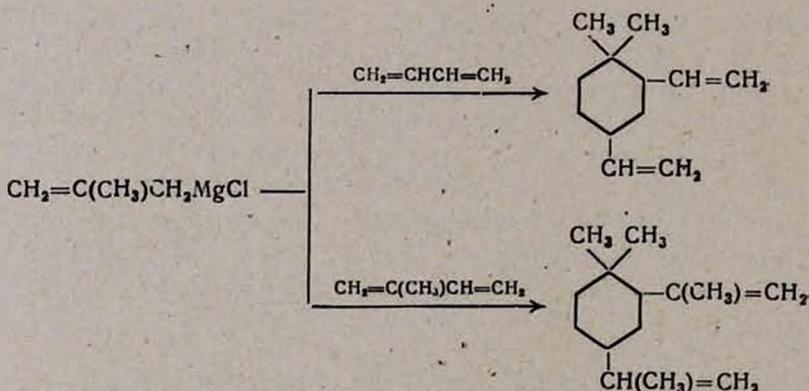
По мнению авторов [92], присоединение аллильных реагентов Гриньяра к неактивированным двойным связям протекает по двум различным механизмам. В случае олефинов, не имеющих функциональных групп, оно идет по циклическому переносу (А).



При наличии же гидроксильной группы реализуется механизм, включающий внутримолекулярное электрофильное содействие (В). Циклический механизм подтвержден стереоселективной циклизацией 2,7-октадиенилмагниббромида в *цис*-(2-винилциклопентил)метилмагниббромид через шестичленное циклическое переходное состояние.

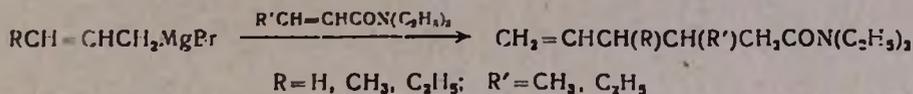


Аллильные реагенты Гриньяра гладко присоединяются и к сопряженным диенам (1,3-бутадиен, изопрен). Реакция в основном приводит к производным циклогексана [90].



Как известно, реагенты Гриньяра способны присоединяться к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям как в 1,2-, так и в 1,4-положения. Установлено, что такому «сопряженному» присоединению благоприятствует добавление к реакционной смеси солей одновалентной меди. Этот вопрос освещен в ряде обзоров и монографий [93—96], однако в них не отражены данные, касающиеся «сопряженного» присоединения аллильных реагентов Гриньяра к α,β -ненасыщенным карбонильным сое-

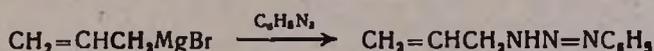
динениям. При исследовании сопряженного присоединения аллильных реагентов Гриньяра к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям выяснилось, что они также присоединяются как в 1,2, так и в 1,4-положения. Так, амиды α,β -ненасыщенных карбоновых кислот с аллильными реагентами Гриньяра дают продукты 1,2-присоединения [97].



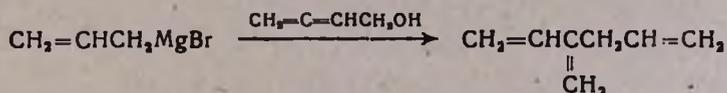
Показано, что при взаимодействии изопропилиденмалонового эфира с аллильными реагентами Гриньяра наблюдается 1,4-присоединение. В случае бутенилмагнийбромида, как и ожидалось, реакция протекает с аллильной перегруппировкой.

В другой аналогичной работе показано, что 2-метилхиолин с аллилмагнигалогенидами в тетрагидрофуране дает продукт 1,2-присоединения—2-аллил-1,2-дигидро-2-метилхиолин [99]. Петерсон и сотр. установили, что в отличие от алкил- и арилмагнигалогенидов магниорганические соединения аллильного типа реагируют с вторичными бутиловыми эфирами кротоновой, тиглиновой и коричной кислот с образованием третичных спиртов—продуктов 1,2-присоединения [100]. В противоположность этому Кузнецов с сотр. [101] установили, что аллильные реагенты Гриньяра присоединяются к эфирам кротоновой кислоты, этилиденацетону и этилиденацетоуксусному эфиру в положения 1,4.

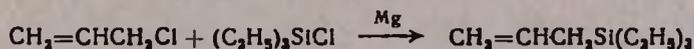
Починок [102] установлена возможность синтеза непредельных триазенов путем присоединения азобензола к аллилмагнибромиду.



Своеобразно реагируют аллильные реагенты Гриньяра со спиртами, содержащими алленовую группировку [103]. В случае аллилмагнихлорида и алленилкарбинола образуется 2-аллил-2,3-бутадиен.



Реакции аллильных реагентов Гриньяра с другими электрофилами. В литературе мало данных, касающихся реакций аллильных реагентов Гриньяра с электрофилами, содержащими мышьяк, ртуть, кремний, фосфор и свинец. Так, Петровым и Мироновым [104] методом Яворского получен ряд соединений кремния, содержащих аллильные группы. Согласно данным авторов, необходимо употребление 4-кратного избытка аллилхлорида.

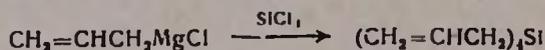


При применении вместо триалкилсилана алкилдихлор- и трихлорсиланов с хорошими выходами были выделены соответствующие алкилзамещенные ди- и триаллилсиланы.

Недавно осуществлен синтез метилдифенилаллилсилана из метилдифенилхлорсилана и аллилмагнибромид [105].

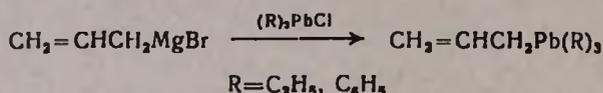
При взаимодействии триметилхлорсилана и кротилмагнихлорида выделена смесь *транс*- и *цис*-триметилкротила и триметил- α -метилаллилсилана [106].

Интересно, что реакция аллилмагнибромид с тетрахлоркремнием дает тетрааллилкремний почти с количественным выходом [107].

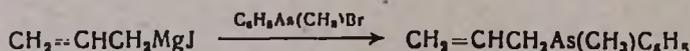


Взаимодействием трифенилсилана с аллилмагнибромидом был получен трифенилаллилсилан [108]. Аналогичный метод образования связи кремний—углерод путем взаимодействия реагента Гриньяра с соединениями, содержащими кремний-водородную связь, предложен Корнуем и Массем [109].

Реакция аллильных реагентов Гриньяра с триалкилхлорсвинцом дала возможность синтезировать свинцеорганические соединения этиленового ряда с хорошими выходами [42, 110, 111].



Винмиллом [112] показано, что при взаимодействии аллилмагнийодида и метилфенилбромарсина получается фенилметилаллиларсин по реакции

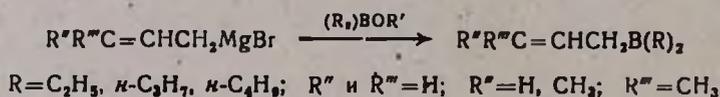


Сходно взаимодействуют аллилмагнибромид и фенилртуутьбромид [113].

Эфирные растворы аллилмагнибромид реагируют с водородом с образованием пропилена [114].

Следует отметить, что магниорганическое производное индена при взаимодействии с иодом димеризуется, давая 1,1'-диинден [115].

Недавно Михайлов и сотр. установили, что аллилмагнигалогениды гладко взаимодействуют с эфирами диалкилборных кислот с образованием аллилборанов [116].



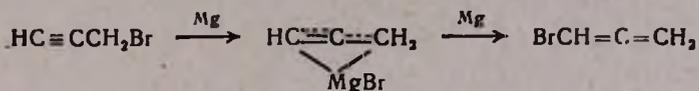
Пропаргильные реагенты Гриньяра

Интерес к химии пропаргильных реагентов Гриньяра обусловлен бурным развитием химии пропаргильных систем, появлением физико-химических методов, позволяющих установить структуры интермедиатов, и, наконец, своеобразным поведением реагентов подобного типа.

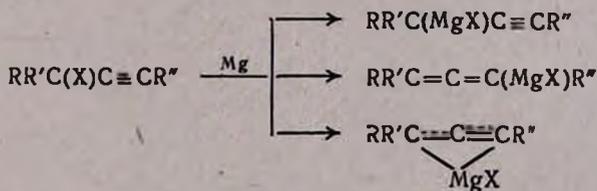
Получение и структура. Ряд французских авторов [117—120] при действии магния на бромистый пропаргил в присутствии следов сулемы в эфире получили бромистый пропаргилмагний. Было выяснено, что при проведении реакции в среде тетрагидрофурана образующийся пропаргилмагнийбромид сразу же взаимодействует с пропаргилбромидом [121], приводя к смеси 1,5-гексадина и 1,2,4,5-гексатетраена [122]. Поэтому авторы не рекомендуют пропаргилмагнийбромид готовить в тетрагидрофуране. Марвелом и сотр. [123] из фенилтретбутил-третбутилэтинилбромметана также был синтезирован реактив Гриньяра.

Интересно, что Хенионом и Диживоном [124] разработан способ получения гриньяровских реагентов из третичных пропаргилхлоридов в тетрагидрофуране. Было показано, что некоторые пропаргильные галогениды, такие как диметилэтинилбромметан, реагируют с магнием только после облучения солнечным светом [125], а 2,4,6-триметилфенилпропаргилбромид вообще не дает магнийорганического производного [126].

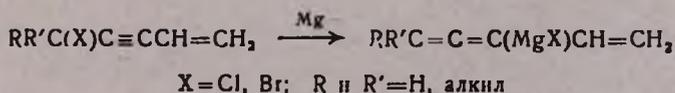
С синтетической точки зрения определенную ценность представляет то обстоятельство, что из бромпропина и бромаллена получается один и тот же реагент Гриньяра [126].



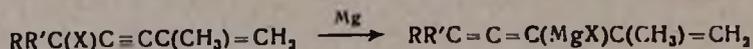
Интерпретируя данные инфракрасной спектроскопии, авторы пришли к выводу, что характерные полосы поглощения этого реагента Гриньяра располагаются близко к алленовой области (1870—1890 cm^{-1}). Впоследствии было выяснено, что полосы поглощения реагента Гриньяра, полученного из пропаргильного бромида, меняются в зависимости от растворителя, в котором приготовлен этот реагент [127]. Исходя из приведенных, а также ряда других данных выкристаллизовалась мысль о том, что большинство реагентов Гриньяра, полученных из замещенных пропаргилгалогенидов, представляет собой смесь алленового и ацетиленового соединений из одного и того же исходного галогенида [126, 128].



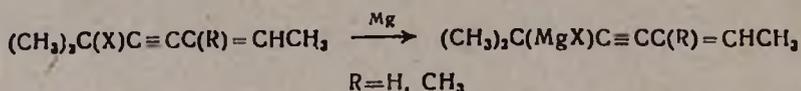
Было показано, что винилпропаргильные галогениды также образуют комплексы Гриньяра алленового строения [129].



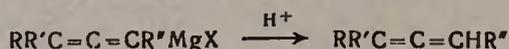
Аналогичные комплексы Гриньяра получают и из изопропенилпропаргильных галогенидов [130].



Картина резко меняется, когда гем-замещенные винилпропаргильные галогениды заменяются вицинально-или тризамещенными производными. В этом случае образуются реагенты Гриньяра винилпропаргильного строения [130].

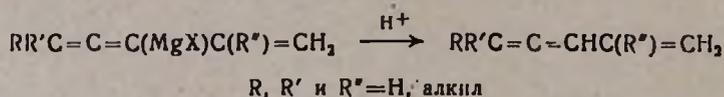


Протолиз пропаргильных реагентов Гриньяра. Данные относительно гидролиза пропаргильных реагентов Гриньяра показывают, что в основном получают алленовые углеводороды [120, 123, 125, 131].



Следует отметить, что в зависимости от характера заместителей при гидролизе ацетиленовых соединений иногда он становится преобладающим [132].

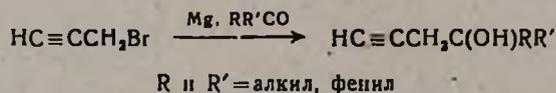
Было показано, что при обработке комплексов Гриньяра винилалленового строения водным раствором хлористого аммония или соляной кислотой получают винилаллены с хорошими выходами [130, 133].



Выходы винилалленов сильно повышаются при увеличении размеров заместителей R и R'.

Иная картина наблюдается при гидролизе реагента Гриньяра, полученного из вицинально- или тризамещенных винилпропаргильных галогенидов. При этом в основном образуются димеры углеводородной части молекулы [130].

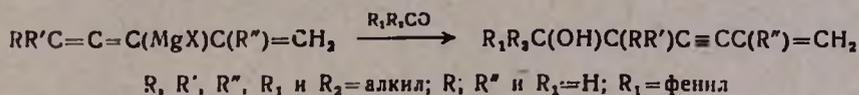
Реакции пропаргильных реагентов Гриньяра с карбонильными соединениями. Несмотря на то, что пропаргилмагнийбромид обладает электронным распределением, близким к аллену [126], он, по сообщению ряда авторов, реагирует с карбонильными соединениями, давая только ацетиленовые спирты [124, 127, 134—137].



Однако Годма и Моро [138] сообщают, что действие металлоорганических производных пропаргилбромидов на различные альдегиды и кетоны может привести к смеси β-ацетиленовых и α-алленовых спиртов, соот-

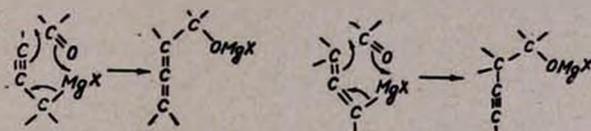
ношение которых меняется в зависимости от природы металла, растворителя и стерических препятствий карбонильной группы. Так, было установлено, что соотношение ацетиленовых и алленовых спиртов увеличивается в ряду Mg, Zn, Cd и уменьшается при увеличении стерических затруднений в кетоне, а также основности растворителя в ряду тетрагидрофуран < диметилсульфоксид < гексаметилфосфортриамид.

Реагенты Гриньяра, полученные на основе винилпропаргильных галогенидов, также гладко реагируют с карбонильными соединениями с образованием винилпропаргильных карбинолов [139].



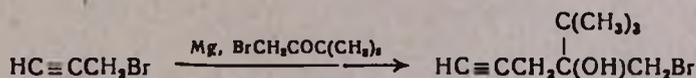
Выходы продуктов заметно снижались при применении кетонов. Здесь интересен и тот факт, что наряду с винилпропаргильными карбинолами получают также спирты бутатриенового строения.

Следуя Фишеру, образование ацетиленовых и алленовых спиртов можно объяснить исходя из представлений циклического переноса электронов по схеме [139].

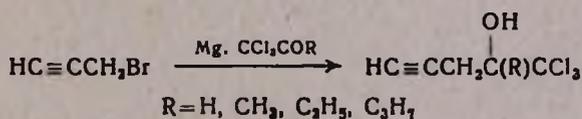


Рядом авторов [140—142] было установлено, что пропаргильные реагенты Гриньяра с карбонильными соединениями дают смесь эритро- и treo-изомеров алкиловых спиртов.

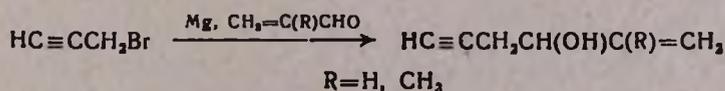
Интересно, что при взаимодействии с пропаргильными реагентами Гриньяра α-галогидокетонов атом галоида в реакции не участвует. Так, из пропаргилмагнийбромида и α-бромпинаколина образуется 2,2-диметил-3-бромметил-5-гексин-3-ол [143].



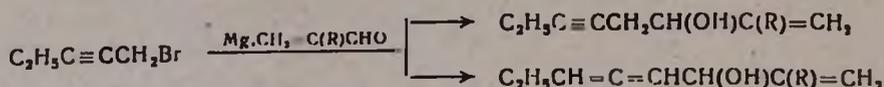
В другой работе [144] сообщается, что пропаргилмагнийбромид с хлоралем или трихлорметилалкилкетонами дает галогеналкиловые спирты с хорошими выходами.



