

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Վ Ա Ն Կ Ո Ւ Ն Գ Ի Ա

Ս. Թ. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քանաչյան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանգիկյան, Հ. Ա. Մանգիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Ցեր-Դանիելյան (պր. քարտուղար)։

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127

СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ
 В АВТООКИСЛЯЮЩИХСЯ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ
 ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Б. Б. ХАНУКАЕВ, Н. С. ХАНУКАЕВА и Р. Л. ВАРДАНЯН

Горисский физико-технический отдел Армянского филиала ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 27 X 1977

Изучена способность холестерических жидких кристаллов (ХЖК) к автоокислению в массе. На основании тепловыделения для четырех ХЖК в изотропной фазе и холестерилбензоата в мезофазе определены предэкспоненты и энергии активации констант скоростей зарождения радикалов.

Рис. 3, табл. 3, библиографических ссылок 8.

Старение ЖК в основном связано с воздействием тепла и кислорода воздуха, приводящим к окислительным процессам, деструкции и т. д. С целью замедления этих процессов в ЖК систему можно ввести соответствующие антиоксиданты. Время стабилизации при этом зависит от концентрации ингибитора (InH) и скорости образования свободных радикалов (W_{10}) по соотношению

$$\tau = f[InH]_0 / W_{10} \quad (I)$$

где f — число радикалов, обрываемых одной молекулой InH . Из (I) следует, что при одной и той же концентрации InH τ будет зависеть от W_{10} , поэтому ее нахождение, кроме теоретического, имеет также практическое значение.

Из ЖК систем термически наиболее нестабильными являются ХЖК. Определению W_{10} и константы скорости зарождения свободных радикалов (k_{10}), а также нахождению их температурной зависимости в ХЖК и посвящено данное сообщение.

В качестве ингибитора применяли α -нафтол, для которого в окисляющихся ХЖК $f=2$ [1]. Его очищали вакуум-возгонкой, а ХЖК — тройным переосаждением из бензольного раствора в ацетоне. Критерием чистоты продуктов являлись температуры плавления ($T_{пл}$) и просветления ($T_{пр}$ — переход в изотропную жидкость) (табл. 1), определяемые

методом термического дифференциального анализа на дериватографе марки «Паулик».

Таблица 1'

Температура плавления и просветления использованных ХЖК

Наименование ХЖК	Т. пл., °С	Т. пр., °С
Холестерилпропионат (ХПр)	104	117
Холестерилпеларгонат (ХПел)	78	89
Холестерилкапринат (ХК)	82	89
Холестериллаурат (ХЛ)	93	82
Холестерилбензоат (ХБ)	151	181

Температуры плавления совпадают с данными [2].

Опыты по определению W_{10} и k_{10} проводили на микрокалориметре «Кальве—800». Навеску окисляемого ХЖК (1 г) помещали в микрокалориметрическую ячейку из нержавеющей стали. Во избежание ошибок при взвешивании α -нафтола его вводили в систему микропипеткой из разбавленного бензольного раствора. Для полного термостатирования реакционной смеси ее выдерживали в калориметре в течение часа при непрерывном барботаже азотом. После термостатирования с высокой точностью в калориметрическую ячейку подавали кислород. Учитывая, что скорость окисления ХЖК в маюсе зависит от скорости подачи кислорода [3], ее во всех опытах при помощи специального расходомера поддерживали постоянной (1 мл/сек). Такая скорость подачи кислорода обеспечивала полное насыщение расплава ХЖК, т. к. дальнейшее ее увеличение не приводило к увеличению скорости окисления.

Так как реакция окисления является экзотермической и скорость тепловыделения dQ/dt линейно зависит от скорости реакции [3], то за меру окисляемости принимали количество выделившегося тепла за единицу времени, за τ —период индукции до установления постоянного значения скорости окисления.

