

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

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 Ն Ե Գ Ի Ա

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадамян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Мантян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,
А. А. Маткишян, В. М. Тарян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24գ, հեռ. 56-08-31

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ МЕДЛЕННОЙ РЕАКЦИИ
 ОКИСЛЕНИЯ ОКСИ УГЛЕРОДА
 В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

V. УЧЕТ РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ГЕТЕРОГЕННОГО РАСПАДА
 ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

А. М. АРУСТАМЯН, И. К. ШАХНАЗАРЯН, А. Г. ПИЛИПОСЯН и
 А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 VII 1979

Проведен расчет на ЭВМ вторых пределов самовоспламенения для смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$ (где $X=1; 3$ и $5,7$) в предположении однопроцентного гетерогенного радикального распада образующейся по ходу реакции перекиси водорода. Получено удовлетворительное совпадение опытных и расчетных значений вторых пределов самовоспламенения при значении константы гетерогенного распада перекиси водорода, равном $2,2 \cdot 10^4 \exp(-7800/RT) \text{ сек}^{-1}$.

Рис. 3, библиографических ссылок 6.

В наших предыдущих работах [1—4] было получено совпадение опытных и рассчитанных на ЭВМ кинетических закономерностей медленной реакции окисления окиси углерода в присутствии небольших добавок водорода над вторым пределом и значений вторых пределов самовоспламенения в этой системе. Полученное совпадение позволило заключить, что наиболее полная схема окисления окиси углерода в присутствии водорода, рассчитываемая на ЭВМ, с использованием единого оптимального набора констант скорости ее элементарных актов правильно описывает как кинетику медленной реакции, так и возникновение вторых пределов самовоспламенения.

Отмечалось, что установленный оптимальный набор констант скорости представлял совокупность рекомендуемых в литературе значений для констант скорости всех элементарных реакций, кроме двух: $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2 + h\nu$ (23), больше влияющей на медленную реакцию (K_{23} была уменьшена в 3 раза) и $\text{H} + \text{HO}_2 = 2\text{OH}$ (12с) действующей, главным образом, на второй предел самовоспламенения ($K_{12с}$ была увеличена в 3,7 раза).

Рассчитанные на ЭВМ значения вторых пределов для смесей $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$ ($X=1; 3$ и $5,7$) с использованием для K_{12c} рекомендуемого в литературе значения (рис. 1—3, кр. 3) оказались примерно в 2 раза ниже опытных (рис. 1—3, кр. 1). Увеличением K_{12c} в 3,7 раза удалось приблизить расчетные значения вторых пределов к опытным (рис. 1—3, кр. 4), практически не воздействуя при этом на медленную реакцию.

В последнее время в ИХФ АН Арм. ССР было открыто явление радикального гетерогенного распада перекиси водорода с переходом части активных центров—радикалов HO_2 , с поверхности в объем [5]. Недавно появилась работа по распаду перекиси водорода [6], в которой авторы, в частности, утверждают, что с поверхности в объем переходят радикалы OH . Можно было допустить, что, учитывая процесс гетерогенного распада H_2O_2 в рассчитываемом на ЭВМ механизме реакции окисления CO в присутствии водорода и варьируя значением его константы скорости, можно повысить расчетные значения вторых пределов до опытных, не увеличивая при этом известное в литературе значение для K_{12c} . Для проверки такой возможности рассмотренная схема [2] была дополнена реакцией гетерогенного распада перекиси водорода на два радикала OH ; в машинной программе были сделаны соответствующие изменения в допущении, что на каждом шаге интегрирования 1% перекиси водорода распадается гетерогенно по реакции $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{стенка}} 2\text{OH}$ (13'). Предполагается, что в дальнейшем радикалы OH , участвуя в реакции продолжения цепи, приводят к образованию радикалов HO_2 .

Не располагая данными относительно константы скорости реакции радикального гетерогенного распада перекиси водорода на поверхности, обработанной борной кислотой, основываясь на значении константы гетерогенного распада надуксусной кислоты на этой же поверхности, оцененной в работе [7], и варьируя значением этой константы, удалось получить совпадение расчетных и опытных значений вторых пределов с максимальным отклонением в среднем на 10% при $K_{13'} = 2,2 \cdot 10^4 \exp(-7800/RT) \text{ сек}^{-1}$.

На рис. 1—3 рядом с опытными (кр. 1) приводятся значения вторых пределов самовоспламенения для смесей $2\text{CO} + \text{O}_2$, содержащих соответственно 5,7; 3 и 1% H_2 , рассчитанные на ЭВМ с учетом реакции гетерогенного распада перекиси водорода (кр. 2).

Из сравнения кр. 1 и 2 всех трех рисунков видно, что значения вторых пределов самовоспламенения, рассчитанные на ЭВМ, с учетом гетерогенного распада перекиси водорода с выбранным значением константы скорости практически совпадают с опытными, определенными при различных температурах. В полном согласии с опытом и в этом случае предел повышается и смещается в область низких температур с увеличением содержания водорода в реагирующей смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$.

Таким образом, настоящим исследованием показана принципиальная возможность описания второго предела самовоспламенения с учетом гетерогенного радикального распада перекиси водорода при сохранении

литературного значения константы скорости реакции $\text{H} + \text{HO}_2 = 2\text{OH}$. Впоследствии при экспериментальном определении константы скорости гетерогенного распада перекиси водорода возникнет необходимость дополнительных расчетов.

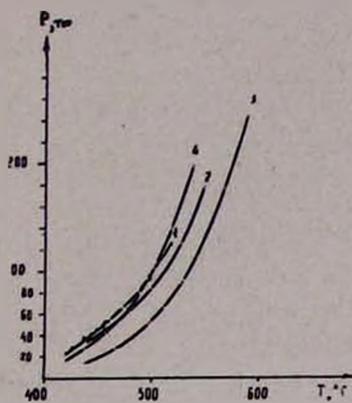


Рис. 1. Второй предел самовоспламенения смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 5,7\% \text{H}_2$; 1 — измеренный экспериментально; 2 — рассчитанный на ЭВМ с учетом реакции гетерогенного радикального распада перекиси водорода; 3 — рассчитанный на ЭВМ при значении K_{12c} , рекомендуемой в литературе; 4 — рассчитанный на ЭВМ с K_{12c} , увеличенной в 3,7 раза.

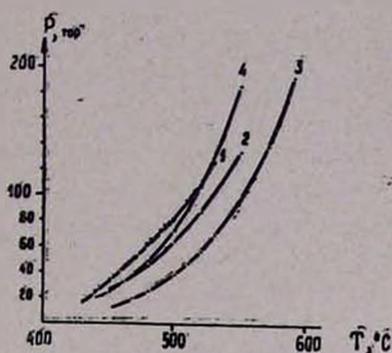


Рис. 2. Второй предел самовоспламенения смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 3\% \text{H}_2$; 1 — измеренный экспериментально; 2 — рассчитанный на ЭВМ с учетом реакции гетерогенного радикального распада перекиси водорода; 3 — рассчитанный на ЭВМ при значении K_{12c} , рекомендуемой в литературе; 4 — рассчитанный на ЭВМ с K_{12c} , увеличенной в 3,7 раза.

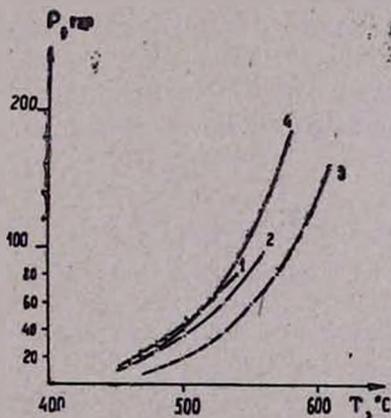


Рис. 3. Второй предел самовоспламенения смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 1\% \text{H}_2$; 1 — измеренный экспериментально; 2 — рассчитанный на ЭВМ с учетом реакции гетерогенного радикального распада перекиси водорода; 3 — рассчитанный на ЭВМ при значении K_{12c} , рекомендуемой в литературе; 4 — рассчитанный на ЭВМ с K_{12c} , увеличенной в 3,7 раза.

ԱՄԻԱՄՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՑԻ
ՈՒՍՈՒՄԸ ԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱՄՆԻ ԱՌԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Վ. ՋՐԱՄՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՀԵՏԵՐՈԴԵՆ ՌԱԴԻԿԱԼԱՑԻՆ ՔԱՑՔԱՑՄԱՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ ՀԱՇՎԱՌՈՒՄԸ

Ա. Ս. ԱՌՈՒՍԱՄՅԱՆ, Ի. Կ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Գ. ՓԻԼԻՊՈՍՅԱՆ
և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

ԷՆՄ-ի օգնությամբ կատարված է $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$ (որտեղ $X=1,0;3,0$
և $5,7$) խառնուրդի ինքնարոցավառման երկրորդ սահմանների հաշվարկը,
ձեռնարկելով, որ ռեակցիայի ընթացքում առաջացած ջրածնի պերօքսիդի
 1% -ը քայքայվում է հետերոգեն ռադիկալային ճանապարհով, ջրածնի պերօք-
սիդի հետերոգեն քայքայման հաստատունի $2,2 \cdot 10^4 \exp(-7800/RT)$ վրկ⁻¹
արժեքի դեպքում: Ստացված է ինքնարոցավառման երկրորդ սահմանների
փորձնական և հաշվարկային արժեքների բավարար համընկնում:

INVESTIGATION OF THE SLOW OXIDATION REACTION
KINETICS OF CARBON MONOXIDE IN THE PRESENCE
OF HYDROGEN

V. ON THE HETEROGENEOUS FREE RADICAL DECOMPOSITION OF
HYDROGEN PEROXIDE

A. M. ARUSTAMIAN, I. K. SHAKHNAZARIAN, A. G. PILIPOSIAN
and A. B. NALBANDIAN

Calculations of the second limits of self-ignition for mixtures of
 $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$ (where $X=1.0, 3.0$ and 5.7) have been carried out
on computers assuming 1% heterogeneous free radical decomposition of
the hydrogen peroxide formed during the process. Good coincidence of
experimental and calculated values in the second limits of self-ignition
was obtained when a value of $2,2 \cdot 10^4 \exp(-7800/RT) \text{ sec}^{-1}$ was used
for the heterogeneous decomposition constant of hydrogen peroxide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 287 (1976).
2. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, А. Г. Пилипосян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 3 (1978).
3. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, А. Г. Пилипосян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 16 (1978).
4. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 20 (1978).
5. Г. Л. Григорян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 235, 381 (1977).
6. Michel Carier, Krikor Sahetchian, Louis-Rene Sochet C. R. Acad. Sc. Paris, t. 286, Serie C-123 (1978).
7. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 359 (1975).

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

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

Ереванский государственный университет

Поступило 7 IX 1979

Исследована зависимость кинетических параметров радикальной полимеризации метилметакрилата в эмульсиях с неионогенными ПАВ, инициированной системой персульфат калия—триэтанолламин, от концентрации и длины молекулы эмульгатора, концентрации инициатора и степени конверсии.

Показано, что активными зонами протекания реакций с полимерными радикалами являются объемы, образуемые между молекулами ПАВ, а также молекулами получасового полимера. Выведены уравнения, которые выражают предполагаемый механизм и правильно описывают функциональные зависимости скорости полимеризации и средних числовых молекулярных масс от вышеуказанных параметров.

Рис. 2, табл. 3, библ. ссылок 8.

Полимеризация осуществлялась при 30° в инертной среде в эмульсии с оксиэтилированными гексадеканолами ОС-20, ОС-30, ОС-55, соответственно с 20, 30, 55 оксиэтиленовыми (ОЭ) группами [1]. В качестве инициатора применялась система персульфат калия—триэтанолламин [2]. Наблюдение за ходом реакции осуществлялось dilatометрическим методом.

Молекулярные массы полимеров определялись вискозиметрическим способом [3]. Были исследованы зависимости кинетических параметров от концентраций амина и эмульгатора, числа атомов в цепи молекулы эмульгатора и степени конверсии при постоянных концентрациях перекиси $[[P]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ и мономера (33 об.%)]. Результаты измерений приводятся в табл. 1, 2 и 3. В них приведены также расчетные значения параметров по выведенным уравнениям, поэтому они выражены также в виде симплексов.

На рис. 1 показаны зависимости начальных скоростей полимеризации от концентрации при трех эмульгаторах; они выражаются разными кривыми, но наблюдается пропорциональность между скоростью и числом ОЭ групп ($Z_{0э}$) при одинаковой молярной концентрации эмульгаторов. Закономерность становится нагляднее при выражении (рис. 2) зависимости скорости от величины $[Э] Z_{0э}$. Последняя величина выражает объем, образуемый молекулами эмульгатора, если принять, что они

располагаются в основном параллельно друг другу и среднее расстояние между ними не изменяется с числом оксиэтиленовых групп. Как видно из рис. 2, точки, соответствующие трем эмульгаторам, практически располагаются на одной кривой, что указывает на то, что основным параметром, определяющим скорость, является объем слоя эмульгатора. Согласно теории Смита и Эварта [4], а также ряда других авторов [5], влияние эмульгатора на кинетику процесса в основном ограничивается его диспергирующим свойством; основным определяющим параметром считается число полимерно-мономерных частиц в единице объема. Медведев [6] обратил внимание на кинетическую активность эмульгатора, а именно, поверхности, создаваемой им.

Таблица 1

Зависимость скорости полимеризации от концентрации амина и эмульгатора

[A], · 10 ³	[Э] · 100	γ · 100	x	y · 100	$\frac{W}{[\xi]} \cdot 10^3$	
					экспер.	расчет.
ПАВ: ОС-20, Z = 77						
2,5	2,67	12,9	7,21	6,27	11,05	11,25
5,0	2,67	15,7	16,97	7,64	17,87	17,85
10,0	2,67	16,0	28,84	7,8	25,91	23,58
20,0	2,67	14,8	57,66	7,4	36,55	33,64
20,0	10,7	15,0	14,4	1,82	13,93	15,58
20,0	7,13	15,0	21,6	2,73	19,54	19,1
20,0	5,34	15,0	28,84	3,65	22,1	22,28
20,0	3,56	15,0	43,2	5,46	28,13	28,08
20,0	1,78	15,0	86,43	10,93	39,17	44,05
10,0	10,7	15,0	7,2	1,82	11,32	10,97
10,0	7,13	15,0	10,82	8,73	14,67	13,43
10,0	5,34	15,0	14,44	3,65	17,04	15,63
10,0	3,56	15,0	21,6	5,46	21,29	19,6
5,0	10,7	15,0	3,62	1,82	7,25	7,76
5,0	7,13	15,0	5,39	2,73	9,8	9,44
5,0	5,34	15,0	7,2	3,65	12,17	10,96
5,0	3,56	15,0	10,82	5,46	15,32	13,73
ПАВ: ОС-30, Z = 107						
20,0	7,68	15,0	27,86	1,82	23,01	21,76
20,0	5,12	15,0	41,8	2,73	28,28	26,78
20,0	3,84	15,0	55,74	3,65	35,03	31,3
20,0	2,58	15,0	83,6	5,48	42,7	39,65
20,0	1,28	15,0	167,2	10,95	63,36	62,45
ПАВ: ОС-55, Z = 182						
20,0	2,63	15,0	138,4	3,13	53,6	49,84
20,0	1,92	15,0	189,6	4,29	62,2	59,73
20,0	1,28	15,0	284,4	6,44	77,7	76,69
20,0	0,864	15,0	421,3	9,54	97,22	99,53

Предварительный анализ полученных нами данных, выражаемый кривыми на рис. 1 и 2, подтверждает теорию, предложенную Л. Г. Мел-

коняном [7]. Он показал, что полимеризация в основном протекает в слое, образуемом молекулами эмульгатора, в объеме между параллельно расположенными их молекулами.

Таблица 2

Изменение скорости полимеризации со степенью конверсии при разных концентрациях амина. $[Э] = 0,0267$ моль/л

x	$\gamma \cdot 100$	y · 100	$\frac{W}{[Э]} \cdot 100$	
			экспер.	расчет.
7,21	12,9	6,27	11,05	11,26
7,21	22,6	11,0	12,6	12,08
7,21	36,0	14,6	13,14	12,75
16,97	15,7	7,64	17,87	17,85
16,97	34,0	16,5	20,37	20,37
16,97	42,0	20,4	21,17	21,45
28,84	16,0	7,8	25,91	23,58
28,84	27,0	13,1	28,66	25,57
28,84	41,0	20,0	28,87	28,11
57,66	15,0	7,3	36,55	33,64
57,66	25,0	12,2	41,0	36,28
57,66	34,0	16,5	41,32	38,59

Таблица 3

Изменение молекулярной массы полимера от концентрации и длины цепи молекулы эмульгатора. $[A]_0 = 0,02$ моль/л

$[Э] \cdot 100$	x	y · 100	$\bar{M}_v \cdot 100$	$\frac{\bar{M}_v [A]_0}{[Э]} \cdot 10^{-6}$	
				экспер.	расчет.

ПАВ: ОС-20, Z = 77

10,7	14,4	3,03	8,23	1,54	1,87
7,13	21,32	4,55	8,22	2,305	2,49
5,35	28,4	6,07	8,01	2,99	2,9
3,57	42,6	9,09	6,92	3,88	3,83
1,78	85,46	18,24	5,26	5,91	5,93

ПАВ: ОС-30, Z = 107

7,68	27,8	3,04	10,6	2,76	3,16
5,12	41,8	4,55	10,82	4,23	3,78
3,84	55,73	6,08	9,63	5,016	5,017
2,56	83,6	9,13	8,92	6,97	6,67
1,28	167,2	18,25	7,34	11,47	12,82

ПАВ: ОС-55, Z = 182

2,63	140	8,88	12,12	9,29	7,89
1,92	191,6	12,17	11,32	11,79	11,3
1,3	280	17,97	10,34	15,91	16,54
0,89	499	26,25	9,39	21,1	20,24

Ниже излагается количественное выражение теории, согласно которой, инициирование происходит в водной фазе, а реакции роста и обрыва—в слое эмульгатора и объеме, образуемом молекулами полимера. Изменение кинетических параметров со степенью конверсии, в частности, рост скорости полимеризации дает возможность предполагать, что образуемые молекулы полимера, так же как и молекулы эмульгатора, создают объем, который благоприятствует протеканию реакции. Объем эмульгаторного слоя нами принимается пропорциональным концентрации и числу атомов в цепи его молекулы, тем самым допуская некоторое приближение.

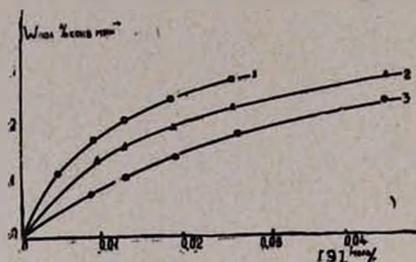


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации ММА в $\% \text{ мин}^{-1}$ от $[\text{Э}]_0$, моль/л. Условия опытов: 1 — (ОС-55), $[\text{M}^0]=33\%$, $[\text{A}]_0=2 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{P}]_0=5 \cdot 10^{-4}$ М, $t=30^\circ$. 2 — (ОС-30), $[\text{M}^0]=33\%$, $[\text{A}]_0=2 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{P}]_0=5 \cdot 10^{-4}$ М, $t=30^\circ$. 3 — (ОС-20), $[\text{M}^0]=33\%$, $[\text{A}]_0=2 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{P}]_0=5 \cdot 10^{-4}$ М, $t=30^\circ$.

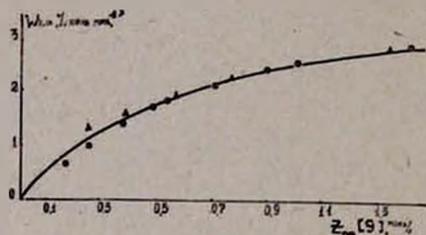


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации ММА в $\% \text{ мин}^{-1}$ от величины $[\text{Э}]_0 \cdot Z_{0\text{с}}$, М. Условия опытов: $[\text{M}^0]=33\%$, $[\text{A}]_0=2 \cdot 10^{-2}$ М, $[\text{P}]_0=5 \cdot 10^{-4}$ М, $t=30^\circ$, \odot — (ОС-55), \blacktriangle — (ОС-30), \bullet — (ОС-20).

Скорость инициирования радикалов в системе персульфат калия—триэтаноламин в водном растворе выражается уравнением [2].

$$W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [\text{A}] [\text{P}] \quad (1)$$

Но в присутствие эмульгатора следует учитывать возможную солиubilизацию амина.

$$W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} f[\text{A}][\text{P}] \quad (2)$$

$$f = \frac{1}{1 + F[\text{Э}]Z} \quad (3)$$

Расчеты показывают, что в течение всего процесса полимеризации расходуется менее 2% инициатора и, следовательно, их концентрации можно принять постоянными. Принимаем, что гибель радикалов происходит преимущественно в мицеллах, поэтому практически все образуемые радикалы поступают в эмульгаторную фазу; из-за некоторой растворимости мономера радикалы частично поступают в виде полимерных радикалов.

Баланс свободных радикалов в эмульгаторном объеме выражается приходом свободных радикалов из водной фазы, обрывом и передачей в полимерный объем [8].

$$K_{ин} [A] [P] - 2K_t v_s R_s^2 - s\alpha_0 (QR_s - R_n) = 0 \quad (4)$$

Баланс свободных радикалов в полимерной фазе выражаем потоком из эмульгаторной фазы и обрывом.

$$s\alpha_0 (QR_s - R_n) - 2K_{n1} v_n R_n^2 = 0 \quad (5)$$

При численном решении этих уравнений можно применять метод постепенного приближения.

$$R_s = \frac{1}{Z} \frac{2K_{ин} [P]}{s_0 \alpha_0 Q} \frac{\frac{x}{a_0}}{1 + \sqrt{1 + \frac{8k_{s1} v_s^0 K_{ин} [P] x}{(s_0 \alpha_0 Q)^2 a_0^2}}} \quad (6)$$

Решение методом постепенного приближения можно осуществить использованием следующего выражения:

$$a_0 = 1 - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + N_1 \frac{xy}{1 + \sqrt{1 + \frac{N_2 x}{a_0^2}}}}} \quad (7)$$

$$R_n = \frac{2QR_s}{1 + \sqrt{1 + \frac{8k_{n1} v_n^0 Q}{s\alpha_0} \cdot \frac{\gamma}{[\Theta]} R_s}} \quad (8)$$

Скорость полимеризации выражается суммарной скоростью в двух фазах.

$$W_p = v_s k_{s2} MR_s + v_n k_{n2} fMR_n \quad (9)$$

Выражая величины аргументами функций, получаем:

$$\frac{W_p}{[\Theta]} = \frac{[N_s - N_4 y (1 - a_0)] x}{a_0 + \sqrt{a_0^2 + N_2 x}} \quad (10)$$

При этом функция $W_p/[\Theta]$ является однозначной функцией от x и y .

При выделении полимера из эмульсии некоторая его растворимая часть уходит с фильтратом. Поэтому молекулярную массу полимера выражаем соотношением скорости роста к скорости образования нерастворимых молекул.

Растворимыми считаем молекулы, образуемые рекомбинацией радикалов, поступающих из водной фазы (исходные радикалы).

Общее число образуемых молекул $0,5 K_{ин} [A] [P]$; из них необходимо вычитать молекулы, образуемые из исходных радикалов.

Баланс исходных радикалов в эмульгаторной фазе (ЭФ) выражается потоком из водной фазы, общей реакцией обрыва, ростом (с переходом границы растворимости) и массопередачей в полимерную фазу

$$K_{ин} [A] [P] - v_s k_{s2} M r_s - v_n k_{s1} R_s r_n - s\beta_0 (q r_s - r_n) = 0 \quad (11)$$

а баланс в полимерную фазу (ПФ) — массопередачей из ЭФ и реакциями обрыва и роста.

$$s\beta_0 (q r_s - r_n) - v_n k_{n1} R_n r_n - v_n k_{n2} g M r_n = 0 \quad (12)$$

Из них следует

$$r_n = \frac{s\beta_0 q r_s}{s\beta_0 + v_n (k_{n1} R_n + k_{n2} g M)} \quad (13)$$

$$r_s = \frac{K_{ин} [A] [P]}{v_s (k_{s2} M + k_{s1} R_s) + s\beta_0 q b_0} \quad (14)$$

где

$$b_0 = \left(1 - \frac{s\beta_0}{s\beta_0 + v_n (K_{n1} R_n + K_{n2} g M)} \right) \quad (15)$$

Средняя степень полимеризации образуемого полимера на данной стадии выражается следующим уравнением:

$$n = \frac{W_p}{0,5 K_4 [A] [P] - (v_s k_{s2} r_s^2 + v_n r_n r_{ин}^2)} \quad (16)$$

Преобразование его приводит к уравнению (17).

$$\frac{n [A]}{[\Theta]} = \frac{N_{11} \frac{W_p}{[\Theta]}}{1 - \frac{N_8 x \{1 + N_9 y B^2\}}{C^2}} \quad (17)$$

$$B = \frac{1}{1 + N_7 Z y \left(1 + \frac{\frac{N_8 x}{a_0} Z (1 - a_0)}{1 + \sqrt{1 + N_2 \frac{x}{a_0^2}}} \right)} \quad (18)$$

$$C = Z + \frac{N_9 \frac{x}{a_0}}{1 + \sqrt{1 + N_2 \frac{x}{a_0^2}}} + N_{10} b_0 \quad (19)$$

Симплекс $n [A]/[\Theta]$ является функцией от x , y и z .

Методом наименьших квадратов были определены константы уравнений (10) и (17, 18, 19), значения которых приведены ниже; при этом среднеквадратичные относительные отклонения величины $W_p/[Э]$ составляют 6,91% (по табл. 1) при изменении $[A]_0$ в 8, $[Э]$ в 6, а Z в 2,36 раз. При изменении $W_2/[Э]$ от степени конверсии среднеквадратичное отклонение составляет 6,29%. При этом, согласно уравнению (10), происходит рост скорости при росте степени конверсии, как видно из экспериментальных данных. В случае линейных полимеров, каким является полиметилметакрилат, вязкостная молекулярная масса практически пропорциональна степени полимеризации и, следовательно, уравнение (17) проверили по экспериментальным величинам $M_v[A]/[Э]$. Расчет средней молекулярной массы рассчитали по средней величине γ . Среднеквадратичное относительное отклонение составляет 9,6%.

Во многих работах проверку уравнений принято осуществлять по «порядку» по концентрации инициатора и эмульгатора, что является очень приближенным, не дает возможности судить о точности предложенной теории. По предложенным нами уравнениям, порядок скорости по инициатору может меняться в пределах от 0,5 до 1,0, а по эмульгатору—от 0 до 0,5 в зависимости от значения аргументов.

Выведенные уравнения применимы для предела наличия насыщенности эмульгаторной и полимерной фаз мономером. Наблюдаемая дисперсия данных находится в пределах точности опытов и, следовательно, положения, лежащие в основе выведенных уравнений, необходимо считать обоснованными:

- 1) образование радикалов происходит в водной фазе, но реакции роста и обрыва—преимущественно в мицеллах;
- 2) активной зоной протекания реакций в мицеллах является пространство, образуемое между и вокруг молекул ПАВ;
- 3) активная зона, благоприятствующая протеканию реакций, образуется также формируемыми молекулами полимера.