Пропаргильные реагенты Гриньяра с α,β-ненасыщенными альдегидами реагируют с образованием продуктов присоединения по карбонилу [145]:

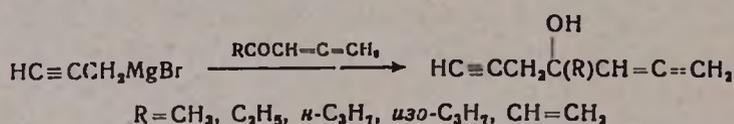


Установлено, что ацетали менее реакционноспособны в реакциях с реагентами Гриньяра, чем альдегиды. Интересно, что в случае этилпропаргилмагнийбромида получается смесь ацетиленового и алленового спиртов почти в равных количествах.



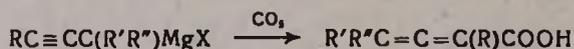
При взаимодействии ряда α,β -ненасыщенных кетонов с пропаргилмагнийбромидом аналогично соответствующим альдегидам получают продукты присоединения по карбонилу [146].

Аналогичным образом [62] осуществлен синтез пропаргилалленилкарбинолов из пропаргилмагнийбромида и ряда алкилалленилкетонс с выходом 50—60%.

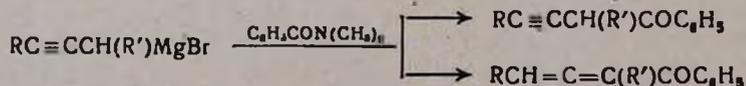


И наконец, совсем недавно Малакрия и Румезтан [147], используя реакцию пропаргильных реагентов Гриньяра с рядом ненасыщенных карбонильных соединений, синтезировали аналог душистого вещества жасмона.

Реакции пропаргильных реагентов Гриньяра с другими электрофилами. Имеются сообщения о том, что реагенты Гриньяра, полученные из пропаргильных галогенидов, в реакции с двуокисью углерода в большинстве случаев образуют одноосновные кислоты алленового строения [148—151].

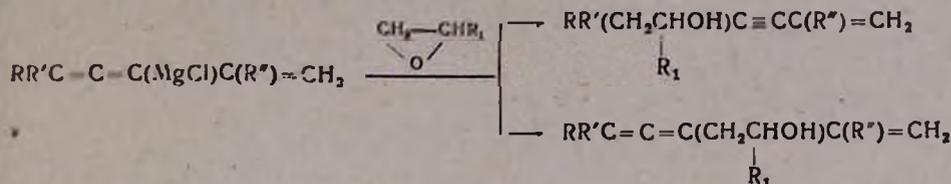


Однако, по данным ряда других авторов, из первичных реагентов Гриньяра ($\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$) и двуокиси углерода почти всегда образуется смесь карбоновых кислот ацетиленового и алленового строения [118, 125, 149—151], причем их соотношение во многом зависит от пространственных препятствий, создаваемых заместителями в исходном галогениде. Бишо с сотр. [152] сообщили, что конденсация замещенных пропаргилмагнийбромидов с диметилбензоамидом проходит с частичной пропаргильной перегруппировкой и приводит к смеси ацетиленовых и алленовых кетонов.



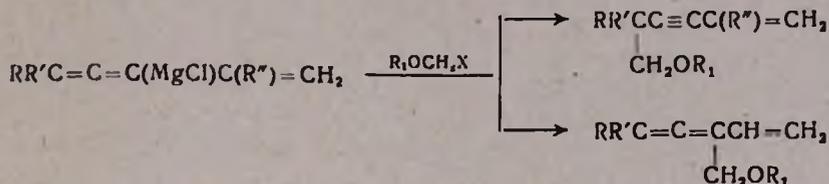
Совсем недавно было показано, что реагенты Гриньяра, полученные из винилпропаргильных хлоридов, гладко реагируют с оксиранами с

образованием смесей винилпропаргильного и винилалленового спиртов [139].

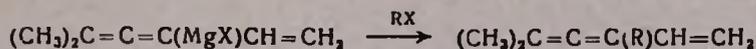


R, R' = алкил, R'' и R₁ = H, CH₃

Аналогичным образом протекает реакция с α-галогеналкиловыми эфирами [132].



В отличие от вышеприведенных электрофилов алкил-, аллил- и бензилгалогениды с реагентами Гриньяра, полученными из винилпропаргильных галогенидов, реагируют региоселективно с образованием производных винилаллена [153].



Надо отметить, что в случае бензилгалогенидов необходимо применение катализаторов (напр. солей меди).

Наконец, в качестве электрофила был использован также триметилхлорсилан. Было выяснено, что в случае α,α-дизамещенных винилалленовых реагентов Гриньяра получают алленовые силаны, в то время как их незамещенные аналоги приводят к ениновым силанам.

Таким образом, вышеприведенное обсуждение литературных данных показало, что аллильные и пропаргильные реагенты Гриньяра являются самыми удобными соединениями для синтеза труднодоступных алкеновых, алкиновых, алленовых и других ненасыщенных молекул. Химия указанных систем продолжает находиться в центре внимания исследователей. На современном этапе нельзя представить органический синтез без дальнейшего их развития.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. H. Dewolfe, W. G. Young, Chem. Rev., 56, 753 (1956).
2. M. S. Kharach, O. Reilmuth, Grignard Reactions of Non-metallic substances, New York, 1954.
3. J. Melsenhelmar, J. Casper, Chem. Ber., 54, 1655 (1921).
4. H. Staudinger, W. Kreis, W. Schilt, Helv. Chim. Acta, 5, 743 (1922).
5. F. Cortese, J. Am. Chem. Soc., 51, 2266 (1929).

6. *A. L. Henne, H. Chanan, A. Turk*, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3474 (1941).
7. *H. Gilman, J. H. McGlumply*, Bull. soc. chim. France, **1928**, 1322.
8. *W. G. Young, G. Ballau, K. Nozaki*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 12 (1939).
9. *W. G. Young, J. F. Lane, A. Loshokoff, S. Winsteln*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2441 (1937).
10. *W. G. Young, A. N. Prater, S. Winsteln*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4908 (1933).
11. *R. Barré, J. Defentigny*, Can. J. Research, **27B**, 716 (1949).
12. *J. F. Lan, J. D. Roberts, W. G. Young*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 543 (1944).
13. *J. D. Roberts, W. G. Young*, J. Am. Chem. Soc., **67**, 148 (1945).
14. *K. W. Wilson, J. D. Roberts, W. G. Young*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 218 (1950).
15. *W. G. Young, J. D. Roberts, H. Wax*, J. Am. Chem. Soc., **67**, 841 (1945).
16. *J. D. Roberts*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1769 (1959).
17. *G. M. Whitesides, I. E. Nordlander, J. D. Roberts*, Disc-Faraday Soc., **34**, 185 (1962).
18. *D. A. Hutchison, K. R. Beck, R. A. Benkeser, J. B. Grutzner*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 7075 (1973).
19. *W. G. Young, A. N. Prater*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 404 (1932).
20. *W. G. Young, L. Richards, J. Azurlose*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3070 (1939).
21. *K. W. Wilson, J. D. Roberts, W. G. Young*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 215 (1950).
22. *T. W. Campbell, W. G. Young*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 688 (1947).
23. *В Яворский*, ЖРХО, **40**, 78 (1908).
24. *В. Яворский*, ЖРХО, **40**, 1946 (1908).
25. *В. Якубович*, ЖРХО, **44**, 1858 (1912).
26. *И. Мацуревич*, ЖРХО, **43**, 973 (1911).
27. *И. Мацуревич*, ЖРХО, **46**, 13 (1914).
28. *В. Кузьмин*, ЖРХО, **41**, 1314 (1909).
29. *Б. Тарасов*, ЖРХО, **41**, 1309 (1909).
30. *Ю. И. Юценко*, Зап. Ин-та химии Укр. АН, **5**, 101 (1938).
31. *А. Д. Петров, В. В. Власов*, ЖОХ, **9**, 2138, 1939).
32. *Е. Гришкевич-Трохимовский*, ЖРХО, **48**, 680 (1916).
33. *Е. Гришкевич-Трохимовский*, ЖРХО, **41**, 1326 (1909).
34. *А. Д. Петров, М. В. Виттих*, Изв. АН СССР, ОХН, **4**, 238 (1944).
35. *Я. М. Слободин*, ЖОХ, **8**, 241 (1938).
36. *А. Семенцова, П. Конохова-Добрыш*, ЖРХО, **43**, 990 (1911).
37. *А. Карташев*, ЖОХ, **62**, 1083 (1930).
38. *Д. Клименко*, ЖРХО, **43**, 212 (1911).
39. *Ж. И. Иоцич*, ЖРХО, **42**, 1082 (1910).
40. *Н. Д. Корюкина*, ЖРХО, **43**, 208 (1911).
41. *А. Орлов*, ЖРХО, **44**, 1868 (1912).
42. *H. Gilman, E. B. Towne, H. L. Jones*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4689 (1933).
43. *L. Migliac-Groizeleaz*, Bull. soc. chim. France, **1963**, 1449.
44. *H. H. Inhoffen, F. Bohlemann, E. Reinfeld*, Chem. Ber., **82**, 313 (1949).
45. *O. Kuhn-Houo*, Compt. rend., **208**, 528 (1939).
46. *O. Kuhn-Houo*, Ann. chim., **13**, 175 (1940).
47. *W. G. Young, J. D. Roberts*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 2131 (1944).
48. *F. Barbot, Ph. Migliac*, Compt. rend., **272**, 1682 (1971).
49. *F. Barbot, Ph. Migliac*, Bull. soc. chim. France, **1977**, 113.
50. *M. Cherest, H. Felkin, C. Frajarman*, Tetrah. Lett., **1971**, 379.
51. *M. Cherest, H. Felkin*, Tetrah. Lett., **1971**, 383.
52. *R. A. Benkeser, W. E. Broxterman*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5162 (1969).
53. *H. Felkin, C. Frajarman*, Tetrah. Lett., **1970**, 1045.
54. *П. С. Пелькис*, Уч. зап. Ин-та химии Укр. АН, **3**, 45 (1936).
55. *П. С. Пелькис, Э. Н. Паценко*, Уч. зап. Ин-та химии Укр. АН, **6**, 311 (1940).
56. *И. Н. Назаров, Д. И. Казниавишли*, Сб. статей по общей химии, т. 2, М., Изд. АН СССР, 1953.

57. L. W. Butz, E. W. Butz, A. M. Gaddis, *J. Org. Chem.*, **5**, 171 (1940).
58. А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, **4**, 628 (1955).
59. H. R. Henze, B. B. Allen, W. B. Leslie, *J. Org. Chem.*, **7**, 326 (1942).
60. Б. Н. Дашкевич, С. С. Жудер, ДАН СССР, **103**, 85 (1956).
61. C. Blomberg, F. A. Hartog, *Synthesis*, **1974**, (1977) 18.
62. M. Bertrand, J. Le Gras, *Bull. soc. chim. France*, **1962**, 2136.
63. G. Richey, M. Pecque, *Compt. rend.*, **C**, **278**, 1519 (1974).
64. H. Felkin, G. Swlerezewski, *Tetrah.*, **31**, 2735 (1975).
65. W. G. Young, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 649 (1946).
66. А. Н. Крутман, ЖОХ, **22**, 1342 (1952).
67. J. H. Houben, *Chem. Ber.*, **36**, 2897 (1903).
68. L. Bateman, J. I. Cuneen, J. M. Fabin, H. P. Koch, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 936.
69. L. Bateman, J. I. Cuneen, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 941.
70. H. Kwart, R. K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5403 (1954).
71. S. Cohen, A. Yogeov, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2013 (1976).
72. H. Gilman, St. Harriis, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1825 (1927).
73. R. L. Letsinger, A. W. Shnlzer, *J. Org. Chem.*, **16**, 704 (1951).
74. C. Samuel, Y. Amnon, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2013 (1976).
75. R. L. Letsinger, J. G. Traynham, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 849 (1950).
76. Reformatsky, Grischkewltst, Trochlmawsku, Semenzov, *Chem. Ber.*, **44**, 1885 (1911).
77. Ch. D. Hurd, H. T. Bolleman, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 699 (1933).
78. H. Ph. Dangand, G. Linstrumelle, *Tetrah. Lett.*, **1978**, 191.
79. S. P. Mulliken, R. L. Wakeman, H. T. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1605 (1935).
80. J. Colonge, G. Pollane, *Bull. soc. chim. France*, **1955**, 953.
81. А. Д. Петров, В. А. Сушинский, Л. Д. Коновальчиков, ЖОХ, **25**, 1566 (1955).
82. М. А. Чельцова, Е. А. Чернышев, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, **3**, 522 (1955).
83. А. П. Мещеряков, Е. И. Эрзютова, ДАН СССР, **85**, III (1952).
84. H. Partselle, *Comp. rend.*, **150**, 1056 (1910).
85. R. Lesplean, *Comp. rend.*, **144**, 1161 (1907).
86. M. S. Kharach, Ch. F. Fuchs, *J. Org. Chem.*, **9**, 353 (1944).
87. H. Gilman, M. J. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 554 (1923).
88. H. Gilman, J. H. McGlumphy, *Rec. trav. chim.*, **47**, 418 (1928).
89. H. Gilman, J. M. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 423 (1926).
90. H. Lepmkupf, D. Reinehr, *J. Organomet. Chem.*, **34**, № 1, 1 (1972).
91. H. Felkin, D. Unpleby, H. Edward, W. Ernest, *Tetrah. Lett.*, **1972**, 2285
92. W. Von Rein Frederick, W. Richey, G. Herman, *Tetrah. Lett.*, **1971**, 3777.
93. R. Gaertner, *Chem. Rev.*, **45**, 493 (1949).
94. J. Munch-Petersen, *Bull. soc. chim. France*, **1966**, 471.
95. А. А. Ахрем, И. С. Левина, Ю. А. Тугов, Алкилирование непредельных карбонильных соединений реактивами Гриньяра, Минск, 1973.
96. G. Davlaud, Ph. Miginiace, *Tetrah. Lett.*, **1971**, 3251.
97. M. Cherest, H. Felkin, G. Frajerman, L. Glaude, G. Rousst, G. Swerozewski, *Tetrah. Lett.*, **1966**, 875.
98. G. Holmberg, S. Rainer, *Acta chem. Scand.*, **24**, № 1, 3490 (1970).
99. J. J. Etsch, R. D. Comfort, *J. Organomet. Chem.*, **43**, 17 (1972).
100. J. Munch-Peterson, J. P. Müller, S. Refn, *Acta chem. Scand.*, **13**, № 1, 1955 (1959).
101. М. В. Кузнецов, Н. Х. Гузенок, ДАН УССР, **1969**, 908.
102. В. Я. Починок, ЖОХ, **16**, 1303 (1946).
103. H. G. Richey, S. S. Szucs, *Tetrah. Lett.*, **1971**, 3785.
104. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН СССР, **80**, 761 (1951).
105. K. Baum, D. A. Lordal, J. S. Horn, *J. Org. Chem.*, **43**, 203 (1978).
106. H. Sakurai, Y. Kudo, H. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 1433 (1976).
- F. L. Krupa, *Comp. Rend.*, **592** (1946).