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые тепловыделения автоокисляющегося ХК в присутствии различных концентраций α -нафтола. Как видим, в начальный период времени тепловыделение практически отсутствует, т. е. ХК практически не окисляется, а по мере расходования α -нафтола тепловыделение постепенно растет, достигая величины безингибированного окисления. Из рис. 1 следует также линейная зависимость τ от концентрации ингибитора. Однако необходимо отметить, что подобная зависимость выполнялась не для всех ХЖК. Например, на рис. 2 приводится зависимость τ от $[InH]$ окисляющегося ХПел при различных температурах. Здесь имеет место критическая концентрация по ингибитору ($InH_{крит}$), выше которой выполняется линейная зависимость τ от $[InH]$. Кроме того, при концентрации ингибитора в 2—3 раза меньше, чем $[InH_{крит}]$, после подключения O_2 сразу же начи-

нается тепловыделение со скоростью безингибированного окисления. Эти факты, на наш взгляд, объясняются наличием в ХЖК перекисей, являющихся причиной расходования части InH в период нагрева в атмосфере азота. В частности, InH может расходоваться либо в результате реакции с радикалами, образующимися при термическом распаде перекисей, либо непосредственным взаимодействием с ними. В подобных случаях при расчетах пользовались линейными участками зависимости τ от InH . Значения $InH_{крит}$ для ХПел и ХПр в зависимости от температуры приведены в табл. 2.

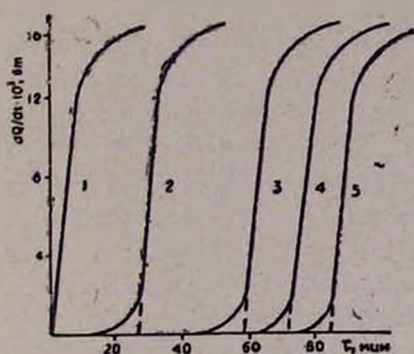


Рис. 1. Кинетические кривые тепловыделения автоокисляющего ХЖ при 122° и различных концентрациях α -нафтола (моль/л): 1 — 0; 2 — $0,43 \cdot 10^{-4}$; 3 — $0,86 \cdot 10^{-4}$; 5 — $1,29 \cdot 10^{-4}$.

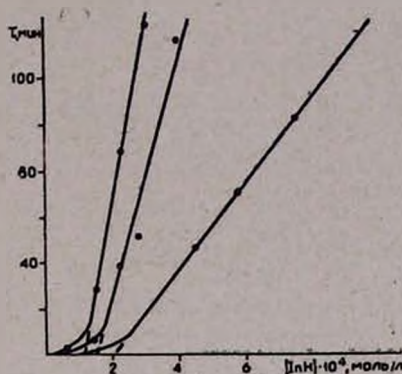


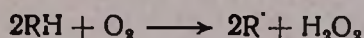
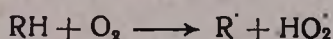
Рис. 2. Зависимость периода индукции тепловыделения от концентрации α -нафтола в окисляющемся ХПел при: 1 — 115; 2 — 120 и 3 — 136°.

Таблица 2

Критические концентрации InH при автоокислении ХЖК

ХЖК	ХПел			ХПр		
T, °C	115	120	136	115	122	130
$[InH]_{крит} \cdot 10^4, \text{моль/л}$	1,25	1,60	2,00	0,33	0,30	0,11

Скорость образования свободных радикалов определяли из соотношения (I). При автоокислении ХЖК, как и при окислении углеводов, первичные радикалы могут образоваться по би- и тримолекулярным реакциям [4].



Ввиду того, что опыты проводились в массе, у нас не было возможности определить порядок реакции по окисляющемуся субстрату. Пред-

полагалось, что радикалы образуются по бимолекулярному механизму. В этом случае

$$W_{i0} = k_{i0} [RH] [O_2] \quad (II)$$

где k_{i0} — константа скорости реакции зарождения цепей, $[RH]$ — концентрации соответствующих ХЖК, вычисленные с расчетом, что для ХЖК $d = 1 \text{ г/мл}$ [5]. Концентрацию растворенного кислорода определяли по формуле

$$[O_2] = \alpha \gamma (P + P_{RH})$$

где α — доля кислорода в газовой смеси, P — атмосферное давление. P_{RH} — давление насыщенных паров растворителя над раствором. В работе [6] нами было показано, что ошутимое испарение ХЖК начинается с $T > 200^\circ\text{C}$. Следовательно, в условиях наших опытов $P_{RH} = 0$, а $\alpha = 1$. Таким образом, получается, что $[O_2] = \gamma \cdot P$, где γ — коэффициент Генри, отражающий растворимость O_2 в зависимости от температуры. Для органических растворителей $\gamma = 2,45 \cdot 10^{-3} \exp(900/RT)$ [7]. Мы принимали такое же значение γ для ХЖК, т. к. опыты были поставлены при достаточно высоких температурах, при которых вещество находилось в изотропно-жидком состоянии.