Обозначения

- K, k — константы скоростей реакций со всеми радикалами и с исходными радикалами,
 R, r — суммарная концентрация радикалов и концентрация исходных радикалов, *моль/л*,
 v — объем, где протекают реакции роста и обрыва, в ед. об.;
 W — скорость реакции, *моль/л·сек*.

Индексы к ним

- $э$ — эмульсионной фазы, $п$ — полимерной фазы, $ин$ — иницирования, $р$ — роста, 1 — обрыва, 2 — роста, 3 — обрыва между исходными радикалами, $эф$ — эмульгаторная фаза, $пф$ — полимерная фаза,

[A], [P], [Э] — концентрации амина, перекиси и эмульгатора с расчетом на водную фазу, *моль/л*,

M , M_g — концентрации мономера в ЭФ и ПФ, *моль/л*;

M^0 — исходная концентрация мономера,

s — поверхность раздела ЭФ и ПФ,

α_0 , β_0 — коэффициенты массопередачи между ЭФ и ПФ, *дм/сек*;

Q , q — коэффициенты распределения радикалов и исходных радикалов между ЭФ и ПФ,

F — коэффициент распределения амина между водной фазой и ЭФ,

f — соотношение концентрации амина в водной фазе к его аналитической концентрации,

Z — число атомов в цепи молекулы эмульгатора,

γ — степень конверсии мономера,

n — средняя степень полимеризации образуемых молекул полимера,

\bar{M}_0 — средневязкостная молекулярная масса

$$x = \frac{[A] Z}{[Э]}, \quad y = \frac{\gamma}{[Э] Z}, \quad v_s = v_s^0 Z [Э], \quad v_n = v_n^0 M^0 \gamma, \quad s = s_0 [Э]$$

$$N_1 = \frac{16K_{n1} v_n^0 M^0 K_{nn} [P] f}{(s_0 \alpha_0)^2}, \quad N_2 = \frac{8K_{s1} v_s^0 K_4 [P] f}{(s_0 \alpha_0 Q)^2},$$

$$N_3 = \frac{2K_{s2} v_s^0 M K_{nn} [P] f}{s_0 \alpha_0 Q}, \quad N_4 = \frac{2K_{n2} v_n^0 M^0 M_g K_{nn} [P] f}{s_0 \alpha_0},$$

$$N_5 = \frac{2K_{nn} [P] f k_{s3}}{v_s^0 (K_{s2} M)^2}, \quad N_6 = \frac{v_n^0 M^0 k_{n3} q^2}{v_s^0 k_{s3}},$$

$$N_7 = \frac{v_n^0 M^0 K_{n2} M_g}{s_0 \beta_0}, \quad N_8 = \frac{2K_{nn} [P] f}{s_0 \alpha_0},$$

$$N_9 = \frac{2K_{nn} [P] f k_{s1}}{s_0 \alpha_0 Q M k_{s2}}, \quad N_{10} = \frac{s_0 \beta_0 q}{v_s^0 k_{s2} M},$$

$$N_{11} = \frac{1}{0,5 K_{nn} [P] f}, \quad N'_{11} = N_{11} \frac{\bar{M}_0}{n}.$$

$$N_1 = 0,3; \quad N_2 = 4 \cdot 10^{-4}; \quad N_3 = 2,75 \cdot 10^{-4}; \quad N_4 = 3,15 \cdot 10^{-4};$$

$$N_5 = 1,48 \cdot 10^{-4}; \quad N_6 = 4; \quad N_7 = 0,025; \quad N_8 = 5,5; \quad N_9 = 8;$$

$$N_{10} = 1300; \quad N'_{11} = 5,63 \cdot 10^7.$$

ՄԵԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՑԻ
ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ս. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Ս. Շ. ՆԱԼՉԱՋՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

30°C-ում ուսումնասիրված է ոչիոնոգեն մակերեսորեն ակտիվ նյութերով (ՄԱՆ) էմուլզացված մեթիլմետակրիլատի (ՄՄԱ) կալիումի պերսուլֆատ (Պ)—տրիէթանոլամին (Ա) համակարգով հարուցված ռադիկալային պոլիմերման արագության և ստացվող պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածի կախումը փոխարկման աստիճանից, ամինի և էմուլզատորի կոնցենտրացիաներից և վերջինի մոլեկուլի շղթայում գտնվող ատոմների թվից:

Ցույց է տրված, որ դիտված ֆունկցիոնալ կախումները կարելի է նկարագրել հավասարումների միջոցով, որոնք համապատասխանում են մի մոդելի, որի համաձայն առաջնային ռադիկալները ծնվում են ջրային ֆազում, իսկ աճի և հատման ռեակցիաները գերակշռապես ընթանում են էմուլզատորի, ինչպես նաև առաջացած պոլիմերի մոլեկուլներին հարող ծավալներում:

ABOUT SOME PARTICULARITIES OF THE EMULSION
POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE

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

The emulsion polymerization of methylmethacrylate initiated with a persulphate-triethanolamine system has been investigated in the presence of emulsifiers such as polyoxyethelene hexadecanols.

The dependence of the overall polymerization rate and the mean molecular weight of the formed polymer upon the amine and emulsifier concentrations, the number of carbon atoms in the polyoxyethelene chain of the emulsifier and the conversion degree has been determined.

It has been shown that the process can be described well enough by equations derived from a proposed topochemical model according which primary free radicals are supposed to generate in the water phase, while the chain propagation and termination occur in volumes formed between emulsifier and polymer molecules.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Высокомоле. соед., 6, 1880 (1964); И. А. Грицкова, С. С. Воюцкий, Р. М. Панич, Усп. хим., 34, 1899 (1965).
2. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, Г. Д. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 644 (1972).
3. Цянь-Жень-Юань, Определение молекулярных весов полимеров, ИЛ, М., 1962.
4. W. V. Smith, J. Am. Chem. Soc., 70, 3695 (1948).
5. А. И. Юрженко, В. А. Вильшанский, И. Н. Вильшанская, Н. Я. Кириченко, Н. Н. Зяяц, Кинетика и механизм реакции полимеризации (Межд. симп. по макромолекулярной химии, Будапешт, т. 3, 1969, стр. 399).
6. S. S. Medvedev, Kinetics and Mechanism of Polyreactions, Budapest, 39—65, 1971
7. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, III (1970).
8. А. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, Изд. «Химия», М., 1973.

О СВЯЗИ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДОЙ ДОБАВОК И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ МББА И ЭББА

Г. Г. АРУТЮНЯН, А. Г. ШАХАТУНИ, С. Г. КАЗАРЯН
 и А. Х. ПОЧИКЯН

Горисское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Исследовано влияние аминов и альдегидов на некоторые электрооптические характеристики МББА* и ЭББА**. Приведены зависимости релаксационных времен динамического рассеяния света (ДРС) от концентрации и типа добавок. Найдена связь между химической природой добавок и их влиянием на параметры ДРС. На основании этого сделано предположение о наличии специфического взаимодействия аминов и альдегидов с молекулами жидкого кристалла (ЖК).

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 6.

Известно, что ЖК вещества очень чувствительны к добавкам. Этот факт можно использовать для управления важными для практического применения параметрами ЖК [1]. Для этого необходимо найти связь между химической природой добавки и влиянием, оказываемым им на ЖК систему. Нахождение такой связи дает возможность исходя из химической природы добавки управлять его физическим воздействием. Параметрами, чувствительными к этому воздействию, могут быть, например, релаксационные времена (τ_n , τ_c) эффекта ДРС, поскольку они, с одной стороны, очень чувствительны к примесям, с другой—управление этими параметрами необходимо для улучшения характеристик и расширения области практического применения НЖК.

Параметры ДРС снимались на установке, описанной в [2]. Для измерений использовались ячейки типа «сендвич». Толщина слоя НЖК для всех образцов составляла $20 \pm 0,5$ мкм. На ячейку подавались прямоугольные импульсы длительностью $\sim 0,5$ сек., изменение прозрачности ячейки регистрировалось на фотокамере осциллографа С1-17. Временные характеристики, снятые на фотопленке, измерялись на спектрофотометре.

В качестве НЖК веществ взяты МББА и ЭББА. Температурный интервал мезофазы составлял соответственно 19—41 и 36—80,5°. *n*-Аминофенол (*n*АФ), *n*-анизидин (*n*А), *n*-толуидин (*n*Т) дополнительно пе-

* *n*-Метоксибензилден-*n*-бутиланлилин

** *n*-Этоксibenзилден-*n*-бутиланлилин

рекристаллизовывались, а *n*-анисовый альдегид (пАА), диэтиламин (ДЭА) и триэтиламин (ТЭА) перегонялись. Точки плавления и кипения соответствуют литературным [3].

Из-за ограниченной растворимости пАФ пользовались относительными концентрациями.

Таблица

Времена релаксации ДРС для чистого ЭББА и ЭББА с добавками при $E = 20$ кВ/см и $T = 40^\circ\text{C}$

Наименование добавок	$C, \%$	$\tau_n, \text{мсек}$	$\tau_c, \text{мсек}$
	—	30	500
<i>n</i> -Апизидин	2,75	25	200
<i>n</i> -Аминофенол	2,80	20	150
<i>n</i> -Толуидин	3,17	15	150
Диэтиламин	2,99	9	100
Триэтиламин	2,81	7	75
<i>n</i> -Анисовый альдегид	2,98	70	1000
<i>n</i> -Оксибензальдегид	2,54	100	2700
Дибутиловый эфир	~4	20	300
Бензол	~4,5	25	400
Ацетон	~5	25	450

Результаты измерений приведены в таблице и на рис. 1—3, из которых видно, что добавление аминов приводит к уменьшению, а альдегидов—к увеличению релаксационных времен нарастания и спада (τ_n, τ_c) эффекта ДРС в МББА и ЭББА. Причем амины и альдегиды действуют по разному не только на величину релаксационных времен (табл. и рис. 2, 3), но и на характер их зависимости от приложенного напряжения (рис. 1).

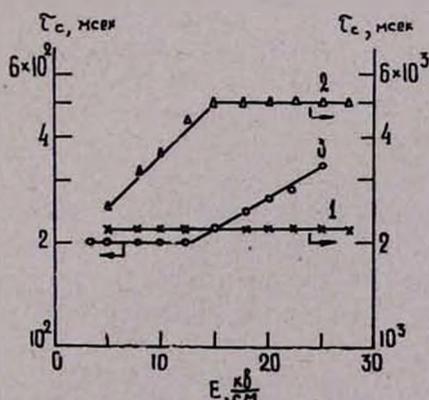
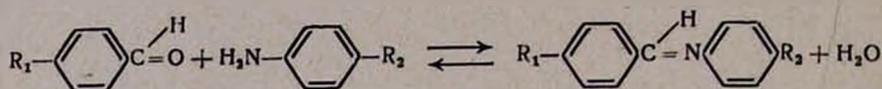


Рис. 1. Зависимость величины времени включения ДРС от напряженности для МББА (1), МББА + ОБА ($C=2,5\%$) (2) и МББА + ПАФ (насыщенный раствор) (3).

Вещества типа аминов и альдегидов выбраны нами в качестве добавок из следующих соображений. ЖК основания Шиффа получают путем конденсации ароматических альдегидов с анилинами по обратной реакции.



Очистка продукта реакции от воды и исходных веществ производится перекристаллизацией из абсолютного этанола. Однако полученные таким образом МББА и ЭББА обладают эффектом ДРС, что свидетельствует о наличии в них примесей. В работе [4] показано, что ими могут являться также исходные вещества, которые могут присутствовать либо из-за неудовлетворительной очистки, либо как продукт гидролиза.

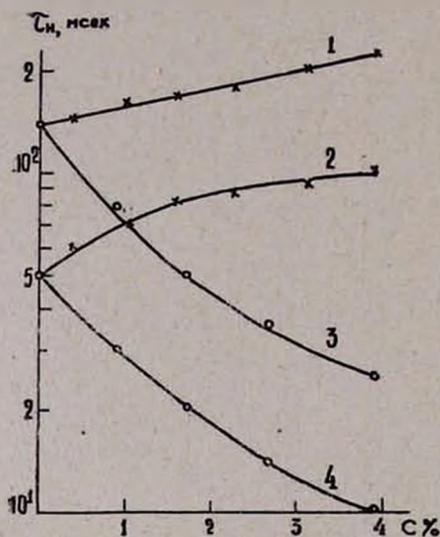


Рис. 2. Зависимость величины времени включения ДРС ЭББА от концентрации добавок при $E=10$ кв/см (1 — ЭББА + АА, 3 — ЭББА + ПА) и при $E=20$ кв/см (2 — ЭББА + АА, 4 — ЭББА + ПА).

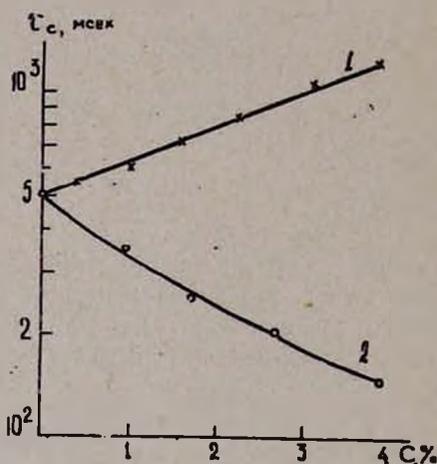
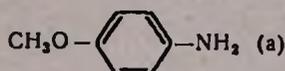
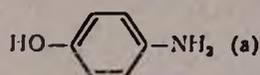


Рис. 3. Зависимость величины времени выключения ДРС ЭББА от концентрации добавок при $E=20$ кв/см (1 — ЭББА + АА, 2 — ЭББА + ПА).

Присутствие исходных веществ в МББА и ЭББА, по-видимому, связано с тем, что многократно применяемые методы очистки не позволяют полностью освободиться от этих примесей. Об этом говорит и тот факт, что данные, приводимые разными авторами о таких параметрах как температуры плавления и просветления, релаксационные времена ДРС, расходятся друг с другом. Однако, если учесть, что условия синтеза у разных исследователей не совпадают, то расхождение данных становится понятным.

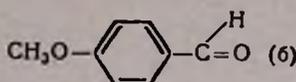
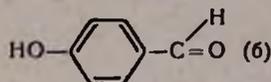
Поскольку в каждом конкретном случае количества амина и альдегида, находящихся в виде примесей в синтезированном основании Шиффа, могут оказаться различными, нами было предпринято исследование влияния добавок из классов аминов и альдегидов на некоторые электрооптические характеристики МБА и ЭБА.

Для выяснения механизма влияния добавок на указанные свойства ЖК в ряд исследованных аминов и альдегидов включили и такие, молекулы которых отличались бы только аминной и альдегидной группами. В частности, в качестве добавок были взяты



I

II



Поскольку n_T , ДЭА и ТЭА оказывают качественно одинаковые воздействия на НЖК, что и амины I(a) и II(a) (уменьшают релаксационные времена ДРС), то можно ожидать, что их действие обусловлено действием аминной группы, а остальные группы, изменяя основность амина, незначительно меняют исследуемые характеристики. То же самое можно сказать и об альдегидах—изменение активности альдегидной группы приводит к количественным изменениям характеристики смеси, в то время как характер воздействия (в данном случае увеличение релаксационных времен) одинаков для всех исследованных альдегидов.

Приведенные факты позволяют предположить наличие специфического взаимодействия как аминной, так и альдегидной групп добавляемых веществ с молекулами ЖК [5, 6].

ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԲՆՈՒՅՔԻ ԵՎ ՄԲԱՍ, ԷԲԱՍ ԷԼԵԿՏՐՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ԿԱՊԻ ՄԱՍԻՆ

Հ. Հ. ՀԱՐՈՒՔՑՈՒՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՇԱԽՏՈՒՆԻ, Ս. Գ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Խ. ՓՈԶԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ամինների և ալդեհիդների ազդեցությունը ՄԲԱՍ և ԷԲԱՍ էլեկտրաօպտիկական մի քանի պարամետրերի վրա: Բերված է դինամիկ ցրման (ԴՑ) ռելաքսացիոն ժամանակների կախվածությունը խառնուրդի բնույթից և կոնցենտրացիայից: Գտնված է կապ խառնուրդի քիմիական բնույթի և ԴՑ պարամետրերի վրա նրա ունենալիք ազդեցության միջև:

Ենթադրվում է, որ ամինները և ալդեհիդները մտնում են յուրահատուկ փոխազդեցության մեջ հեղուկ բյուրեղի մոլեկուլների հետ:

RELATIONS BETWEEN THE CHEMICAL NATURE OF ADDITIONS AND THE ELECTROOPTICAL PARAMETERS OF MBBA AND EBBA

G. G. ARUTYUNIAN, A. G. SHAKHATUNI, S. G. KAZARIAN
and A. Kh. POCHIKIAN

The action of amines and aldehydes upon some electrooptical characteristics of *p*-methoxy-*p*-*n*-butylaniline (MBBA) and *p*-ethoxy-*p*-*n*-butylaniline (EBBA) has been investigated. Dependence of relaxation times of the dynamic light scattering (DLS) on concentration and type of addition has been obtained. A relation has been found between the chemical nature of additions, and its influence upon the DLS parameters. It has been suggested that a specific interaction exists of amines and aldehydes with the liquid crystal molecules.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S.-Y. Wong, Liquid crystal composition pat. US № 228, 116, 1974.
2. М. Ф. Гребенкин, Г. С. Чилая, В. Т. Лазарева, К. В. Ройтман, Л. М. Блинов, В. В. Титов, Доклады II всесоюз. научн. конф. по жидким кристаллам, Иваново, 1973, стр. 184.
3. Справочник химика «Основные свойства неорганических и органических соединений», т. 2, Изд. «Химия», Л., 1971.
4. Е. Г. Доманова, Л. Б. Долматова, А. И. Рязанов, Тезисы докладов IV всесоюз. конф. по жидким кристаллам и их практическому применению, Иваново, 1977, стр. 109.
5. В. И. Березин, Н. В. Богачев, Ю. И. Недранец, ЖФХ, 51, 1814 (1977).
6. А. Х. Почикян, О. В. Авакян, Тезисы докладов IV всесоюз. конф. по жидким кристаллам и их практическому применению, Иваново, 1977, стр. 82.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОЕ
 ИССЛЕДОВАНИЯ КЛЕЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ
 И ИХ КОМПОЗИЦИИ

Г. Г. ГРИГОРЯН и К. Э. ХАЧАТУРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 II 1979

С помощью дифференциального сканирующего калориметра определены температура, энтропия, энтальпия плавления ряда клеевых компонентов и их композиций. Определены также коэффициенты теплопроводности этих образцов. Составлены диаграммы: температура плавления—весовой состав композиции, энтальпия плавления—состав.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Известно, что значительное внимание уделяется термодинамическому исследованию полимерных систем [1—4], в частности их композиций, применяющихся как клеящие вещества. В состав специальных клеев, кроме полимерных веществ, входят низкомолекулярные соединения, такие как парафин, канифоль и др. Термодинамическое исследование компонентов и их композиций будет значительно способствовать получению качественных клеев. Так как технология получения композиционных клеев основана на смещении компонентов в жидком состоянии или же на плавлении самой композиции с заранее известным соотношением компонентов, то нами исследовался процесс плавления компонентов и композиций. Определены такие характеристики как температура (Т. пл.), энтальпия ($\Delta H_{пл}$), энтропия ($\Delta S_{пл}$) плавления и коэффициент теплопроводности (λ) для компонентов и их композиций. Для полимерных компонентов определена степень кристалличности по

$$\Psi = \frac{\Delta H_{пл}^x}{\Delta H_{пл}^{100}} \cdot 100\% \quad [5]$$

где $\Delta H_{пл}^x$ — энтальпия плавления полимера, определена калориметрическим методом, $\Delta H_{пл}^{100}$ — энтальпия плавления 100% кристаллического полимера.

Так как $\Delta H_{пл}^{100}$ не определена для многих полимерных систем [5], то степень кристалличности определили только для полиэтилена $\Delta H_{пл}^{100} = 68 \text{ кал/г}$.

Для нахождения взаимосвязи между термодинамическими свойствами компонентов клея при плавлении, когда давление остается постоянным, было использовано соотношение термодинамики [6]

$$\Delta H_{пл} = T_{пл} (C_{p_t} - C_{p_ж}) = T_{пл} \cdot \Delta S_{пл},$$

где $\Delta H_{пл}$, $\Delta S_{пл}$, $T_{пл}$ — энтальпия, энтропия и температура плавления, C_{p_t} , $C_{p_ж}$ — изобарные теплоемкости твердых и жидких фаз.

Для определения коэффициента теплопроводности использовано уравнение Фурье

$$\dot{Q} = -\sigma \Delta T = \sigma \frac{\lambda}{\Delta l} (T_2 - T_1) = \sigma \frac{\lambda}{\Delta l} \Delta T,$$

где \dot{Q} — тепловой поток в цилиндрическом образце с поперечным сечением σ , длиной Δl и коэффициентом теплопроводности λ , $T_2 - T_1$ — температуры на концах цилиндрического образца. Так как в опытах разность температур на концах образца небольшая (1, 2 градуса), то можно градиент температуры на концах образца выразить линейным уравнением $\frac{T_2 - T_1}{\Delta l}$. \dot{Q} определялось джоулевым теплом. Погрешность измерений коэффициента теплопроводности составляет около 3%.

Термодинамические измерения проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-1B. В качестве эталона использовалось олово. Энтальпию плавления компонентов определяли по формуле

$$\Delta H_{пл} = \frac{\Delta H_{ст} \cdot m_{пр} \cdot f_{пр} \cdot R_{пр}}{m_{пр} \cdot f_{ст} \cdot R_{ст}}$$

где $\Delta H_{ст}$, $m_{ст}$, $f_{ст}$, $R_{ст}$ — соответственно энтальпия плавления образца; навеска, г; площадь пика и значение чувствительности прибора при плавлении стандарта, остальные величины относятся к исследуемому образцу, причем $\Delta H_{ст} = 14,5$ кал/г, $m = 4,9$ мг. Погрешность измерений $\Delta H_{пл}$ составляла около 2%.

Некоторые трудности возникли при определении температур плавления полимерных компонентов, что связано с содержанием в полимерных системах целого ряда кристалликов разных размеров и разной организацией структуры [1—2]. При нагревании полимеров происходят рекристаллизация и реорганизация, которые сопровождаются тепловым эффектом [3—5].

Исходя из вышесказанного для полимерных систем дается интервал температуры плавления. За температуру плавления бралась та температура, при которой вся масса была в расплавленном состоянии.

Полученные данные по термодинамическим характеристикам компонентов приведены в табл. 1, а коэффициенты теплопроводности — в табл. 2.

Таблица 1

Термодинамические характеристики (температура, энтальпия и энтропия плавления) компонентов композиционных клеев

Название	$T_{пл}$, °К	$\Delta H_{пл}$, кал/г	ΔS , кал/г·град	ψ , %
Полиэтилен	363—382	14,15	0,02	20,8
Полиэтиленовый воск	426—391	21,93	0,03	32,2
Сополимер ЭВА*	348—364	8,48	0,02	—
Полиэтилен высокого давления	343—363	9,64	0,01	14,2
Сополимер ЭВА**	349—361	13,15	0,02	—
Церезий	313—339	29,46	0,03	—
Полипропилен	423—440	15,043	0,02	—
Парафин ГОМО	307	26,16	0,05	—
Парафин технический	305	23,56	0,03	—
Канифоль	416	—	—	—

* Сополимер этилен—винилацетат, винилацетат 20%.

** Сополимер этилен—винилацетат, винилацетат 30%.

Таблица 2

Термодинамические характеристики (коэффициенты теплопроводности) компонентов и композиционных клеев

Вещество	d , мм	Δl , мм	$W \cdot 10^{-9}$, Вт	λ , ккал/м·час·град
Сополимер	9,5	22	1036267,8	1,42
Парафин	10,0	25	1008439,4	1,58
Канифоль	10,5	24	1007953,8	1,05
Композиция А	10,0	28	1007751,1	1,51
Композиция В	8,7	31	108088,4	2,27
Композиция С	9,5	30,5	1008020,3	1,85

А — сополимер 33%, парафин 33%, канифоль 33%.

В — сополимер 50%, парафин 25%, канифоль 25%.

С — сополимер 20%, парафин 40%, канифоль 40%.

Следующим этапом работы явилось изучение изменения термодинамических характеристик композиционных клеев в зависимости от состава. Изучались композиции состава: сополимер, парафин и канифоль. Изменялось весовое соотношение компонентов от 10 до 100%. На основании экспериментальных данных построены диаграммы: энтальпия плавления—состав (рис. а) и температура плавления—состав (рис. б). Из полученных данных следует, что увеличение доли сополимера повышает температуру плавления композиций, при увеличении парафина наблюдается обратное явление, кроме того, присутствие канифоли не изменяет температуру плавления (рис. б). Что касается энтальпии плав-

ления, то увеличение доли канифоли уменьшает теплоту плавления от 17 до 6 кал/г. Увеличение доли сополимера в композиции приводит к повышению энтальпии плавления композиции. Сказанное не относится к средней области треугольника, где теплота плавления достигает максимума 20 кал/г (рис. а).

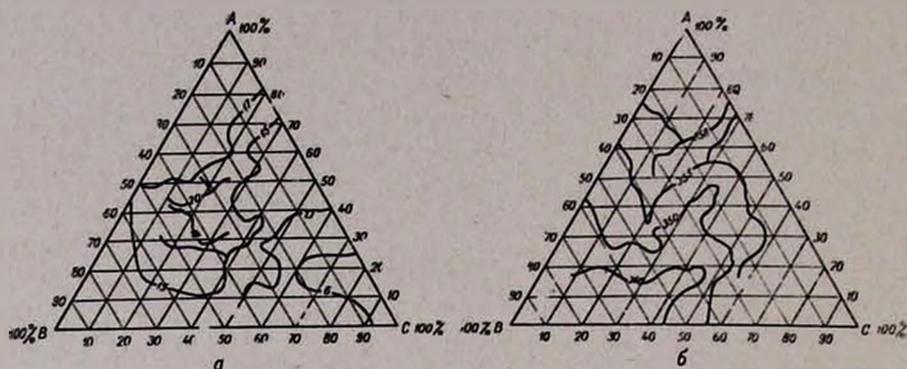


Рис. Диаграммы: а — энтальпия плавления — состав композиции, б — температура плавления — состав композиции. А — сополимер, В — парафин, С — канифоль.

В заключение авторы выражают благодарность сотрудникам ГИПКа (г. Кировакан) за предоставление образцов для исследований.

ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՍՈՍԻՉՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԲԱՂԱԴՐԻՉՆԵՐԻ
ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ԶԵՐՄԱՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Կ. Է. ԽԱՉԱՏՈՒՐՅԱՆ

Դիֆերենցիալ զննող կալորիմետրի միջոցով որոշվել են կոմպոզիցիոն սոսինձների և նրանց բաղադրիչների թերմոդինամիկական և ջերմաֆիզիկական պարամետրերը՝ հալման ջերմաստիճանը, էնթալպիան և էնտրոպիան:

THERMODYNAMIC AND THERMOPHYSICAL INVESTIGATIONS
OF COMPOSITION GLUES AND THEIR COMPONENTS

G. G. GRIGORIAN and K. E. KHACHATOURIAN

Some thermodynamic and thermophysical parameters of composition glues and their components (melting temperature, enthalpy, entropy, and thermal conductivity) were determined by a differential scanning calorimeter DSC-1B.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *E. Enkel*, *Electrochem.*, **60**, 96 (1956).
2. *B. K. Семенченко*, *Колл. ж.*, **24**, 323 (1962).
3. *A. V. Tobolski*, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1139 (1962).
4. *П. В. Флори*, *Проблемы современной физики*, ИЛ, М., 1956, стр. 88—96.
5. *Ю. К. Годовский*, *Теплофизические методы исследования полимеров*, М., Изд. «Химия», 1976, стр. 101.
6. *К. Э. Хичатурян*, *Основы термодинамики и теория горения*, Изд. ВМАКВ им. Крылова, Л., т. 1, 1951; т. 2, 1953; т. 3, 1956.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.112.6:532.13

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ И
 ПРОДУКТОВ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ
 $ZnB_2O_4-RF_2$ ($R=Mg, Ca, Sr, Ba$)

Н. Б. КНЯЗЯН и В. Д. ХАЛИЛИЕВ

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 VII 1979

Методом ИК спектроскопического и рентгенофазового анализов исследованы стекла и продукты их кристаллизации систем $ZnB_2O_4-RF_2$ ($R=Mg, Ca, Sr, Ba$). Показано, что во всем интервале вводимых концентраций фторидов происходят координационные переходы $[BO_4] \rightarrow [BO_3]$.

Структура исследованных стекол строится, главным образом, из $B_3O_6^{3-}$, $B_2O_5^{4-}$, $B_4O_7^{2-}$ группировок, химически подобных группировкам кристаллических соединений, выпадающих при кристаллизации стекол.

Рис. 5, библиограф. ссылки 8.

Стеклообразование и некоторые физико-химические свойства стекол систем $ZnB_2O_4-RF_2$ ($R=Mg, Ca, Sr, Ba$) приведены в работе [1]. С целью выяснения структурных особенностей в настоящей работе стекла были исследованы методом ИК спектроскопии, а методом рентгенофазового и ИК спектроскопического анализов идентифицированы продукты их кристаллизации.

Экспериментальная часть

Варка стекол производилась в стеклоглеродных тиглях в атмосфере аргона при $1050-1100^\circ$ в течение 1 часа. Компоненты вводились в шихту в виде реактивных материалов марок «х. ч.» и «ос. ч.».

ИК спектроскопическое исследование стекол и продуктов их кристаллизации проводилось на приборе UR-20 в диапазоне $1700-400\text{ см}^{-1}$. 4 мг измельченного вещества запрессовывалось в 700 мг КВг. Скорость съемки для стекол составляла $64\text{ см}^{-1}/\text{мин}$, а для продуктов кристаллизации— $160\text{ см}^{-1}/\text{мин}$.

Рентгеновские исследования проводились по порошковому методу на дифрактометрах ДРОН-1,5 и УРС-50Н. В работе использовалось медное излучение ($\lambda = 1,542\text{Å}$), отфильтрованное через Ni-фильтр. Скорость счетчика составляла $2^\circ/\text{мин}$.

Обсуждение результатов

Спектры поглощения стекол и продуктов их кристаллизации представлены на рис. 1—4. Они содержат ряд полос в интервале $1500\text{—}1100$, $1100\text{—}700$ и $700\text{—}400\text{ см}^{-1}$. Полосы 1350 , 1220 см^{-1} вместе с полосой в области 700 см^{-1} относятся к проявлению колебаний связей В—О в треугольниках $[\text{VO}_3]$. Полосы 1040 , 950 см^{-1} соответствуют колебаниям связей В—О в тетраэдрах $[\text{VO}_4]$. Область $700\text{—}400\text{ см}^{-1}$ связана с проявлением деформационных колебаний В—О в группах $[\text{VO}_3]$ и $[\text{VO}_4]$ [2].

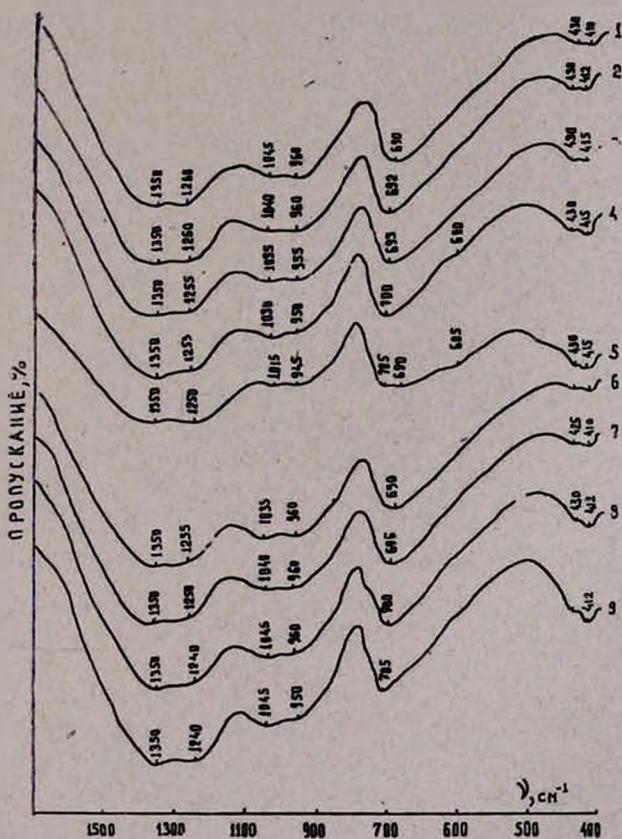


Рис. 1. ИК спектры поглощения стекол в системах $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{—RF}_2$ ($R = \text{Mg, Ca}$):
 1 — ZnB_2O_4 , 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 30 мол. % MgF_2 ; 6 — 5, 7 — 10,
 8 — 20, 9 — 30 мол. % CaF_2 .

Из сравнительного анализа спектров поглощения видно, что с увеличением содержания RF_2 в составе стекол наиболее существенные из-

менения происходят в области $1100\text{--}800\text{ см}^{-1}$ (уменьшается общая интенсивность полос) и $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (усиливается поглощение с максимумом при 410 см^{-1}). Следовательно, уменьшение поглощения в области $1100\text{--}800\text{ см}^{-1}$ служит доказательством уменьшения количества тетраэдров $[\text{VO}_4]$ в стекле за счет образования группировок, состоящих из $[\text{VO}_3]$ треугольников. Координационные переходы $[\text{VO}_4] \rightarrow [\text{VO}_3]$ происходят во всем интервале вводимых фторидов.

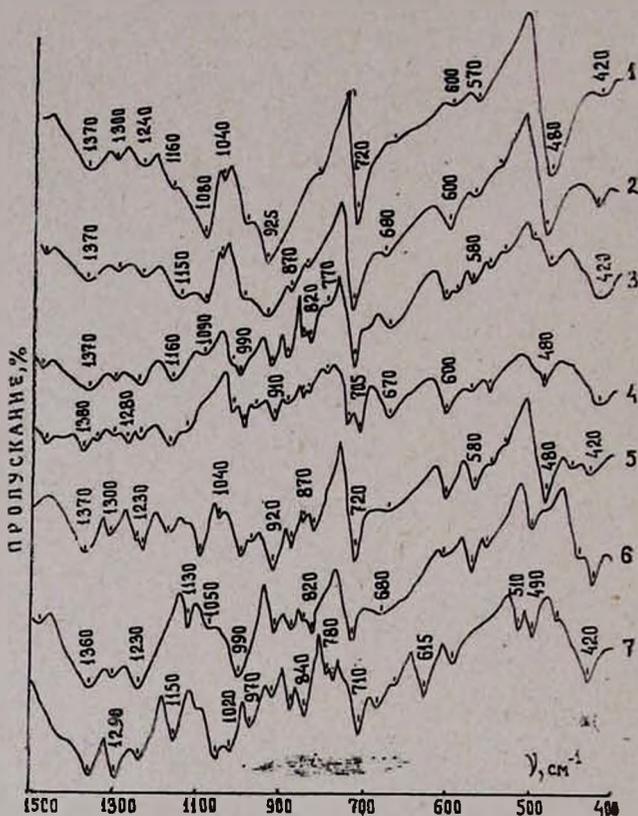


Рис. 2. ИК спектры поглощения продуктов кристаллизации стекол в системах $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{--RF}_2$ ($R = \text{Mg}, \text{Ca}$): 1 — ZnB_2O_4 , 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30 мол. % MgF_2 ; 5 — 10, 6 — 20, 7 — 30 мол. % CaF_2 .

Сопоставление спектров продуктов кристаллизации стекол, содержащих в структуре $[\text{VO}_3]$ и $[\text{VO}_4]$ структурные единицы [3], со спектрами исходных стекол показывает их сходство. Это указывает на то, что в стекле имеются группировки, химически подобные таковым соответствующих кристаллических соединений, т. е. существование бора в двух различных координационных состояниях.

При кристаллизации стекол, содержащих до 20 мол. % RF_2 , основной кристаллической фазой является $\beta\text{-ZnB}_2\text{O}_4$ (рис. 2, 4, кр. 1, 2), имеющий полосы поглощения $1160, 1080, 920, 720, 480\text{ см}^{-1}$ [3]. Структура кристаллического метабората цинка состоит из четырех тетраэдрических

$[B_6O_{18}]$ или соответственно шести тетраэдрических $[B_4O_{12}]$ колец [4]. Дальнейшее увеличение содержания фторидов приводит к появлению в продуктах кристаллизации стекол следующих фаз (рис. 5):

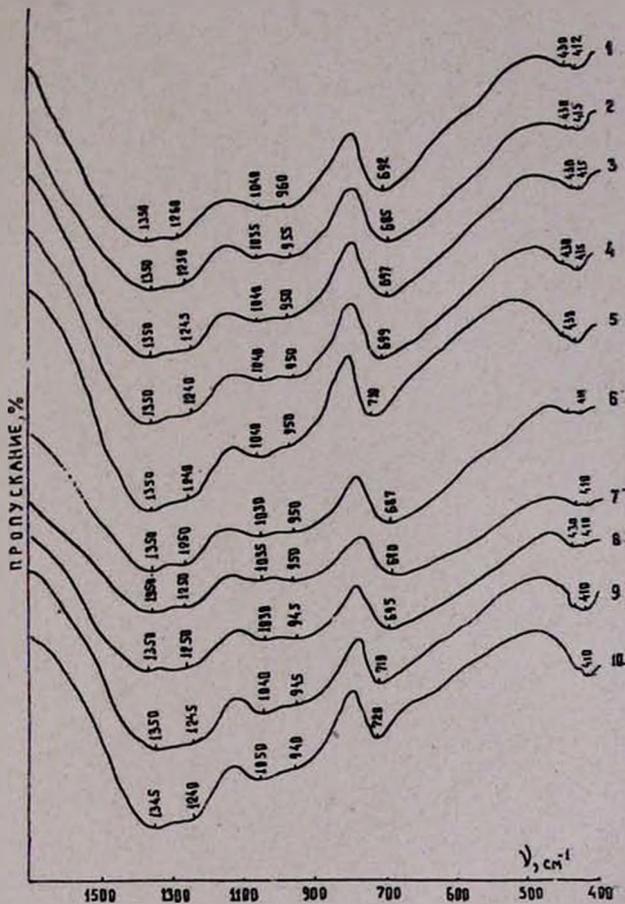


Рис. 3. ИК спектры поглощения стекол в системах $ZnB_2O_4-RF_2$ ($R=Sr, Ba$):
 1 — ZnB_2O_4 , 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 30 мол. % SrF_2 ; 6 — 5, 7 — 10, 8 — 20,
 9 — 30, 10 — 40 мол. % BaF_2 .

$\alpha BaO \cdot B_2O_3$ — (рис. 4, кр. 9, 10) характерные полосы поглощения — 1370, 1250, 960, 720, 405 cm^{-1} [5], d — 6,54; 5,98; 3,61; 3,32 А (рис. 5, кр. 1) [6].

$SrO \cdot 2B_2O_3$ — (рис. 4, кр. 3) 1450, 1240, 1140, 1040, 770, 620, 500 cm^{-1} [5], d — 5,36; 2,78; 2,73; 2,65; 2,01 А (рис. 5, кр. 2) [6].

$2CaO \cdot B_2O_3$ — (рис. 2, кр. 6, 7) 1370, 1240, 1160, 1000, 720, 670, 480 cm^{-1} [3], d — 6,59; 6,39; 5,62; 3,46; 3,01 А (рис. 5, кр. 3) [6].

$2MgO \cdot B_2O_3$ — (рис. 2, кр. 3, 4) 1370, 1300, 1250, 1150, 1050, 990, 710, 600, 500 cm^{-1} [7], d — 8,94; 5,96; 4,47; 2,88; 2,58; 2,53 А (рис. 5, кр. 4) [6].

Структурный каркас данных соединений строится из борокислородных треугольников, а в случае $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ —из $[\text{BO}_3]$ треугольников и $[\text{BO}_4]$ тетраэдров.

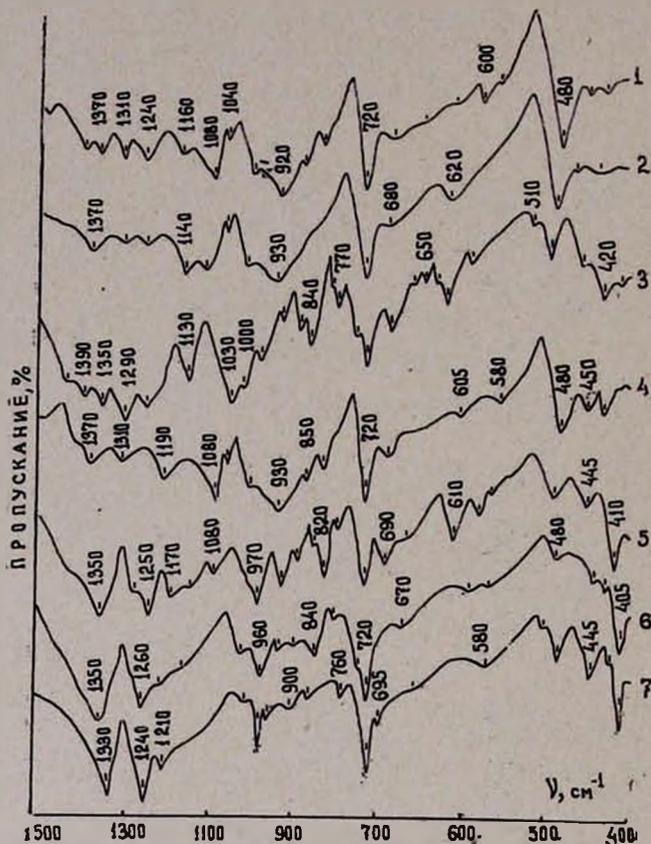


Рис. 4. ИК спектры поглощения продуктов кристаллизации стекол в системах $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{-RF}_2$ ($R = \text{Sr}, \text{Ba}$): 1—10, 2—20, 3—30 мол. % SrF_2 , 4—10, 5—20, 6—30, 7—40 мол. % BaF_2 .

Как показывают ИК спектры (рис. 1, кр. 1), при резком переохлаждении расплава ZnB_2O_4 , приводящем его в стеклообразное состояние, часть бора переходит в тригональную координацию. Введение фторидов щелочноземельных металлов в исходный метаборат цинка приводит к еще большему увеличению количества $[\text{BO}_3]$ группировок. Структура стекол, по-видимому, обусловлена сочетанием группировок $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, $\text{B}_2\text{O}_4^{4-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, химически подобных группировкам кристаллических соединений, входящих в состав продуктов кристаллизации стекол.

В спектрах стекол, содержащих MgF_2 , с увеличением фторида появляется плечо в области 600 см^{-1} , что связывается с проявлением колебаний группировок $\text{Mg}(\text{O},\text{F})_4^{2-}$, которые также могут участвовать в построении сетки стекла [8]. Катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , имеющие коор-

динационное окружение, равное 8, вероятно, не могут участвовать в построении сетки стекла.

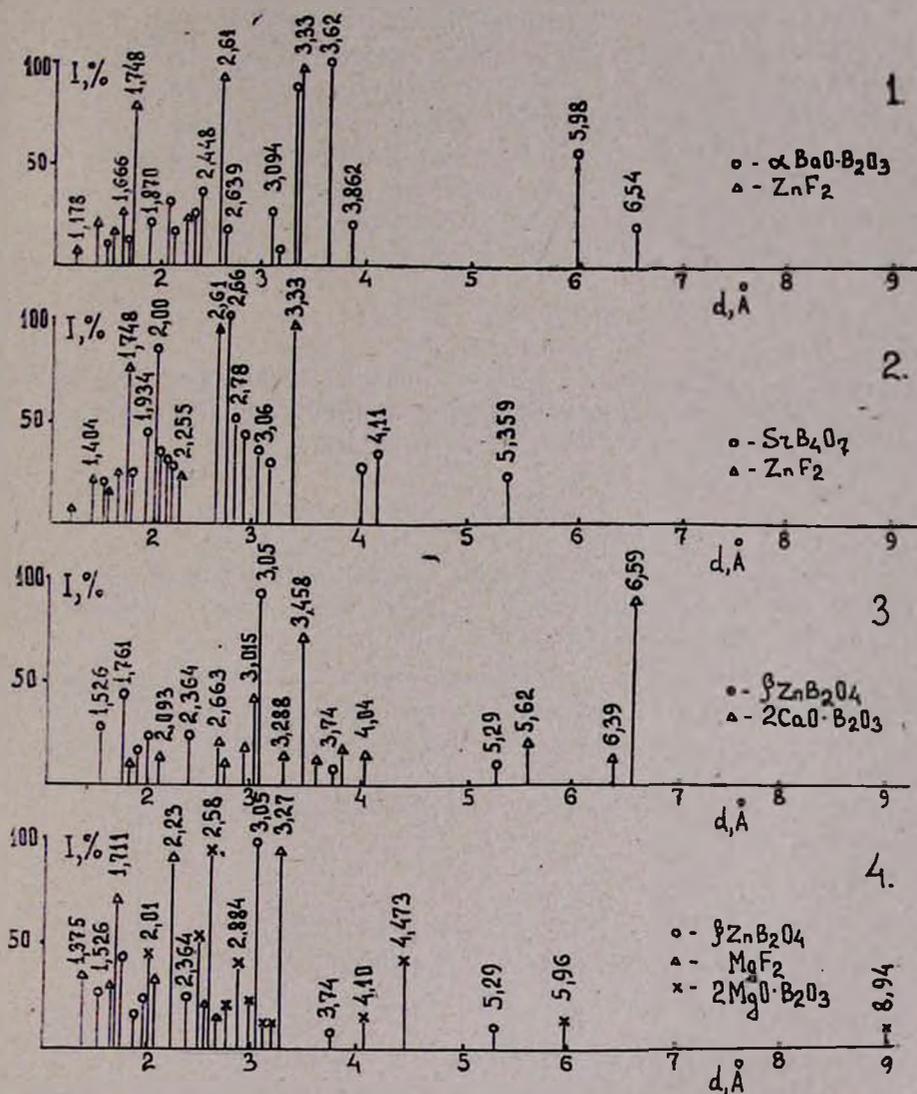


Рис. 5. Штрихрентгенограммы продуктов кристаллизации стекол состава, мол. %: 1 — ZnB₂O₄—60, BaF₂—40, \circ — α -BaO·B₂O₃, \triangle — ZnF₂; 2 — ZnB₂O₄—70, SrF₂—30, \circ — SrB₄O₇, \triangle — ZnF₂; 3 — ZnB₂O₄—70, CaF₂—30, \circ — β -ZnB₂O₄, \triangle — 2CaO·B₂O₃; 4 — ZnB₂O₄—70, MgF₂—30, \circ — β -ZnB₂O₄, \triangle — MgF₂, \square — 2MgO·B₂O₃.

Эквимолекулярная замена фторидов в составе стекол приводит к одинаковым изменениям в спектрах. Во всех случаях наблюдается смещение полосы поглощения в области 700 см⁻¹ в длинноволновую область, что связано с ослаблением связи В—О деформационных колебаний.

Спектры составов стекол, содержащих 20 мол. % RF_2 и выше, становятся менее размытыми, что указывает на появление в структуре стекла упорядоченных областей.

С увеличением концентрации фторидов в спектрах происходит практически «линейное» изменение интенсивностей полос поглощения, что связано с постепенным увеличением образующихся структурных единиц. По-видимому, увеличение концентрации щелочноземельных катионов приводит к увеличению сложных боратных группировок, колебания связей В—О которых определяют характер спектра. В структуре стекол формируются полианионы из борокислородных треугольников и тетраэдров $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, входящих в состав продуктов кристаллизации.

$\text{ZnB}_2\text{O}_4-\text{RF}_2$ ($\text{R}=\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) ՄԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՅ
ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԻԿ ՍՊԵԿՏՐԱՅԻՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ և Վ. Գ. ԽԱԼԻԼԵՎ

Իկ սպեկտրային և ռենտգենակառուցվածքային եղանակներով հետազոտված են $\text{ZnB}_2\text{O}_4-\text{RF}_2$ ($\text{R}=\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) սիստեմի ապակիները և նրանց բյուրեղացման արդյունքները:

Ցույց է տրված, որ ֆտորիդների ավելացման ամբողջ միջակայքում տեղի են ունենում $[\text{BO}_4] \rightarrow [\text{BO}_3]$ կոորդինացիոն վերափոխություններ:

Հետազոտված ապակիների կառուցվածքը հիմնականապես կազմվում է $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ խմբերից, քիմիապես նմանօրինակ ապակիների բյուրեղացումից առաջացած միացությունների կառուցվածքային խմբերին:

IR SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS OF GLASSES AND THEIR CRYSTALLIZATION PRODUCTS IN $\text{ZnB}_2\text{O}_4-\text{RF}_2$ ($\text{R}=\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) SYSTEMS

N. B. KNYAZIAN and V. D. KHALILEV

Glasses and their crystallization products of $\text{ZnB}_2\text{O}_4-\text{RF}_2$ ($\text{R}=\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) systems have been investigated by means of IR spectroscopy and X-ray phase analysis. It has been shown that coordination transitions of $[\text{BO}_4] \rightarrow [\text{BO}_3]$ take place in the whole interval of introduced concentrations of fluorides. The structure of the glasses under investigation was composed mainly of $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ groupings chemically identical to those of crystalline compounds precipitated on crystallization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Б. Князян, В. Д. Халилев, *Физ. и хим. стекла*, 4, 625 (1978).
2. Структура и физико-химические свойства неорганических стекол, под. ред. А. Г. Власова и В. А. Флоринской, Изд. «Химия», Л., 1974, стр. 123.
3. C. E. Weir, R. A. Schwoder, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 68A, 465 (1964).
4. P. Smith, S. Garcia-Blanco, L. Rivolt, *Z. Krist.*, 115, 460 (1961).
5. S. Block, A. Perloff, C. Weir, *Acta Cryst.*, 17, 314 (1964).
6. В. В. Кондратьева, Рентгеновский определитель боратов, Изд. «Недра», Л., 1969, стр. 248.
7. Y. Takeuchi, *Acta Cryst.*, 5, 574 (1952).
8. Р. М. Оганесян, В. Д. Халилев, В. И. Вахрамеев, Г. И. Журавлев, *Физ. и хим. стекла*, 2, 257 (1976).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.13

АЛЛИЛЬНЫЕ И ПРОПАРГИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
 В РЕАКЦИИ ГРИНЬЯРА

Ш. О. БАДАНЯН, М. С. САРГСЯН и С. К. ВАРДАПЕТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 I 1980

В в е д е н и е

Известно, что кратные связи оказывают большое влияние на реакционную способность функциональных групп в молекуле. Причем влияние это сильно зависит от их расположения. В этом аспекте наиболее интересными объектами для исследований являются аллильные и пропаргильные производные, проявляющие несравненно высокую реакционную способность, чем соответствующие ненасыщенные аналоги. Перечисленные соединения характеризуются не только повышенной реакционной способностью, но и некоторыми специфическими свойствами, из которых следует особо выделить аллильные и пропаргильные изомеризации. Среди превращений для указанного типа соединений в центре внимания многочисленных исследователей были и остаются реакции замещения с участием реагента Гриньяра. Большой интерес к ним, по-видимому, вызван тем, что они дают возможность синтезировать соединения, содержащие кратные связи в любом положении системы и с любыми заместителями. Кроме того, не менее важное значение имеют эти реакции для выяснения общих теоретических вопросов аллильных и пропаргильных перегруппировок.

Целью настоящего обзора является обобщение известных литературных данных относительно взаимодействия функционально замещенных аллильных и пропаргильных соединений с реагентами Гриньяра, что даст возможность, помимо решения указанных выше задач, провести параллель и сравнить закономерности и особенности поведения аллильных и пропаргильных систем в этих реакциях. Необходимость в таком обобщении диктуется отсутствием аналогичных обзоров в литературе

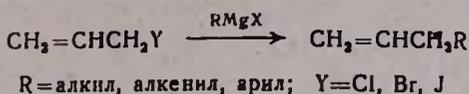
Реакции аллильных и пропаргильных субстратов с реактивами Гриньяра можно условно разделить на следующие группы:

- I. реакции аллильных и пропаргильных галогенидов;
- II. реакции аллильных и пропаргильных простых эфиров;
- III. реакции аллильных и пропаргильных сложных эфиров.

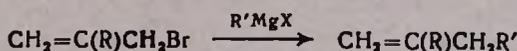
I. Реакции аллильных и пропаргильных галогенидов с реагентами Гриньяра

1. Реакции аллильных галогенидов

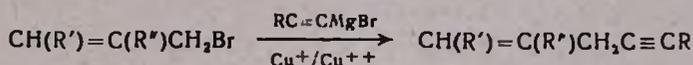
Реакцию аллильных галогенидов с реагентами Гриньяра впервые исследователи использовали для получения функционально замещенных производных аллильных систем [1—6].



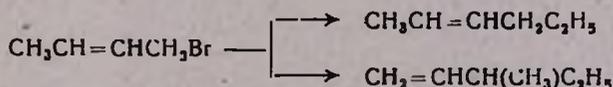
Из симметрично построенных аллильных соединений были использованы также циклопентенил- [7, 8] и циклогексенилгалогениды [9, 10]. Указанную реакцию Левина с сотр. [11—13], а позднее Колонж с сотр. [14] применили для синтеза олефинов, содержащих четвертичный углеродный атом. Однозначно получают алкены и при реакции аллильных галогенидов, содержащих β-заместители, с реагентами Гриньяра [15].



Данеги [16], а также Плате [17] показали, что сравнительно удобным способом для синтеза аллилацетиленов является взаимодействие аллильных галогенидов с реагентами Июича.

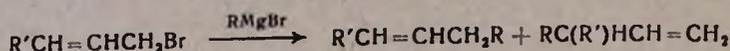


Среди реакций аллильных галогенидов значительный интерес представляют те, в которых имеет место процесс перегруппировки, в связи с чем часто возникает необходимость изучения влияния заместителей (α, β, γ) на направление замещения. Так, еще в 1930 году Рисгемом [18] было показано, что при реакции кротилбромидом с этилмагнийбромидом образуется смесь продуктов нормального и аномального замещения.

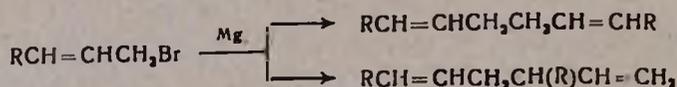


Далее было констатировано, что относительные выходы ожидаемых соединений в аналогичных реакциях, в первую очередь, зависят от харак-

тера заместителя в γ -положении. Так, по Превосту [19], если γ -фенил-аллилбромид с реагентами Гриньяра образует продукт нормального замещения, то γ -этилаллилбромид—смесь продуктов нормального и аномального замещения.