108. H. Gilman, E. A. Zuech, J. Am. Chem. Soc., 79, 4560 (1957).
109. R. J. P. Corriu, I. P. Masse, J. Chem. Soc., 1970, 213.
110. P. R. Austin, J. Am. Chem. Soc., 53, 3514 (1931).
111. G. Grättner, E. Krause, J. Am. Chem. Soc., 415, 338 (1918).
112. Th. F. Winnill, J. Chem. Soc., 1912, 718.
113. M. S. Kharach, S. Swartz, J. Org. Chem., 3, 405 (1938).
114. B. Warren, A. Eugene, J. Organomet. Chem., 29, № 4, 954 (1964).
115. V. Gringnard, Ch. Gourtot, Compt. rend., 154, 361 (1912).
116. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, А. В. Цыбинь, К. Баие, Изв. АН СССР, ОХН, № 7, 1586 (1978).
117. C. Prevost, P. Seguin, J. Chaudler, A. Valette, M. Gonge, S. Catala, M. Gaudemar, Bull. Soc. Chim. France, 1953, 19.
118. M. Gaudemar, Ann. chim., 1, 161 (1956).
119. C. Prevost, M. Gaudemar, J. Honigberg, Comp. rend., 230, 1186 (1950).
120. M. Gaudemar, Compt. rend., 233, 641 (1951).
121. L. Grozdeau-Miglnac, Comp. rend., 248, 119 (1959).
122. L. Miglnac, Compt. rend., 247, 2156 (1958).
123. J. H. Ford, C. D. Thompson, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 57, 2619 (1935).
124. G. F. Hennlon, C. V. DiGiovanna, J. Org. Chem., 31, 970 (1966).
125. Р. Я. Левица, Е. А. Викторова, Усп. Хим. 27, 162 (1958).
126. C. Prevost, M. Gaudemar, L. Miglnac, F. Bardone, M. Gaudemar, M. Andrac, Bull. soc. chim. France, 1959, 679.
127. J. L. Moreau, M. Gaudemar, Bull. Soc. chim. France, 1970, 2175.
128. M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1962, 974.
129. М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 623 (1974).
130. М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 750 (1978).
131. J. G. Stampfli, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 53, 4057 (1931).
132. Химия алкенов, под ред. С. Патай, Изд. «Химия», Л., 1969, стр. 641 и 650.
133. Ш. О. Баданян, А. А. Пашаян, С. В. Аракелян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 29, 53 (1976).
134. А. Норман, ЖВХО, 1972, 363.
135. L. Cromble, A. G. Yacklin, J. Chem. Soc., 1955, 1740.
136. H. B. Henbest, E. R. H. Jones, I. M. S. Wallis, J. Chem. Soc., 1949, 2696.
137. G. Fontalne, C. Andre, C. Jollvet, P. Maitte, Bull. soc. chim. France, 1963, 1447.
138. M. Gaudemar, J. Moreau, Bull. soc. chim. France, 1968, 5037.
139. М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 791 (1975).
140. M. Karila, M. Captau, W. Chodkiewicz, Compt. rend., 269, 342 (1969).
141. M. Karila, M. Captau, W. Chodkiewicz, Bull. soc. France, 1973, 3371.
142. M. C. Roumestant, J. P. Dolcere, J. Gore, Bull. soc. chim. France, 1974, 1124.
143. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, А. С. Казимов, ЖОХ, 46, 855 (1976).
144. F. Bardone-Gaudemar, Comp. rend., 243, 1895 (1956).
145. С. Ф. Караев, И. А. Шихиев, А. К. Хабибова, Азерб. хим. ж., 1977, 61.
146. С. Ф. Караев, Я. А. Дадашева, Азерб. хим. ж., 1977, 131.
147. M. Malacria, M. C. Roumestant, Tetrah., 33, 2813 (1977).
148. М. В. Мавров, В. Ф. Кучеров, Реакции и методы исследования органических соединений, М., 1970 т. 21, стр. 90.
149. J. H. Wotiz, J. S. Matthews, J. Org. Chem., 20, 155 (1955).
150. J. H. Wotiz, J. Am. Chem. Soc., 72, 1639 (1950).
151. D. R. Taylor, Chem. rev., 67, 317 (1967).
152. D. C. Bishop, S. C. R. Meacock, W. R. N. Williamson, J. Chem. Soc., 1966, 670.
153. М. С. Саргсян, А. А. Пашаян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж. 30, 728 (1977).

ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ
 СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ
 МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

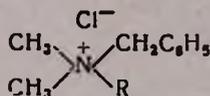
II. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ
 БУТЕНОВ, БУТИНА И ГЕКСАДИЕНА-1,3

А. Е. КАЛАЙДЖЯН, И. М. РОСТОМЯН, К. А. КУРГИНЯН
 и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

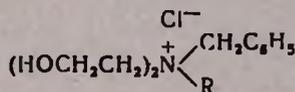
Поступило 15 XI 1979

Проведено дегидрогалогенирование 1,4-дигалоид-2-бутенов, 1,2,4-трихлор- и 1,2,3,4-тетрахлор-2-бутенов, 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена, 1,4-дихлор-2-бутина и 1,2,3,4,5,6-гексахлор-2,4-гексадиена водными растворами гидроокиси натрия, гидроокиси калия или карбоната натрия в присутствии катализаторов межфазного переноса—смеси диметил-алкилбензиламмонийхлоридов (I)



где R=C₁₀—C₁₈

или ди(β-оксиэтил)алкилбензиламмонийхлоридов (II)



где R=C₁₀—C₁₈

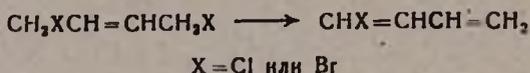
Библ. ссылок 12.

В предыдущей статье [1] было сообщено о дегидрогалогенировании ряда насыщенных соединений в водных растворах гидроокиси натрия с использованием катализаторов межфазного переноса. В продолжение этих исследований нами изучено дегидрогалогенирование ряда ненасыщенных соединений. Определенный интерес представляло дегидрогалогенирование 1,4-дигалоид-2-бутенов и их производных.

Известно, что указанные соединения в водных растворах щелочей гидролизуются в соответствующие гликоли [2]. Дегидрогалогенирование же их осуществляется сильными основаниями, например, амидом натрия [3] или едким кали, нанесенным на пемзу [4,5].

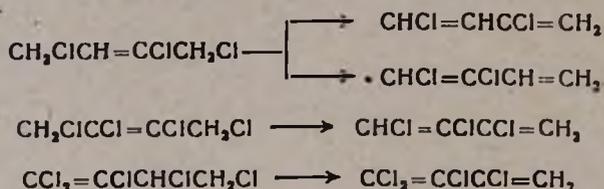
Применение спиртовых растворов щелочей в качестве дегидрогалогенирующих агентов часто приводит к продуктам нуклеофильного замещения—1,4-диалкокси-2-бутенам [6].

Нами показано, что водный раствор едкого натра или карбоната натрия в присутствии каталитических количеств I или II с большой легкостью дегидрогалогенирует 1,4-дигалоид-2-бутены в 1-галоид-1,3-бутадиены.



В условиях опыта только часть (15—20%) 1,4-дигалоидбутена гидролизуется в гликоль.

Аналогично дегидрогалогенируются 1,2,4-трихлор-2-бутен, 1,2,3,4-тетрахлор-2-бутен и 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутен с образованием соответствующих галоиддиенов.

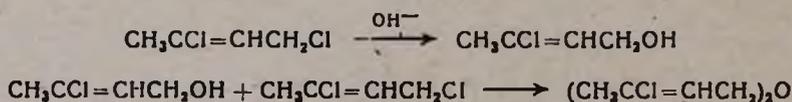


Следует отметить, что в известных способах дегидрогалогенирования указанных соединений используются спиртовые растворы гидроокиси калия [8].

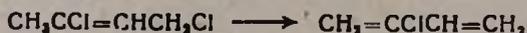
Легкость и простота проведения эксперимента, а также высокая избирательность реакции дают основание предложить разработанный нами способ получения галоиддиенов не только в качестве лабораторного метода, но и метода для крупнозатратного промышленного производства указанных диенов.

Определенный практический интерес представило бы дегидрогалогенирование 1,3-дихлор-2-бутена в хлоропрен. Однако, как показали опыты, последний в вышеуказанных условиях не дегидрохлорируется, а образует только хлорбутениловый эфир.

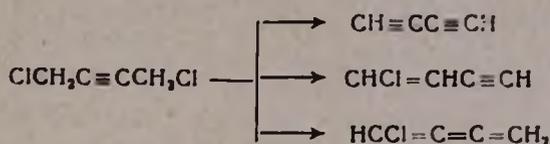
Реакция, видно, протекает по схеме



В отсутствие катализатора взаимодействие дихлорбутена с водным раствором гидроокиси натрия приводит к образованию хлорбутенилового спирта и эфира с выходами 30 и 28%, соответственно. Однако, применяя более жесткие условия в присутствии катализатора, удается дегидрохлорировать 1,3-дихлорбутен-2 в хлоропрен.

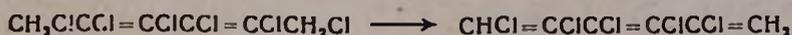


Интересные результаты получены при дегидрогалогенировании 1,4-дихлор-2-бутина. В этом случае наряду с диацетиленом получается также 1-хлор-1,2,3-бутатриен и 1-хлорбутенин.



Бутатриен идентифицирован по ГЖХ, выделить его в чистом виде не удалось вследствие быстрой полимеризации.

Опыты показали, что применяемая нами дегидрогалогенирующая система может быть успешно применена также для 1,6-элиминирования хлористого водорода. Так, установлено, что 1,2,3,4,5,6-гексахлор-2,4-гексадиен довольно избирательно дегидрогалогенируется с образованием 1,2,3,4,5-пентахлор-1,3,5-гексатриена.



Экспериментальная часть

1-Хлор-1,3-бутадиен. В колбу с насадкой и нисходящим холодильником загружают 8 г (0,2 моля) едкого натра, 30 мл воды, 1 г диметилалкилбензиламмонийхлорида и при 85—90° прибавляют 12,5 г (0,1 моля) 1,4-дихлор-2-бутена. Образовавшийся 1-хлор-1,3-бутадиен отгоняют, сушат над CaCl_2 . Получают 6,2 г (70%) 1-хлор-1,3-бутадиена с т. кип. 60—67°/680 мм, n_D^{20} 1,4695, d_4^{20} 0,9530 [3—5].

Аналогичные результаты получаются при применении в качестве катализатора 1 г ди(β-оксиэтил)алкилбензиламмонийхлорида.

1-Бром-1,3-бутадиен. В колбу с насадкой и нисходящим холодильником загружают 32 г (0,3 моля) безводного карбоната натрия, 70 мл воды, 1 г диметилалкилбензиламмонийхлорида, 1 г неозона «Д» и 21,4 г (0,1 моля) 1,4-дибром-2-бутена. Систему присоединяют к водоструйному насосу и нагревают до 70°. Полученный в течение одного часа органический слой отделяют, сушат над CaCl_2 . Разгонкой получают 6,1 г (53%) 1-бром-1,3-бутадиена с т. кип. 88—92°/680 мм, n_D^{20} 1,5160, d_4^{20} 1,4170 [3—5], и 3 г непрореагировавшего 1,4-дибром-2-бутена.

Аналогичные результаты получаются при применении в качестве катализатора 1 г ди(β-оксиэтил)алкилбензиламмонийхлорида.

1,2-Дихлор-1,3-бутадиен. Аналогично первому опыту из 8 г (0,2 моля) едкого натра, 50 мл воды, 1 г диметилалкилбензиламмонийхлорида и 15,9 г (0,1 моля) 1,2,4-трихлор-2-бутена при 95—100° в течение часа получают 11,7 г (95%) жидкости с т. кип. 45—47°/85 мм, n_D^{20} 1,5085, d_4^{20} 1,200, приписываемой в литературе [7] 1,2-дихлор-2,3-бутадиену. Однако хроматографический анализ показал, что эта жидкость содержит 75% 1,2-дихлорбутадиена-1,3 и 25% 1,3-дихлорбутадиена-1,3.

1,2,3-Трихлор-1,3-бутадиен. Смесь 8 г (0,2 моля) едкого натра, 50 мл воды, 1 г диметилалкилбензиламмонийхлорида и 19,4 г (0,1 моля) 1,2,3,4-тетрахлор-2-бутена при 45—50° перемешивают 50 мин. Органический слой отделяют и сушат над CaCl₂. Перегонкой получают 13,5 г (85,4%) 1,2,3-трихлор-1,3-бутадиена с т. кип. 54—55°/25 мм, n_D^{20} 1,5270, d_4^{20} 1,3990 [8].

1,1,2,3-Тетрахлор-1,3-бутадиен. Смесь 6 г (0,15 моля) едкого натра, 25 мл воды, 1 г диметилалкилбензиламмонийхлорида и 22,8 г (0,1 моля) 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена при 95—100° перемешивают 30 мин., экстрагируют эфиром, сушат над CaCl₂. Перегонкой получают 16,2 г (89%) 1,1,2,3-тетрахлор-1,3-бутадиена с т. кип. 44—45°/10 мм, n_D^{20} 1,5225, d_4^{20} 1,4640 [10].

2,2'-Дихлорбутениловый эфир. Смесь 16 г (0,4 моля) едкого натра, 50 мл воды, 1 г диметилалкилбензиламмонийхлорида и 24,6 г (0,2 моля) 1,3-дихлор-2-бутена нагревают при 90—92° 2 часа. Экстрагируют эфиром, сушат над MgSO₄. Перегонкой получают 12,5 г (71,4%) 2,2'-дихлорбутенилового эфира с т. кип. 94—96°/10 мм, 138—140°/50 мм, n_D^{20} 1,4825 [9].

Хлоропрен. В колбу с дефлегматором и нисходящим холодильником загружают 24 г (0,6 моля) едкого натра, 24 мл воды, 1 г диметилалкилбензиламмонийхлорида и при 100° медленно прикапывают 24,6 г (0,2 моля) 1,3-дихлор-2-бутена. Перегналось 9 г жидкости, разгонкой которой получили 6 г (34,2%) хлоропрена с т. кип. 54—56°/680 мм, n_D^{20} 1,4600.

3-Хлор-2-бутен-1-ол и 2,2'-дихлорбутениловый эфир. Аналогично первому опыту из 16 г (0,4 моля) едкого натра, 50 мл воды и 24,6 г (0,2 моля) 1,3-дихлор-2-бутена получают 5,3 г (30%) 3-хлор-2-бутен-1-ола с т. кип. 63—67°/10 мм, 92—93°/50 мм, n_D^{20} 1,4690, 5 г (28,5%) 2,2'-дихлордибутенилового эфира с т. кип. 94—96°/10 мм, 138—140°/50 мм, n_D^{20} 1,4825, и 5 г (28,5%) исходного 1,3-дихлор-2-бутена с т. кип. 127°/68 мм, n_D^{20} 1,4735.

Диацетилен и 1-хлор-1,2,3-бутатриен. В колбу с нисходящим холодильником, присоединенным к охлаждаемому до—40° змеевику, загружают 10 г (0,25 моля) едкого натра, 50 мл воды, 2 г диметилалкилбензиламмонийхлорида, 0,5 г неозона «Д», 12,3 г (0,1 моля) 1,4-дихлор-2-бутина и при 80—85° перемешивают 40 мин.

Выделившиеся 2 г (40%) диацетилена конденсируются в змеевике, а 4,1 г (47,3%) жидкости собирают в приемнике. ГЖХ показала, что эта жидкость является смесью трех компонентов—1-хлорбутатриена и *цис*- и *транс*-1-хлорбутенинов [11]. Жидкость быстро полимеризуется.

1,2,3,4,5-Пентахлор-1,3,5-гексатриен. В колбу загружают 8 г (0,2 моля) едкого натра, 50 мл воды, 1 г диметилалкилбензиламмонийхлорида и 28,9 г (0,1 моля) 1,2,3,4,5,6-гексахлор-2,4-гексадиена [12] и при 35° перемешивают 10 мин. Реакционная смесь чернеет. Органический слой выделяют, растворяют в эфире, промывают водой, сушат над CaCl₂. Перегонкой получают 11,3 г (45%) 1,2,3,4,5-пентахлор-1,3,5-гек-

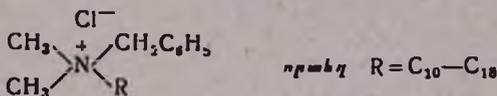
сатриена, т. кип. 76—80°/3 мм, n_D^{20} 1,5675, d_4^{20} 1,500, и 11,5 г (40%) исходного вещества. Найдено %: С 28,63; Н 1,32; Cl 69,83. Вычислено %: С 28,55; Н 1,19; Cl 70,25. ИК спектр, ν : C=CC=CC=C 1575, 1605, 1628; δ C=CH₂ 905 см⁻¹.

ՀԱԼՈԳԵՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵՀԻԴՐՈՀԱԼՈԳԵՆԱՑՈՒՄԸ ՄԻՋՅԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

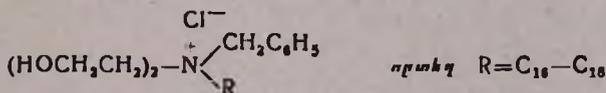
II. ԲՈՒՑՆՆԵՐԻ, ԲՈՒՏԻՆԻ ԵՎ 1,3-ԶԵՔՍԱԴԻՆԵՆԻ ՀԱԼՈԳԵՆԱԾԱՆՑԱԼՆԵՐԻ ԴԵՀԻԴՐՈՀԱԼՈԳԵՆԱՑՈՒՄԸ

Ա. Ե. ԿԱԼԱՅՋՅԱՆ, Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՆՏԱՆ և Գ. Ա. ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ

Իրականացվել է 1,4-դիհալոգեն-2-բուտենների, 1,2,4-տրիքլոր- և 1,2,3,4-տետրաքլոր-2-բուտենների, 1,4-դիքլորբուտինի և 1,2,3,4,5,6-հեքսաքլոր-2,4-հեքսադիենի դեհիդրոհալոգենացումը նատրիումի, կալիումի հիդրօքսիդների և նատրիումի կարբոնատի ջրային լուծույթներում միջֆազային կատալիզատորների՝ դիմեթիլալկիլբենզիլամոնիումքլորիդի



կամ դի(β-օքսիէթիլ)ալկիլբենզիլամոնիումքլորիդի ներկայությամբ



Ստացվել են համապատասխան հալոգենդիեններ և տրիեններ:

DEHYDROHALOGENATION OF ORGANIC HALIDES USING INTERPHASE TRANSFER CATALYSTS

II. DEHYDROHALOGENATION OF HALOGEN DERIVATIVES OF BUTENES; BUTYNES AND HEXADIENE-1,3

A. E. KALAJIAN, I. M. ROSTOMIAN, K. A. KURGINIAN and G. A. CHUKHAJIAN

Dehydrohalogenation of 1,4-dihalogen-2-butenes, 1,2,4-trichloro and 1,2,3,4-tetrachloro-2-butenes, 1,1,2,3,4-pentachloro-1-butene, 1,4-dichloro-2-butyne and 1,2,3,4,5,6-hexachloro-2,4-hexadiene has been carried out in aqueous solutions of sodium or potassium hydroxide and sodium carbonate using interphase transfer catalysts such as dimethylalkylbenzylammonium chloride (catamine AB) or di(β-hydroxyethyl)benzylalkylammonium chloride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Кургиян И. М. Ростомян А. Е. Килайджян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 32, 945 (1979).
2. А. А. Пудовик, ЖОХ, 19, 1179 (1949).
3. V. L. Heasley, B. R. Lals, J. Org. Chem., 33, 2571 (1968).
4. A. P. Muskat, Northrup, J. Am. Chem. Soc., 52, 4054 (1930).
5. А. Л. Клебанский Р. М. Сорокина, Э. Я. Хавин, ЖОХ, 17, 235 (1947).
6. R. H. Everhardus, A. Peterse, P. Vermeer, L. Bradsma, J. F. Arens, Rev. Trav Chim., 93, 90 (1974), РЖХ, 19Ж183 (1974).
7. А. А. Петров, ЖОХ, 13, 102 (1943).
8. W. H. Carothers, G. L. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 1628 (1933).
9. А. А. Клебанский К. К. Чельчалова, Синтетический каучук, № 16 (1936).
10. Пат. США, 3058960 [С. А. 58, 3583 (1963)].
11. R. Vestin, Borg T. Lindblom, Acta Chem. Scand., 22 (2), 687 (1968) [С. А., 69 43316 (1968)].
12. Г. М. Мкрян, Д. Г. Рафаелян, Н. А. Папазян, Арм. хим. ж., 21, 748 (1974).

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ
С 1-АЛКОКСИ-2-БРОМЭТИЛЬНОЙ, 1-АЛКОКСИВИНИЛЬНОЙ
ИЛИ АЛКОКСИАЛКИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

А. М. ТОРГОМЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 XI 1979

Изучен ход термического расщепления четвертичных фосфониевых солей с 1-алкокси-2-бромэтильной, 1-алкоксивинильной или 1-алкоксиалкильной группами. Найдено, что в первом и втором случаях реакция в основном протекает через Р—О координирование с образованием в качестве основных фосфорных продуктов окисей тритичных фосфинов. В последнем же случае наблюдается исключительно нуклеофильное замещение у α -углеродного атома алкоксиалкильной группы фосфониевого комплекса.

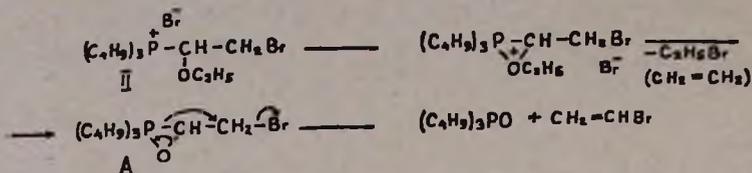
Библ. ссылки 4.

Термическое расщепление четвертичных фосфониевых солей обычно протекает с трудом, при 300—400°, приводя к соответствующим тритичным фосфинам и продуктам нуклеофильного замещения или β -элимирования.

Недавно нами было кратко сообщено о том [1], что бромистый трибутил-1-бутокси-2-бромэтилфосфоний расщепляется уже при 150—220° с образованием окиси трибутилфосфина, бромистого бутила, 1-бутена и бромистого винила.

Дальнейшие исследования показали, что аналогичный ход реакции наблюдается и в случае бромистых солей трибутил-1-этокси-2-бромэтил- (II), трифенил-1-этокси-2-бромэтил- (III) и трифенил-1-бутокси-2-бромэтилфосфония (IV).

Нагревание соли II при 150—220° привело к образованию окиси трибутилфосфина, бромистого этила, этилена и бромистого винила с выходами 70, 91, 8 и 9%, соответственно. Реакция представляется нам протекающей согласно схеме, включающей в себя полную или частичную координацию кислородного атома эфирной группы с положительно заряженным атомом фосфора, выброс алкильного катиона, стабилизирующегося либо депротонированием в алкен, либо взаимодействием с ионами брома в бромистый алкил. Получающееся при этом соединение А в своей пятиквалентной форме в результате нуклеофильной атаки ионов брома претерпевает разрыв цикла и минерализацию брома с образованием продуктов реакции.



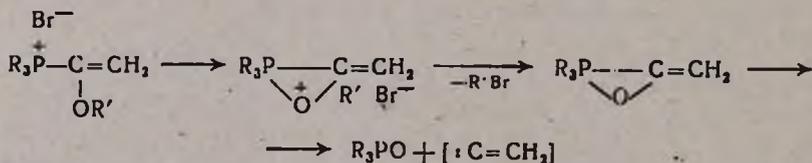
Несравненно меньший выход бромистого винила по сравнению с парным продуктом—окисью фосфина, объясняется, по-видимому, его вторичными превращениями в реакционной среде. Специальным опытом было показано, что бромистый винил в условиях реакции термического расщепления возвращается лишь частично. Большая часть его уплотняется с образованием смолы, близкой по анализу к бромистому винилу. Аналогичная смола была получена и в опыте по термическому расщеплению соли II.

Следует отметить также, что окись трибутилфосфина выделяется, в основном, в виде комплекса с бромистым водородом, переведенным в свободную окись обработкой щелочью при комнатной температуре.

Из фосфорных продуктов термического расщепления трифенилфосфониевых солей III и IV была выделена окись трифенилфосфина почти с количественным выходом, в бесфосфорных же продуктах реакции обнаружены бромистый этил(бутил), этилен(1-бутен) и бромистый винил.

С целью выяснения вопроса о том, необходимо ли для протекания термического расщепления через стадию P—O координирования наличие атома галоида в β-положении α-алкоксиалкильной группы или эта реакция является общей для всех α-алкоксифосфониевых солей, нами были подвергнуты нагреванию, с одной стороны, α-алкоксивинилфосфониевые соли V—VIII, с другой—α-бутоксипропилфосфониевая соль IX.

Нагревание солей V—VIII при 150—220°, как и в случае солей I—IV, привело к образованию в качестве основных продуктов реакции окиси третичного фосфина и бромистого алкила. Образование этих продуктов трудно представить себе иначе, чем через координацию кислорода алкоксильной группы с положительно заряженным атомом фосфора с последующим выбросом алкильного карбкатиона по схеме

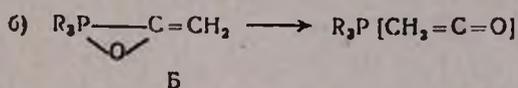
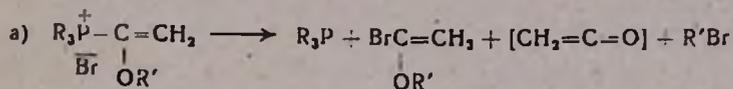


V. R = C₆H₅; R' = C₂H₅; VI. R = C₆H₅, R' = C₄H₉; VII. R = C₆H₅, R' = C₂H₅;

VIII. R = C₆H₅, R' = C₄H₉.

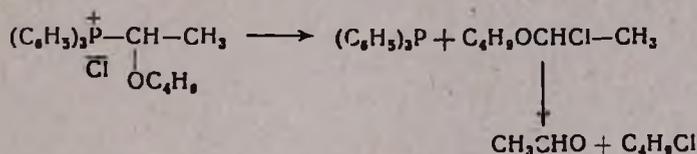
Одновременно с указанными продуктами в случае солей V—VII были получены также четвертичные фосфониевые соли строения $\text{R}_3\text{P}^+\text{R}'\text{Br}^-$ и небольшие количества алкилацетатов.

Наличие в продуктах реакции насыщенных солей фосфония свидетельствует о параллельном протекании процесса, приводящего к третичным фосфинам. На наш взгляд, последние могли получиться либо в результате нуклеофильного замещения в α -положении алкоксивинилфосфониевой соли (путь а), либо из того же промежуточного трехчленного гетероцикла Б, что и при образовании окисей фосфинов, но уже с разрывом связи в другом направлении (путь б).

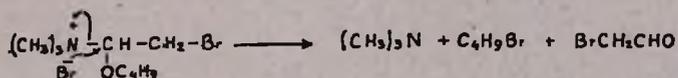


Алкилацетат же, по всей вероятности, является результатом вторичных превращений продуктов распада, получающихся по путям (а) или (б).

Было установлено, что термическое расщепление хлористого трифенил-1-бутоксиэтилфосфония происходит исключительно по схеме нуклеофильного замещения, приводя к трифенилфосфину и продуктам распада α -хлорэтилбутилового эфира—ацетальдегиду и хлористому бутилу.



Аналогичная картина имеет место и в случае бромистого триметил-1-бутоксн-2-бромэтиламмония (Х).



Экспериментальная часть

Соли II—X получены по прописям [2—4], соответственно.

Общее описание термического расщепления. Соль нагревалась на бане Вуда в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, змеевиковым приемником, охлажденным до $-60 \div -70^\circ$ и газометром*. Расщепление в основном начиналось при температуре реакционной смеси 140° , под конец она доводилась до 220° . После окончания расщепления содержимые приемника, змеевикового

* Расщепление трибутилфосфониевых солей проводилось в токе аргона.

приемника и газометра подвергались ГЖХ. О количествах бесфосфорных продуктов реакции судили по данным ГЖХ.

Фосфорные продукты реакции извлекались из реакционной колбы в основном непосредственной перегонкой при пониженном давлении, а в ряде случаев экстрагированием эфиром и последующей перегонкой. В оп. 1 и 5 окись трибутилфосфина выделялась из комплекса с НВг подщелочением.

ГЖХ проводилось на хроматографе «Цвет-100» с катарометром, колонка длиной 2 м, носитель—хезасорб-АВ, пропитанный 15% ПЭГ-20М, температура в случае продуктов расщепления этоксифосфониевых солей 90°, бугоксифосфониевых солей—100°, газ-носитель—гелий, скорость 6 л/час.

1. *Расщепление бромистого трибутил-1-этокси-2-бромэтилфосфония (II)*. Из 10 г (0,023 моля) соли получено 8% этилена, 91% бромистого этила и 9% бромистого винила. Из реакционной колбы перегонкой выделено 3,9 г вещества с т. кип. 154—155°/1 мм. Из этого количества после обработки при комнатной температуре водным раствором едкого натра получено 3,5 г (69,5%) окиси трибутилфосфина с т. кип. 127—129°/1 мм. Из реакционной колбы извлечено также 3 г смолы. Найдено %: С 21,5; Н 2,15; Вг 72,26.

2. *Расщепление бромистого трифенил-1-этокси-2-бромэтилфосфония (III)*. Из 9,5 г (0,019 моля) соли получено 70% бромистого этила, 12% этилена, 12% бромистого винила, следы бромистого ацетила. Выделено 4,3 г (81%) окиси трифенилфосфина с т. пл. 151—153°, не дававшей депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Из реакционной колбы извлечено 1,4 г смолы. Найдено %: С 20,91; Н 2,09; Вг 73,4.

3. *Расщепление бромистого трифенил-1-бутокси-2-бромэтилфосфония (IV)*. Из 10,8 г (0,02 моля) соли получено 65% бромистого бутила, 26% 1-бутена, 7% бромистого винила. Выделено 5,4 г (97%) трифенилфосфина с т. пл. 151—152°, не дававшей депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Из реакционной колбы извлечено 1,8 г смолы. Найдено %: С 23,84; Н 2,7; Вг 73,15.

4. *Расщепление бромистого трибутил-1-этоксивинилфосфония (V)*. Из 12,1 г (0,03442 моля) соли получено 59% бромистого этила и 6% этилацетата. Получено 4,9 г (65,7%) окиси трибутилфосфина с т. кип. 127—133°/1 мм. В реакционной колбе оставалось 3,5 г вещества, которое было подвергнуто щелочному расщеплению при нагревании до 110°. В результате расщепления получено 192,6 мл (0,0086 моля) этана и 1,55 г (0,0071 моля) окиси трибутилфосфина с т. кип. 127—133°/1 мм. Полученные данные свидетельствуют о том, что остаток в основном представляет собой бромистый трибутилэтилфосфоний.

5. *Расщепление бромистого трибутил-1-бутоксивинилфосфония (VI)*. Из 10,2 г (0,0264 моля) соли получено 51% бромистого бутила и 17% бутилацетата. Из реакционной колбы перегонкой выделено 4,6 г вещества с т. кип. 155°/1 мм. Из этого количества после обработки при комнат-

ной температуре водным раствором едкого натра получено 3,8 г (66%) окиси трибутилфосфина с т. кип. 127—133°/1 мм. Оставшиеся в реакционной колбе после отгонки (4,6 г) 3 г вещества были подвергнуты щелочному расщеплению при нагревании до 110°. В результате получено 193 мл (0,008 моля) бутана и 1,4 г (0,0064 моля) окиси трибутилфосфина с т. кип. 127—133°/1 мм. Полученные данные свидетельствуют о том, что остаток в основном представляет собой бромистый тетрабутилфосфоний.

6. *Расщепление бромистого трифенил-1-этоксивинилфосфония (VII)*. Из 4,5 г (0,0108 моля) соли получено 54% бромистого этила, 14% бромистого ацетила и 5% этилацетата. Получено 1,6 г (53,2%) окиси трифенилфосфина с т. пл. 152°, не дававшей депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 1,5 г (37,4%) бромистого трифенилэтилфосфония. Найдено %: С 64,73; Н 5,05. $C_{20}H_{20}PBr$. Вычислено %: С 64,69; Н 5,38. В ИК спектре отсутствуют поглощения, характерные для двойной связи.