Значения W_{i0} и k_{i0} для исследования ХЖК определяли по (I) и (II). Из температурной зависимости k_{i0} методом наименьших квадратов получены энергии активации и предэкспоненты. Результаты приведены в табл. 3, в которой для сопоставления приведены значения k_{i0} при 115° . Из табл. 3 следует, что у исследованных веществ первичные радикалы образуются примерно с одинаковой скоростью. Кроме того, видно, что для ХПел предэкспонент и энергия активации близки к значениям, полученным при его автоокислении в растворе хлорбензола, в котором, обнаружено образование первичных радикалов по тримолекулярному механизму [8]. Следовательно, можно полагать, что по тримолекулярному же механизму осуществляется зарождение радикалов в массе как в случае ХПел, так и в случае остальных изученных ХЖК веществ.

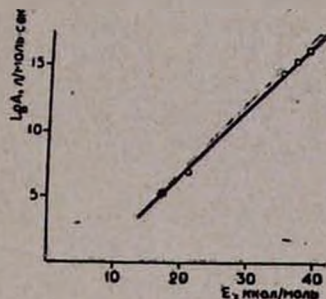
Таблица 3

Значения энергий активаций и предэкспонентов констант скоростей реакций $RH + O_2$ для ХЖК

Наименование ХЖК	Температурный интервал, $^\circ\text{C}$	$\lg A$, л/моль·сек	E , ккал/моль	$k_{i0} \cdot 10^4$, л/моль·сек при 115°
ХПр	115—136	16,19	39,5	4,90
ХПел	115—136	6,804	21,5	5,50
ХЛ	118—141	14,532	35,9	2,10
ХК	122—141	15,55	38,0	1,77
ХБ	150—165	11,91	30,5	5,25
ХПел в растворе	91—115 [8]	5,439	17,4	42,60

Отличие в значениях предэкспонентов и энергий активации, по всей вероятности, объясняется компенсационным эффектом. Действительно,

Рис. 3. Зависимость $\lg A$ от энергии активации в автоокисляющихся ХЖК. * — ХПел в хлорбензоле [8].



как видно из рис. 3, наблюдается хорошая корреляция между $\lg A$ и энергией активации.

$$\lg A = -3,2 + 0,48E.$$

ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԳՈՑԱՑՈՒՄԸ ԻՆՔՆԱՕՔՍԻԴԱՑՎՈՂ ԽՈԼԵՍՏԵՐԻՆԱՑԻՆ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

Ն. Ս. ԽԱՆՈՒԿԱԵՎ, Ռ. Ռ. ԽԱՆՈՒԿԱԵՎԱ և Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է խոլեստերինային հեղուկ բյուրեղների (ԽՀԲ) ինքնօքսիդացման ընդունակությունը մասսայում: Ինհիբիրված ինքնօքսիդացման ժամանակ ըստ անշատված ջերմության քանակի չորս ԽՀԲ համար՝ իզոտրոպ ֆազայում, իսկ խոլեստերիլբենզոատի համար՝ մեզոֆազայում որոշված են ազատ ռադիկալների գոյացման արագության հաստատունի նախաէքսպոնենտները և համապատասխան ակտիվացման էներգիաները:

RADICAL FORMATION IN THE AUTOXIDATION OF CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS

B. B. KHANUKAEV, N. S. KHANUKAEVA and R. L. VARDANIAN

The autoxidation ability of cholesteric liquid crystals (CLC) in mass has been investigated. The preexponents of free radical formation rate constant and the corresponding activation energies have been determined during the inhibited autoxidation according to the heat evolved in the isotrope phase for four CLC and cholesteryl benzoate in the mesophase by a calorimetric method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Л. Варданян, Т. М. Аиვაзян, Н. С. Ханукаева, А. В. Тигранян, Арм. хим. ж., 31, 738 (1978).
2. D. Demus, H. Demus, H. Zischke, Flüssige Kristalle in tabellen, Leipzig, 1974.