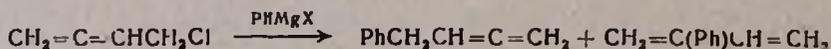
Такие же результаты получаются при приготовлении реагентов Гриньяра из аллильных бромидов в среде эфира, причем преобладающим является аномальное замещение [19—21].



Впоследствии были найдены многие примеры аномального замещения различных аллильных галогенидов в реакции Гриньяра [22—30].

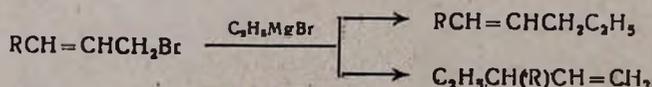


Был выявлен ряд факторов, определяющих региоселективность замещения. Это, в первую очередь, число и место положения заместителей, стерические факторы, температура и среда, конфигурация аллильных галогенидов и легкость поляризации углерод—галоген связи [22—30]. Однако следует отметить, что процесс аномального замещения зависит от механизма реакции, а не от аллильной изомеризации галогена в условиях взаимодействия. В пользу сказанного свидетельствует тот факт, что взаимодействие 1-хлор-2,3-бутадиена с фенилмагнийбромидом приводит к смеси 1-фенил-1,2-бутадиена и 2-фенил-1,3-бутадиена [31, 32]



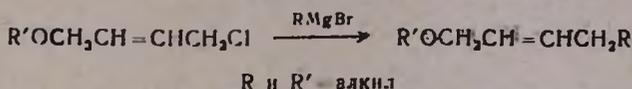
в то время как хлоропропен (продукт аллильной изомеризации 1-хлор-2,3-бутадиена) в этих условиях не реагирует с фенилмагнийбромидом. Интересно, что 1-хлор-2,3-бутадиен с метилмагнийбромидом также образует смесь продуктов, тогда как с бензилмагнийбромидом протекает нормальное замещение [31, 32].

Из многочисленных литературных данных видно, что, действительно, характер γ -заместителя определенно влияет на направление замещения. Так, было выяснено, что при взаимодействии γ -алкилаллилбромида с этилмагнийбромидом в ряду CH_3 , C_2H_5 , *изо*- C_3H_7 с переходом от метильного к изопропильному заместителю количество продукта аномального замещения уменьшается в такой степени, что в случае изопропила последний отсутствует [33].

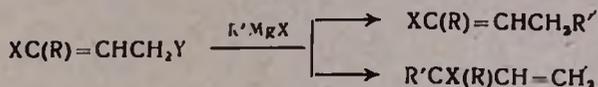


Аномальное замещение не наблюдается также при взаимодействии 3,8-диметил-1-хлор-2,6-нонадиена с пропилмагнийбромидом [34].

В противоположность алкилзамещенным аналогам, аллильные хлориды, содержащие гидрооксиметил- или алкоксиэтилзаместители в γ -положении, при взаимодействии с реактивами Гриньяра приводят только к продуктам аномального замещения [11, 35].



Имеющиеся данные показывают, что если взаимодействие γ -галогеналлилгалогенидов с магнийорганическими соединениями приводит к смеси продуктов нормального и аномального замещения [36—38]



то γ -хлоркротилгалогениды с реагентами Гриньяра образуют только продукт нормального замещения [39].

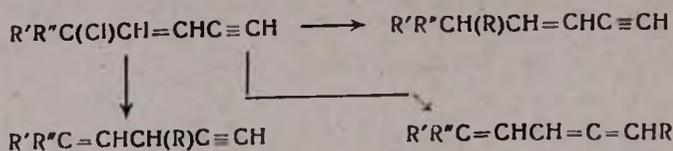
По данным ряда исследователей [40—42], β -заместители (алкил или галоген) существенно не влияют на направление реакции замещения аллильных галогенидов с магнийорганическими соединениями. Что касается роли α -заместителей, то они направляют взаимодействие в сторону аномального замещения [27—29].

На направление взаимодействия аллильных галогенидов с реагентами Гриньяра определенное влияние оказывают и находящиеся в реагенте заместители [31, 32]. Следовало ожидать, что это влияние в основном обуславливается пространственными факторами. И действительно, при реакции аллильных галогенидов с магнийорганическими соединениями с возрастанием объема входящей группы нуклеофил в основном направляется к γ -углеродному атому системы [33]. Наличием пространственных факторов следует объяснить и то, что α -заместители опосредствуют аномальному замещению [20, 27].

Согласно данным Янга и сотр., характер уходящей группы (Cl, Br) существенно не влияет на направление реакции аллильных галогенидов и магнийорганических соединений [25]. Однако Андрасом [33] было показано, что при переходе от брома к йоду наблюдается увеличение выхода продуктов аномального замещения, что автор объяснил сравнительно большим объемом атома йода.

Интересно, что на взаимодействие аллильных галогенидов с магнийорганическими соединениями сильное влияние на направление реакции оказывает природа используемого растворителя. Так, Андрасом [33], а затем Гиоргулисом с сотр. [24] отмечено, что, чем больше стерический фактор молекулы растворителя, тем больше подавляется аномальное замещение. Пространственными эффектами объясняется и тот факт, что при введении магнийгалогенида в реакционную среду наблюдается возрастание доли аномального замещения [33].

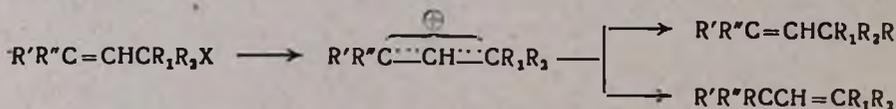
Определенный интерес представляет и взаимодействие этилиллильных галогенидов с реагентами Гриньяра, где имеет место как нормальное, так и 1,3 и 1,5 аномальное замещение [43, 44].



Следует отметить, что в процессе наблюдается и изменение конформации исходных замещенных алкенинов.

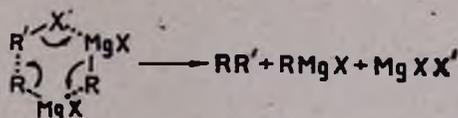
В литературе имеется ряд сообщений о взаимодействии аллильных *бис*-галогенидов с реагентом Гриньяра [45—53]. Однако приемлемые выходы продуктов замещения в реакциях аллильных *бис*-галогенидов наблюдаются только тогда, когда в качестве реагента берется пропаргилмагнийбромид [54, 55]. Следует отметить, что при взаимодействии аллильных галогенидов с реагентами Гриньяра в качестве побочных продуктов были выделены димеры углеводородной части субстрата [11—15, 18, 25, 29, 35]. В некоторых случаях зафиксировано образование продуктов диспропорционирования и рекомбинации углеводородного радикала реагента [10, 47, 48, 53].

Для реакции аллильных галогенидов и магниорганических соединений был предложен ряд механизмов. Сугубо исторический интерес представляет предложенный Карозерсом [31] механизм, согласно которому, вначале имеет место координация атома галогена с реагентом Гриньяра, затем вторая молекула реагента присоединяется к двойной связи, после чего выделяется магнийгалогенид. Несомненно продуктивной здесь явилась мысль о координации, наличие которой в дальнейшем подтверждено многими исследователями. Затем то обстоятельство, что из двух изомерных аллильных галогенидов образуется смесь продуктов нормального и аномального замещения одинакового содержания, дало повод ряду авторов представить протекание реакции через образование карбокатионного интермедиата (асинхронный механизм) [28, 35].



Однако существуют факты, которые не согласуются с предложенным ионным механизмом. Так, согласно данным Прево [21], непрореагировавший исходный аллильный галогенид сохраняет свою конформацию, а в некоторых случаях продукт имеет ту же конформацию, какой обладал субстрат [55]. Кроме того, кинетические исследования показали, что порядок этой реакции имеет среднее значение между первым и вторым порядком [33]. Карбониевым механизмом трудно объяснить вышесказанное, а также образование продуктов диспропорционирования. Часть полученных экспериментальных данных [27, 35] свидетельствует

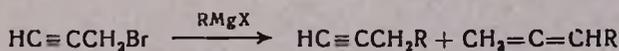
о том, что указанная промежуточная частица по своему характеру ближе к ионной паре, чем к иону карбония, образование которой способствует координации реагента с субстратом. Хараш и сотр. считают, что взаимодействие галогенпроизводных с реактивами Гриньяра ниже 100° осуществляется не по радикальному механизму [56]. Об этом свидетельствует также значение ρ , найденное для приведенной реакции, исходя из уравнения Гаммета. Эти же авторы утверждают, что в присутствии солей переходных металлов Co (II), Ni (II), Fe (II) указанное взаимодействие приобретает радикальный характер. По их мнению, нет единого механизма, объясняющего все наблюдаемые случаи реакции, наиболее общим они считают тримолекулярный «пуш-пульный» циклический перенос.



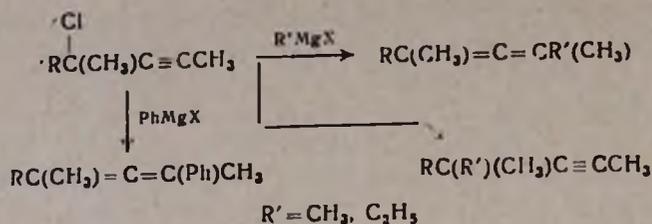
Прево и сотр. [57], а позднее Машуда и сотр. [58—61], изучая влияние солей кобальта (II) и некоторых других металлов на реакцию аллильных галогенидов с реагентами Гриньяра, пришли к заключению, что получаются продукты, характерные для радикального процесса [60]. По их мнению, реакция протекает через образование промежуточного π -аллилметалл комплекса. Для подтверждения этого предположения Машуда и сотр. [61] исследовали влияние независимо приготовленных π -аллилкомплексных катализаторов на протекание этих реакций. Выяснилось, что в обоих случаях получаются одни и те же продукты.

2. Реакции пропаргильных галогенидов

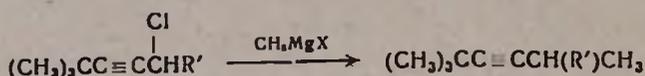
Аналогично реакциям аллильных галогенидов с реактивом Гриньяра, в пропаргильных системах также часто наблюдается замещение с перемещением реакционного центра. Так, еще в 50-ых годах было показано, что при взаимодействии пропаргилбромидов с магниорганическими соединениями образуется смесь ацетиленовых и алленовых углеводородов [62—65].



Было установлено, что понижение температуры (ниже 0°) благоприятствует образованию алленового продукта [66]. Обратная картина наблюдается при замене растворителя—эфира на тетрагидрофуран [67]. Далее оказалось, что на направление реакции довольно специфическое влияние оказывают пространственные факторы, т. е. заместители как α, γ -положения, так и замещающей группы. Так, если при взаимодействии 2-алкил-2-хлор-3-пентина с метил- или этилмагнийбромидом в продуктах алленовый изомер преобладает, то в случае фенилмагнийбромидов он является единственным [68—70].

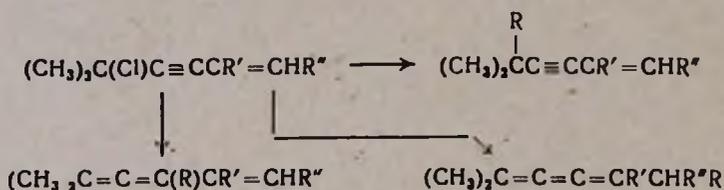


Как и ожидалось, при увеличении пространственных препятствий в γ -положении субстрата в продуктах замещения преобладающими становятся ацетиленовые углеводороды [66, 71, 72].



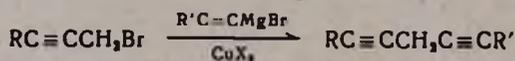
Далее установлено, что если γ -замещенные первичные пропаргилгалогениды с фенилмагнибромидом образуют с высокими выходами исключительно продукты нормального замещения—ацетиленовые углеводороды [73], то с алкилмагнибромидами получается смесь ацетиленовых и алленовых соединений [74].

С реагентами Гриньяра хорошо реагируют и винилпропаргильные хлориды. Здесь, наряду с известными схемами, наблюдается также 1,5-винилогичное замещение [75].



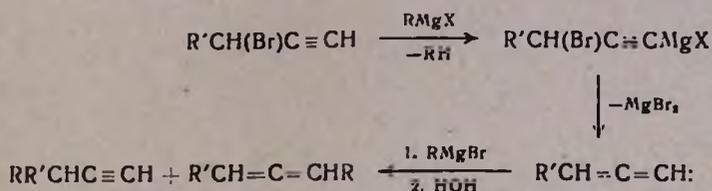
Надо отметить, что взаимодействие замещенных пропаргилгалогенидов с реагентами Гриньяра часто сопровождается образованием енинов—продуктов дегидрогалогенирования [74, 85], а также сопряженных диенов [71, 83], которые не являются результатом аллен-диеновой изомеризации (хотя в некоторых случаях такие диены также получают [70, 81]).

Интересно, что реагент Иощича, в отличие от реагента Гриньяра, взаимодействует с пропаргильным галогенидом только в присутствии солей меди [76—83]. Реакция приводит к образованию изолированных диенов.



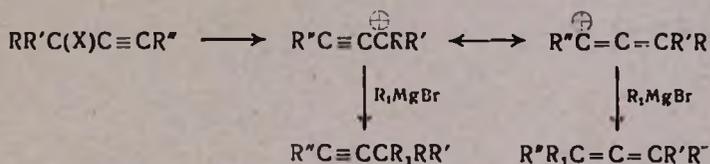
Поведение пропаргильных бис-галогенидов в этих реакциях почти не отличается от моногалогенидов. Можно лишь отметить, что увеличение количества реакционных центров приводит к возрастанию числа продуктов взаимодействия [71, 81, 83—91].

Некоторые авторы [76] считают, что катализаторы промотируют пропаргильные галогениды путем образования комплекса с тройной связью. Другие же предполагают, что активируют реагент Иошича, образуя ацетилениды, которые и вступают во взаимодействие. Существование этих ацетиленидов доказано экспериментально. Однако тот факт, что соли ряда металлов также образуют ацетилениды, но не катализуют данный процесс, приводит к предположению, что оба процесса активирования действуют одновременно. По мнению Сератосы [64], пропаргильные галогениды, содержащие терминальную ацетиленовую группировку, реагируют с магнийорганическими соединениями по карбеновому механизму.

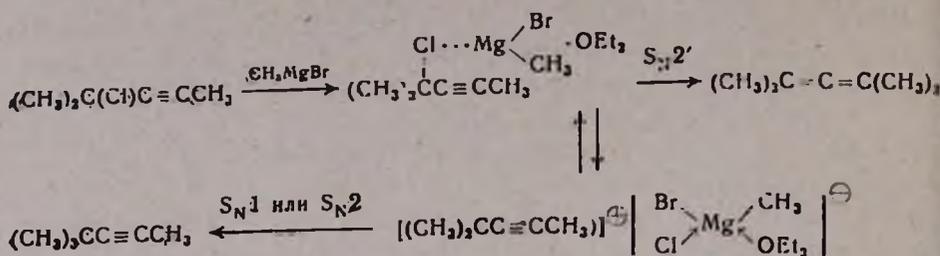


Исходя из того обстоятельства, что такие реакции не протекают через образование металлоорганического соединения алленовой структуры, Бранцма [65] предполагает, что здесь имеет место обычное нуклеофильное замещение (S_N2 и S_N2').

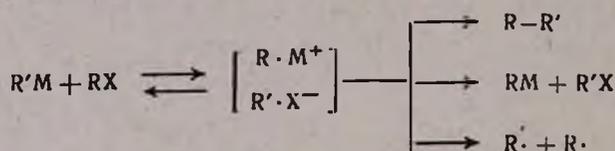
Захарова [68] и Годема [63], а также Бадаян и Саргсян считают, что реакция γ -замещенных пропаргильных галогенидов идет через образование карбкатионного интермедиата.



Примечательно, что при изучении реакции 2-метил- и 2-хлор-3-пентина с реагентами Гриньяра Джакобсу с сотр. [92] удалось идентифицировать все продукты, характерные для ионного механизма. С другой стороны, известно, что для установления механизма той или иной реакции получающиеся продукты сравниваются с продуктами, образующимися в изучаемой реакции в присутствии солей кобальта в качестве катализатора (т. е. на радикальный механизм). Подобный эксперимент на пропаргильных галогенидах показал, что в отсутствие солей кобальта взаимодействие не имеет радикального характера [93]. Джакобсом и сотр. [93] установлено, что при взаимодействии пропаргильных галогенидов с магнийорганическими соединениями константа скорости реакции образования ацетиленового изомера в высшей степени зависит от концентрации реагента. Исходя из этих данных они предполагают, что образование изомерных продуктов происходит разными путями.



В последние годы наметились тенденции рассматривать многие реакции металлорганических соединений с галогенпроизводными, как окислительно-восстановительные процессы [94]. В рамках такой концепции взаимодействие донора (нуклеофила) и акцептора (электрофила) представляет результат переноса электрона (Single electron transfer, механизм-SET) и приводит к образованию радикалов или ион-радикалов.

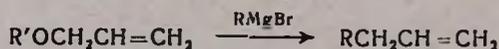


Безусловно, объективной причиной для развития такой концепции послужило появление современных физико-химических методов исследований, особенно химическая поляризация ядер, позволивших регистрировать образование ион-радикальных и радикальных частиц.

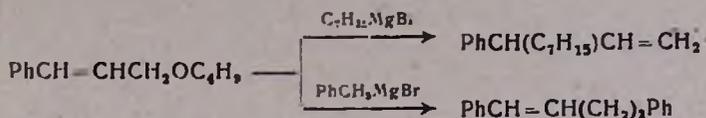
II. Реакции аллильных и пропаргильных простых эфиров с реагентами Гриньяра

1. Реакции аллильных простых эфиров

Хорошо известно, что для реакции Гриньяра в качестве растворителя используются диалкиловые эфиры в широких температурных интервалах. Однако в этих условиях аллильные, бензильные и даже фенильные эфиры реагируют с магниорганическими соединениями [95]. Реакция аллильных эфиров с реагентами Гриньяра впервые была обнаружена при взаимодействии кодеина с метилмагнийбромидом [96]. Затем было показано, что указанный процесс является общим для аллильных эфиров [97, 98].



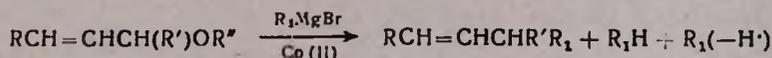
В дальнейшем была исследована зависимость направления реакции от структурных особенностей реагента и субстрата. Так, Хилл и сотр. [98, 99] показали, что бутил-γ-(фенил)аллиловый эфир, реагируя с гептилмагнийбромидом, образует продукт аномального замещения, тогда как с бензилмагнийбромидом—продукт нормального замещения.



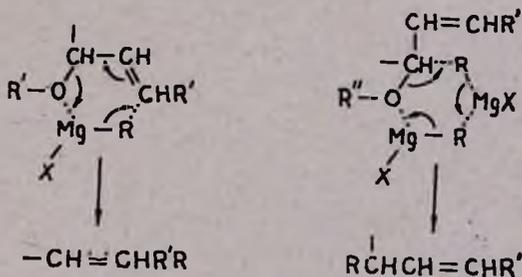
Согласно же данным Кинга и сотр. [100], при взаимодействии кротил (2-метокси)фенилового эфира и фенилмагнибромидом получается смесь продуктов нормального и аномального замещения.

Хилл и сотр. [99], изучая поведение α,γ -дизамещенных аллильных эфиров, выяснили, что бутил- α - (бутил) кротилый эфир, реагируя с этил- и бутилмагнибромидом, с высокими выходами образует продукты нормального замещения. Такая же картина наблюдается и при реакции трет. бутил- α - (трет. бутил) кротилового эфира с фенилмагнибромидом, тогда как с октилмагнибромидом образуются исключительно продукты аномального замещения.

Для выяснения механизма приведенных взаимодействий исследовано влияние условий реакции Хараша на ход процесса. Было установлено, что в присутствии соли кобальта (II) взаимодействие приводит к продуктам, характерным для радикального механизма [95].



Для некаталитических взаимодействий в литературе предлагается ряд альтернативных схем. Из них предположения Лутрингоса и сотр. [97] сегодня представляют только исторический интерес. Согласно этому, аллильный эфир, реагируя с магнигалогенидом (образующимся при получении реагента Гриньяра), дает аллильный галогенид, который в дальнейшем вступает в реакцию замещения. В начале 50-ых годов для взаимодействия аллильных эфиров и реагентов Гриньяра был предложен циклический синхронный механизм [98—101].



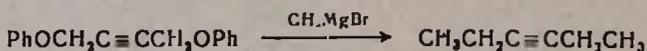
Считают, что процесс протекает через образование промежуточного комплекса. И действительно, Анжелю и сотр. [102], исследуя взаимодействие ацеталя акролена и магниорганического соединения, заметили, что замена диэтилового эфира тетрагидрофураном (в качестве реакционной среды) приводит к сильному уменьшению выхода продуктов замещения. Авторы объясняют это тем, что тетрагидрофуран образует более прочный комплекс с реагентом Гриньяра, чем диэтиловый эфир, что и

затрудняет процесс десольватации реагента. Первые исследования реакции между ацетальными акролеином и реагентом Гриньяра были проведены Захаркиным и Савиной [103].

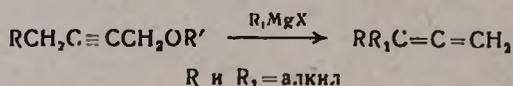
В литературе существует и другая точка зрения, согласно которой, аллильные эфиры реагируют с реагентами Гриньяра по радикальному механизму [104], т. е. продукты как нормального, так и аномального замещения являются результатом рекомбинации радикалов, образующихся при гомолитическом расщеплении исходного эфира. Отметим, что не в пользу подобного механизма говорят те факты, что, когда взаимодействие протекает при сравнительно низких температурах, часто отсутствуют продукты дальнейшего превращения ожидаемых свободных радикалов, а также наличие довольно специфического влияния заместителей в субстрате на направление реакции.

2. Реакции пропаргильных простых эфиров

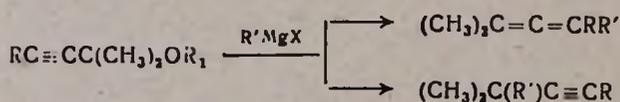
Реакции пропаргильных простых эфиров с реагентами Гриньяра, в отличие от аллильных эфиров, мало исследованы. Первая работа [105] в этой области посвящена реакции 1,4-дифенокси-2-бутина с метилмагнийбромидом, протекающей по схеме



Далее Мкрьяном и сотр. [106—112] показано, что направление взаимодействия пропаргильных эфиров с магнийорганическими соединениями сильно зависит от строения первых. Так, если в случае α -незамещенных пропаргильных эфиров довольно неожиданно протекает только аномальное замещение [106—111]

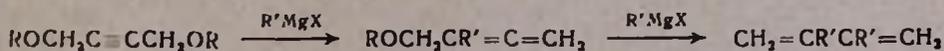


то α,α -диметилпропаргильные эфиры образуют продукты как нормального, так и аномального замещения [106, 110].



Авторами было установлено, что пропаргильные эфиры, содержащие в γ -положении неопентильную группу, с реагентом Гриньяра не дают продуктов замещения [107]. Эти авторы считают, что полученные результаты можно объяснить, если предположить, что взаимодействие имеет радикальный характер. Однако, если бы процесс действительно имел радикальный характер, то следовало ожидать, что третичные пропаргильные эфиры должны были образовать в основном алленовые углеводороды, поскольку, как известно, радикалы более чувствительны к стерическим эффектам [113].

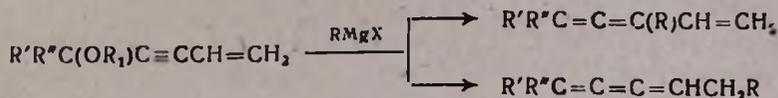
Мкряном и сотр. [107] было исследовано также взаимодействие пропаргильных *бис*-эфиров с реагентами Гриньяра. Ими было показано, что при этом образуются продукты ди- и моноаномального замещения.



Уместно вспомнить, что пропаргил-*бис*-фениловый эфир в аналогичных условиях вступает только в реакцию нормального замещения [105].

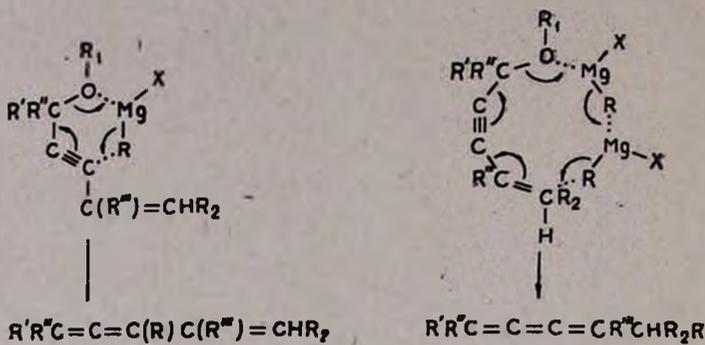
Ацетали пропиолового альдегида, аналогично ацеталам акролеина, также реагируют с реагентами Гриньяра. Реакция протекает в присутствии солей меди (II), приводя к образованию продуктов как замещения, так и присоединения [114—116].

Совсем недавно было показано, что реакция винилпропаргильных эфиров с магнийорганическими соединениями приводит к продуктам аномального замещения [75].



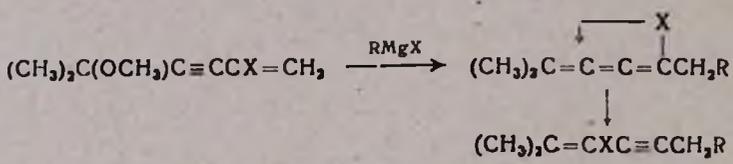
Выяснено, что соотношение винилалленового и бутатриенового углеводов сильно зависит как от строения входящей (R), так и уходящей (OR₁) групп. Так, если реагент содержит углеродный заместитель нормального строения, то получают в основном винилаллены, если же заместитель разветвленный, то образуются исключительно бутатриены. Далее, при увеличении стерических факторов уходящей группы 1,5-аномальное замещение становится преобладающим [75]. Этими же авторами установлено, что появление объемистых заместителей при α-углероде также направляет реакцию в сторону образования бутатриенов, в то время как эфиры моно- или незамещенных винилпропаргильных спиртов приводят только к винилалленам [117].

Исследование влияния заместителей при кратной связи системы показало, что геминально замещенные винилпропаргильные системы реагируют с реагентами Гриньяра аналогично винилпроизводным, однако в случае тризамещенных (при двойной связи) производных единственными продуктами взаимодействия являются винилалленовые углеводороды [118]. Исходя из того, что взаимодействие не приводит к соединениям, характерным для радикальных реакций, а также отсутствия продуктов нормального замещения, авторы [117] предполагают, что реакция протекает через циклическое переходное состояние, причем величина цикла определяется стерическими эффектами заместителей как в субстрате, так и в реагенте, т. е. направленность реакции фактически зависит от конформации и конфигурации исходных соединений. Понятно, что в случае шестичленного циклического переноса получают винилаллены, а десятичленного цикла—кумуляны.



Аналогично алкилмагниггалогенидам, с винилпропаргиловыми эфирами реагируют и аллилмагниггалогениды, с той лишь разницей, что при применении амбидентных карбанионов происходит и аллильная перегруппировка [119].