7. *Расщепление бромистого трифенил-1-бутоксивинилфосфония (VIII)*. Из 21,7 г (0,049 моля) соли получено 66% бромистого бутила и 4% бромистого ацетила. Получено 11,1 г (81,4%) окиси трифенилфосфина с т. пл. 152—154° и 0,7 г (5,4%) трифенилфосфина с т. пл. 79—80°. Оба соединения не давали депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами.

8. *Расщепление хлористого трифенил-1-бутоксэтилфосфония (IX)*. Из 7,4 г (0,0185 моля) соли получено 28% хлористого бутила и 94% уксусного альдегида. Выделено 4,1 г (85,4%) трифенилфосфина с т. пл. 79—80°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

9. *Расщепление бромистого триметил-1-бутокси-2-бромэтиламмония (X)*. Из 3,1 г (0,0097 моля) соли получено 1,07 г (80,4%) бромистого бутила и 0,008 моля (82,4%) триметиламина.

1-ԱԼԿՕՔՍԻՆ-2-ԲՐՈՄԵԹԻԼ, 1-ԱԼԿՕՔՍԻՎԻՆԻԼ ԿԱՄ ԱԼԿՕՔՍԻԱԼԿԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Ա. Մ. ԹՈՐՂՈՄՅԱՆ, Մ. Ժ. ՉՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1-ալկոքսիվինիլ և 1-ալկոքսիալկիլ խումբ պարունակող շորրորդային ֆոսֆոնիումային աղերի թերմիկ ճեղքման ընթացքը: Ցույց է տրված, որ առաջին և երկրորդ դեպքում ռեակցիան հիմնականում ընթանում է Ռ—Օ կոորդինացիայով և որպես հիմնական ֆոսֆորային արգասիք ստացվում է երրորդային ֆոսֆին օքսիդ: Վերջին դեպքում տեղի է ունենում բացառապես նուկլեոֆիլ տեղակալում ֆոսֆոնիումային կոմպլեքսի ալկոքսիալկիլ խմբի α -ածխածնի մասին:

THERMIC SPLITTING OF PHOSPHONIUM SALTS CONTAINING 1-ALKOXY-2-BROMETHYL, 1-ALKOXYVINYL OR ALKOXYALKYL GROUPS

A. M. TORGOMIAN, M. Zh. OVAKIMIAN and M. H. INJIKIAN

The path of the thermic splitting of the quaternary phosphonium salts containing 1-alkoxy-2-bromethyl, 1-alkoxyvinyl or 1-alkoxyalkyl groups have been investigated. It has been found that in the first two cases the reaction proceeds through a P—O coordination forming tertiary phosphine oxides as the main phosphoric products. A nucleophilic substitution at the α -carbon atom of the alkoxyalkyl group in the phosphonium complex takes place exclusively in the third case.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 439 (1977).
2. Р. А. Хачатрян, А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 34 (1975).
3. А. М. Торгомян, Р. А. Хачатрян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 596 (1977).
4. А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 31, 669 (1978)..

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -ХЛОРЕФИРОВ С ОРТОЭФИРАМИ
И АМИНАМИ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, Л. Ш. АИРИЯН, К. С. БАДАЛЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 III 1979

Найдено, что α -хлорэфиры реагируют с ортоэфирами с образованием смешанных формалей или ацеталей. Взаимодействием аминов с α -хлорэфирами получены аммоноэфиры. Обсуждается механизм реакций.

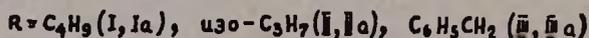
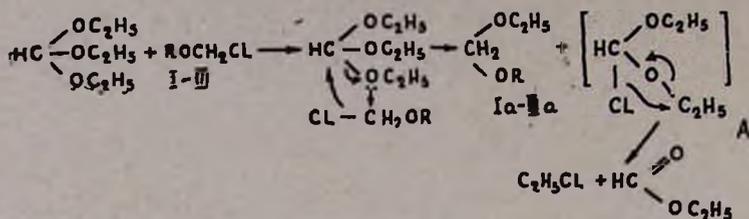
Библиографические ссылки 8.

Чрезвычайная подвижность атома хлора в α -хлорэфирах в реакциях нуклеофильного замещения открыла широкие возможности синтеза представителей различных классов органических соединений. Наряду с многочисленными примерами взаимодействия с анионами известны реакции, в которых замещение в хлорэфирах происходит за счет неподеленной электронной пары нейтрального соединения. Так, например, взаимодействие α -хлорэфинов с третичными аминами приводит к четвертичным солям аммония [1], с эфирами же фосфористых кислот—к продуктам перегруппировки Арбузова [2].

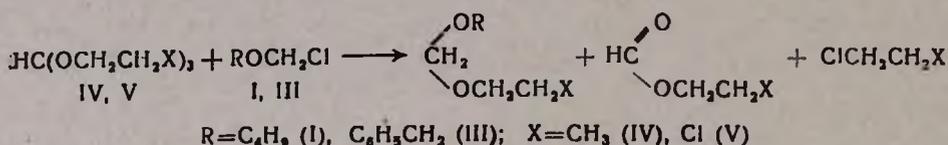
Нам казалось интересным выяснить, может ли вызвать аналогичную реакцию замещения неподеленная электронная пара кислорода в ортоэфирах. С этой целью изучено взаимодействие последних с α -хлорэфирами.

Оказалось, что бутилхлорметилэфир (I) при комнатной температуре не реагирует с ортоэфиром. При нагревании же их эквимольной смеси при 80° в течение 6 час. образуются бутилэтилформаль, этилформиат и этилхлорид с выходами 73, 75 и 65%, соответственно. Картина не меняется при переходе к изопропил- (II) и бензилхлорметилэфиром (III). В качестве продуктов реакции при этом образуются этилформиат, этилхлорид, а также изопропил- (IIa) и бензилэтилформаль (IIIa) соответственно с выходами ~70%.

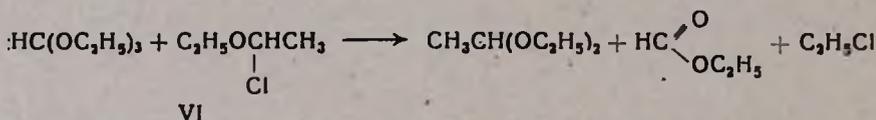
Реакция эта представляется нам протекающей по схеме, включающей в себя комплексование хлорэфира с одним из кислородных атомов ортоэфира, распад образовавшегося комплекса на смешанный формаль и хлорформаль (A), превращающийся в условиях реакции в формиат и алкилхлорид.



Аналогично реагируют бензилхлорметилловый эфир (III) с пропилюртоформиатом (IV) и бутилхлорметилловый эфир (I) с β-хлорэтилортоформиатом (V). В первом случае были получены бензилпропилформаль, пропилюформиат и пропилюхлорид, во втором—бутил-β-хлорэтилформаль, β-хлорэтилформиат и дихлорэтан с высокими выходами.



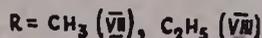
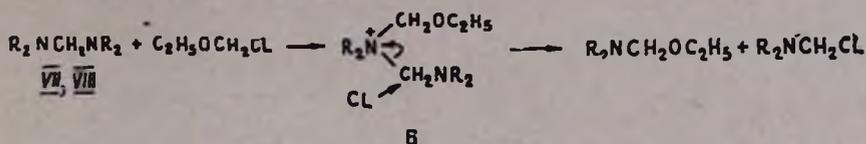
Исходя из схемы реакции, включающей в себя комплексобразование, можно было ожидать, что она будет облегчаться при переходе от первичных к более реакционноспособным вторичным α-хлорэфирам. И действительно, было показано, что α-хлорэтилэтиловый эфир (VI) реагирует с этилортоформиатом уже при комнатной температуре с образованием диэтилацетала уксусного альдегида, этилформиата и хлористого этила с выходами 50—55%. Остальная часть исходных соединений возвращается без изменений.



Попытка повысить выход продуктов нагреванием не увенчалась успехом—даже при 40° имеет место сильное смолообразование, что связано, по-видимому, с дегидрохлорированием хлорэфира и дальнейшими превращениями.

Простота исполнения и высокие выходы позволяют нам рекомендовать взаимодействие α-хлорэфиров с ортоэфирами в качестве удобного препаративного пути получения смешанных формалей.

Нами изучена также реакция аминалей с этилхлорметилловым эфиром. Показано, что и при этом имеет место замещение атома хлора уже на аминогруппу с образованием диалкиламинометилэтилового эфира и диалкилхлорметиламина.



Выходы получающихся аминоэфиров не превышают 20—25%. По-видимому, это можно объяснить тем, что образовавшаяся аминоаммониевая соль (Б) в изученных условиях (комнатная температура) неполностью подвергается дальнейшему распаду.

В пользу этого предположения свидетельствует образование значительно большего количества кристаллического продукта, чем можно было ожидать диалкилхлорметиламина, исходя из выхода аминоэфира.

Картина не меняется и при соотношении диамин-хлорэфир, 1,5 : 1. Взятый избыток амина полностью возвращается.

Попытки выделить новую порцию аминоэфира нагреванием кристаллического продукта (кипящий бензол) не увенчались успехом. Наблюдается осмоление с выделением формальдегида.

Экспериментальная часть

Полученные формали и хлористый этил идентифицированы ГЖХ.

Взаимодействие бутилхлорметилового эфира (I) с этилортоформиадом. Смесь 5,5 г (0,0447 моля) I и 6,6 г (0,0447 моля) ортоэфира нагревалась 6 час. в колбе с обратным холодильником, присоединенным к охлаждаемому до -70° змеевиковому приемнику, при температуре бани 80° . По мере накопления низкокипящих продуктов температура реакционной смеси падает от 80 до 73° . В змеевиковом приемнике ничего не собралось.

Гидролизом 0,1204 г смеси и последующим титрованием щелочью найдено, что 17,3% (0,0077 моля) хлорэфира не вошло в реакцию.

Перегонкой реакционной смеси в присутствии охлаждаемого до -70° змеевикового приемника получено 4,3 г (72,8%) бутилэтилформали с т. кип. $50-52^\circ/20$ мм ($131-132^\circ/650$ мм), n_D^{20} 1,3930 [3].

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 2,5 г (75,4%) этилформиада с т. кип. $47-49^\circ/650$ мм, n_D^{20} 1,3615 [4] и 1,9 г (65,5%) хлористого этила.

Взаимодействие бензилхлорметилового эфира (III) с этилортоформиадом. Аналогично предыдущему из 5,7 г (0,0364 моля) III и 5,4 г (0,0365 моля) ортоэфира получено 1,4 г (66,6%) хлористого этила, 1,6 г (65,4%) этилформиада с т. кип. $48-49^\circ/650$ мм, n_D^{20} 1,3620 и 3,9 г (70%) бензилэтилформали с т. кип. $98-99^\circ/11$ мм ($108-110^\circ/24$ мм), n_D^{20} 1,4850 [5].

Обратно получено 1,4 г (26%) исходного ортоэфира.

Взаимодействие бензилхлорметилового эфира (III) с пропилортоформиагом. В аналогичных условиях из 4,8 г (0,03 моля) III и 5,9 г (0,03 моля) пропилортоформиата получено 1,5 г (63,6%) хлористого пропила с т. кип. 40—42°/650 мм, n_D^{20} 1,3870, 1,8 г (68,0%) пропилформиата с т. кип. 75—77°/650 мм, n_D^{20} 1,3775 и 3,7 г (68,2%) бензилпропилформала с т. кип. 105—107°/10 мм, n_D^{20} 1,4870. Найдено %: С 73,55, Н 8,27. $C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 73,74; Н 8,38.

Взаимодействие бутилхлорметилового эфира (I) с три(β-хлорэтил)-ортоформиагом. Из 4,8 г (0,039 моля) I и 9,8 г (0,039 моля) ортоэфира получено 2,5 г (64,2%) дихлорэтана с т. кип. 78—79°/650 мм, n_D^{20} 1,4420; 3,0 г (70,6%) β-хлорэтилформиата с т. кип. 123—124°/650 мм, n_D^{20} 1,4220 [6] и 4,4 г (67,4%) β-хлорэтилбутилформала с т. кип. 98—101°/35 мм, n_D^{20} 1,4300. Найдено %: С 50,14; Н 8,91; Cl 22,03. $C_7H_{15}O_2Cl$. Вычислено %: С 50,40; Н 9,0; Cl 21,31.

Обратно получено 2,3 г (23,4%) исходного ортоэфира.

Взаимодействие изопропилхлорметилового эфира (II) с этилортоформиагом. Смесь 4,0 г (0,037 моля) II и 5,5 г (0,037 моля) ортоэфира нагревалась 5 час. в колбе с обратным холодильником при температуре бани 90°. По мере накопления низкокипящих продуктов температура реакционной смеси падает от 80 до 77°. Титрованием реакционной смеси обнаружено 29,7% хлорэфира.

Перегонкой реакционной смеси в присутствии змеевикowego приемника получено 3,0 г (69%) изопропилэтилформала с т. кип. 43°/90 мм (97—99°/650 мм), n_D^{20} 1,3790. Найдено %: С 60,14; Н 11,54. $C_6H_{14}O_2$. Вычислено %: С 61,0; Н 11,86.

Перегонкой содержимого змеевикowego приемника выделено 1,9 г (69,1%) этилформиата с т. кип. 48—49°/650 мм, n_D^{20} 1,3605 и 1,4 г (56,4%) хлористого этила.

Обратно получено 1,2 г (21,8%) исходного ортоэфира.

Взаимодействие этил-α-хлорэтилового эфира (VI) с этилортоформиагом. Смесь 3,9 г (0,0361 моля) VI и 5,3 г (0,0361 моля) ортоэфира оставлена при комнатной температуре в течение 20 час. Титрованием пробы из реакционной смеси найдено 45,8% VI.

Перегонкой реакционной смеси в присутствии охлаждаемого до -70° змеевикowego приемника получено 2,3 г (54%) диэтилацетала уксусного альдегида с т. кип. 49—51°/110 мм (97—99°/650 мм), n_D^{20} 1,3820 [7].

Перегонкой содержимого змеевикowego приемника выделено 1,3 г (48,7%) этилформиата с т. кип. 47—49°/650 мм, n_D^{20} 1,3610 и 1,2 г (51,5%) хлористого этила.

Обратно получено 2,4 г (45,3%) исходного ортоэфира и 1,0 г (25,9%) хлорэфира.

Взаимодействие бис(диметиламино)метана (VII) с этилхлорметиловым эфиром. К 11,7 г (0,115 моля) VII в 50 мл абс. эфира, находящегося в колбе с обратным холодильником, небольшими порциями прибавлено 10,9 г (0,115 моля) этилхлорметилового эфира. По мере прибавления

последнего наблюдается помутнение реакционной смеси и выпадение осадка. После 2-дневного стояния эфирный слой декантирован, осадок несколько раз промыт эфиром.

После сушки получено 10,0 г кристаллического продукта, разделить который нам пока не удалось.

Перегонкой эфирного экстракта выделено 2,8 г (23,6%) диметил-аминометилэтилового эфира с т. кип. 79—81°/650 мм, n_D^{20} 1,4052.

Взаимодействие бис(диэтиламино)метана (VIII) с этилхлорметилловым эфиром. Аналогично вышеописанному из 7,9 г (0,05 моля) VIII и 4,7 г (0,05 моля) хлорэфира получены 5,5 г кристаллического продукта и 1,4 г (21,3%) диэтиламинаметилэтилового эфира с т. кип. 62—66°/60 мм, n_D^{20} 1,4100 [8].