3. Б. Б. Ханукаев, Р. Л. Варданян, Н. С. Ханукаева, Сб. «Хим. кин. и кат.», Изд. «Наука», М., 1979, стр. 43.
4. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965.
5. С. Н. Мочалин, Уч. зап. Ивановского ГУ, № 128, 86 (1974).
6. Р. Л. Варданян, А. Г. Ванесян, Арм. хим. ж., 32, 510 (1979).
7. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Кин. и кат., 10, 1244 (1969).
8. Г. Э. Дингчян, Н. С. Ханукаева, Р. Л. Варданян, Арм. хим. ж., 30, 644 (1977).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ С ГАЗОВЫМ ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ

Р. М. МИРЗАХАНИЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 25 V 1979

Предложена математическая модель химических реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора. Модель проверена на примере реакции синтеза винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты.

Рис. 2, библиографических ссылок 7.

Псевдоожиженный слой успешно используется для осуществления химических реакций между газами и твердыми частицами катализатора благодаря своим известным преимуществам. Эффективность каталитических реакций часто характеризуется долей вошедшего газового компонента, покидающего реактор, не прореагировав: $C' = C_k / C_0$. Из всех математических моделей каталитического реактора с газовым псевдоожиженным слоем наиболее известны модели Дэвидсона и Харрисона [1] и Кунни и Левеншпиля [2]. В литературе по ним приводятся расчеты определения C' для простой реакции первого порядка $A \xrightarrow{k} B$. Модель Кунни и Левеншпиля описывает реактор, работающий с большими числами псевдоожижения ($N > 6-11$), и учитывает только химическое превращение газа, проходящего через слой в виде пузырей.

В настоящей работе предлагается модель реактора, учитывающая также химическое превращение газа, проходящего через непрерывную фазу неоднородного псевдоожиженного слоя, и дополняющая модель Кунни и Левеншпиля для меньших значений N , показывая, что при этом эффективность реактора более высокая. Предложенная модель применяется для выявления оптимальных условий работы реактора синтеза винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты, химическая реакция которого описывается более сложными кинетическими уравнениями, чем реакция $A \xrightarrow{k} B$.

Покидающий псевдоожиженный слой газ с концентрацией C_k получается в результате смешения газа из пузырей и непрерывной фазы концентрациями соответственно $C_{пк}$ и $C_{ск}$ (рис. 1). Материальный баланс смешения потоков на выходе из слоя будет

$$u_0 C_k = (u_0 - u_c) C_{пк} + u_c C_{ск} \quad (1)$$

В нижнем сечении аппарата концентрация газа C_0 в обеих фазах одинаковая. Учитывая это, из уравнения (1) можно получить выражение для определения C' :

$$C' = \frac{C_k}{C_0} = \left(1 - \frac{u_c}{u_0}\right) C'_{п} + \frac{u_c}{u_0} C_c \quad (2)$$

где $C'_{п} = C_{пк}/C_0$; $C'_c = C_{ск}/C_0$ — доли непревращенного реагента в пузырях и непрерывной фазе, соответственно.

Скорость газа u_c определяется из уравнения [2]

$$u_c = u_n - \varepsilon u_\tau \quad (3)$$

Нисходящий поток твердых частиц в непрерывной фазе со скоростью u_τ обуславливается тем, что одновременно имеет место непрерывный поток частиц в слое снизу вверх в шлейфах поднимающихся пузырей (рис. 1). Из материального баланса твердых частиц получается уравнение для определения u_τ [2].

$$u_\tau = \alpha \delta u_n (1 - \delta - \alpha \delta) \quad (4)$$

δ и α определяются из уравнений

$$1 - \delta = L_n/L \quad (5)$$

$$\alpha = 0,6 D_n^{-1/4} \quad [3] \quad (6)$$

Для расчета относительной скорости подъема пузырей v_n рекомендуется следующая зависимость [4]:

$$v_n = 1,9 (D/L_n)^{1/4} [g(u_0 - u_n)L]^{1/4} \quad (7)$$

Взаимосвязь между u_n и v_n выражается уравнением

$$u_n L_n = v_n L \quad (8)$$

v_n определяется также уравнением [1, 5]

$$v_n = (u_0 - u_n) L_n / (L - L_n) \quad (9)$$

Диаметр пузыря D_n можно определить из уравнения [2, 6]

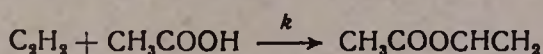
$$u_n = u_0 - u_n + 0,711 (g D_n)^{1/4} \quad (10)$$

Следует отметить, что по формулам (3)–(10) определяются средние по высоте слоя величины u_τ , D_n , L , u_n , v_n . Как отмечается в [6], учет коалесценции пузырей незначительно влияет на результаты расчетов.