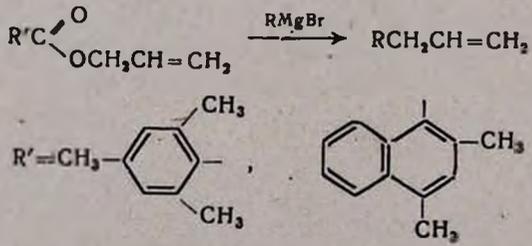
Весьма интересно то обстоятельство, что при вовлечении в реакцию с магниорганическими соединениями галогенвинилацетиленовых соединений наряду с 1,5-аномальным замещением наблюдается новый вид изомеризации—галлотропия в промежуточно образующемся галогенбутатриене [120].



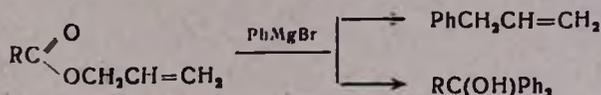
III. Реакции аллильных и пропаргильных сложных эфиров с реагентами Гриньяра

1. Реакции аллильных сложных эфиров

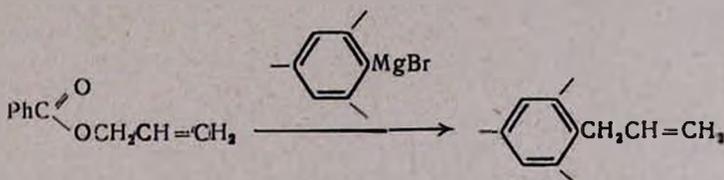
Известно, что при взаимодействии аллильных сложных эфиров с магниорганическими соединениями наряду с замещением имеет место и присоединение к карбонильной группе. Причем установлено, что варьированием стерическими эффектами заместителей можно реакцию проводить в желаемом направлении. Так, если реакция аллильного эфира орто-замещенной бензойной кислоты с фенилмагнигбромидом идет по карбонильной группе [121], то аллильные эфиры три- и более замещенной бензойной кислоты дают продукты замещения [121, 122].



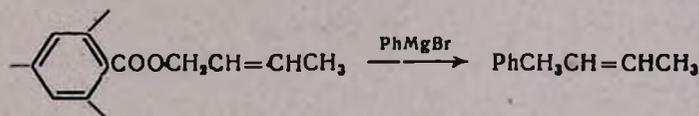
Аналогично последнему протекает взаимодействие между аллильными эфирами тризамещенной уксусной кислоты и фенилмагниибромидом [122]. Между тем, аллильный эфир капроновой кислоты, реагируя с фенилмагниибромидом, образует продукты как замещения, так и присоединения [128].



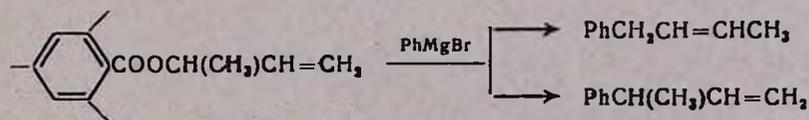
Такой ход реакции является следствием влияния пространственных факторов заместителей, находящихся в α - и β -положении субстрата (кислотной части). Можно было ожидать, что наличие стерических эффектов в реагенте, в отличие от аналогичных в субстрате, должно способствовать замещению. И действительно, Гильманом [123] и Арнольдом [124] было показано, что при взаимодействии аллильного эфира бензойной кислоты с 2,4,6-триметилфенилмагниибромидом в основном получается продукт замещения—аллилмеситилен.



Немалую роль играют пространственные факторы и в определении направления замещения. Так, было установлено, что при взаимодействии кротилмеситиоата и фенилмагниибромиды протекает нормальное замещение [125].



В отличие от приведенного в случае α -метилаллилмеситиоата наблюдается как нормальное, так и аномальное замещение, причем преобладающим является процесс с перемещением реакционного центра [26, 125].

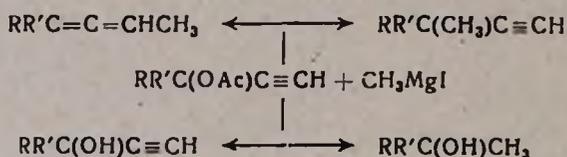


Не меньший интерес представляет и то обстоятельство, что изменение объема реагента также влияет на направление замещения. Если реакция кротилмеситиоата с фенилмагниибромидом приводит исключительно к продуктам нормального замещения [126], то в случае бутилмагниибромиды образуется смесь замещенных алкенов [127]. Аналогич-

ная картина наблюдается и у аллильных эфиров уксусной кислоты [128, 129]. Некоторые авторы [127] находят, что в указанных реакциях продукты нормального замещения получают через циклический перенос (синхронный механизм), хорошо объясняющий влияние α -заместителей на направление замещения. Они считают, что аномальное замещение не может протекать по циклическому механизму, хотя и не обосновывают свое мнение. Другие [27, 126], исходя из того факта, что из двух изомерных аллильных сложных эфиров образуется смесь олефинов примерно одинакового содержания (как и у аллильных галогенидов), предполагают, что указанное взаимодействие протекает через ион карбония (асинхронный механизм). Однако против ионного механизма свидетельствует то обстоятельство, что в этих реакциях пространственная структура двойной связи большей частью не меняется [127]. Несмотря на это Эванс и сотр. [127], изучая взаимодействие геранилмезитиоата с алкилмагни-бромидом, выделили все продукты, характерные для ионного механизма, на основании чего они заключили, что реакция протекает через образование ионных пар.

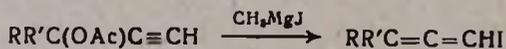
2. Реакции пропаргильных сложных эфиров

Ацетаты третичных ацетиленовых карбинолов, подобно аллильным аналогам, реагируя с магниорганическими соединениями, образуют продукты как замещения, так и присоединения по карбонилу, причем в случае ацетатов первичных и вторичных ацетиленовых карбинолов имеет место только присоединение [130].



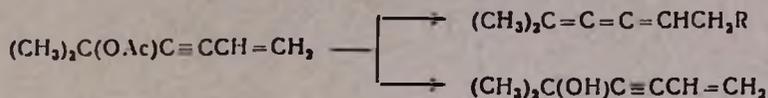
Аналогично реагируют пропаргильные эфиры бензойной и нитробензойной кислоты [131].

Следует отметить, что в ряде случаев при применении метилмагни-йодида были выделены йодаллены.



Было установлено, что при взаимодействии пропаргильных сложных эфиров и реагентов Гриньяра уменьшение стерического фактора способствует процессу присоединения [132]. Имеется утверждение о том, что в аналогичных реакциях пропаргильные сложные эфиры, содержащие в γ -положении гидроксильную группу, не образуют продуктов аномального замещения и что пропаргильные бис-сложные эфиры с реагентами Гриньяра образуют все ожидаемые продукты [133].

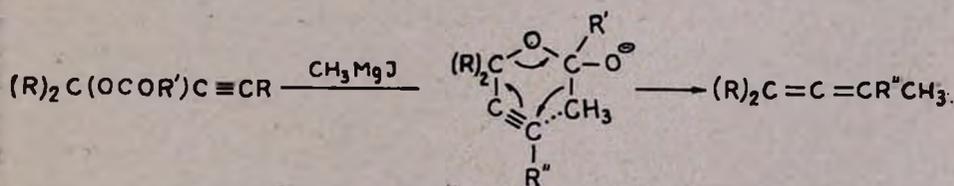
В последнее время показано, что довольно специфично реагируют с реагентами Гриньяра и ацетаты винилпропаргильных спиртов. Так, выяснено, что если реагент содержит разветвленную цепь—ацетиленовые третичные карбинолы, то имеют место как замещение, так и присоединение [44]).



Как видно из приведенной схемы, аналогично простым эфирам с объемистыми заместителями, здесь наблюдается лишь 1,5-аномальное замещение. Авторы это объясняют тем, что в обоих случаях эфирные группы находятся в синперипланарной конформации и в большей степени экранируют β -углерод тройной связи, вследствие чего исключается атака на этот углерод и, следовательно, и 1,3-аномальное замещение. Отметим, что при применении в указанной реакции эфиров первичных и вторичных винилпропаргильных спиртов протекает только присоединение по карбонилу.

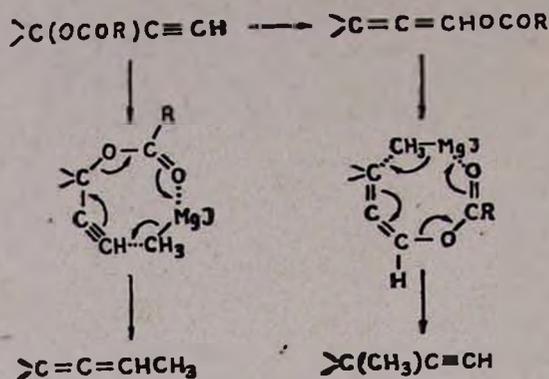
Предполагается, что взаимодействие между пропаргильными сложными эфирами и реагентами Гриньяра, аналогично аллильным сложным эфирам, протекает через образование промежуточного комплекса [124]. По мнению Аренса и сотр. [65], в случае сложных эфиров, имеющих терминальную ацетиленовую группировку, реакция протекает посредством карбена (цивтертона). Надо отметить, что полученные позже данные не подтверждают это мнение. В частности, показано, что обработка реакционной смеси тяжелой водой не приводит к аллену, содержащему атом дейтерия [67].

Для образования алленовых соединений—продуктов аномального замещения, предложена также схема присоединения-замещения [131].

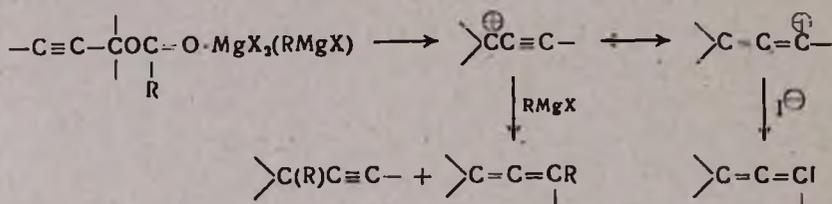


Однако до сих пор не зафиксированы такие алленовые соединения, которые содержали бы радикал (R'), находящийся в эфирной группировке.

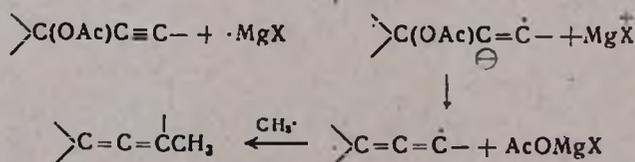
Далее для взаимодействия пропаргильных сложных эфиров с реагентами Гриньяра был предложен циклический перенос по схеме [132].



Следует отметить, что взаимодействие пропаргильных сложных эфиров с магниорганическими соединениями протекает нестереоспецифично. Исходя из этого предполагают, что реакция осуществляется по ионному механизму [67].

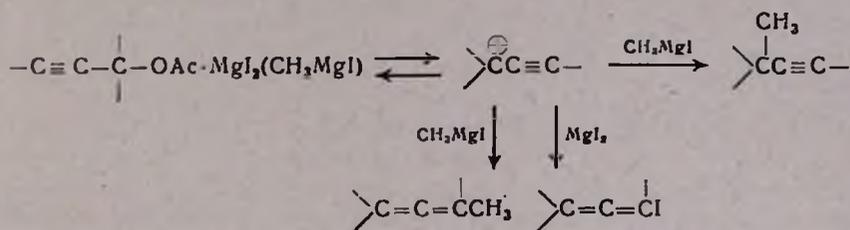


Выяснению механизма реакции между пропаргильным сложным эфиром и реагентами Гриньяра посвящены довольно интересные работы [134—136], авторы которых установили, что, если исходный метилмагниййодид готовить в присутствии ацетата (*in situ*), то единственным продуктом реакции являются метилаллены. Последние не получают если реагент Гриньяра изготовлен заранее. При проведении реакции в присутствии эквимольного количества йодида магния [134], независимо от способа получения метилмагниййодида, основным направлением взаимодействия становится замещение. Интересно, что в присутствии четырех эквимольных количеств магниййодида довольно неожиданно образуются исключительно йодаллены. Авторы [134] считают, что такое варьирование условий реакции приводит к изменению ее механизма и соответственно влияет на природу конечных продуктов. Так, в присутствии магниййодида процесс приобретает радикальный характер, вследствие чего преобладающими продуктами становятся метилаллены [130]. Надо отметить, что авторам удалось выделить ожидаемые продукты рекомбинации образующихся радикалов.



В пользу радикального механизма свидетельствует и то обстоятельство, что в присутствии хлористого кобальта получаются в основном вышеуказанные димеры.

Горе с сотр. [135] считают, что взаимодействие пропаргильных сложных эфиров с заранее приготовленными магнийорганическими соединениями в присутствии йодистого магния протекает по ионному механизму.



Довольно интересные результаты были получены, когда во взаимодействии с метилмагниййодидом ввели пропаргильные ацетаты, имеющие в α -положении циклопропил-, циклобутил- и 4-пентенилзаместители [136]. Известно, что реакции циклоприсоединения, протекающие через образование 1-гексен-5-илкарбокатиона, приводят к производным циклогексана, а через образование 1-гексен-5-илрадикала — к производным циклопентана [137]. Однако неожиданным образом пропаргильный ацетат, содержащий заместитель, способный реагировать генерацией карбокатионных или радикальных интермедиатов, как в условиях радикального, так и ионного процессов, не приводит к образованию циклических продуктов.

Далее ими же выяснено, что при взаимодействии пропаргильных ацетатов, содержащих α -циклопропил- и циклобутилзаместители, с метилмагниййодидом не наблюдается раскрытия циклов. Нетрудно заметить, что в этих случаях либо ожидаемые радикалы или катионы не образуются, либо вследствие специфических свойств последних процесс циклизации или раскрытия цикла не происходит. Горе и сотр. отдают предпочтение последнему. С целью подтверждения этого авторы вовлекли в реакцию метилциклопропилэтинилкарбинол с метиллитием в присутствии хлористого титана, преднамеренно создав условия протекания только радикального процесса. Раскрытия цикла в этом случае также не наблюдается. Исходя из этих данных, авторы заключают, что в реакциях пропаргильных сложных эфиров с реагентами Гриньяра в зависимости от условий могут реализоваться и ионный, и радикальный механизмы.

* * *

Приведенные данные показывают, что реакции аллильных и пропаргильных систем с реагентами Гриньяра, кроме теоретического интереса, действительно имеют важное практическое значение для синтеза разно-

образных алкенов, алкинов и 1,2-алкадиенов. Мы уверены, что в будущем все больше будет ощущаться необходимость применения алкильных и пропаргильных систем в реакции Гриньяра, т. к. именно этот путь наиболее приемлемый для построения ценных непредельных молекул, содержащих и функциональные группы. Эти реакции стали предметом глубокого и детального изучения во многих научных центрах.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Tiffeneau, Chem. Zentr., 2, 1038 (1904).
2. E. Гришевич-Трокимовски, ЖФХ, 43, 201 (1912).
3. G. Vavon, I. Collin, I. Fouchur, Compt. rend., 1939, 208.
4. A. Brissaut, S. Czerecki, C. Georgoullis, Compt. rend., 1971, 272.
5. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Плато, М. И. Розенград, Г. А. Тарасова, ЖОХ, 17, 1503 (1947).
6. А. Л. Либерман, В. А. Казанский, Compt. rend., 1943, 353.
7. C. Grant, C. E. Boordund, A. L. Henne, J. Am. Chem. Soc., 67, 1237 (1945); I. V. Braun, I. Kopp, Ber., 70, 1750 (1937).
8. А. Ф. Плато, В. И. Станко, ДАН СССР, 114, 339 (1957).
9. M. A. Berlande, Bull. Soc. Chim. France, 1942, 644.
10. W. R. Biggerstaff, A. P. Menditto, I. Yokoyama, J. Org. Chem., 19, 934 (1954).
11. Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, ЖОХ, 20, 868 (1950).
12. Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, ЖОХ, 22, 577 (1952).
13. Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, Н. И. Волчинская, М. Ю. Лурье, ЖОХ, 23, 400 (1953).
14. I. Colonge, C. Pollane, Bull. Soc. Chim. France, 1955, 953; Р. Я. Левина, А. А. Файнзильберг, Н. П. Шушерина, ЖОХ, 18, 1775 (1948).
15. Е. Б. Соколова, М. П. Шебанова, А. П. Триčkова, ЖОХ, 30, 2161 (1960).
16. J. P. Danehy, D. B. Killian, I. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 58, 611 (1936).
17. А. Ф. Плато, В. И. Станко, ДАН СССР, 113, 616 (1957).
18. H. V. Rissaghem, Bull. Soc. Chim. Belg., 39, 349 (1930).
19. C. Prevost, Bull. Soc. Chim. France, 1931, 1372.
20. R. Lespleau, P. Heltzmann, Compt. rend., 1935, 1077.
21. C. Prevost, G. Richard, Bull. Soc. Chim. France, 1931, 1368.
22. A. L. Henne, H. Chanon, A. Turk, J. Am. Chem. Soc., 63, 3474 (1941).
23. Р. Я. Левина, С. А. Егорова, ЖОХ, 16, 821 (1946).
24. S. Czerniecki, C. Georgoullis, B. Gross, C. Prevost, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 3713.
25. W. C. Young, I. D. Roberts, H. Wax, J. Am. Chem. Soc., 67, 841 (1945).
26. M. Andrac, Compt. rend., 1961, 256.
27. K. W. Wilson, J. D. Roberts, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 71, 2019 (1949).
28. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузова, Изв. АН СССР, 1948, 246.
29. Р. Я. Левина, А. М. Панюшкина, Н. А. Шилова, Н. А. Смирнова, К. Д. Щербак ова, Н. И. Шор, ЖОХ, 11, 411 (1941).
30. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Т. М. Ушакова, ЖОХ, 26, 398 (1956).
31. W. H. Carothers, G. I. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 280 (1933).
32. W. H. Carothers, G. I. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 2813 (1933).
33. M. Andrac, Ann. Chim., 9, 287 (1964).
34. R. E. Ireland, M. I. Dawson, Ch. A. Lipinski, Tetrah. lett., 1970, 2247.
35. А. Н. Пудовик, Г. М. Винокурова, ЖОХ, 10, 345 (1949).

36. A. Kirrmann, *Comp. rend.*, 1926, 1625; I. Colonge, M. Ducarre, *Comp. rend.*, 1965, 5141; A. Kirrmann, A. Wurtski, L. Wakselman, C. Ragoussia, C. R. Nikitas, *Comp. rend.*, 1969, 268.
37. H. Pourrat, *Compt. rend.*, 1949, 1031.
38. M. Hudlicky, *Chem. Listy*, 51, 336 (1957).
39. H. Normant, S. Lecoller, *Compt. rend.*, 1960, 722.
40. R. Lespleau, *Comp. rend.*, 1921, 1236.
41. R. Lespleau, M. Bourguet, *Org. Syntheses. Coll.*, Vol., X, 186 (1941).
42. P. Caubare, *Comp. rend.*, 1965, 193.
43. I. Gore, I. P. Dulcere, *J. Chem. Soc.*, 1972, 866.
44. M. C. Саргсян, Ш. О. Бадабян, *Арм. хим.*, 30, 404 (1977).
45. E. B. Ruid, I. F. Yost, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1807 (1950).
46. P. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Т. И. Танцырова, *Вестник МГУ*, 6, 137 (1951).
47. G. W. Barber, *J. English*, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 746 (1951).
48. P. Я. Левина, Т. И. Танцырова, Е. Г. Троцова, *ЖОХ*, 23, 729 (1953).
49. P. Я. Левина, В. Р. Скварченко, *Вестник МГУ*, 6, 91 (1951).
50. A. Valetex, *Ann. Chim.*, 3, 644 (1948).
51. P. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Ю. Б. Коган, Е. Г. Трешкова, *ЖОХ*, 19, 62 (1949).
52. P. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Е. Г. Терешкова, В. М. Татевски, *ЖОХ*, 20, 419 (1950).
53. P. Я. Левина, В. Р. Скварченко, А. С. Окуневич, Е. Г. Трешкова, *ЖОХ*, 23, 725 (1953).
54. F. Sondhelmer, R. Wolovsky, D. A. Ben-Efralm, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1686 (1961).
55. R. E. Ireland, D. I. Marciu, C. A. Lipinski, *Tetrah. Lett.*, 1970, 2247.
56. M. S. Kharash, P. Reilmuth, Grignard Reaction of nonmetallic substances, Prentice-Hall, N. Y., 1954; R. G. Gough, A. I. Dixon, *J. Org. Chem.*, 33, 2148 (1968).
57. C. Stanislas, C. Georgoullis, B. Grossst, B. Prevost, *Bull. Soc. Chim. France*, 1968, 3720.
58. O. Yoshihiro, M. Tsutomu, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 45, 2947 (1975).
59. Y. Ohbe, Г. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 48, 2389 (1975).
60. Y. Ohbe, T. Matsuda, *Tetrah.*, 29, 2989 (1973).
61. Y. Ohbe, M. Takagi, T. Matsuda, *Tetrah.*, 30, 2669 (1974).
62. C. Prevost, P. M. Gaudemar, J. Honigberg, *Compt. rend.*, 1950, 1186.
63. P. M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 1, 161 (1956).
64. P. Seratosa, *Tetrah. Lett.*, 1964, 895.
65. L. Brandema, I. R. Arans, *Res. Trav. Chim.*, 86, 734 (1967).
66. А. И. Захарова, Г. М. Мурадов, *ЖОХ*, 23, 1981 (1953).
67. I. Gore, M. L. Roumenstant, *Tetrah. Lett.*, 1970, 891.
68. А. И. Захарова, *ЖОХ*, 17, 1277 (1947).
69. А. И. Захарова, *ЖОХ*, 19, 1297 (1949).
70. А. И. Захарова, P. A. Сапожникова, *ЖОХ*, 22, 1804 (1952).
70. А. И. Захарова, P. A. Сапожникова, *ЖОХ*, 22, 1804 (1952).
71. G. F. Henlon, T. F. Vanigan, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1202 (1946).
72. K. N. Campbell, L. T. Eby, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1798 (1940).
73. G. Dupont, R. Dulou, G. Lefebvre, *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, 653.
74. S. Gelin, R. Dollin, M. Albrand, *Comp. rend.*, 1967, 1183.
75. Ш. О. Бадабян, М. С. Саргсян, *Арм. хим. ж.*, 27, 651 (1974).
76. W. R. Taylor, F. M. Strong, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4263 (1950).
77. W. J. Gensler, G. R. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4601 (1951).
78. H. M. Walborsky, R. H. Davis, D. R. Hewton, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2590 (1951).
79. W. I. Gensler, A. P. Mahadevan, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3076 (1955).
80. А. И. Захарова, Г. М. Мурашова, *ЖОХ*, 25, 1453 (1955).

81. W. J. Gensler, A. P. Mahadevan, J. Am. Chem. Soc., 78, 167 (1956).
82. W. J. Gensler, A. P. Mahadevan, I. Casella, J. Am. Chem. Soc., 78, 163 (1956).
83. S. S. Nigam, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1957, 3868.
84. A. W. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 1946, 1009.
85. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, В. Р. Скварченко, Вестник МГУ, 9, 63, (1954).
86. Р. Я. Левина, В. В. Ершов, Ю. С. Шабаров, ЖОХ, 23, 1124 (1953).
87. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, В. Р. Скварченко, ЖОХ, 20, 294 (1950).
88. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, Вестник МГУ, 8, 77 (1953).
89. А. Д. Петров, Л. Н. Лаврицева, ДАН СССР, 89, 313 (1954).
90. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, ДАН СССР, 84, 509 (1952).
91. N. Lumbruso-Bader, E. M. Michel, C. Troyanowsky, Bull. Soc. Chim. France 1967, 189.
92. T. L. Jacobs, R. A. Mayers, J. Am. Chem. Soc., 86, 5244 (1964).
93. T. L. Jacobs, P. Premprer, J. Am. Chem. Soc., 89, 6177 (1967).
94. Н. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, О. А. Реутов, Усп. хим., 45, 661 (1976).
95. M. S. Kharasch R. L. Huang, J. Org. Chem., 17, 669 (1952).
96. L. Smell, K. C. Yuen, J. Am. Chem. Soc., 58, 192 (1936); L. Small, S. G. Turnbull, H. M. Fitch, J. Org. Chem., 3, 204 (1938); L. Small, H. M. Fetch, W. E. Smith, J. Am. Chem. Soc., 58, 1457 (1936).
97. A. Luttringhaus, G. V. Saaf, E. Sucker, G. Borth, Ann., 557, 46 (1947).
98. C. M. Hill, L. Haynes, D. E. Simmons, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 75, 5408 (1953).
99. C. M. Hill, D. E. Simmons, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 77, 3889 (1955).
100. R. I. Meltzer, J. A. King, J. Am. Chem. Soc., 75, 1355 (1953).
101. C. Blomberg, A. D. Vreugdenhil, P. Vink, Rec. Trav. Chim., 84, 1409 (1965).
102. R. Quelet, P. Bercit, I. Angelo, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 3258.
103. А. И. Захаркин, Л. А. Савина, Изв. АН СССР, 1963, 1693.
104. R. Quelet, P. Bercot, I. Angelo, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 4636.
105. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, Вестник МГУ, 8, 1115 (1953).
106. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, С. М. Гаспарян, Изв. АН Арм. ССР, 19, 37 (1966).
107. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Аветисян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОрХ, 3, 803 (1967).
108. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Аветисян, Ш. Л. Мнджоян, Изв. АН Арм. ССР, 21, 124 (1968).
109. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Материалы научно-технической конференции ВНИИПолимер, 3, 59 (1970).
110. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. К. Мелконян, А. А. Назарян, ЖОХ, 6, 912 (1970).
111. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. К. Мелконян, ЖОХ, 7, 27 (1971).
112. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, ЖОрХ, 8, 1397 (1972)
113. Органические реакции, т. 13, ИЛ, М., 1966, стр. 110.
114. I. L. Morcau, M. Gaudemar, J. Organomet. Chem., 108, 159 (1976).
115. A. Alexakis, A. Commerçon, I. Villieras, J. F. Normant, Tetrah. Lett., 1976, 231.
116. C. Tadema, P. Vermer, I. Meijer, L. Brandsma, Rec. Trav. Chim., 95, 66 (1976).
117. М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 23, 546 (1975).
118. М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 167 (1976).
119. М. С. Саргсян, А. А. Пашаян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 728 (1977).
120. М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 416 (1978).
121. I. Richard, T. Arnold, H. Bank, R. Liggett, J. Am. Chem. Soc., 63, 3444 (1941).
122. T. R. Arnold, R. W. Liggett, J. Am. Chem. Soc., 64, 2875 (1942).
123. H. Gilman, F. Rollinson, Bull. Soc. Chim. France, 1929, 640.
124. R. T. Arnold, R. W. Liggett, S. Searles, J. Am. Chem. Soc., 70, 3938 (1948).
125. R. T. Arnold, S. Searles, J. Am. Chem. Soc., 71, 2021 (1949).
126. R. T. Arnold, R. W. Liggett, J. Am. Chem. Soc., 67, 337 (1965).