**α-ՔԼՈՐԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԻՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՕՐՏՈԹԵՐՆԵՐԻ
ԵՎ ԱՄԻՆԱԼՆԵՐԻ ՀԵՏ**

Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Լ. Շ. ՀԱՅՐՅԱՆ, Կ. Ս. ԲԱԴԱԼՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Հայտնությունով է, որ α-քլորէթերները փոխազդեցութիւնը օրտոթերներին հետ հանգեցնում է խառը ֆորմալների կամ ացետալների առաջացմանը: Կատարման պարզութիւնը և նպատակային միացութիւնների բարձր ելքերը թույլ են տալիս այդ ռեակցիան առաջարկել որպես խառը ֆորմալների ստացման պրեպարատիվ եղանակ:

Ամինալները α-քլորէթերների հետ փոխազդելիս ստացվում են ամինոէթերներ: Քննարկված է նշված ռեակցիաների մեխանիզմը:

**THE INTERACTION OF α-CHLOROETHERS WITH
ORTHOETHERS AND AMINALS**

H. B. BAGDASSARIAN, L. Sh. HAYRIAN, K. S. BADALIAN
and M. H. INJIKIAN

α-Chloroethers have been found to react with orthoethers with the formation of mixed formals or acetals. Aminoethers have been obtained treating aminals with α-chloroethers. The reaction mechanism has been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Chambon, L. Girarde, A. Boucherle, Bull. Soc. chim. France, 1954, 1060.
2. В. С. Абрамов, Е. А. Милищикова, ЖОХ, 21, 2011 (1951).
3. М. Н. Ралотаа, К. К. Кантала, Chem. Ber., 65, 1597 (1932).
4. J. Temmermans, H. Rolard, J. Chim. Phys., 29, 556 (1932).
5. R. Oda, M. Nomura, S. Tanimoto, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ., 32, 231 (1954); Chem. Abstr., 50, 7112d (1956).
6. H. Baganz, L. Domaschke, Chem. Ber., 91, 653 (1958).
7. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ЖОХ, 17, 572 (1947).
8. T. D. Stewart, W. E. Bradley, J. Am. Chem. Soc., 54, 4172 (1932).

СИНТЕЗ БЕНЗАЗЕПИНСПИРОЦИКЛОПЕНТАНОВОЙ СИСТЕМЫ

III. 4-ОКСИ-7,8-ДИМЕТОКСИ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОСПИРО-(БН)-5-ЦИКЛОПЕНТАН-2-БЕНЗАЗЕПИНЫ

А. А. АГЕКЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ и Э. А. МАРКАРЯН

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

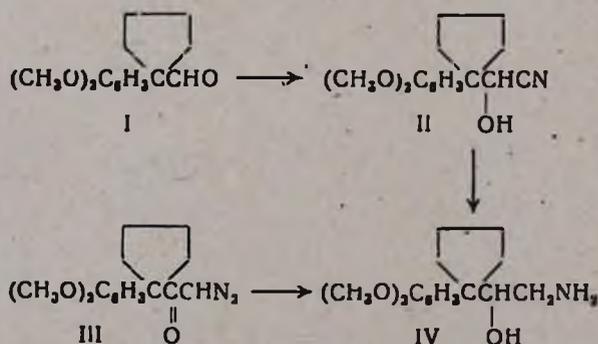
Поступило 23 III 1979

Исследованы различные варианты синтеза аминоспирта IV на основе диазокетона III и альдегида I. Циклизацией IV по Пиктэ-Шпенглеру и последующим метилированием синтезированы бензазепины IX и его 2-метильное производное X.

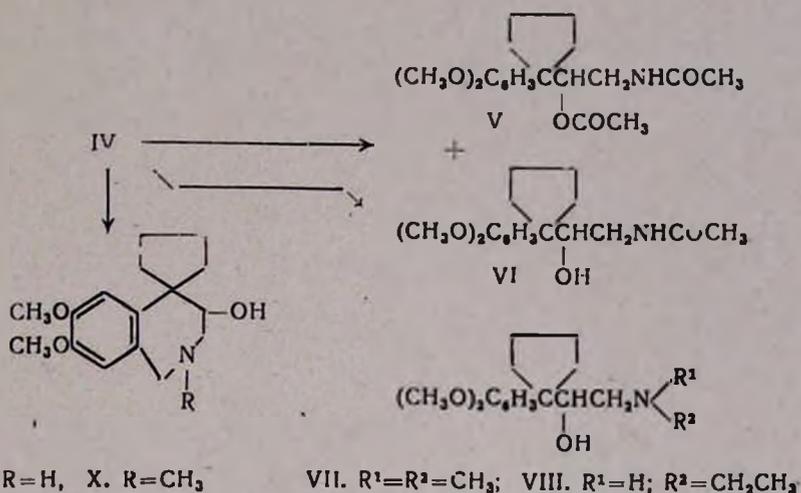
Библ. ссылок 5.

В предыдущем сообщении нами был описан способ получения спироциклопентанбензазепинов из циклопентанфенилэтиламина [1]. В продолжение исследований в этой области в настоящей работе синтезированы бензазепины, имеющие гидроксильную группу в четвертом положении гетероциклического кольца.

В качестве исходного соединения использован 1-[1'-(3'', 4''-диметоксифенил)-1'-циклопентан]-2-аминоэтанол (IV), описанный нами в предыдущей статье как побочный продукт. Аминоспирт IV удалось получить также восстановлением 1-(3',4'-диметоксифенил)циклопентан-1-диазокетона (III). Однако низкие выходы и трудоемкость побудили нас разработать метод синтеза аминоспирта IV, позволяющий получить целевой продукт с высоким выходом.



Для этого из альдегида I через бисульфитное производное синтезирован циангидрин II [2], структура которого подтверждена данными элементного анализа, масс- и ИК спектров. В последнем отсутствует полоса поглощения $C\equiv N$ группы, что иногда имеет место, когда $C\equiv N$ и OH группы находятся у одного углерода [3]. Восстановление циангидрина II АГЛ приводит к аминоспирту IV с 72% выходом.



Аминоспирт IV циклизацией по Пикте-Шпенглеру [4] переведен в бензазепин IX, последующим метилированием которого йодистым метилом получено 2-метильное производное X. Синтез последнего пытались осуществить также реакцией Эшвейлера-Кларка [5] из IV. Однако вместо ожидаемого бензазепина получен N,N-диметил-1-[1'-(3'', 4''-диметоксифенил)-1'-циклопентан]-2-аминоэтанол (VII), структура которого доказана данными масс- и ЯМР спектроскопии.

Конденсацией аминоспирта IV с эквимольным количеством хлористого ацетила получено два продукта—V и VI, из которых V удалось отделить благодаря трудной растворимости в эфире и идентифицировать его. При проведении реакции с 2-кратным количеством хлористого ацетила также получается смесь V и VI с преобладанием V. VI удалось получить в чистом виде лишь после хроматографического разделения смеси на тонком слое окиси алюминия. Восстановление как отдельно диацетильного производного V, так и смеси V и VI приводит к N-этил-1-[1'-(3'', 4''-диметоксифенил)-1'-циклопентан]-2-аминоэтанолу (VIII). Испытаны адренолитические и холинолитические свойства гидрохлоридов IV, VII, VIII, IX, X. Вещества неактивны.

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на пластинках «Silufol». ИК спектры снимали в вазелиновом масле на спектрометре UR-20, ЯМР спектры—на «Т-60» фирмы «Varian» (в качестве стандарта использовался ТМС), масс-

спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца. Температуры плавления определены на микронагревательном столике марки «Бозниус».

Нитрил 2-окси-2-[1'-(3'', 4''-диметоксифенил)-1'-циклопентан]-1-уксусной кислоты (II). К 25 мл 40% раствора гидросульфита натрия прикапывают 22,5 г (0,096 моля) альдегида I. Смесь нагревают 6 час. при 55°, охлаждают до —5° и прибавляют 15 г (0,23 моля) цианистого калия в 25 мл воды так, чтобы температура оставалась —5°. Перемешивают 30 мин. и к реакционной массе прибавляют 30 мл 5 н серной кислоты, поддерживая температуру —5°. Через 30 мин. экстрагируют бензолом (3 раза по 100 мл). Экстракт промывают 2 раза по 20 мл 5% гидросульфита натрия и 20 мл воды, сушат над сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перекристаллизовывают из смеси эфир-спирт, 1 : 1. Выход 20 г (80%), т. пл. 113—115°, R_f 0,40 (бензол-ацетон, 4 : 1). Найдено %: С 69,07; Н 7,51; N 5,50. $C_{15}H_{19}NO_3$. Вычислено %: С 68,94; Н 7,32; N 5,36. ИК спектр: 3500 cm^{-1} (ОН). Масс-спектр: M^+ 261.

1-[1'-(3'', 4''-Диметоксифенил)-1'-циклопентан]-2-аминоэтанол (IV). А. К 7,5 г (0,2 моля) АГЛ в 200 мл абс. эфира прикапывают 10 г (0,05 моля) циангидрина II в 150 мл бензола. Смесь кипятят 18—20 час., охлаждают, разлагают 15—20 мл 5% раствора едкого натра, отфильтровывают осадок. Фильтрат сушат над едким кали, отгоняют растворитель и остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход 13,7 г (72,9%), т. пл. 124°—125°.

Б. К 1,5 г (0,004 моля) АГЛ в 50 мл абс. эфира прикапывают 2,8 г (0,01 моля) diazoкетона III в 20 мл бензола. Смесь кипятят 20—22 часа. Обрабатывают как в А. Выход 1,4 г (54,6%), т. пл. 124—125°. Масс-спектр: M^+ 265.

Ацелирование 1-[1'-(3'', 4''-диметоксифенил)-1'-циклопентан]-2-аминоэтанола. К суспензии 5,2 г (0,02 моля) аминспирта IV и 3,2 г (0,04 моля) пиридина в 40 мл бензола прибавляют 3,2 г (0,04 моля) хлористого ацетила. Смесь кипятят 5 час. Раствор отфильтровывают, промывают 5% соляной кислотой до кислой реакции 10% раствором бикарбоната натрия и водой. Высушивают над сернокислым натрием и отгоняют растворитель. Остаток кристаллизуется в эфире, кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси бензол-эфир. Выход 4,5 г (64,3%) N,O-диацетил-1-[1'-(3'', 4''-диметоксифенил)-1'-циклопентан]-2-аминоэтанола (V), т. пл. 127—129°, R_f 0,65 (окись алюминия по Брокману II, бензол-ацетон, 1 : 1). Найдено %: С 65,25; Н 8,06; N 4,22. $C_{19}H_{27}NO_5$. Вычислено %: С 65,30; Н 7,78; N 4,00. ИК спектр, cm^{-1} : 3300 (NH); 1705 ($C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$); 1660 (N—C=O). Масс-спектр: M^+ 349.

После отделения кристаллов фильтрат хроматографируют на тонком слое окиси алюминия по Брокману II, подвижная фаза бензол-ацетон, 1 : 1. Разделенные слои окиси алюминия промывают этиловым спиртом и отгоняют растворитель.

I. R_f 0,41. Найдено %: С 66,25; Н 8,26; N 4,32. $C_{17}H_{25}NO_4$. Вычислено %: С 66,42; Н 8,19; N 4,55. ИК спектр, cm^{-1} : 3200—3600 (широкая полоса NH, OH ассоц.); 1650 (NC=O) соответствует N-ацетил-1-(1'-(3'',4''-диметоксифенил)-1'-циклопентан)-2-аминоэтанолу (VI).

II. R_f 0,65, соответствует V.

N,N-Диметил-1-[1'-(3'',4''-диметоксифенил)-1'-циклопентан]-2-аминоэтанол (VII). Смесь 3 г (0,011 моля) аминоспирта IV, 4,8 г муравьиной кислоты и 2,3 г 20% формалина нагревают на масляной бане (140°) 9 час. После охлаждения отгоняют растворитель, остаток растворяют в 10 мл воды, добавляют 40% раствор едкого натра до щелочной реакции, экстрагируют 2 раза по 10—15 мл бензола, сушат над сернокислым натрием, отгоняют растворитель, остаток перегоняют. Выход 2,5 г (79,3%), т. кип. 165—7°/1 мм, R_f 0,46 (бутанол—уксусная кислота—вода, 5:3:3). Найдено %: С 70,36; Н 8,80; N 4,61. $C_{17}H_{25}NO_3$. Вычислено %: С 70,07; Н 8,64; N 4,80. ИК спектр: 3230 cm^{-1} (OH). Масс спектр M^+ 293. ЯМР в м. д.: ароматические протоны—синглет 7,1; CH—OH—мультиплет 4,35; CH_3O —два синглета 3,98 и 3,94; N— CH_2 —мультиплет 3,2; N (CH_3)₂—синглет 2,96; CH_2 циклопентанового кольца—мультиплет 1,2—2,35. Т. пл. гидрохлорида 199—201° (из спирта).

4-Окси-7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроспиро-[5Н]-5-циклопентан-2-бензазепин (IX). Смесь 3 г (0,011 моля) аминоспирта IV и 2 г 20% формалина кипятят 2 часа. По охлаждении экстрагируют 20—30 мл бензола, промывают водой и отгоняют растворитель. Масло растворяют в 3,5 мл 20% соляной кислоты и выпаривают досуха на водяной бане. Остаток растворяют в 10 мл воды, добавляют 40% раствор едкого кали до щелочной реакции, экстрагируют 2 раза по 30 мл бензола, высушивают и отгоняют растворитель, остаток перегоняют. Выход 1,6 г (51,6%), т. кип. 157—160°/1 мм, R_f 0,57 (бутанол—уксусная кислота—вода, 5:3:3). Найдено %: С 69,01; Н 8,11; N 4,85. $C_{18}H_{23}NO_3$. Вычислено %: С 69,28; Н 8,35; N 5,04. ИК спектр: 3200—3400 cm^{-1} (широкая полоса OH, NH ассоц.). ЯМР спектр в м. д.: ароматические пропiony—синглет 7,1; Ag— CH_2 —N—мультиплет 4,5; N— CH_2 —C и CH—OH—мультиплет 3,6—4,35; CH_3O —синглет 3,9; CH_2 циклопентанового кольца—синглет 1,9. Т. пл. гидрохлорида 190—193° (из спирта).

2-Метил-4-окси-7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроспиро-[5Н]-5-циклопентан-2-бензазепин (X). К 1 г (0,004 моля) IX, растворенного в 10 мл абс. эфира, добавляют 0,72 г (0,0052 моля) иодистого метила и оставляют на 2 дня. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и растворяют в воде, подщелачивают 5% раствором едкого натра. Экстрагируют эфиром, высушивают и отгоняют растворитель. Выход гидрохлорида X 0,7 г (60,5%), т. пл. 188—190°, R_f 0,51 (бутанол—уксусная кислота—вода, 5:3:3). Найдено %: N 4,62; Cl 11,11. $C_{17}H_{26}NO_3Cl$. Вычислено %: N 4,29; Cl 10,8. ИК спектр: 3280 cm^{-1} (OH). Масс-спектр: M^+ 291.

N-Этил-1-[1'-(3'',4''-диметоксифенил)-1'-циклопентан]-2-аминоэтанол (VIII). К 0,4 г (0,01 моля) АГЛ в 20 мл абс. эфира прикапывают 1,7 г

(0,005 моля) амида V в 10 мл тетрагидрофурана. Смесь кипятят 16—18 час., охлаждают и разлагают 5% раствором едкого натра, отфильтровывают осадок, фильтрат сушат над едким кали и отгоняют растворитель. Остаток растворяют в эфире, добавляют эфирный раствор хлористого водорода, выпадают кристаллы гидрохлорида. Выход 1,35 г (81,8%), т. пл. 174—175° (спирт-эфир). R, 0,56 (окись алюминия, бензол—этил-ацетат—метанол, 2:1:0,5). Найдено %: Cl 11,02; N 4,56. C₁₇H₂₈NO₃Cl. Найдено %: Cl 10,75; N 4,25. ИК спектр: 3200—3600 см⁻¹ (широкая полоса NH, OH ассоц.). Масс спектр: M⁺ 293.