По предложенной модели газ движется в непрерывной фазе со скоростью u_c , а остальная часть газа проходит через слой в виде пузырей постоянного размера. Пузыри, поднимаясь вверх по слою, обмениваются

газом с непрерывной фазой. Внутри пузыря химической реакции не происходит: она протекает в облаке и шлейфе пузырей и в непрерывной фазе. Предполагается, что газ в пузырях движется в режиме идеального вытеснения [2], а в непрерывной фазе постулируются два крайних случая: идеальное перемешивание и идеальное вытеснение.

Применим математическую модель реактора к каталитической реакции синтеза винилацетата в псевдоожигенном слое катализатора:



Рассматривается стационарный режим работы реактора при определенной температуре и когда концентрации компонентов в данной точке реактора в течение времени не меняются. Отдельные стадии гетерогенного катализа учитываются в константе скорости реакции k .

Скорости реакции по компонентам A (C_2H_2) и B (CH_3COOH) определяются уравнением

$$r = kC_A^x C_B^y \quad (11)$$

где C_A , C_B — концентрации компонентов A и B , соответственно; x , y — порядки реакции по компонентам A и B .

Изменения концентраций C_{An} и C_{Bn} компонентов A и B в пузырьковой фазе по высоте аппарата l определяются системой уравнений материальных балансов

$$-u_n \frac{dC_{An}}{dl} = K_n C_{An}^x C_{Bn}^y \quad (12)$$

$$-u_n \frac{dC_{Bn}}{dl} = K_n C_{An}^x C_{Bn}^y \quad (12a)$$

Общий коэффициент скорости реакции K_n отражает механизм газообмена между пузырями и плотной фазой и химическое превращение при этом. Составляя уравнения материальных балансов для компонента A , выражающих процесс газообмена между пузырем, облаком и шлейфом пузыря и непрерывной фазой, а также химические превращения при этих процессах, получим систему уравнений

$$K_n C_{An}^x C_{Bn}^y = K_{nE} (C_{An} - C_{AE}) \quad (13)$$

$$K_{nE} (C_{An} - C_{AE}) = \gamma_E k C_{AE}^x (C_{Bn} - C_{An} + C_{AE})^y + K_{Ec} (C_{AE} - C_{Ac}) \quad (13a)$$

$$K_{Ec} (C_{AE} - C_{Ac}) = \gamma_c k C_{Ac}^x (C_{Bn} - C_{An} + C_{Ac})^y \quad (13b)$$

В этих уравнениях C_{AE} , C_{Ac} — концентрации компонента A в облаке и непрерывной фазе, соответственно. Левая часть уравнения (13) показывает общий расход компонента A , правая часть этого уравнения и левая часть уравнения (13a) показывают перенос из пузыря к облаку и шлейфу. Правая часть уравнения (13a) показывает расход на реакции в облаке и шлейфе и перенос в непрерывную фазу. Левая часть уравне-

ния (136) показывает перенос компонента A из облака и шлейфа в непрерывную фазу, правая часть — расход на реакцию в непрерывной фазе.

$K_{пЕ}$, $K_{Бс}$, γ_E и γ_c определяются по уравнениям [2]

$$K_{пЕ} = 4,5 (\mu_n/D_n) + 5,85 (D_n^{1/2} g^{1/2} D^{-1/2}) \quad (14)$$

$$K_{Бс} = 6,78 (\varepsilon D_n \mu_n / D_n^3)^{1/2} \quad (15)$$

$$\gamma_E = (1 - \varepsilon) \left[\frac{3\mu_n/\varepsilon}{0,711 (g D_n)^{1/2} - \mu_n/\varepsilon} + \alpha \right] \quad (16)$$

$$\gamma_c = (1 - \varepsilon)(1 - \delta)/\delta - \gamma_E \quad (17)$$

Принимая значения C_{An} и C_{Bn} известными и равными начальным концентрациям компонентов A и B в нижней части аппарата — C_{A0} и C_{B0} , и исключая из системы уравнений (13), (13а) и (136) C_{AE} и C_{Ac} , можно найти величину $K_{п}$.

Интегрируя систему уравнений (12) и (12а) по высоте псевдооживленного слоя L при начальных условиях $l = 0$, $C_{An} = C_{A0}$, $C_{Bn} = C_{B0}$, можно определить доли непревращенных компонентов A и B в пузырьковой фазе C_{An} и C_{Bn} .