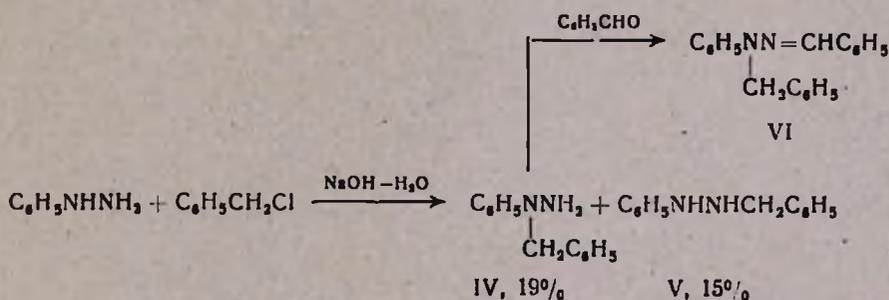
127. *G. M. C. Higgins, B. Saville, M. B. Evans*, *J. Chem. Soc.*, 1965, 702.
128. *А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочетков*, *Изв. АН СССР*, 1949, 623.
129. *А. Н. Несмеянов Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочетков*, *Изв. АН СССР*, 1951, 273.
130. *M. L. Roumestant, I. Gore*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1972, 593.
131. *M. L. Roumestant, I. Gore*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1972, 598.
132. *P. Perriot, M. Gaudemar*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1974, 689.
133. *R. Baudouy, I. Gore, M. L. Roumestant*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1973, 2506.
134. *I. Gore, M. L. Roumestant*, *Tetrah. Lett.*, 1971, 1027.
135. *F. Coulomb-Delbecj, I. Gore*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1976, 533.
136. *F. Coulomb-Delbecj, I. Gore*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1976, 541; *Angew. Chem.* 88, 537 (1976).
137. *M. Julla*, *Acc. Chem. Res.*, 4, 386 (1971).

18%, 4 мол. %—на 24%, причем увеличение количества ХТЭБА приводит в основном к возрастанию доли диалкилированного продукта, что согласуется с [7]. Как видно из данных таблицы, максимальный выход I (74%) получается при использовании 2-кратного избытка анилина, а II (18%)—2-кратного избытка хлористого бензила.

Проведение реакции в растворителях—диметилсульфоксиде (ДМСО) и бензоле, не оказывает существенного влияния на суммарный выход продуктов алкилирования, однако несколько увеличивает селективность реакции [7]. Отметим, что в условиях реакции: 60°, 5 час., 2 мол. % ХТЭБА, I подвергается дальнейшему N-алкилированию эквивалентным количеством хлористого бензила с выходом 41%.

Ранее было сообщено, что катализируемое натрием алкилирование фенилгидразина стиролом при 85° и 5 час. приводит к 1-фенил-1-(2'-фенилэтил)гидразину III с выходом 34%, строение которого было доказано образованием соответствующего гидразона из III и бензальдегида [8]. В настоящей работе установлено, что увеличение температуры взаимодействия до 110° повышает выход III до 56%. Строение последнего подтверждено данными масс-спектрометрии.

Интересно протекает алкилирование фенилгидразина хлористым бензилом в присутствии избытка 50% раствора едкого натра. Найдено, что в результате алкилирования как α -, так и β -атомов азота образуются 1-фенил-1-бензилгидразин (II) и 1-фенил-2-бензилгидразин (III).



Алкилирование фенилгидразина хлористым бензилом в двухфазной каталитической системе также приводит к образованию IV и V с выходами 29 и 12%, соответственно.

Экспериментальная часть

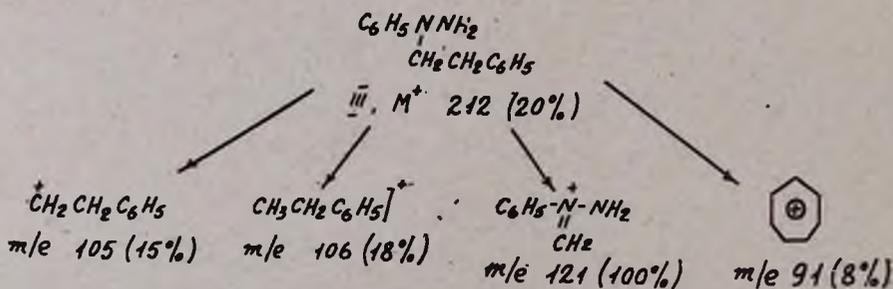
Алкилирование анилина хлористым бензилом. Смесь 0,03—0,06 моля анилина, 0,03—0,06 моля хлористого бензила, 10 мл 50% раствора едкого натра, 10 мл растворителя, 1—4 мол. % (по анилину) ХТЭБА перемешивали при 25—80° 2—15 час. (табл.). Реакционную смесь нейтрализовали 10% раствором соляной кислоты, экстрагировали эфиром, растворитель отгоняли. Выходы продуктов реакции определяли по ГЖХ и сравнивали с данными вакуумной перегонки.

Алкилирование анилина хлористым бензилом

Соотношение анилина и хлористого бензила, моли	Добавка растворителя	Кол-во ХТЭБА в мол. % по анилину	Тем-ра взаимодействия, °С	Продолжительность взаимодействия, час	Выход продуктов реакции, %		
					суммарный	I	II
1:1	—	—	25	5	10	6	4
1:1	—	2	25	5	55	39	16
1:1	—	2	25	15	81	50	31
1:1	—	—	60	5	67	40	27
2:1*	—	—	60	5	67	49	18
1:1	—	1	60	5	77	50	27
1:1	—	2	60	2	68	44	24
1:1	—	2	60	5	85	50	35
1:1	—	4	60	5	94	51	43
2:1	—	2	60	5	87	74	13
1:2	—	2	60	5	78	30	48
1:1	DMCO	2	60	2	71	50	21
1:1	DMCO	2	60	5	82	53	29
1:1	DMCO	2	80	5	82	56	26
1:1	Бензол	2	60	5	86	54	32

* Опыт без раствора NaOH.

Алкилирование фенилгидразина стиролом. Смесь 0,1 моля фенилгидразина, 0,1 моля стирола, 0,1 г натрия, 0,1 г неозона «Д» перемешивали при 110° 5 час. Перегонкой в вакууме выделили 12 г (56%) III с т. кип. 148—149°/1 мм [8]. В масс-спектре III наряду с пиком молекулярного иона (M^+ 212) присутствуют фрагменты, образование которых можно представить следующей схемой:



Алкилирование фенилгидразина хлористым бензилом. Смесь 0,03 моля фенилгидразина, 0,03 моля хлористого бензила, 10 мл 50% раствора едкого натра, 2 мол. % ХТЭБА перемешивали при 60° 2 часа. Реакционную смесь нейтрализовали 10% раствором соляной кислоты, экстрагировали эфиром, растворитель отгоняли, вакуумной перегонкой реакционной смеси выделили IV и V.

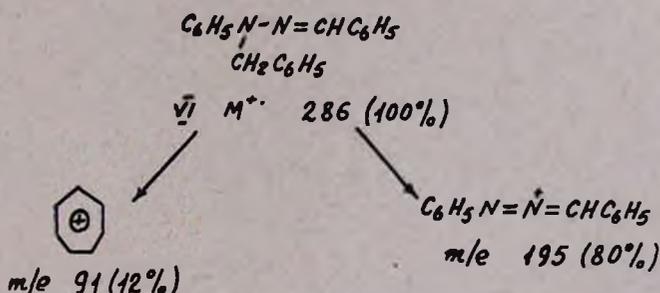
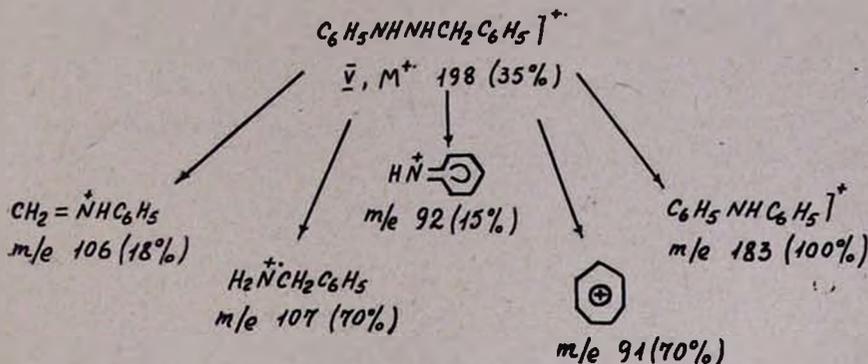
IV, вязкая жидкость, т. кип. 130—133°/1 мм. Найдено %: С 78,97; Н 7,01; N 14,29. C₁₃H₁₄N₂. Вычислено %: С 78,79; Н 7,07; N 14,04.

V, т. пл. 105° (из этилового спирта). Найдено %: С 78,92; Н 7,17; N 13,80. C₁₃H₁₄N₂. Вычислено %: С 78,79; Н 7,07; N 14,04.

В отличие от V IV с бензальдегидом образует соответствующий гидразон (VI, выход 96%).

VI, т. пл. 107° (из этилового спирта). Найдено %: С 83,69; Н 6,40; N 9,73. C₂₀H₁₈N₂. Вычислено %: С 83,92; Н 6,29; N 9,79.

Строения V и VI доказаны масс-спектрометрией. Схемы распада V и VI представляются следующим образом:



ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 50 мл/мин, размеры колонок 2000×3 мм, температура 200—280°, неподвижная фаза алиэзон-L 10% на хромосорбе-W.

Масс-спектры снимали на модифицированном приборе МХ 1303 с прямым вводом образца при температурах 50 (I, V) и 80° (VI) и 40 эВ.

ԵՐԿՖԱԶ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ ԱՆԻԼԻՆԻ ԵՎ ՖԵՆԻԼՆԻԴԻՐԱԶԻՆԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԲԵՆԶԻԼ ՔԼՈՐԻԴՈՎ

Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Ժ. Լ. ԶԱՆԶՈՒՅԱՆ, Ռ. Խ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Երկֆազ կատալիտիկ սիստեմում անիլինի փոխազդեցությունը բենզիլ քլորիդի հետ բերում է ռեակցիայի մոնո- և դիալկիլված արգասիքների առա-

չափմանը՝ N-բենզիլանիլինի և N, N-դիբենզիլանիլինի, ֆենիլհիդրազինի դեպ-
քում առաջին արգասիքներ են հանդիսանում 1-ֆենիլ-1-բենզիլհիդրազինը
և 1-ֆենիլ-2-բենզիլհիդրազինը:

ALKYLATION ON ANILINE AND PHENYLHYDRAZINE WITH BENZYL CHLORIDE IN A TWO-PHASE CATALYTIC SYSTEM

A. Ts. MALKHASSIAN, J. L. JANJULIAN, R. T. GRIGORIAN,
S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSIAN

The interaction of aniline with benzyl chloride in a two-phase cata-
lytic system led to the formation of mono and dialkylated reaction pro-
ducts, viz. N-benzylaniline and N,N-dibenzylaniline. In case of phenyl-
hydrazine alkylation of α , as well as of β -nitrogen atoms takes place as
a result of which 1-phenyl-1-benzylhydrazine and 1-phenyl-2-benzylhyd-
razine are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. G. Willson, T. S. Wheeler, Org. Synthesis, 8, 38 (1928).
2. W. J. Hickinbottom, J. Chem. Soc., 1930, 992.
3. S. Huntig, M. Klessel, Chem. Ber., 91, 380 (1958).
4. H. Normant, T. Cuvigny, Bull. Soc. Chim. Fr., 1965, 1867.
5. М. Макоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
6. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, 8, 81 (1956).
7. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, Э. М. Асатрян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян,
Арм. хим. ж., 32, 223 (1979).
8. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 611 (1977).

УДК 542.91+547.759.4.

**N-[β-(ИНДОЛИЛ-3')ЭТИЛ]ИМИДЫ ЦИКЛОГЕКСАНОН-
 цис-3,4-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

С. А. ПОГОСЯН, Л. Л. ОГАНЕСЯН и Д. З. ПАРТЕВ

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

Поступило 3 V 1979

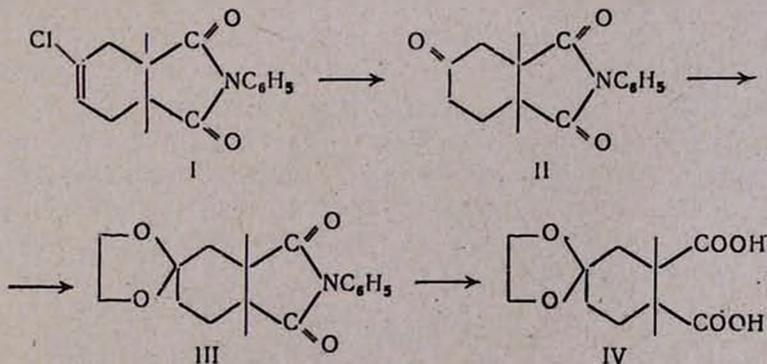
Описан синтез N-[β-(индолил-3')этил]имидов циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты VII, являющихся промежуточными соединениями для получения некоторых аналогов иохимбина.

Библ. ссылок 4.

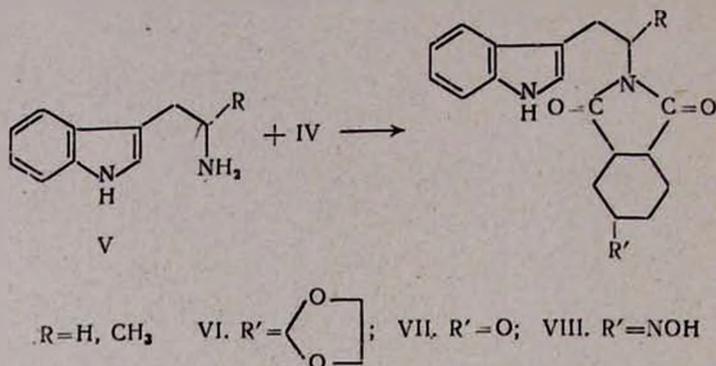
С целью получения новых структурных аналогов иохимбина, содержащих кетонную группу в кольце E, мы осуществили синтез некоторых промежуточных имидов VII путем конденсации эквимольных количеств триптамина, α-метилтриптамина с этиленкеталем циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты IV.

Имиды IV могут быть использованы в качестве исходных соединений как для получения оснований, родственных иохимбину [1], так и для синтеза некоторых соединений изоиндолинового строения IX, в ряду которых были найдены соединения с интересными биологическими свойствами [2, 3].

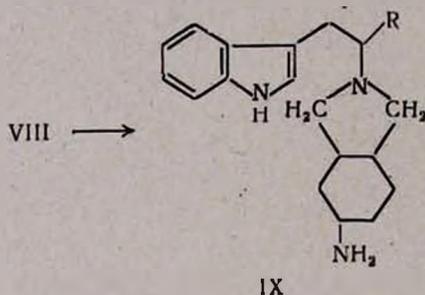
Для синтеза этиленкетала циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты IV был использован фенилимид 4-хлорциклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты I [4], сернокислотный гидролиз которого привел к кетонимиду II. Кетализацией II и омылением имидокетала III 85% гидразингидратом был получен IV.



При термической конденсации триптамина V с IV рядом с основным продуктом реакции образуется незначительное количество кетоимида VII в результате декатализа VI в условиях реакции.



Кетализацией смеси VI и VII нам удалось выделить в чистом виде кеталь VI. В дальнейшем нам удалось показать, что имида могут быть получены в индивидуальном виде путем продолжительного нагревания кислотных растворов эквимольных количеств компонентов V и IV. Кислотным гидролизом имидов VI получены кетоимида VII, оксими которых восстановлены АГЛ в соответствующие диамины IX.



Изучено влияние дигидрохлоридов (IX, $R = \text{H}, \text{CH}_3$) на температуру и поведение белых мышей и крыс; а также их действие на эффекты резерпина. Препараты у мышей в течение 3 час. после введения вызвали понижение температуры тела на $1,5-2^\circ$. Как у мышей, так и у крыс после введения этих соединений отмечены слабый блефаринтоз, периодическое угнетение спонтанных движений, повышение тактильной чувствительности. Соединение (IX, $R = \text{CH}_3$) вызвало усиление угнетения спонтанных движений через 3,5 и 48 час. после введения резерпина. По сравнению с контрольными у крыс, получивших соединение (IX, $R = \text{H}$) в дозе 100 мг/кг за 1 час до резерпина, отмечены усиление блефаринтоза через 1 и 5 час., уменьшение каталептогенного действия резерпина через 3 и 24 часа и усиление угнетения спонтанных движений через 5 час. после введения резерпина.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре ИКС-22А. ТСХ проведена на окиси алюминия II ст. активности, на силуфоле UV-254, в системе хлороформ—ацетон (8:2; 8,5:1,5).

N-Фенилимид циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты II. К 26,2 г (0,1 моля) I [4] при перемешивании постепенно приливалось 25 мл серной кислоты уд. веса 1,78. Смесь перемешивалась 24 часа, после чего разбавлялась водой и подщелачивалась содой. Выделившийся маслянистый продукт экстрагировался этилацетатом и высушивался над серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывался из бензола. Выход 19,5 г (80%), т. пл. 145—147°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1600 (аром.) 1705, 1780 (O=CNC=O), 1725 (C=O). Найдено %: С 68,58; Н 5,13; N 5,40. С₁₄Н₁₃О₅N. Вычислено %: С 69,13; Н 5,35; N 5,76. Фенилгидразон, т. пл. 158—160° (из этанола). Найдено %: С 71,58; Н 6,25; N 13,39. С₂₀Н₁₃О₂N₃. Вычислено %: С 72,07; Н 5,71; N 12,61.

Этиленкеталь N-фенилимида циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты III. Смесь 24,3 г (0,1 моля) II, 250 мл сухого бензола, 22 мл этиленгликоля и 0,16 г *n*-толуолсульфокислоты кипятилась 48 час. с водоотделителем. После охлаждения раствор сливался на 400 мл воды, содержащей 1 г едкого кали. Бензольный слой отделялся, промывался водой и высушивался над серноокислым натрием. После упаривания растворителя остаток перекристаллизовывался из абс. этанола. Выход 24 г (87%), т. пл. 125—127°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 960, 1160 (C—O—C в кетале) 1715, 1780 (O=CNC=O). Найдено %: С 64,44; Н 5,56; N 4,61. С₁₆Н₁₇NO₄. Вычислено %: С 64,11; Н 5,91; N 4,87.

Этиленкеталь циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты IV. 28,7 г (0,1 моля) III в 50 мл 80% гидразингидрата нагревалось 48 час. К охлажденной смеси прибавлялся 30% раствор едкого натра. Смесь нагревалась еще 2 часа, экстрагировалась эфиром, водный слой нейтрализовался соляной кислотой до рН 5—6 и многократно экстрагировался эфиром. Эфирный слой высушивался над серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток перекристаллизовывался из эфира (кипячение с углем). Выход 12,9 г (96%), т. пл. 198—200°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1140, 950 (C—O—C в кетале), 1760 (C=O), 3550 (ОН). Найдено %: С 52,37; Н 6,06. С₁₀Н₄О₆. Вычислено %: С 52,17; Н 6,08.

Этиленкеталь N-[β -(индолил-3')этил]имида циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты (VI, R=H). а) Смесь 3,2 г (0,02 моля) триптамина и 4,6 г (0,02 моля) IV нагревалась в токе азота при 160—180° до прекращения выделения воды (2,5 часа). Охлажденная густая масса растворялась в этилацетате, промывалась 5% раствором соляной кислоты, водой, 5% раствором едкого натра, снова водой и высушивалась над серноокислым натрием. После отгонки растворителя получалась смесь VI и VII (R_f 0,3 и 0,5). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1660, 1740 (O=CNC=O), 1705 (C=O), 3400 (NH), 940 (C—O—C в кетале).

Смесь VI и VII в 200 мл сухого бензола, 5 мл этиленгликоля и 0,05 г *p*-толуолсульфокислоты в течение 48 час. кипятилась с водоотделителем. Раствор сливался в 100 мл воды, бензольный слой отделялся и высушивался. После упаривания растворителя остаток перекристаллизовывался из метанола. Выход VI 45%, т. пл. 116—117°, R_f 0,5. ИК спектр, ν , см^{-1} : 945 (C—O—C в кетале); 1670, 1750 (O=CNC=O); 3400 (NH). Найдено %: C 68,01; H 6,65; N 7,37. $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено %: C 67,77; H 6,25; N 7,90.

б) Смесь 0,01 моля триптамина и 0,01 моля IV в 70 мл ксилола кипятилась с водоотделителем 8 час. Растворитель отгонялся, остаток растворялся в этилацетате. Дальнейшая обработка аналогична а. Выход 62%, т. пл. 116—117° (из метанола). Смешанная проба не дает депрессии температуры плавления с образцом, полученным по методу а).

Этиленкеталь N-[α -метил- β -(индолил-3')этил]имида циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты (VI, $R=\text{CH}_3$). Аналогично б) из 0,01 моля α -метилтриптамина и 0,01 моля IV получен VI. Выход 77%, т. пл. 97—99°, R_f 0,6. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1670, 1750 (O=CNC=O) 3410 (NH в индоле). Найдено %: C 68,65; H 6,28; N 7,90. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено %: C 68,45; H 6,65; N 7,60.

N-[β -(индолил-3')этил]имид циклогексанон-3,4-дикарбоновой кислоты (VII, $R=\text{H}$). Смесь 0,01 моля кетала VI и 4 мл 3 *n* соляной кислоты в 50 мл метанола нагревалась 1 час. Часть метанола отгонялась, остаток экстрагировался этилацетатом, промывался 5% раствором щелочи и высушивался. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывался из метанола. Выход 87%, т. пл. 105—107°, R_f 0,67. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720, 1810 (O=CNC=O), 1725 (C=O), 3400 (NH). Найдено %: C 69,63; H 6,00; N 9,24. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено %: C 69,66; H 5,84; N 9,02. Семикарбазон, т. пл. 257° (из этанола). Найдено %: C 62,50; H 5,50; N 19,11. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено %: C 62,11; H 5,76; N 19,06.

N-[α -Метил- β -(индолил-3')этил]имид циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты (VII, $R=\text{CH}_3$). Получен аналогично предыдущему. Выход 91%, т. пл. 86—88°, R_f 0,7. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720, 1810 (C=O амид.), 1725 (C=O), 3420 (NH). Найдено %: C 69,80; H 6,44; N 8,62. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено %: C 70,35; H 6,21; N 8,63. Семикарбазон, т. пл. 233°, т. пл. 233° (из этанола). Найдено %: C 62,82; H 6,18; N 18,54. $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено %: C 62,97; H 6,07; N 18,36.

Оксим N-[β -(индолил-3')этил]имида циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты (VIII, $R=\text{H}$). К раствору 0,001 моля имиды VII в 50 мл этилового спирта прибавлялся раствор 0,02 моля солянокислого гидроксилamina, 0,02 моля уксуснокислого натрия в 50 мл воды. Смесь умеренно нагревалась 5 час. Раствор упаривался до небольшого объема, затем прибавлялось 20 мл воды. Выделившееся масло экстрагировалось эфиром, эфирный экстракт промывался водой и высушивался над сернокислым натрием. Масло, оставшееся после отгонки растворителя, растворялось в небольшом количестве спирта и осаждалось водой. Выход 80%, т. пл. 99—101°, R_f 0,66. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=N), 1720,

1810 (O=CNC=O), 3410 (NH), 3500 (OH). Найдено %: С 66,51; Н 5,93; N 12,77. C₁₈H₁₉N₃O₃. Вычислено %: С 66,44; Н 5,88; N 12,91.

Оксим N-[α -метил- β -(индолил-3')этил]имида циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты (VIII, R=CH₃). Получен аналогично предыдущему. Выход 81%, т. пл. 91—93°, R_f 0,67. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1650 (C=N); 1780, 1810 (O=CNC=O), 3400 (NH). Найдено %: С 67,46; Н 6,70; N 12,80. C₁₉H₂₁N₃O₃. Вычислено %: С 67,23; Н 6,23; N 12,38.

2[- β (Индолил-3')этил]-5-амино-3 α ,4,5,6,7,7 α -гептагидроизоиндолин (IX, R=H). К раствору 0,1 моля АГЛ в 200 мл абс. эфира по каплям прибавлялось 0,01 моля оксима VIII в 100 мл сухого тетрагидрофурана. Смесь кипятилась 18 час. и разлагалась 5% раствором едкого натра. После обработки [4] и отгонки части эфира от высушенного раствора остаток пропущен через слой окиси алюминия. Гидрохлориды осаждались из эфирных растворов. Выход 80%, т. пл. 62—65°, т. пл. дигидрохлорида 302—305°, R_f 0,33. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3520 (NH₂), 3410 (NH инд.). Найдено %: С 76,37; Н 8,80; N 15,01. C₁₈H₂₅N₃. Вычислено %: С 76,28; Н 8,89; N 14,82.

2-[α -Метил- β -(индолил-3')этил]-5-амино-3 α ,4,5,6,7,7 α -гептагидроизоиндолин (IX, R=CH₃). Выход 85%, т. пл. 53—55° (эфир), т. пл. дигидрохлорида 210—215°, R_f 0,32. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3500 (NH₂), 3410 (NH инд.). Найдено %: С 76,95; Н 9,28; N 14,25. C₁₉H₂₇N₃. Вычислено %: С 76,72; Н 9,14; N 14,12.

ՅԻԿԼՈՆԵԲՍԱՆՈՆ-3,4-ԴԻԿԱՐԲՈՆԱԹԹՎԻ N-[β -(ԻՆԴՈԼԻԼ-3')ԷԹԻԼ]ԻՄԻԴԵՆԵՐ

Ս. Հ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ, Լ. Լ. ՉՈՎԶԱՆԻՍՅԱՆ և Դ. Զ. ՊԱՐԹԵՎ

Իոհիմբինի նոր անալոգներ ստանալու նպատակով մշակված են միջանկյալ ցիկլոհեքսանոն-3,4-դիկարբոնաթթվի իմիդների ստացման եղանակները: Վերջիններից ստացած են իզոինդոլային շարքի նոր միացություններ: Ուսումնասիրված են նրանց կենսաբանական հատկությունները:

CYCLOHEXANONE-*cis*-DICARBOXYLIC ACID
N- β -(INDLYL-3')ETHYLIMIDES

S. A. POGOSSIAN, L. L. OGANESSIAN and D. Z. PARTEV

Methods for the synthesis of the intermediate cyclohexanone-*cis*-3,4-dicarboxylic acid imides have been developed with the purpose of obtaining new yohimbine analogues. These compounds have been used in the preparation of new derivatives of the isoindole series.

The biological properties of the synthesised compounds have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Л. Акасанова, Н. А. Преображенский, ДАН СССР, 117, 81 (1957).
2. W. E. O'Malley, G. Winkler, L. M. Rice, C. F. Geschlckter, J. Am. Pharm. Assoc., 46, 346 (1957).
3. B. Willam, F. Rosen, V. P. Bohey, A. C. Shaltca, J. Am. Chem. Soc., 79, 3167 (1957).
4. Л. Г. Рашидян, С. Н. Асратян, К. С. Карагезян, А. Р. Мкртчян, Р. О. Седракян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 21, 793 (1968).