ԲԵՆԶԱԶԵՊԻՆՈՍՊԻՐՈՑԻԿԼՊԵՆՏԱՆԱՅԻՆ ՍԻՍՏԵՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ԱԳԵԿՅԱՆ, Լ. Շ. ՊԻՐՋԱՆՈՎ Լ Է. Ս. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Օպտադործելով դիազոնկետոն III և ալդեհիդ I ուսումնասիրված են մի քանի տարբերակներ ամինոսպիրտի IV ստացման համար: Վերջինս Պիկտե-Շպենգլերի ցիկլմամբ վերափոխվում է բենզազեպինի IX: Ստացված է նրա 2-մեթիլածանցյալը X:

**SYNTHESIS OF COMPOUNDS CONTAINING
A BENZAZEPINOSPIROCYCLOPENTANE SYSTEM**

A. A. AGHEKIAN, L. Sh. PIRJANOV and E. A. MARKARIAN

Several alternative routes for the synthesis of the amino alcohol IV have been investigated using the diazoketone III and the aldehyde I. This amino alcohol has been converted into the benzazepine IX by means of the Pictet-Spengler cyclization. Furthermore, its 2-methyl derivative X has been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Агемян, Л. Ш. Пирджанов, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 30, 483 (1977).
2. Синтезы органических препаратов, ИЛ, М., 1, 1949, стр. 270.
3. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М., 1957, стр. 318.
4. Р. Адамс, Органические реакции, ИЛ, М., 10, 69 (1953).
5. T. Yashiro, K. Yamada, H. Shiral, Chem. Pharm. Bull., 23, 2054 (1995).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.062+543.24+543.2

К ВОПРОСУ ПРИМЕНЕНИЯ АНИОНИТА В OH^- -ФОРМЕ ПРИ
 КОЛИЧЕСТВЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ГИДРОХЛОРИДОВ
 ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

Р. Г. БАЛАЯН и М. П. ПОЛЯКОВ

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

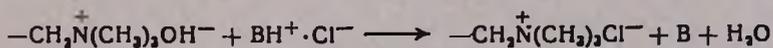
Поступило 23 V 1978

Количественное определение гидрохлоридов органических оснований в лекарственных препаратах выполняют, как известно, путем титрования хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте (индикатор—кристаллический фиолетовый). В титруемый раствор предварительно прибавляют ацетат ртути (II) для связывания ионов хлора в недиссоциирующий хлорид ртути [1].

Существенный недостаток этого метода—применение солей ртути (II). В принципе его можно избежать, если для связывания ионов хлора использовать анионит.

В связи с этим представляет интерес разработанный Крешковым и сотр. метод определения солей в неводных растворах с применением анионита в OH^- -форме [2]. Но так как в их работе упоминаются соли только неорганических оснований, мы сочли целесообразным испытать их метод для анализа гидрохлоридов органических оснований лекарственного назначения.

В основе испытанного нами метода лежит обмен по уравнению



где $-\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{OH}^-$ —фрагмент сильноосновного анионита в OH^- -форме; V—органическое азотистое основание.

Таким образом, ионы хлора связываются анионитом, а в растворе остается свободное основание.

Экспериментальная часть

Точную ($0,8 \pm 0,2$ мг-экв) навеску этпенала (гидрохлорид диэтил-аминопропилового эфира α -этоксидифенилуксусной кислоты) растворяли в 5—7 мл метилового спирга и пропускали через хроматографическую колонку, наполненную анионитом АВ-17 в OH^- -форме, со скоростью 1 мл в минуту. Затем промывали колонку метиловым спиртом 6—7 раз порциями по 5 мл. Собранный элюат титровали 0,1 н раствором хлорной кислоты в метиловом спирте [3] потенциометрически и визуально (индикатор—0,1% раствор бромфенолового синего в метиловом спирте). Переход окраски индикатора см. в табл. 1.

Таблица 1

Индикаторно-потенциометрическое определение эквивалентной точки

Прибавлено 0,1 н HClO_4 , мл	ΔC	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta C}$	Окраска индикатора
4,50		6,79		
5,00	$1,1 \cdot 10^{-3}$	6,33	418	сине-зеленая
5,25	$5,5 \cdot 10^{-4}$	5,71	1127	серо-зеленая
5,31	$1,3 \cdot 10^{-4}$	4,66	8077	желто-зеленая
5,33	$4,4 \cdot 10^{-5}$	2,95	38864	зелено-желтая
5,35	$4,4 \cdot 10^{-5}$	2,25	15909	желтая
5,40	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1,85	3636	желтая
5,60	$4,4 \cdot 10^{-4}$	1,35	1136	желтая

Контрольные определения того же гидрохлорида выполняли методами, широко применяемыми в анализе лекарственных препаратов [1, 4].

Таблица 2

Сравнение методов количественного определения гидрохлорида органического основания — этпенала (число определений $n=6$)

	С применением анионита		Контрольные методы	
	потенциометрически	с бромфеноловым синим	с добавлением ацетата ртути	методом Фольгарда [4]
Средний результат (\bar{X})	101,88	101,84	100,19	100,10
Стандартное отклонение отдельного результата (S_x)	1,122	1,045	0,355	0,253
Стандартное отклонение среднего результата ($S_{\bar{x}}$)	0,455	0,427	0,145	0,103
Правильность определения (ϵ)	$\pm 1,18$	$\pm 1,10$	$\pm 0,37$	$\pm 0,27$

Статистическая обработка проведена по [7].

Из табл. 2 видно, что результаты испытанного нами метода существенно завышены по сравнению с результатами контрольных определе-

ний. Это можно объяснить частичным разложением сильноосновного анионита, содержащего группы четвертичного аммония [5, 6] по уравнению



Наличие триметиламина в титруемых элюатах установлено методом ТСХ на силикагеле Н в системе растворителей *n*-бутанол—уксусная кислота—вода (4:1:5), обнаруживающий реагент—пары воды.

Таким образом, мы установили, что применение OH^- -формы анионита (содержащие группы четвертичного аммония) не обеспечивает точность, необходимую для количественного определения гидрохлоридов органических оснований в лекарственных препаратах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Денеш, Титрование в неводных средах, М., 1971, стр. 321.
2. А. П. Крешков и др., Кислотно-основное титрование в неводных растворах, М., 1967, стр. 163.
3. А. П. Крешков и др., Кислотно-основное титрование в неводных растворах, М., 1967, стр. 83.
4. И. М. Кольгоф, Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, т. II, М.—Л., 1948, стр. 492
5. Б. Тремийон, Разделение на ионообменных смолах, М., 1967, стр. 371.
6. В. Римап, Г. Уолтон, Ионообменная хроматография в аналитической химии, М., 1973, стр. 28.
7. А. П. Адамович, Рациональные приемы аналитических прописей, Харьков, 1973.

ОБНАРУЖЕНИЕ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СВОБОДНЫХ
РАДИКАЛОВ В ХОЛОДНЫХ ПЛАМЕНАХ ПРОПАН-
КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ
ТЕРМОПАРНОГО ЩУПА

М Дж. ПОГОСЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 VI 1979

Исследование стабилизированного холодного пламени пропан-кислородных смесей показало, что концентрация радикалов в холодном пламени ($\sim 10^{14}$ см $^{-3}$) в десятки раз превышает концентрации радикалов в медленной реакции ($\sim 10^{13}$ см $^{-3}$) при той же температуре и при тех же составах и давлениях реагирующей смеси [1—3]. В настоящем сообщении приводятся данные по изучению стабилизированного холодного пламени пропан-кислородной смеси методом термопарного щупа. Пламя, как и в работах [1—3], стабилизировалось в струевых условиях в специальном реакторе [1, 2], состоящем из двух последовательно соединенных, отдельно подогреваемых цилиндрических сосудов ($l_1=30$ см, $l_2=11$ см, $d=6$ см). Пламя возникло во втором реакторе. Скорость газового потока составляла ~ 1 см/сек. Процесс изучался при разных давлениях ($C_3H_8:O_2=1:1$) и разных температурах.

Зона холодного пламени зондировалась одновременно двумя разными термопарами. Одна из них—хромель-алюмелевая ($d=100$ м), помещенная в тонкостенный стеклянный чехол, вводилась в реактор с торца второй ячейки (рис.). Спай второй—хромель-копелевой термопары ($d_{\text{головки}}=350$ м), выходил из стеклянного чехла и, будучи незащищенным, контактировал непосредственно с реагирующей смесью. Эта термопара вводилась в реактор через верхний штуцер. В отдельных опытах такая термопара помещалась также в зону медленной реакции. Термопары можно было перемещать и измерять температуру в различных точках внутри реактора.

Перед началом опыта в обеих секциях реактора устанавливалась одинаковая постоянная температура ($T_{\text{исх.}}=330^\circ$). С возникновением холодного пламени изолированная термопара фиксировала постепенное возрастание температуры до $350-355^\circ$, саморазогрев достигал $20-25^\circ$. Температура в зоне медленной реакции при этом оставалась неизменной. Термопара с открытой головкой в этих условиях показывала

более сильное возрастание температуры. Оголенная часть этой термопары постепенно накаливалась, излучая свет красного цвета. Температура данной термопары во времени достигала 500—550°. После этого наблюдалось более резкое, почти скачкообразное возрастание температуры до 1000—1100°. В этих условиях головка термопары излучала свет желтого цвета. Температура холодного пламени при этом не повышалась. Наоборот, наблюдалось снижение температуры пламени на несколько градусов. Например, при $P=327 \text{ тор}$ депрессия составляла 6—7°. При удалении оголенной термопары из зоны реакции температура холодного пламени повышалась до своего прежнего значения.

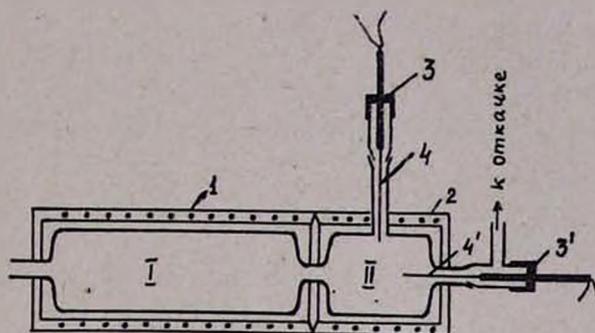


Рис. Схема реактора: I — предпламенная зона, II — зона стабилизированного холодного пламени. 1 и 2 — электродные печи; 3, 3' — уплотнения для поддержания герметичности при перемещении зондов; 4, 4' — зонды с термопарами.

При давлениях реагирующей смеси ниже 300 тор в результате этих изменений происходило затухание пламени. При более высоких давлениях пламя не затухало. Опыты были повторены многократно. Следует отметить, что если кончик термопары не протравливать соляной кислотой, то появление описанных выше эффектов наблюдается с большей задержкой во времени, чем после обработки кончика холодным пламенем. Если в зону пламени вводить хромель-копелевую термопару с более выдвинутой из стеклянного чехла оголенной частью, то возрастания температуры еще более резкие. Возрастания разогревов в этом случае приводят к воспламенению смеси. Причина понижения температуры холодного пламени при больших давлениях и его полного затухания при низких давлениях в присутствии раскаленной термопары, по-видимому, связана с увеличением гибели активных центров на поверхности раскаленной термопары и образованием продуктов, ингибирующих холодное пламя.

Измерения показали, что во всех случаях оголенная термопара, помещенная в зону медленной реакции, не показывала заметного возрастания температуры. Сильные разогревы здесь наблюдались лишь в том случае, когда кончик термопары предварительно нагрет до 500—550°. При этом температура локально возросла до прежней—1000—1100°. Наблюдения показывают, что в зоне холодного пламени на ого-

ленном кончике термопары происходят интенсивные процессы рекомбинации свободных радикалов с большими тепловыделениями. Отсутствие существенных разогревов в зоне медленной реакции показывает, что концентрации радикалов здесь несравненно ниже, чем в холодном пламени. Этот вывод находится в полном согласии с данными [1—3], согласно которым концентрация радикалов в зоне холодного пламени в десятки раз (~ 40 раз) выше концентрации радикалов в предпламенной зоне. Разогрев на кончике термопары при достижении температуры $500\text{--}550^\circ$, т. е. когда термопара накалена, по всей вероятности, связан с протеканием каталитического превращения реагирующей смеси на поверхности металла. Генерируемое при этом тепло термопарой, ставшей запалом, нарушает тепловое равновесие и переводит реакцию из области холодного пламени в область воспламенения. Можно видеть аналогию между этими наблюдаемыми зависимостями и явлением двухстадийного воспламенения в углеводородах [5].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
2. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 234, 379 (1977).
3. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, Арм. хим. ж., 31, 461 (1978).
4. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, М., 1958.
5. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ НЕКОТОРЫХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

Агрохимия	Агрохим.
Армянский химический журнал	Арм. хим. ж.
Биохимия	Биохим.
Бюллетень изобретений	Бюлл. изобр.
Высокомолекулярные соединения	ВМС
Доклады Академии наук СССР	ДАН СССР
Доклады Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР	ДАН АрмССР
Журнал аналитической химии	ЖАХ
Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева	ЖВХО
Журнал неорганической химии	ЖНХ
Журнал общей химии	ЖОХ
Журнал органической химии	ЖОрХ
Журнал прикладной химии	ЖПХ
Журнал структурной химии	ЖСХ
Журнал физической химии	ЖФХ
Журнал химической промышленности	Ж. хим. пром.
Заводская лаборатория	Зав. лаб.
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	Изв. АН СССР, ОХН
Известия Академии наук СССР, серия химических наук	Изв. АН СССР, ХН
Известия Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР, серия химических наук	Изв. АН АрмССР, ХН
Известия высшей школы	Изв. ВШ
Кинетика и катализ	Кин. и кат.
Коллоидный журнал	Колл. ж.
Нефтехимия	Нефтехим.
Реферативный журнал „Химия“	РЖХ
Сборник „Органические реакции“	Орг. реакции
Синтезы гетероциклических соединений	Синт. гетер. соед.
Синтезы органических препаратов	Синт. орг. преп.
Словарь органических соединений	Словарь орг. соед.
Синтетический каучук	Синт. кауч.
Теоретическая и экспериментальная химия	ТЭХ
Украинский химический журнал	Укр. хим. ж.
Успехи химии	Усп. хим.
Ученые записки государственных университетов, например, Московского	Уч. зап. МГУ
Химико-фармацевтический журнал	Хим.-фарм. ж.
Химическая промышленность	Хим. пром.
Химия гетероциклических соединений	ХГС
Химия природных соединений	ХПС

Acta Chemica Scandinavica	Acta Chem. Scand.
Acta Crystallographica	Acta Cryst.
Analytical Chemistry	Anal. Chem.
Angewandte Chemie	Angew. Chem.
Angewandte Chemie, International Edition	Angew. Chem. Int. Ed.
Annalen der Chemie Justus Liebig	Ann.
Annales de chimie (Paris)	Ann. chim.
Annali di chimica (Rome)	Ann. chim. (Rome)
Australian Journal of Chemistry	Austral. J. Chem.
Bellstein's Handbuch der organischen Chemie	Beilst.
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	Ber.
Biochemical Journal	Biochem. J.
Biochemische Zeitschrift	Biochem. Z.
Bulletin de la société chimique de France	Bull. soc. chim. France
Bulletin of the Chemical Society of Japan	Bull. Chem. Soc. Japan
Canadian Journal of Chemistry	Can. J. Chem.
Chemical Abstracts	C. A.
Chemical Reviews	Chem. Rev.
Chemical Communications	Chem. Commun.
Chemische Berichte	Chem. Ber.
Collection of the Czechoslovak Chemical Communi- cations	Coll.
Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Aca- demie des Sciences	C. r.
Gazzetta chimica italiana	Gazz. chim. Ital.
Helvetica Chimica Acta	Helv. Chim. Acta
Indian Journal of Chemistry	Indian J. Chem.
Industrial and Engineering Chemistry	Ind. Eng. Chem.
Journal of the American Chemical Society	J. Am. Chem. Soc.
Journal of Biological Chemistry	J. Biol. Chem.
Journal of Chemical Education	J. Chem. Educ.
Journal of Chemical Physics	J. Chem. Phys.
Journal de chimie physique	J. chim. phys.
Journal of the Chemical Society (London)	J. Chem. Soc.
Journal of the Electrochemical Society	J. Electrochem. Soc.
Journal of the Heterocyclic Chemistry	J. Heterocycl. Chem.
Journal of the Indian Chemical Society	J. Indian Chem. Soc.
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry	J. Inorg. Nucl. Chem.
Journal of Organic Chemistry	J. Org. Chem.
Journal of Organometallic Chemistry	J. Organomet. Chem.
Journal of Physical Chemistry	J. Phys. Chem.
Journal of Polymer Science	J. Pol. Sci.
Journal für praktische Chemie	J. pr. Chem.
Justus Liebig's Annalen der Chemie	Lieb. Ann.
Makromolekulare Chemie	Makromol. Chem.
Monatshefte für Chemie	Monatsh.
Nature (London)	Nature
Naturwissenschaften	Naturwiss.
Proceedings of Chemical Society	Proc. Chem. Soc.
Proceedings of the Royal Society (London)	Proc. Roy. Soc.
Quarterly Reviews (London)	Quart. Rev
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	Rec. trav. chim
Roczniki Chemii	Roczn. chem
Tetrahedron	Tetrah

Tetrahedron Letters	Tetrah. Lett.
Transactions of the Faraday Society	Trans. Far. Soc.
Zeitschrift für analytische Chemie „Fresenius“	Z. anal. Chem.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	Z. anorg. Chem.
Zeitschrift für Chemie	Z. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elektrochem.
Zeitschrift für Naturforschung	Z. Naturf.
Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig)	Z. phys. Chem. (Leipzig)
Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe—Seylers	Z. physiol. Chem.