Материальный баланс компонентов A и B в непрерывной фазе при движении газа в режиме идеального вытеснения записывается следующими дифференциальными уравнениями:

$$-u_c \frac{dC_{Ac}}{dl} = k\varepsilon C_{Ac}^x C_{Bc}^y \quad (18)$$

$$-u_c \frac{dC_{Bc}}{dl} = k\varepsilon C_{Ac}^x C_{Bc}^y \quad (18a)$$

где C_{Bc} — концентрация компонента B в непрерывной фазе. Интегрируя систему уравнений по высоте слоя при начальных условиях $l=0$, $C_{Ac} = C_{A0}$, $C_{Bc} = C_{B0}$, получаем доли непревращенных компонентов A и B в непрерывной фазе для режима идеального вытеснения C_{Ac} и C_{Bc} .

При движении газа через непрерывную фазу в режиме идеального перемешивания материальные балансы можно выразить так:

$$u_c (C_{A0} - C_{Ac}) = kL_n \varepsilon C_{Ac}^x C_{Bc}^y \quad (19)$$

$$u_c (C_{B0} - C_{Bc}) = kL_n \varepsilon C_{Ac}^x C_{Bc}^y \quad (19a)$$

Из этих уравнений определяются доли непревращенных компонентов A и B в непрерывной фазе для режима идеального перемешивания C_{Ac} и C_{Bc} .

Доли непревращенных компонентов C_A и C_B на выходе из аппарата после смешения газа из пузырей и непрерывной фазы определяются уравнением (2), составленным для компонентов A и B .

На рис. 2 приведены некоторые наиболее характерные результаты сравнения расчетных и опытных данных зависимости C'_B от безразмерного комплекса, характеризующего скорость реакции в псевдоожиженном слое $k' = kL_{\text{п}}^2/u_c$. Параметры цинккадмиевого катализатора, осажденного на активированный уголь, следующие: средний диаметр частиц $d = 0,312$ мм, $\varepsilon = 0,5$, $u_{\text{п}} = 0,06$ м/сек. Порядки реакции по компонентам $x = 0,3$; $y = 0,7$. Коэффициенты скорости реакции в интервале $180-220^\circ$ равны от $0,04524$ до $0,3905$ сек $^{-1}$. $C_{\text{Д}0} = 26,5 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м 3 , $C_{\text{В}0} = 5,3 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м 3 . Диаметр и высота слоя $D = 0,15$ м, $L_{\text{п}} = 1,5$ м, Коэффициент диффузии $D_0 = 0,12 \cdot 10^{-4}$ м 2 /сек рассчитан по методу Арнольда из [7].

Данные рис. 2а, б, в показывают, что при меньших значениях N ($N < 1,5$) опытные данные располагаются в области, ограниченной двумя предельными расчетными линиями. При этом расстояния опытных линий по вертикали от линий идеального перемешивания примерно прямо пропорциональны величине $(1,5 - N)$. При $N \geq 1,5$ опытные данные совпадают с расчетными линиями, соответствующими модели идеального перемешивания (рис. 2г). Данные рис. 2 дают возможность выбрать необходимый оптимальный вариант для проведения реакции синтеза винилацетата. Уравнения (1)–(10) и (14)–(17) общие, а (11)–(13б) и (18)–(19а) составляются для конкретной реакции.

О б о з н а ч е н и я

C_0 — концентрация вещества на входе в аппарат, кмоль/м 3 ; C_k — концентрация вещества на выходе из аппарата, кмоль/м 3 ; C' — доля непревращенного вещества; D — диаметр слоя, м; $D_{\text{п}}$ — диаметр пузыря, м; D_0 — коэффициент молекулярной диффузии, м 2 /сек; g — ускорение силы тяжести, м/сек 2 ; k — константа скорости химической реакции, сек $^{-1}$; $K_{\text{п}}$ — общий коэффициент скорости реакции, сек $^{-1}$; $K_{\text{пЕ}}$ — коэффициент газообмена между пузырем и облаком, сек $^{-1}$; $K_{\text{Ес}}$ — коэффициент газообмена между облаком и непрерывной фазой, сек $^{-1}$; $L_{\text{п}}$ — высота слоя при минимальном псевдоожижении, м; L — высота псевдоожиженного слоя, м; l — высота по вертикали от данного сечения до газораспределительной решетки, м; $N = u_0/u_{\text{п}}$ — число псевдоожижения; u_0 — скорость газа, отнесенная к полному сечению реактора, м/сек; u_c — скорость газа через непрерывную фазу, отнесенная к полному сечению реактору, м/сек; $u_{\text{п}}$ — скорость начала псевдоожи-