СИНТЕЗ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА β -(2,2-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРО-
 ПИРАН-4)- β -ОКСОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. С. ВАРТАНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН и С. А. ВАРТАНЯН

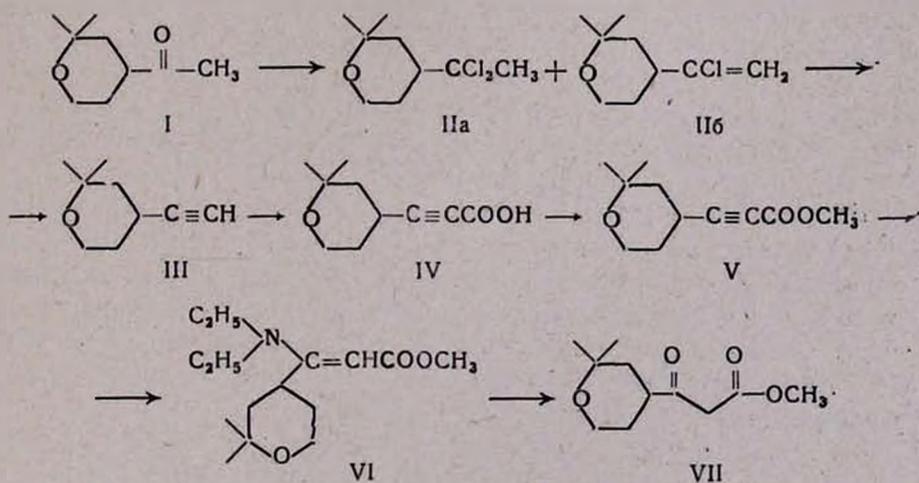
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VI 1979

Предложен метод синтеза нового β -кетозэфира—метилового эфира β -(2,2-диметил-
 тетрагидропиран-4)- β -оксопропионовой кислоты.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

В продолжение исследований по получению β -кетозэфиров производ-
 ных насыщенных шестичленных гетероциклов [1, 2] нами осуществлен
 синтез метилового эфира β -(2,2-диметилтетрагидропиран-4)- β -(2,2-ди-
 метилтетрагидропиран-4)- β -оксопропионовой кислоты исходя из метил-
 (2,2-диметилтетрагидропиранил-4) кетона [3] по нижеприведенной схеме.



Взаимодействие I с пятихлористым фосфором приводит к образова-
 нию смеси хлоридов II (а, б), дегидрохлорированием которых получен
 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран III. Карбоксилированием и эте-
 рификацией III синтезирован эфир пропиоловой кислоты V. Последний
 был гидратирован в β -кетозэфир VII превращением в енамин с VI с по-
 следующим гидролизом.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на стеклянных набивных колонках с использованием в качестве жидкой фазы 5% силикона ХЕ-60 на хроматоне N-AW, силанизированного ГМДС. ИК спектры регистрировались на приборе UR-20, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

Смесь хлоридов II (а, б) получена хлорированием I пятихлористым фосфором методом [6]. Из 7 г (0,045 моля) кетона I и 6,9 г (0,05 моля) пятихлористого фосфора получают 6,5 г смеси хлоридов II (а, б) с т. кип. $67-73^{\circ}/4$ мм, n_D^{20} 1,4724. ГЖХ анализ выявляет два пика в примерном соотношении 1 : 1, варьируемом от эксперимента к эксперименту. Спектральные характеристики продуктов (а) и (б) отнесены исходя из анализа спектров смеси.

2,2-Диметил-4-этилтетрагидропиран (III). К нагретой до 250° гидроокиси калия (5,6 г, 0,1 моля) при перемешивании добавляют 5 г (0,025 моля) смеси хлоридов II (а, б). Перемешивание продолжают еще 1 час при этой же температуре, после чего реакцию смесь оставляют стоять при комнатной температуре 12 час. Охлаждают до $-10-15^{\circ}$ и добавляют воду до полного растворения реакционной массы (30 мл). Продукт экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 1,7 г продукта с т. кип. $59-60^{\circ}/13$ мм, n_D^{20} 1,4730, d_4^{20} 0,9295. Найдено %: С 78,55; Н 10,67. $C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 78,21; Н 10,21.

2,2-Диметилтетрагидропиран-4-пропиоловая кислота (IV). К раствору этилмагнийбромида, полученного из 26 г (0,2 моля) этилбромида, 4,8 г (0,2 моля) магния в 150 мл ТГФ, при комнатной температуре добавляют 12,2 г (0,09 моля) III. Реакционную массу кипятят 1 час, охлаждают до $-10-15^{\circ}$ и пропускают интенсивный ток двуокиси углерода до окончания экзотермической реакции. Реакционную массу перемешивают 8—10 час., подкисляют при охлаждении 20% серной кислотой и тщательно экстрагируют эфиром. Экстракт упаривают и при охлаждении добавляют конц. раствор соды до слабо-щелочной реакции. Экстрагируют эфиром и водный слой подкисляют 8—10% соляной кислотой. Выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают водой и высушивают на воздухе, а затем в эксикаторе над хлористым кальцием. Получают 11 г (67%) продукта с т. пл. $157-8^{\circ}$. Найдено %: С 66,03; Н 7,82. $C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 65,91; Н 7,74.

Метилловый эфир (2,2-диметилтетрагидропиран-4)пропиоловой кислоты (V). К раствору 3,6 г (0,02 моля) кислоты IV в 50 мл эфира при перемешивании постепенно добавляют эфирный раствор диазометана до прекращения выделения N_2 . Перемешивают еще 30 мин., растворитель отгоняют и перегоняют в вакууме. Получают 3,1 г (79,5%) продукта с т. кип. $112-3^{\circ}/2,5$ мм, n_D^{20} 1,4790, d_4^{20} 1,0671. Найдено %: С 67,52; Н 8,30. $C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 67,32; Н 8,22.

Метилловый эфир β -(2,2-диметилтетрагидропиран-4)- β -диэтиламиноакриловой кислоты (VI). К раствору 2,7 г (0,014 моля) VI в 30 мл абс. этанола на холоду добавляют 1,5 г (0,02 моля) диэтиламина, кипятят 1 час. Отгоняют растворитель, перегоняют в вакууме. Получают 2,2 г (58,4%) продукта с т. кип. 144—5°/4 мм, n_D^{20} 1,4892, d_4^{20} 1,0217. Найдено %: С 67,01; Н 10,25; N 5,27. $C_{15}H_{27}O_2N$. Вычислено %: С 66,88; Н 10,10; N 5,20.

Метилловый эфир β -(2,2-диметилтетрагидропиран-4)- β -оксопропионовой кислоты (VII). К перемешиваемому раствору 1,8 г (0,007 моля) VI в 10 мл эфира добавляют насыщенный раствор 1 г щавелевой кислоты в смеси этанол-эфир (1 : 10), содержащей 1—2 капли воды. Перемешивают 10—12 час., фильтруют, упаривают наполовину, промывают водой и высушивают над сульфатом магния. После отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 1 г (66,7%) продукта с т. кип. 144—5°/6 мм, n_D^{20} 1,4680, d_4^{20} 1,0985. Найдено %: С 62,01; Н 8,52. $C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 61,66; Н 8,47.

Спектральные характеристики всех полученных соединений приведены в таблице.

Таб.: 114

Спектральные характеристики соединений II—VII

Соединение	R	ПМР (CCl ₄ , TMC)				ИК, см ⁻¹			
		хим. сдвиги протонов заместителей	хим. сдвиги протонов пиранового кольца						
			2-CH ₂	3- и 5-CH ₂	4-CH		6-CH ₂		
IIa	CCl ₂ CH ₃	$\frac{CH_3}{2,03c}$		1,12c	1,65м	2,25м	3,60м	—	
IIb	CCl=CH ₂	$\frac{CH_2}{5,16c}$		1,12c	1,67м	2,30м	3,60м	1640 (C=C)	
III	C≡CH	$\frac{CH}{4,58м}$		1,20c	2,00м	2,20м	3,60м	2130 (C≡C) 3300 (≡CH)	
IV	C≡C—COOH	$\frac{OH}{11,00c}$		1,22c	1,80м	2,80м	3,70м	2250 (C≡C) 1700 (C=O)	
V	C≡CCOCH ₃	$\frac{CH_3}{3,85c}$		1,38c	1,85м	2,90м	3,72м	2250 (C≡C) 1720 (C=O)	
VI	N(C ₂ H ₅) ₂ C=CHCOOCH ₃	$\frac{CH_3}{3,70c}$	$\frac{CH}{4,90c}$	$\frac{C_2H_5}{1,30г}$ 4,18кв	1,20c	1,60м	2,60м	3,60м	1750 (C=O) 1580 (C=C) 1720 (C=O) кетон
VII	COCH ₂ COOCH ₃	$\frac{CH_3}{3,65c}$		$\frac{CH_2}{3,40c}$	1,20c	1,55м	2,70м	3,65м	1750 (C=O) карбэтоксин 1660 (C=C) енол

**β-(2,2-ԴԻՄԵԹԻԼՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆ-4)-β-ՕՔՍՈՊՐՈՊԻՆԱԹՔՎԻ
ՄԵԹԻԼ ԷՍԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ**

Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ժ. Վ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ելնելով մեթիլ β-(2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրանիլ-4)կետոնից, առաջարկված է նոր β-կետոէսթերի՝ β-(2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրանիլ-4)β-օքսպրոպիոնատի մեթիլ էսթերի սինթեզը:

**SYNTHESIS OF METHYL β-(2,2-DIMETHYLTETRAHYDRO-
PYRAN-4)-β-OXOPROPIONATE**

R. S. VARTANIAN, Zh. V. KAZARIAN and S. A. VARTANIAN

A method for the preparation of the title compound from methyl-(2,2-dimethyltetrahydropyranyl-4)-ketone has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. С. Варганын, Ж. В. Казарян, А. П. Енջоян, С. А. Варганын, ХГС, № 4, 466 (1979).
2. Р. С. Варганын, Ж. В. Казарян, С. А. Варганын, ХГС, 3, 309 (1979).
3. Р. А. Куроян, А. И. Маркосян, С. А. Варганын, Арм. хим. ж., 32, 801 (1979).
4. Я. М. Слободин, И. Н. Шохор, ЖОХ, 22, 195 (1952).

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ ЛИНЕЙНОГО И РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ

В. В. КОРШАК, С. А. КРОЯН, С.-С. А. ПАВЛОВА, Г. И. ТИМОФЕЕВА,
 И. А. РОНОВА, Е. С. КРОНГАУЗ и А. П. ТРАВНИКОВА

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

Поступило 24 VIII 1979

Проведено сравнительное исследование молекулярно-массовых характеристик полифенилхиноксалинов линейного и разветвленного строения, полученных одностадийной низкотемпературной поликонденсацией 1,4-бис(фенилглиоксаль)бензола с 3,3',4,4'-тетраминодифениленоксида с добавкой различного количества ветвящего компонента (гексакетона).

Показано, что полидисперсность полимеров чувствительна даже к очень небольшим количествам ветвящего компонента. Наблюдается некоторое отклонение молекулярно-массовых характеристик от теоретических. Это объясняется незавершенностью реакции по группам, находящимся в реакционной смеси в меньшем количестве, а также возможной внутримолекулярной циклизацией, роль которой возрастает с увеличением доли ветвящего компонента.

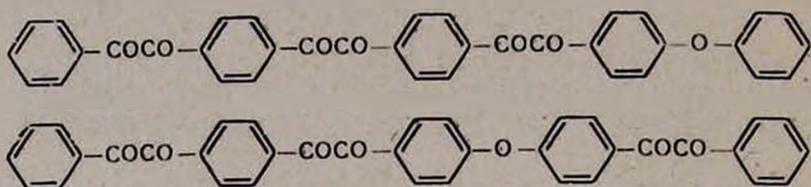
Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 14.

В литературе имеются многочисленные данные по исследованию свойств полимеров, имеющих разветвленное строение. Однако существующие в литературе экспериментальные данные относятся чаще всего к оценке критической точки гелеобразования [1—5]. Замеченные при этом несовпадения с теоретической точкой гелеобразования объясняют влиянием внутримолекулярной циклизации или тем, что по тем или иным причинам топология разветвленной макромолекулы формируется в условиях синтеза, отличающихся от тех, которые лежат в основе теории образования разветвленных макромолекул из полифункциональных компонентов при поликонденсации.

Целью настоящей работы является изучение молекулярно-массового распределения разветвленных полифенилхиноксалинов с относительно малым количеством центров ветвления, а также его сравнение с молекулярно-массовым распределением полифенилхиноксалинов линейного строения.

В качестве объектов исследования были выбраны полифенилхиноксалины линейного (ПФХ-1) и разветвленного строения (ПФХ-2-5), по-

лученные одностадийной низкотемпературной поликонденсацией. При синтезе линейного образца исходными компонентами служили 1,4-бис-(фенилглиоксалилбензол) и 3,3',4,4'-тетраминодифениленоксид. Для получения ПФХ-ов разветвленного строения в реакционную смесь в качестве ветвящего трифункционального компонента вводился гексакетон, состоящий из изомеров следующего строения:



Синтез полимеров проводили в растворе (концентрация раствора 0,365 моль/л) в среде хлороформа с добавкой 11 об. % метанола по методике [6] при эквимольном соотношении бифункциональных компонентов. Для получения разветвленных образцов в эквимольную смесь бифункциональных компонентов вводилось различное количество трифункционального компонента (γ). Значения γ для ПФХ-2-5 приведены в табл. 1. Таким образом, мольные соотношения компонентов

A

$$A-A : B-B : A-A = 1 : 1 : \gamma.$$

При этом предельная степень завершенности реакции по группам $A-P_A = \frac{2}{2 + 3\gamma}$, а по группам $B-P_B = 1$.

Компоненты реакции тщательно перетирались, чтобы свести до минимума неомогенность реакционной смеси в начале реакции. Отсутствие геля в продукте реакции служило критерием того, что синтез проведен в условиях, близких к гомогенным.

Полимеры из реакционной массы выделяли без переосаждения простым испарением растворителей и сушили до постоянного веса. Выход полимера во всех случаях количественный.

Образцы расфракционированы методом распределения между двумя жидкими фазами в системе фенол : ТХЭ : гелтан (1 : 1). Для всех образцов проведены два параллельных фракционирования на 10—15 фракций.

После выделения каждой фракции проводили испарение маточников с последующим переосаждением остатка в большом количестве осадителя. Для подавляющего большинства фракций осадки в маточных растворах отсутствовали. Для некоторых, особенно низкомолекулярных фракций, вес осадка прибавляли к весу фракции. Потери при фракционировании составили 1—3%. Для фракций и нефракционированных образцов измерены вязкости в N-метилпирролидоне и хлороформе при $25 \pm 0,05^\circ$, в модифицированном вискозиметре Убеллоде с «висячим» уровнем. Измерения проводили для 4—5 концентраций в диапазоне 0,2—2,0 г/дл. Двойной графической экстраполяцией на бесконечное раз-

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики линейного и разветвленных полифенилхиноксалинов

Шифр полимера	τ , моль	$[\eta] bN$ —МП, дЛ/г измерен.	$[\eta] bN$ —МП, дЛ/г из кривой ММР	\bar{V} , см ³ /г	\bar{X}_n		\bar{X}_w			\bar{X}_w/\bar{X}_n эксперим.	\bar{X}_w/\bar{X}_n расчетн.
					из кривой ММР	по Штокмееру [2]	измерен. (седимент)	из кривой ММР	по Штокмееру [2]		
ПФХ-1	0,0	0,58	0,60	0,726	130	—	200	208	—	1,6	—
ПФХ-2	0,0067	0,51	0,52	0,716	164	301	305	314	$40,2 \cdot 10^3$	1,91	3,02
ПФХ-3	0,01	0,42	0,41	0,712	134	301	278	285	$20,0 \cdot 10^3$	2,13	3,24
ПФХ-4	0,02	0,35	0,37	0,703	109	101	244	241	$4,1 \cdot 10^3$	2,21	4,30
ПФХ-5	0,04	0,30	0,27	0,693	$\frac{*59}{59}$	51	122	114,0	$1,22 \cdot 10^3$	1,94	3,91

* Цифра в знаменателе — экспериментальное значение \bar{X}_n , найденное эбуллиоскопией.

бавление $\frac{\tau_{уд}}{C}$ и $\frac{\ln \tau_{отн.}}{C}$ находили характеристическую вязкость $[\eta]$. Для фракций и нефракционированных образцов полимеров определены молекулярные массы из седиментационных данных методом неустановившегося равновесия [7].

Исследования проведены на ультрацентрифуге 3170Б (фирма МОМ, Венгрия) в N-МП при $25 \pm 0,1^\circ$. Кажущиеся молекулярные массы

($M_w^{ каж.}$), найденные для 4—5 концентраций, экстраполированы на бесконечное разбавление для нахождения истинной молекулярной массы. Все расчеты и экстраполяции проводили на ЭВМ с учетом поправок на секториальное разбавление и гидродинамическое сжатие [9].

Удельный парциальный объем \bar{V} и плотность растворителя ρ_0 , необходимые для расчета M_w , определены пикнометрически. Плотность N-МП при 25° равна $1,032 \text{ г/см}^3$. Значения \bar{V} для линейных и разветвленных полифенилхиноксалинов приведены в табл. 1. Для образца ПФХ-5 была измерена среднечисловая молекулярная масса \bar{M}_n методом эбуллиоскопии (табл. 1).

По данным фракционирования и по измеренным молекулярным массам построены кривые молекулярно-массового распределения (рис. 1). Интегральные кривые ММР построены по методу Шульца [9],

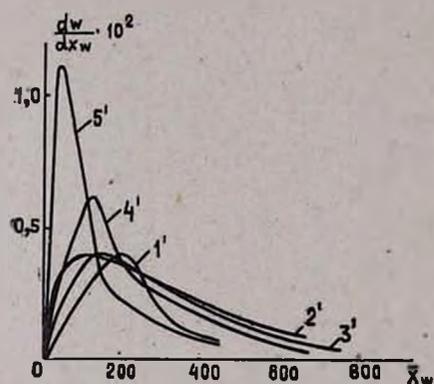
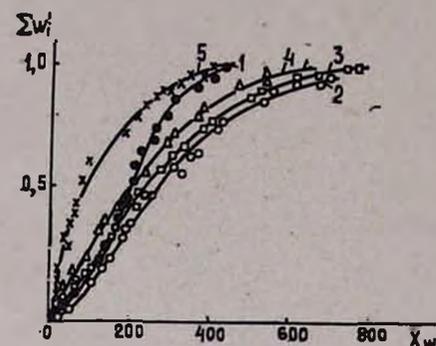


Рис. 1. Интегральные и дифференциальные кривые ММР для линейного (1, 1') и разветвленных (2—5) и (2'—5') полифенилхиноксалинов.

дифференциальные — методом числового дифференцирования интегральной кривой [10].

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, кривые ММР линейного и разветвленных полифенилхиноксалинов унимодальны, и наблюдается хорошее совпадение экспериментально измеренных и рассчитанных из кривых ММР значений $[\eta]$ и $\bar{X}_w = \bar{M}_w/M_0$ (табл. 1), где M_0 — молекулярная масса повторяющегося звена, рассчитанная по уравнению

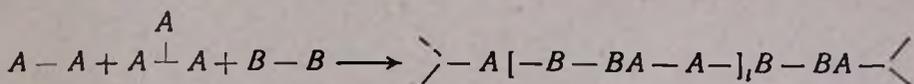
$$M_0 = \frac{M_A + M_B}{2}$$

где

$$M_A = \frac{\sum_i M_i f_i N_{A_i}}{\sum_i f_i N_{A_i}}; \quad M_B = \frac{\sum_j M_j g_j N_{B_j}}{\sum_j g_j N_{B_j}}$$

Это означает, что при фракционировании существенных потерь не было. Ранее нами было показано, что фракционирование полифенилхиноксалинов линейного строения из более разбавленных растворов обеспечивает хорошую селективность как в низко-, так и в высокомолекулярной области. Это позволяет с достаточной точностью определить среднечисловую молекулярную массу.

Реакция образования разветвленных полифенилхиноксалинов относится к процессу трехмерной поликонденсации, протекающей по схеме



Теория таких процессов разработана в работах Флори и Штокмеера [1, 2]. В ее основе лежат предположения о равной реакционной способности всех функциональных групп и отсутствии внутримолекулярного циклообразования. Если вероятность того, что прореагировала группа A , есть P_A , а группа $B - P_B$, то выражение для средневесовой молекулярной массы по Штокмееру [2] можно привести к виду (при условии $N_A = N_B$)

$$X_w = 1 + \frac{P_B \cdot P_A [P_A (f_e - 1) + P_B (g_e - 1) + 2]}{[1 - P_A P_B (f_e - 1)(g_e - 1)] (P_B K_1 + P_A K_2)}$$

$$K_1 = \frac{\sum_i N_{A_i}}{\sum_i f_i N_{A_i}}; \quad K_2 = \frac{\sum_j N_{B_j}}{\sum_j g_j N_{B_j}}$$

где X_w — среднее на макромолекулу, суммарное число звеньев A, B ,

$A \overset{A}{\perp} A$; $f_e = \frac{(\sum_i f_i^2 N_{A_i})}{(\sum_i f_i N_{A_i})}$ и $g_e = \frac{(\sum_j g_j^2 N_{B_j})}{(\sum_j g_j N_{B_j})}$ эффективные функциональности компонента A и компонента B с функциональностями 2 и 3;

N_{A_i} — стехиометрическое количество компонента A с функциональностями 2 и 3; N_{B_j} — компонента B с функциональностью 2. Для расчета среднечислового коэффициента полимеризации \bar{X}_n мы пользовались известным соотношением $\bar{X}_n = \frac{1}{1 - P_B \frac{2}{2 + \gamma}}$.

Поскольку компонент B представлен в меньшем количестве, то при полной завершенности реакции $P_B = 1$. В этом случае \bar{X}_w , вычисленные по Штокмееру, оказались на два порядка выше измеренных (табл. 1).

Исследованные нами полифенилхиноксалины содержат малые количества ветвящего компонента и для них полная степень завершенности реакции ($P_B = 1$) кинетически недостижима, как и при получении линейных полимеров. Поэтому можно предположить, что в нашем

случае реакция не пошла до конца и $P_B < 1$, а $P_A < \frac{N_B q_1}{\sum_j N_{A_j} f_j}$.

Нами были найдены истинные значения P_B .

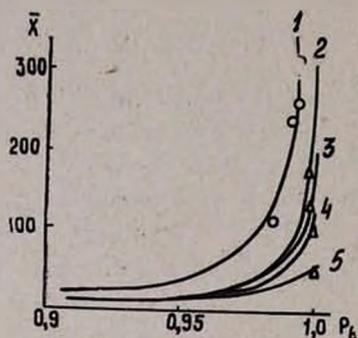


Рис 2. Зависимость средневесового (1) и среднечислового (2) коэффициентов полимеризации от степени завершенности реакции P_B для полимеров с различными γ .

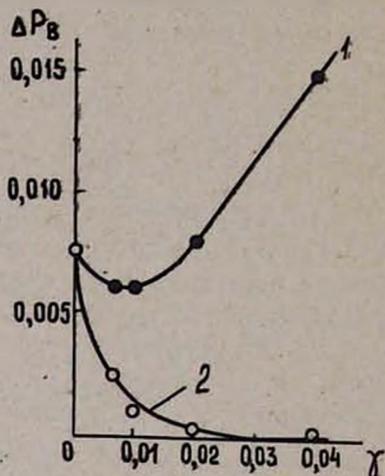
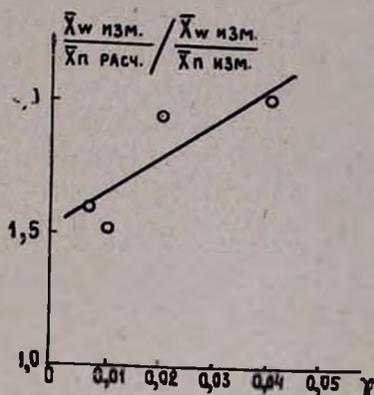


Рис 3. Зависимость степени недозавершенности реакции ΔP_B по \bar{X}_w (1) и \bar{X}_n (2) от доли ветвящего компонента.

С этой целью для полимеров с различными γ были построены зависимости $\bar{X}_w(P_B)$ и $\bar{X}_n(P_B)$ и по графику (рис. 3) найдены значения P_B , соответствующие экспериментальным значениям \bar{X}_w и \bar{X}_n (рис. 2), которые оказались ниже предельных значений P_B . На рис. 3 приведена зависимость ΔP_B , найденная по \bar{X}_w эксп. и \bar{X}_n эксп., от γ . Как видно из рис. 3, эта зависимость антибатна, что отражается и на зависимости коэффициента полидисперсности от γ (разница между экспериментальными и теоретическим коэффициентом полидисперсности увеличивается с ростом γ) (рис. 4). Это означает, что с ростом доли ветвящего компонента возрастает разница в топологии разветвленной макромолекулы.

Полученные данные можно объяснить тремя причинами. Причиной, объясняющей как «недозавершенность» реакции, так и одновременное сужение ММР, может быть внутримолекулярная циклизация, роль которой, естественно, должна возрастать с увеличением γ . С увеличением доли ветвящего компонента γ возрастает плотность клубка и соответственно вероятность внутримолекулярных контактов, что, в свою очередь, приводит к возрастанию роли внутримолекулярной циклизации. В литературе такое объяснение является наиболее общепринятым при анализе аналогичных отклонений [13, 14].

Рис. 4. Зависимость $\frac{\bar{X}_w \text{ изм.}}{\bar{X}_n \text{ расч.}} \cdot \frac{\bar{X}_w \text{ изм.}}{\bar{X}_n \text{ изм.}}$ от γ для разветвленных полифенилхиноксалинов.



Однако могут быть и другие причины, например, меньшая реакционная способность III функциональной группы трехфункционального компонента, т. е. какая-то часть трифункционального компонента ведет себя как бифункциональный, например, из-за стерических препятствий. Наконец, может быть нарушена статистика образования макромолекул, т. е. распределение по длинам ветвей отличается от того, которое лежит в основе теории разветвленных макромолекул, в силу негомогенности исходных условий синтеза.

Теоретические рассуждения процесса трехмерной поликонденсации исходят из того предположения, что в этих же условиях синтеза формируется полимер линейного строения с наиболее вероятным распределением [1]. В случае полифенилхиноксалинов (табл. 1) линейный образец (ПФХ-1), синтезированный в одинаковых условиях с разветвленными, имеет узкое ММР ($\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1,6$). Причины сужения распределения линейного ПФХ будут рассмотрены в отдельной работе. Здесь важно подчеркнуть, что полидисперсность разветвленных образцов формируется в тех же самых условиях, в которых для линейного сформировалось узкое распределение. Поэтому увеличение степени полидисперсности от 1,6 до 2,2 следует рассматривать как результат процесса трехмерной поликонденсации. Очень важно отметить, что даже такие малые количества трифункционального компонента, как 1 моль на 150 молей бифункционального, заметно сказывается на полидисперсности

полифенилхиноксалинов. Значит, полидисперсность чувствительна даже к небольшим количествам ветвящего компонента.

Таблица 2

Значения степеней завершенности реакций для линейного и разветвленных полифенилхиноксалинов

Шифр полимера	\bar{X}_w	\bar{X}_n	P_A		$P_B(X_w)$ эксп.	$\Delta P_B = 1 - P_B(\bar{X}_w)$ эксп.	$P_B(X_n)$ эксп.	$\Delta P_B = 1 - P_B(\bar{X}_n)$ эксп.
	эксп.	эксп.	Флорн	эксп.				
ПФХ-1	208	130	1,0	0,9923	0,9923	0,0077	0,9923	0,0077
ПФХ-2	314	164	0,9901	0,9873	0,9940	0,0060	0,9975	0,0025
ПФХ-3	285	134	0,9852	0,9827	0,9940	0,0060	0,9990	0,0010
ПФХ-4	241	109	0,9709	0,9716	0,9920	0,0080	1,0	0
ПФХ-5	114	59	0,9434	0,9458	0,9850	0,0150	1,0	0

Таким образом, проведенные исследования показали, что макромолекула полифенилхиноксалина формируется в условиях, отличных от тех, которые лежат в основе теории разветвленных полимеров.