Բաղայան Կ. Ս., <i>տես</i> Բաղդասարյան Հ. Բ.	69
Բեյլերյան Ն. Մ., <i>տես</i> Ասլանյան Ա. Ս.	12
Բրյուխովեցկի Վ. Ա., <i>տես</i> Դալյան Վ. Մ.	18
Գրիգորյան Գ. Հ., <i>տես</i> Խեչումյան Ս. Մ.	28
Իննիկյան Մ. Հ., <i>տես</i> Բաղդասարյան Հ. Բ., Քորգոմյան Ա. Մ.	63
Լիուշ Ս. Ս., <i>տես</i> Դալյան Վ. Մ.	18
Կուրդինյան Կ. Ա., <i>տես</i> Կալայչյան Ա. Ե.	57
Հակոբյան Զ. Ա., <i>տես</i> Խաչիկյան Ա. Վ.	23
Հայրյան Լ. Շ., <i>տես</i> Բաղդասարյան Հ. Բ.	69
Հսվաթիմյան Մ. Ժ., <i>տես</i> Քորգոմյան Ա. Մ.	63
Ղուկասյան Գ. Ս., <i>տես</i> Պողոսյան Մ. Զ.	82
Մանթաշյան Ա. Հ., <i>տես</i> Պողոսյան Մ. Զ.	82
Մարգարյան Է. Ա., <i>տես</i> Աղեկյան Ա. Ա.	74
Նալչաթյան Ս. Հ., <i>տես</i> Ասլանյան Ա. Ս.	12
Շեչուկ Վ. Ու., <i>տես</i> Դալյան Վ. Մ.	18
Ոսկանյան Մ. Գ., <i>տես</i> Բաղանյան Շ. Հ.	38
Չախաթյան Գ. Ա., <i>տես</i> Կալայչյան Ա. Ե.	57
Պիրջանով Լ. Շ., <i>տես</i> Աղեկյան Ա. Ա.	74
Պոլյակով Մ. Պ., <i>տես</i> Բալայան Բ. Գ.	79
Ռոստոմյան Ի. Մ., <i>տես</i> Կալայչյան Ա. Ե.	57
Փաշայան Ա. Ա., <i>տես</i> Բաղանյան Շ. Հ.	38

У К А З А Т Е Л Ь А В Т О Р О В

<i>Айрян М. Ш., см. Багдасарян Г. Б.</i>	69
<i>Акопян Э. А., см. Хачикян А. В.</i>	23
<i>Бадалян К. С., см. Багдасарян Г. Б.</i>	69
<i>Бейлерян Н. М., см. Асланян А. С.</i>	12
<i>Брюховецкий В. А., см. Даян В. М.</i>	18
<i>Восканян М. Г., см. Баданян Ш. О.</i>	38
<i>Григорян Г. О., см. Хечумян Е. М.</i>	28
<i>Гукасян П. С., см. Погоссян М. Дж.</i>	82
<i>Индџикян М. Г., см. Багдасарян Г. Б., Торгомян А. М.</i>	63
<i>Кургинян К. А., см. Калайджян А. Е.</i>	57
<i>Левуш С. С., см. Даян В. М.</i>	18
<i>Манташян А. А., см. Погоссян М. Дж.</i>	82
<i>Маркарян Э. А., см. Агекян А. А.</i>	74
<i>Налчаджян С. О., см. Асланян А. С.</i>	12
<i>Овакимян М. Ж., см. Торгомян А. М.</i>	63
<i>Пашаян А. А., см. Баданян Ш. О.</i>	38
<i>Пирджанов Л. М., см. Агекян А. А.</i>	74
<i>Поляков М. П., см. Балаян Р. Г.</i>	79
<i>Ростомян И. М., см. Калайджян А. Е.</i>	57
<i>Чухаджян Г. А., см. Калайджян А. Е.</i>	57
<i>Шевчук В. У., см. Даян В. М.</i>	18

AUTHOR INDEX

<i>Akopian Z. A.</i> , see <i>Khachatryan A. V.</i>	23
<i>Ayrian L. Sh.</i> , see <i>Bagdassarian G. B.</i>	69
<i>Badallan K. S.</i> , see <i>Baghdassarian G. B.</i>	69
<i>Beylerian N. M.</i> , see <i>Aslanian A. S.</i>	12
<i>Bryukhovetsky V. A.</i> , see <i>Dayan V. M.</i>	18
<i>Chukhajlan G. A.</i> , see <i>Kalatjlan A. E.</i>	57
<i>Grigorian G. O.</i> , see <i>Khechumtlan J. M.</i>	28
<i>Gukaslan P. S.</i> , see <i>Pogoslan M. J.</i>	82
<i>Injiklan M. G.</i> , see <i>Bagdassarian G. B.</i> , <i>Torgomtlan A. M.</i>	63
<i>Kurgintan K. A.</i> , see <i>Kalatjlan A. E.</i>	57
<i>Levush S. S.</i> , see <i>Dayan V. M.</i>	18
<i>Mantashlan A. A.</i> , see <i>Pogoslan M. J.</i>	82
<i>Markarian E. A.</i> , see <i>Agekian A. A.</i>	74
<i>Nalchajlan S. H.</i> , see <i>Aslanian A. S.</i>	12
<i>Ovakimlan M. Zh.</i> , see <i>Torgomtlan A. M.</i>	63
<i>Pirjanov L. Sh.</i> , see <i>Agekian A. A.</i>	74
<i>Pashayan A. A.</i> , see <i>Badanian Sh. H.</i>	38
<i>Polyakov M. P.</i> , see <i>Balayan R. G.</i>	79
<i>Rostomtlan I. M.</i> , see <i>Kalatjlan A. E.</i>	57
<i>Shevchuk V. M.</i> , see <i>Dayan V. M.</i>	18
<i>Voskantan M. G.</i> , see <i>Badanian Sh. O.</i>	38

Հնգեանուր և փրգիկական բիմիա

Դանիելյան Գ. Լ. — Էլեկտրաբիմիական համակարգերի թվային մոդելավորումը Առլանյան Ա. Ս., Բեյլերյան Ն. Մ., Նալչաջյան Ս. Հ. — Գերսուլֆատ-ամին համակարգով հաբուցված մեթիլմետակրիլատի էմուլսիոն պոլիմերման կինետիկա: II. Հաբուցման մեխանիզմի մասին	3
Դայան Վ. Մ., Լեուշ Ս. Ս., Բրյուխովեցկի Վ. Ա., Շևչուկ Վ. Ու. — Ածխաջրածինների և կուբային Նյութերի իսոսուրբի օքսիդացման պրոցեսի ուսումնասիրությունը	19

Անօրգանական և ամալիսիկ բիմիա

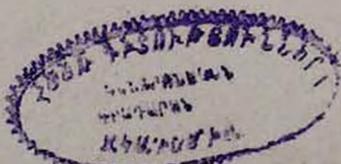
Խաչիկյան Ա. Վ., Հակոբյան Զ. Ա. — (Rb, Cs) H ₂ PO ₄ պինդ լուծույթների բյուրեղները և նրանց ռենտգենոգրաֆիկ հետազոտումը	23
Խեչումյան Ս. Մ., Գրիգորյան Գ. Հ. — Կալցիումի սուլֆատի քայքայումը կվարցային աժազի ներկայությամբ զերտկանգնիչ միջավայրում: II. Գրոցեսի կինետիկական օրինաչափությունները	28
Հովհաննիսյան Ռ. Մ. — RFX—Al ₂ O ₃ —BaGeO ₃ խառնածի ապակիների ֆիզիկո-քիմիական հատկությունների ուսումնասիրությունը	33

Օրգանական բիմիա

Բաղանյան Շ. Հ., Ոսկանյան Մ. Գ., Փաշայան Ա. Ա. — Ալիլային և պրուպարգիլային Գրինյաբի ռեզոնանսների ռեակցիաները	39
Կալայչյան Ա. Ս., Ռոստամյան Ի. Մ., Կուրդիլյան Կ. Ա., Չուխաջյան Գ. Ա. — Հայդենօրգանական միացությունների զեհիզոնալոգենացումը միջֆազային կատալիզատորների ներկայությամբ: II. Բուտենների, բուտինի և 1,3-հեքսադիենի հալոգենածանցյալների զեհիզոնալոգենացումը	57
Թորգոմյան Ա. Մ., Հովակիմյան Մ. Ժ., Իճեիկյան Մ. Հ. — 1-Ալկոքսի-2-բրոմէթիլ, 1-ալկոքսիմինիլ կամ ալկոքսիալիլ խումբ պարունակող ֆոսֆոնիլումային ազերի ճեղքումը	63
Բաղդասարյան Հ. Բ., Հայրյան Լ. Շ., Բաղայան Կ. Ս., Իճեիկյան Մ. Հ. — α-Քլորեթերների փոխազդեցություն օրտոեթերների և ամինալների հետ	69
Աղեկյան Ա. Ա., Պիրջանով Լ. Շ., Մարգարյան Է. Ա. — Բենզազեպինոսպիրոցիկլոպենտանային սխեմեմ պարունակող միացությունների սինթեզ	74

Կարճ հաղորդումներ

Բալայան Ռ. Գ., Պոլյակով Մ. Գ. — Օրգանական հիմքերի հեզրոքլորիդների քանակական որոշման ժամանակ OH ⁻ -ձևի անիոնիաի օգտագործման հարցի շուրջը	79
Պողոսյան Մ. Զ., Ղուկասյան Գ. Ս., Մանքաշյան Ա. Հ. — Ազատ ռադիկալների մեծ կոնցենտրացիայի հայտնաբերումը պրուպան-թթվածնի իսոսուրբի սառը բոցում թերմազոլդի միջոցով	82



СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Общая и физическая химия	
<i>Даниелян Г. Л.</i> — Численное моделирование электрохимических систем	3
<i>Асланян А. С., Бейлерян Н. М., Налчаджян С. О.</i> — Кинетика эмульсионной полимеризации метилметакрилата, инициированной системой персульфат-амин. II. О механизме инициирования	12
<i>Дани В. М., Левуш С. С., Брюховецкий В. А., Шевчук В. У.</i> — Исследование процесса окисления углеводов в смеси с кубовыми продуктами	18
Неорганическая и аналитическая химия	
<i>Хачикян А. В., Акопян Э. А.</i> — Кристаллы твердых растворов (Rb, Cs) H_2PO_4 и их рентгенографическое исследование	23
<i>Хечумян Е. М., Григорян Г. О.</i> — Разложение сульфата кальция в смеси с кварцевым песком при восстановительном обжиге. II. Установление кинетических закономерностей процесса	28
<i>Оганесян Р. М.</i> — Исследование физико-химических свойств стекол системы $RF_x-Al_2O_3-BaGeO_3$	33
Органическая химия	
<i>Бадалян Ш. О., Восканян М. Г., Пашаян А. А.</i> — Реакции аллильных и пропаргильных реагентов Гриньяра	39
<i>Жалайджян А. Е., Ростомян И. М., Кургиян К. А., Чухаджян Г. А.</i> — Дегидрогалогенирование галогидроорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса. II. Дегидрогалогенирование галогидропроизводных бутенов, бутина и гексадиена-1,3	57
<i>Торгомян А. М., Овакян М. Ж., Инджикян М. Г.</i> — Термическое расщепление фосфониевых солей с 1-алкокси-2-бромэтильной, 1-алкоксивинильной или алкоксиалкильной группой	63
<i>Багдасарян Г. Б., Айрян Л. Ш., Бадалян К. С., Инджикян М. Г.</i> — Взаимодействие α -хлорэфиров с ортоэфирами и аминами	69
<i>Агекян А. А., Пирджанов Л. Ш., Маркарян Э. А.</i> — Синтез бензазепинспироциклопентановой системы. III. 4-Окси-7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидро-(5H)-5-циклопентан-2-бензазепины	74
Краткие сообщения	
<i>Балаян Р. Г., Поляков М. П.</i> — К вопросу применения алионита в OH^- -форме при количественном определении гидрохлоридов органических оснований	79
<i>Погосян М. Дж., Гукасян П. С., Мантяшян А. А.</i> — Обнаружение высоких концентраций свободных радикалов в холодных пламенах пропанкислородных смесей с помощью термодарного щупа	82

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Daniellan G. L.* — A Numerical Modelling of Electrochemical Systems . . . 3
Aslanian A. S., Beylerian N. M., Nalchajlan S. H. — Kinetics of Emulsion Polymerization of Methylmethacrylate Initiated with Persulphate-Amine Systems. II. On the Mechanism of Chain Initiation 12
Dayan V. M., Levush S. S., Bryukhovetsky V. A., Shevchuk V. W. — Investigation of the Oxidation Process of a Mixture of Hydrocarbons with Boiler Residues 18

Inorganic and Analytical Chemistry

- Khuchiklan A. V., Hakoptan Z. A.* — Crystals of Solid Solutions of (Rb, Cs) H_2SO_4 and their Roentgenographical Investigation 23
Khechumlan J. M., Grigorlan G. O. — Decomposition of Calcium Sulphate in Mixtures Containing Quartz Sand in a Reducing Medium. II. Establishment of Kinetic Regularities of the Process 28
Oganessian R. M. — Investigation of Physicochemical Properties of Glasses of the $RF_2-Al_2O_3-BaGeO_3$ Systems 33

Organic Chemistry

- Badanian Sh. H., Voskantan M. G., Pashayan A. A.* — Reactions of Allylic and Propargylic Grignare Reagents 38
Kalafjan A. E., Rostomian I. M., Kurgintan K. A., Chukhajtan G. A. — Dehydrohalogenation of Organic Halides Using Interphase Transfer Catalysts. II. Dehydrohalogenation of Halogen Derivatives of Butenes, Butynes, and Hexadiene-1,3 57
Torgomian A. M., Ovaktmian M. Zh., Injiklan M. H. — Thermic Splitting of Phosphonium Salts Containing 1-Alkoxy-2-Bromethyl, 1-Alkoxyvinyl or Alkoxyalkyl Groups 63
Bagdassarian H. B., Hayrtan L. S., Badallan K. S., Injiklan M. H. — The Interaction of α -Chloroethers with Orthoethers and Aminals 69
Agekian A. A., Pirjanov L. Sha., Markarian E. A. — Synthesis of Compounds Containing a Benzazepinospirocyclopentane System 74

Short Communications

- Balayan R. G., Polyakov M. P.* — About the Use of Anionexchange Resins in the OH-form for the Quantitative Determination of Hydrochlorides of Organic Bases 79
Pogossian M. J., Gukasian P. S., Mantashian A. A. — The Display of High Concentrations of Free Radicals in the Cold Flame of Propane-Oxygen Mixtures by Means of a Thermocouple 82