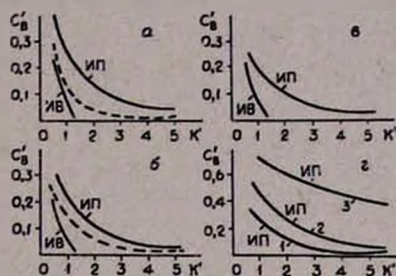


Рис. 2. Сравнение расчетных (—) и опытных (---) данных для реакции синтеза винилацетата. ИП — идеальное перемешивание; ИВ — идеальное вытеснение. а — $N=1,1$; б — $1,4$; в — $1,5$; г, 1 — $1,833$; г, 2 — $2,5$; г, 3 — $4,167$.

жения, $m/сек$; u_t — скорость нисходящего потока твердых частиц в непрерывной фазе, $m/сек$; u_n — абсолютная скорость подъема пузырей и твердых частиц в шлейфах пузырей, $m/сек$; α — соотношение объемов шлейфа и пузыря; γ_E — отношение объема частиц, находящихся в облаке и шлейфе к объему пузыря; γ_c — отношение объема твердых частиц, находящихся в непрерывной фазе, к объему пузырей; δ — доля объема псевдооживленного слоя, занятая пузырями; ε — пористость непрерывной фазы.

ԳԱԶՈՎ ՊՍԵՎՈՋԻՆԵՆԴՈՒԿԱՑՎԱԾ ՇԵՐՏՈՎ ԱՇԽԱՏՈՂ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՏՈՐՆԵՐԻ ՄԱԹԵՄԱՏԻԿԱԿԱՆ ՄՈՂԵԼԱՎՈՐՈՒՄ

Ռ. Մ. ՄԻՐԶԱԽԱՆԻԱՆ

Առաջարկված է մոդել՝ գազով կատալիզատորի եռացող շերտում քիմիական ռեակցիայի ժամանակ նյութերի շեղանկոված մասերը որոշելու համար: Մոդելը հաշվի է առնում անհամասեռ պակեդինգոված շերտի անընդհատ ֆազով և դիսկրետ ֆազով անցնող գազի քիմիական վերափոխումը: Մոդելի ճշտությունը ստուգված է ացետիլենից և քացախաթթվից Վինիլացետատի սինթեզի ռեակցիայի օրինակով:

MATHEMATICAL DESIGN OF CHEMICAL REACTORS IN GASEOUS FLUIDIZED BEDS

R. M. MIRZAKHANIAN

A model has been proposed for the determination of unreacted amounts of reagents in gaseous fluidized beds of catalysts during chemical reactions. The chemical transformations of the gas passing through the continuous and discrete phases in the heterogeneous fluidized bed have been also taken into account by this model. Its precision has been verified on the example of vinyl acetate synthesis from acetylene and acetic acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Ф. Дэвидсон, Д. Харрисон, Псевдооживление твердых частиц, Изд. «Химия», М., 1965, стр. 184.
2. Д. Куньи, О. Левеншпиль, Промышленное псевдооживление, Изд. «Химия», М., 1976, стр. 447.
3. H. Hsling Thomas, Thados George, Ind. and Eng. Chem. Fundam., 15, 212 (1976).
4. А. И. Тамири, Ю. С. Теплицкий, Ю. М. Лившиц, ИФЖ, 32, 632 (1977).
5. А. И. Тамири, Ю. С. Теплицкий, ИФЖ, 32, 469 (1977).
6. Псевдооживление, под. ред. И. Ф. Дэвидсона и Д. Харрисона, Изд. «Химия», М., 1974, стр. 725.
7. Р. Рид, Г. Шервуд, Свойства газов и жидкостей, Гостоптехиздат, М., 1964, стр. 334.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4+546.766

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ
(II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ФИОЛЕТОВОГО И ИЗОАМИЛАЦЕТАТА

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и С. П. ЛЕБЕДЕВА

Ереванский государственный университет
Ереванский отдел неорганических материалов ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 25 IX 1979

Изучена экстракция броммеркуриата изоамилацетатом из бромистоводородной среды в виде полного ассоциата с кристаллическим фиолетовым. Максимум поглощения экстракта соединения наблюдается при 595 нм. Кажущийся коэффициент молярного поглощения изоамилацетатного экстракта $\epsilon = 9,6 \cdot 10^4$. Закон Бера соблюдается для 0,1—5,0 мкг Hg (II)/мл. Отношение компонентов в экстрагирующемся ионном ассоциате равно 1:1. Определению ртути (II) мешают золото, таллий, сурьма, кадмий и свинец.