ԳԾԱՅԻՆ ԵՎ ՃՅՈՒՂԱՎՈՐ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔ ՈՒՆՑՈՂ ՊՈԼԻՖԵՆԻԼՔԻՆՈՔՍԱԼԻՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՄՈԼԵԿՈԼԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԿՈՐՇԱԿ, Ս. Ա. ԿՐՈՅԱՆ, Ս.-Ս. Ա. ՊԱՎԼՈՎԱ, Գ. Ի. ՏԻՄՈՅՅԵՎԱ,
Ի. Ա. ԴՈՆՈՎԱ, Ե. Ս. ԿՐՈՆԳԱՈՒՋ և Ա. Պ. ՏՐԱՎՆԻԿՈՎԱ

Անցկացված է 1,4-բիս-ֆենիլզիտրոքսալիլբինդուլի, 3,3',4,4'-տետրամինո-դիֆենիլին օքսիդի և տարբեր քանակի ճյուղավորող կոմպոնենտի (հեքսակետոնի) միափուլ, ցածրջերմաստիճանային պոլիկոնդենսացիայի մեթոդով յտացված գծային և ճյուղավոր կառուցվածք ունեցող պոլիֆինիլբինոքսալիլինների մասս-մոլեկուլային բնութագրերի համեմատական հետազոտում:

Ցույց է տրված, որ պոլիմերների պոլիդիսպերսությունը զգալուն է ճյուղավորող կոմպոնենտի անգամ շատ փոքր քանակությունների նկատմամբ:

Դիտվում են նրանց մասս-մոլեկուլային բնութագրերի որոշ շեղումներ տեսականից: Դա բացատրվում է ռեակցիայի անավարտելիությամբ այն խմբերով, որոնք ռեակցիոն խառնուրդում գտնվում են ավելի փոքր քանակություններով, ինչպես նաև հնարավոր միջմոլեկուլային ցիկլիզացիայով, որի դերը աճում է ճյուղավորող կոմպոնենտի քանակի ավելացման հետ միաժամանակ:

A COMPARATIVE STUDY OF MASS-MOLECULAR CHARACTERISTICS OF LINEAR AND BRANCHED POLYPHENYLQUINOXALINES

V. V. KORSHAK, S. A. KROYAN, S.-S. A. PAVLOVA, G. I. TIMOFEEVA,
I. A. RONOVA, Ye. S. KRONGAUZ and A. P. TRAVNIKOVA

A comparative study of mass-molecular characteristics of linear and branched polyphenylquinoxalines synthesised by a method of one-stage low-temperature polycondensation of 1,4-*bis*-phenylglyoxalylbenzene with 3,3',4,4'-tetraminodiphenyleneoxide has been carried out with the addition of various amounts of the branched component (hexaketone).

It has been shown that the polymer polydispersion is sensitive to minute amounts of the branched component.

Some deviations of mass-molecular characteristics from theory have been observed. This may be explained by the reaction incompleteness of such groups which are found in less amounts in the reaction mixture, and also by a possible intermolecular cyclization whose role increases with the increase in the amount of the branched component.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. J. Flory, G. Reinsh, Principles of polymer chemistry, 361, N. Y., 1953.
2. W. H. Stockmayer, J. Polym. Sci., 9, 69 (1952); J. Polym. Sci., 11, 424 (1953).
3. C. D. Thurmond, B. H. Zimm, J. Polym. Sci., 8, 477 (1952).
4. R. W. Kilb, J. Phys. Chem., 62, 969 (1958).
5. R. F. T. Stepto, Faraday Disc. Chem. Soc., 57, 69 (1974).
6. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, О. Я. Нейланд, Я. Н. Скуя, Высокомол. соед., А16, 1770 (1974).
7. W. J. Archibald, J. Appl. Phys., 18, 362 (1947).
8. И. К. Некрасов, Высокомол. соед., А17, 439 (1975).
9. G. V. Schulz, A. Dillinger, Z. Phys. Chem., В43, 47 (1939).
10. M. Teichgräber, Faserforsch. und Textiltech., 19, 249 (1968).
11. G. Reinsh, C. Rafler, G. Timofeeva, Angew. Macromolek. Chemie, 7, 110 (1969).
12. Г. И. Тимофеева, С. А. Кроян, И. А. РONOVA, С.-С. А. Павлова, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, В. В. Коршак, Высокомол. соед., А21, 60 (1979).
13. В. И. Иржак, А. Н. Кузуб, Н. С. Ениколопан, ДАН СССР, 201, 1382 (1971).
14. В. И. Иржак, И. Я. Ерухимович, В. Г. Ростиаивили, Высокомол. соед., Б18, 486. (1976).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.362

4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАН—НОВЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ
 ДЛЯ РЕАКЦИИ ФАВОРСКОГО

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VII 1979

Ацетиленовые спирты и гликоли, получаемые по реакции Фаворского, широко применяются в органическом синтезе [1].

Исследования последних лет показали, что для успешного проведения реакции существенное значение имеет выбор растворителя. Наибольшие успехи были достигнуты при использовании диполярных апротонных растворителей, а также тетрагидрофурана, поглощающих большие количества [до 38 объемов] ацетилена [1]. Однако большинство указанных растворителей не нашло широкого применения, поскольку они мало доступны, дороги и, что очень важно, хорошо растворяются в воде или же не инертны по отношению к едкому кали. Поэтому до сих пор остается актуальным поиск дешевых и доступных растворителей, пригодных для проведения реакции Фаворского как в лабораторных, так и, в особенности, в промышленных масштабах.

Ранее нами было показано, что для этой цели можно использовать один из отходов нефтехимического производства—4-метилентetraгидропиран (МТГП), растворяющий до 8 объемов ацетилена [2]. Дальнейшие исследования показали, что МТГП является эффективным растворителем и для получения ацетиленовых гликолей. Было установлено также, что хорошей способностью растворять ацетилен обладает 4,4-диметил-1,3-диоксан (ДМД)—многоатомный промежуточный продукт производства изопрена из изобутилена [3]. При 20° и 658 мм рт. ст. ДМД поглощает до 13 объемов ацетилена и является прекрасным растворителем и подходящим экстрагентом для получения и выделения ацетиленовых спиртов и гликолей по Фаворскому.

Использование ДМД значительно упрощает также наиболее сложный и трудоемкий процесс в крупномасштабных синтезах ацетиленовых спиртов и гликолей—сушку и размолку едкого кали. Было показано, что

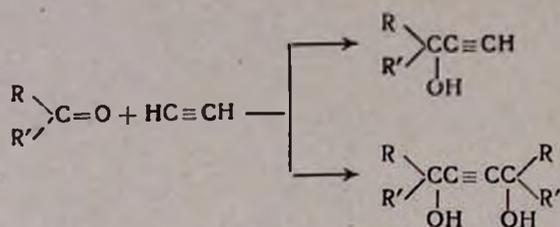
Таблица

Ацетиленовые карбинолы и гликолы

R	R'	Число молей КОН на моль C=O	К-во растворителя, мл/моль КОН	Продолжительность реакции, час	Выход, %	Растворитель	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Температура реакции, °C	
								т. пл., °C		
CH ₃	H	2	500	3	40	ДМД	105—106	1,4235	—25—(—30)	
CH ₃	CH ₃	3	500	3	67	ДМД	96—104	1,4250	0	
		(3)	(500)	(3,5)	(95)	(ДМД)	(105—108/12)	(95)	(0—5)	
		(3)	(500)	(3,5)	(98)	(МТГП)	(105—107/12)	(95)	(0—5)	
		изо-C ₃ H ₇	H	2,6	400	3	65	ДМД	143—144	1,4350
C ₃ H ₇	H	2,6	500	3	63	ДМД	141—143	1,4352	0	
изо-C ₄ H ₉	H	4	500	5	68	ДМД	150—156	1,4385	0	
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	4	400	4,5	85	ДМД	70—71/45	1,4385	0—5	
		(3)	(400)	(5)	(93)	(ДМД)	(142—145/15)	(60)	(0—5)	
		(3)	(400)	(5)	(90)	(МТГП)	(140—145/15)	(60)	(0—5)	
		C ₆ H ₅	CH ₃	3	600	5	75	ДМД	104/12	49
(C ₂ H ₅)	(CH ₃)	(3)	(500)	(4,5)	(91)	(МТГП)	(120—121/12)	(54)	(0—5)	
		(3)	(500)	(4,5)	(95)	(ДМД)	(120—123/12)	(54)	(0—5)	
		R + R' = (CH ₂) ₄	3	500	3	60	ДМД	152—157	—	0—(—5)
		R + R' = (CH ₂) ₃	3	500	4,5	85	ДМД	76—77/14	31	0
(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃		(3)	(400)	(5)	(84)	(МТГП)	(165—168/5)	(109)	(0—5)	
		(3)	(400)	(5)	(88)	(ДМД)	(165—168/5)	(109)	(0—5)	
		(3)	400	4,5	79	ДМД	86—87/12	1,4632	0	

* В скобках приводятся данные для соответствующих ацетиленовых гликолей.

гранулированное едкое кали с содержанием воды до 20% при нагревании до 90—110° расплавляется и при охлаждении образует тонкую суспензию, поглощающую при 0—5° до 30 объемов ацетилену.



С точки зрения технологического оформления процесса немаловажным кажется и то обстоятельство, что при получении ацетиленовых гликолей в ДМД и МТГП не происходит затвердения, затрудняющего перемешивание и обработку реакционной массы.

Экспериментальная часть

Синтез ацетиленовых карбинолов. В четырехрубусную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, барботажной трубкой и капельной воронкой, помещают порошкообразный КОН, ДМД (предварительно высушенный над КОН и перегнанный) и нагревают до 100° для получения тонкой суспензии. Затем смесь охлаждают до 0—5°, насыщают ацетиленом в течение 30 мин. и в следующие 2—3 часа прикапывают раствор карбонильного соединения в ДМД. Перемешивание продолжают еще 30 мин. под током ацетилену. Реакционную смесь разбавляют 100—120 мл воды, экстрагируют ДМД, высушивают над MgSO₄. После отгонки растворителя разгонкой в вакууме выделяют ацетиленовые карбинолы (табл.).

Синтез ацетиленовых гликолей. В аналогичных условиях осуществляется синтез ацетиленовых гликолей в ДМД и МТГП. Подробности условий эксперимента приводятся в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Л. Б. Фишер, Реакции ацетиленовых соединений, Изд. «Наука», Новосибирск, 1967; А. В. Щелкунов, Синтез монозамещенных ацетиленов, Изд. «Наука», Алма-Ата, 1970.
2. А. А. Геворкян, А. С. Меликян, П. И. Казарян, С. В. Авакян, Арм. хим. ж., 30, 791 (1977).
3. С. К. Огородников, Г. С. Идлис, Производство изопрена, Изд. «Химия», Л., 1973.

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Առուստամյան Ա. Ա., Շաննագորյան Ի. Կ., Փլիխայսյան Ա. Դ., Նալբանդյան Ա. Բ.—
Ածխածնի օքսիդացման սեպտիայի կինետիկայի ուսումնասիրությունը
ջրածնի ասկայությունում: V. Ջրածնի պերօքսիդի հետեքողեն օդդեկայային
քայքայման սեպտիայի հաշվառումը 99

Ասլանյան Ա. Ա., Նալչյուջյան Ս. Հ., Բեյլիբյան Ն. Մ.—*Մեթիլմետակրիլատի*
էմուլսիոն պոլիմերման կինետիկայի մի քանի առանձնահատկությունների
մասին 103

Հարությունյան Հ. Հ., Շախատունի Ա. Գ., Ղազարյան Ս. Գ., Փոշիկյան Ա. Խ.—
Խառնուրդների ջրմիական բնույթի և ՄՐՐԱ, ԵՐՐԱ էլեկտրօպոլիկական
պարամետրերի կապի մասին 112

Գրիգորյան Գ. Գ., Խաչատրյան Ա. Է.—*Կոմպոզիցիոն սոսինձների և նրանց բա-*
ղադրիչների թերմոդինամիկական և ջերմաֆիզիկական հետազոտու-
թյուններ 117

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Կնյազյան Ն. Բ., Խալիկ Վ. Դ.—*ZnB₂O₄-RF₂ (R=Mg, Ca, Sr, Ba) սիստեմի*
ապակիների և նրանց բյուրեղացման արդյունքների ուսումնասիրությունը
իկ սպեկտրային եղանակով 132

Օրգանական բիմիա

Բաղանյան Շ. Հ., Սարգսյան Մ. Ս., Վարդապետյան Ս. Կ.—*Ալիլային և պրոպար-*
զիլային միացությունները Գրինյարի սեպտիայում 130

Մալխասյան Ա. Ց., Ջանգուլյան Ժ. Լ., Գրիգորյան Ռ. Թ., Միրաքյան Ս. Մ., Մար-

տիրոսյան Գ. Թ.—*Երկֆազ կառավարիչ սիստեմում անիլինի և ֆենիլ-*
հիդրազինի ալիլումը բենզիլ քլորիդով 152

Պողոսյան Ս. Հ., Հովհաննիսյան Լ. Լ., Պարբե Դ. Ջ.—*Ցիկլոհեքսանոն-3,4-դի-*
կարբոնաթթվի N[3-(ինդոլիլ-3')էթիլ]իմիդներ 167

Վարդանյան Ռ. Ս., Ղազարյան Ժ. Վ., Վարդանյան Ս. Հ.—*β-(2-Գիմեթիլտետ-*
րահիդրոպիրան-4)-3-օքսոպրոպիոնաթթվի մեթիլ էսթերի սինթեզ 163

Կորշակ Վ. Վ., Կրոյան Ս. Ա., Պավլովա Ս. Ս. Ա., Տիմոֆեևա Գ. Ի., Ռոնզովա Ի. Ա.,
 Կրոնգաուզ Ե. Ս., Տրավնիկովա Ա. Պ.—*Գծային և ճյուղավոր կառուցվածք*
ունեցող պոլիֆենիլքինոքսալիտների մասս-սոլեկոլային բնութագրերի
համեմատական հետազոտումը 167

Կարճ եռադրգումներ

Գևորգյան Ա. Ա., Ղազարյան Փ. Ի., Ավագյան Ս. Վ., Մելիքյան Ա. Ս.—*4,4-Դի-*
մեթիլ-1,3-դիօքսանը որպես ֆալորսկոլ սեպտիայի նոր լուծիչ 176

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Арустамян А. М., Шахназарян И. К., Пилипосян А. Г., Налбандян А. Б.</i> — Изучение кинетики медленной реакции окисления окиси углерода в присутствии водорода	99
<i>Асланян А. С., Налчаджян С. О., Бейлерян Н. М.</i> — Некоторые особенности кинетики эмульсионной полимеризации метилметакрилата	103
<i>Арутюнян Г. Г., Шахатуни А. Г., Казарян С. Г., Почикян А. Х.</i> — О связи между химической природой добавок и электрооптическими параметрами МББА и ЭББА	112
<i>Григорян Г. Г., Хачатурян К. Э.</i> — Термодинамическое и теплофизическое исследования клеевых компонентов и их композиций	117

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Князьян Н. Б., Халилев В. Д.</i> — ИК спектроскопическое исследование стекол и продуктов их кристаллизации в системах $ZnB_2O_4-RF_2$ ($R=Mg, Ca, Sr, Ba$)	122
---	-----

Органическая химия

<i>Баданян Ш. О., Саргсян М. С., Вардалетян С. К.</i> — Аллильные и пропаргильные соединения в реакции Гриньяра	130
<i>Малхасян А. Ц., Джанджулян Ж. Л., Григорян Р. Т., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Алкилирование анилина и фенилгидразина хлористым бензилом в двухфазной каталитической системе	162
<i>Погосян С. А., Оганесян Л. Л., Партев Д. Э.</i> — N-[β -(Индолил-3') этил]имиды циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты	157
<i>Вартамян Р. С., Казарян Ж. В., Вартамян С. А.</i> — Синтез метилового эфира β -(2,2-диметилтетрагидропиран-4)- β -оксипропионовой кислоты	163
<i>Коршак В. В., Кроин С. А., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Рогова И. А., Кронгауз Е. С., Травникова А. П.</i> — Сравнительное исследование молекулярно-массовых характеристик полифенилхиноксалинов линейного и разветвленного строения	167

Краткие сообщения

<i>Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В., Меликян А. С.</i> — 4,4-Диметил-1,3-диоксан — новый растворитель для реакции Фаворского	176
---	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

A. <i>Arustamian A. M., Shakhnazarian I. K., Pilibosstan A. G., Nalbandian A. B.</i> — Investigation of the Slow Oxidation Reaction Kinetics of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen. V. On the Heterogeneous free Radical Decomposition of Hydrogen Peroxide	99
A. <i>Aslanian A. S., Nalchajtan S. O., Beylerian N. M.</i> — About Some Particularities of the Emulsion Polymerization of Methylmethacrylate	103
A. <i>Arutyunyan G. G., Shakhatuni A. G., Kazarian S. G., Pochtkian A. Kh.</i> — Relations between the Chemical Nature of Additions and the Electro-optical Parameters of MBBA and EBBA	112
D. <i>Grlgortan G. G., Khachatourian K. E.</i> — Thermodynamic and Thermophysical Investigations of Composition Glues and their Components	117

Inorganic and Analytical Chemistry

A. <i>Knyazian N. B., Khalilev V. D.</i> — IR Spectroscopic Investigations of Glasses and Their Crystallization Products in $ZnB_2O_4-RF_2$ ($R=Mg, Ca, Sr, Ba$) Systems	122
--	-----

Organic Chemistry

B. <i>Badanian Sh. O., Sargstan M. S., Vardapettian S. K.</i> — Allylic and Propargilic Compounds in Grignard Reactions	130
A. <i>Malkhasian A. Ts., Janjullian J. L., Grlgortan R. T., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> — Alkylation of Aniline and Phenylhydrazine with Benzyl Chloride in a Two-Phase Catalytic System	152
A. <i>Pogosian S. A., Oganessian L. L., Partev D. Z.</i> — Cyclohexanone- <i>cis</i> -3,4-dicarboxylic Acid <i>N</i> -(β -(Indolyl-3')ethyl)imides	157
I. <i>Vartanian R. S., Kazarian Zh. V., Vartanian S. A.</i> — Synthesis of Methyl β -(2,2-Dimethyltetrahydropyran-4)- β -oxopropionate	163
A. <i>Korshak V. V., Kroyan S. A., Pavlova S.-S. A., Tlmofeeva G. I., Ronova I. A., Krongauz Ye. S., Trovnikova A. P.</i> — A Comparative Study of Mass-Molecular Characteristics of Linear and Branched Polyphenylquinoxalines	167

Short Communications

I. <i>Guevorkian A. A., Kazarian P. I., Avakian S. V., Melikian A. S.</i> — 4,4-Dimethyl-1,3-dioxaneas a New Solvent in the Favorski Reaction	176
---	-----

Հ Ե Ղ Ի Ն Ա Կ Ն Ե Ր Ի Ց Ա Ն Կ

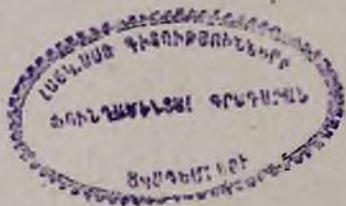
Ալազյան Ս. Վ., տե՛ս Գևորգյան Ա. Հ.	176
Բեյլիբրյան Ն. Մ., տե՛ս Ասլանյան Ա. Ա.	103
Գրիգորյան Ռ. Թ., տե՛ս Մալխասյան Ա. Ց.	153
Թովմասյան Ն. Գ., տե՛ս Գրիգորյան Գ. Գ.	117
Խալիլև Վ. Դ., տե՛ս Կնյազյան Ն. Բ.	122
Կրոյան Ս. Ա., տե՛ս Կորշակ Վ. Վ.	167
Կրոնգաուզ Ս. Ս., տե՛ս Կորշակ Վ. Վ.	167
Հովհաննիսյան Լ. Լ., տե՛ս Պողոսյան Ս. Հ.	187
Ղազարյան Ժ. Վ., տե՛ս Վարդանյան Ռ. Ս.	163
Ղազարյան Ս. Գ., տե՛ս Հարությունյան Հ. Հ.	113
Ղազարյան Փ. Ի., տե՛ս Գևորգյան Ա. Հ.	176
Մարտիրոսյան Գ. Թ., տե՛ս Մալխասյան Ա. Ց.	182
Մելիքյան Ա. Ս., տե՛ս Գևորգյան Ա. Հ.	176
Միրաքյան Ս. Մ., տե՛ս Մալխասյան Ա. Ց.	152
Նալբանդյան Ա. Բ., տե՛ս Առուստամյան Ս. Ս.	99
Նալչաջյան Ս. Հ., տե՛ս Ասլանյան Ա. Ա.	103
Շախատաւնի Ա. Գ., տե՛ս Հարությունյան Հ. Հ.	112
Շահնազարյան Ի. Կ., տե՛ս Առուստամյան Ա. Ս.	99
Պավլուկա Ս. Ա., տե՛ս Կորշակ Վ. Վ.	167
Պարբև Դ. Զ., տե՛ս Պողոսյան Ս. Հ.	187
Ջանջուլյան Ժ. Լ., տե՛ս Մալխասյան Ա. Ց.	152
Ռոնովա Ի. Ա., տե՛ս Կորշակ Վ. Վ.	167
Սարգսյան Մ. Ս., տե՛ս Բաղանյան Շ. Հ.	130
Վարդանյան Ս. Հ., տե՛ս Վարդանյան Ռ. Ս.	163
Վարդապետյան Ս. Կ., տե՛ս Բաղանյան Շ. Հ.	130
Տիմոֆեևա Գ. Ի., տե՛ս Կորշակ Վ. Վ.	167
Տրավնիկովա Ա. Պ., տե՛ս Կորշակ Վ. Վ.	167
Փիլիպոսյան Ա. Գ., տե՛ս Առուստամյան Ա. Ս.	99
Փոչիկյան Ա. Գ., տե՛ս Հարությունյան Հ. Հ.	113

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

<i>Авакян С. В., см. Геворкян А. А.</i>	176
<i>Бейлерян Н. М., см. Асланян А. С.</i>	103
<i>Вардапетян С. К. см. Бадянян Ш. О.</i>	130
<i>Вартинян С. А., см. Вартамян Р. С.</i>	163
<i>Григорян Р. Т., см. Малхасян А. Ц.</i>	152
<i>Джанджулян Ж. Л., см. Малхасян А. Ц.</i>	152
<i>Казарян Ж. В., см. Вартамян Р. С.</i>	163
<i>Казарян П. И., см. Геворкян А. А.</i>	176
<i>Казарян С. Г., см. Арутюнян Г. Г.</i>	112
<i>Кронгауз Е. С., см. Коршак В. В.</i>	167
<i>Кроян С. А., см. Коршак В. В.</i>	167
<i>Миртиросян Г. Т., см. Малхасян А. Ц.</i>	152
<i>Меликян А. С., см. Геворкян А. А.</i>	176
<i>Миракян С. М., см. Малхасян К. Ц.</i>	152
<i>Налбандян А. Б., см. Арустамян А. М.</i>	99
<i>Налчаджян С. О., см. Асланян А. С.</i>	103
<i>Оганесян Л. Л., см. Погосян С. А.</i>	157
<i>Павлова С. А., см. Коршак В. В.</i>	167
<i>Партев Д. Э., см. Погосян С. А.</i>	157
<i>Пилипосян А. Г., см. Арустамян А. М.</i>	99
<i>Почикян А. Х., см. Арутюнян Г. Г.</i>	112
<i>Ронова И. А., см. Коршак В. В.</i>	167
<i>Саргсян М. С., см. Бадянян Ш. О.</i>	130
<i>Тимофеева Г. И., см. Коршак В. В.</i>	167
<i>Травникова А. П., см. Коршак В. В.</i>	167
<i>Халилев В. Д., см. Князян Н. Б.</i>	122
<i>Шахатуни А. Г., см. Арутюнян Г. Г.</i>	112
<i>Шахназарян И. К., см. Арустамян А. М.</i>	99

A U T H O R I N D E X

<i>Avakian S. V.</i> , see <i>Guevorkian A. A.</i>	170
<i>Beylerian N. M.</i> , see <i>Aslanian A. S.</i>	103
<i>Kazarian Zh. V.</i> , see <i>Vartanlun R. S.</i>	163
<i>Janjullian J. L.</i> , see <i>Malkhasian A. Ts.</i>	152
<i>Kazarian P. I.</i> , see <i>Guevorkian A. A.</i>	170
<i>Kazarian S. G.</i> , see <i>Arutyunian G. G.</i>	112
<i>Khalilev V. D.</i> , see <i>Knyazian N. B.</i>	122
<i>Krongauz E. S.</i> , see <i>Korshak V. V.</i>	167
<i>Kroyan S. A.</i> , see <i>Korshak V. V.</i>	167
<i>Martirosian G. T.</i> , see <i>Malkhasian A. Ts.</i>	152
<i>Melikian A. S.</i> , see <i>Guevorkian A. A.</i>	178
<i>Miraklian S. M.</i> , see <i>Malkhasian A. Ts.</i>	152
<i>Nalbandian A. B.</i> , see <i>Arustamian A. M.</i>	99
<i>Nalchajian S. O.</i> , see <i>Aslanian A. S.</i>	103
<i>Oganesian L. L.</i> , see <i>Pogosian S. A.</i>	157
<i>Partev D. Z.</i> , see <i>Pogosian S. H.</i>	157
<i>Pavlova S.-S. A.</i> , see <i>Korshak V. V.</i>	167
<i>Pillposian A. G.</i> , see <i>Arustamian A. M.</i>	99
<i>Pochiklian A. Kh.</i> , see <i>Aroutyunian H. H.</i>	112
<i>Ronova I. A.</i> , see <i>Korshak V. V.</i>	167
<i>Sargisian M. S.</i> , see <i>Badanian Sh. H.</i>	130
<i>Shakhatuni A. G.</i> , see <i>Aroutyunian H. H.</i>	112
<i>Shakhnazarian I. K.</i> , see <i>Arustamian A. M.</i>	99
<i>Timojeyeva G. I.</i> , see <i>Korshak V. V.</i>	167
<i>Travnikova A. P.</i> , see <i>Korshak V. V.</i>	167
<i>Vardapetian S. K.</i> , see <i>Badanian Sh. H.</i>	130
<i>Vartanlian S. A.</i> , see <i>Vartanlian R. S.</i>	163



Технический редактор Л. А. АЗИЗБЕКЯН

ВФ 05088

Изд. № 5193

Заказ 67

Тираж 570

Сдано в набор 17.01.1980 г. Подписано к печати 26.03.1980 г.
 Формат бумаги 70×108^{1/16}. Печ. л. 5,5. Бум. л. 2,75. Усл. п. л. 7,7.
 Уч. изд. л. 5,91.

Издательство Академии наук Армянской ССР, Ереван, ул. Барекамутиян, 24г.
 Типография Издательства АН Армянской ССР, Ереван, Барекамутиян, 24.