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

Ранее было показано, что кристаллический фиолетовый (КФ) может быть применен как реагент для экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств ртути (II) в солянокислой и бромистоводородной средах с использованием экстрагентов бензола или смеси (1:4) бензола с этиловым эфиром, соответственно [1], а также в сернокислых растворах в виде соединений хлор- и броммеркуриатов при использовании соответственно бензола или смеси (1:1) бутилацетата с диизопропиловым эфиром [2].

В настоящей работе изучено взаимодействие броммеркуриата с КФ в бромистоводородной среде при использовании менее токсичного органического растворителя—изоамилацетата.

Экспериментальная часть

Рабочий раствор ртути (II) готовили разбавлением запасного раствора, во избежание гидролиза его подкисляли бромистоводородной кислотой. Титр установлен по гарантийному препарату хлорида натрия с индикатором дифенилкарбазидом, а также потенциометрически.

Равновесные значения рН водной фазы измеряли стеклянным электродом (ламповый потенциометр рН 262), оптическую плотность—на спектрофотометрах СФ-4А и СФ-26.

Броммеркуриат образует с КФ в среде бромистоводородной кислоты ионный ассоциат, хорошо экстрагируемый смесью (1:4) бензола с диэтиловым эфиром. Изоамилацетат тот же ионный ассоциат извлекает практически количественно и почти не экстрагирует простую соль красителя (табл. 1).

Таблица 1

Извлечение броммеркуриата КФ некоторыми органическими растворителями

Экстрагент	Диэл. пост.	Ахол.	Асоед.
Бензол	0	0,050	0,093
Диэтиловый эфир	1,15	0,017	0,370
Изоамилацетат	1,85	0,015	0,469
Этилацетат	1,81	0,160	0,370
Бутилацетат	1,84	0,186	0,310

Кривые светопоглощения изоамилацетатных экстрактов ионного ассоциата в зависимости от кислотности водной фазы имеют максимум при 595 мμ (рис. 1).

Положение максимума для КФ и соединения, начиная с рН 2,0, не зависит от кислотности водного раствора. Максимальный переход соединения в органический растворитель наблюдается при рН 0,9—1,2.

По кривым зависимости оптической плотности от концентрации аниона-лиганда, а также красителя, выяснено, что для образования соединения броммеркуриата с КФ необходимы концентрации $4 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ М бромида калия и $2,6 \cdot 10^{-4}$ — $6,12 \cdot 10^{-4}$ М КФ.

Ионный ассоциат количественно экстрагируется при однократной экстракции 1—2-минутным встряхиванием. Экстракты устойчивы в течение часа. Закон Бера соблюдается для 0,1—5,0 мкг Hg^{2+} /мл. Среднее значение кажущегося коэффициента молярного погашения равно $9,6 \cdot 10^4$.

Отношение броммеркуриат-аниона к катиону КФ установлено методами изомолярной серии, прямой Асмуса и сдвига равновесия (рис. 2), которыми найдено, что $\text{Hg}(\text{II}) : \text{КФ}^{2+} = 1 : 1$. При оптимальной кислотности, а также выше и ниже нее, соотношение остается 1 : 1, т. е. в образовании ионного ассоциата принимает участие HgBr_3^- -анион. Для подтверждения этого было проведено амперометрическое исследование экстракта ионного ассоциата на содержание бромида. Экстракты ионных ассоциатов готовили при различной кислотности водной фазы, отделяли их, выпаривали до сухого остатка, последний растворяли в дистиллированной воде и проводили цементацию ртути (II) на медную проволоку,

предварительно очищенную нагреванием в разбавленной азотной кислоте. В растворе после цементации ртути (II) амперометрическим титрованием раствором нитрата серебра определяли бромид-ион. Фоном служил насыщенный раствор нитрата калия. Электрод сравнения меркуроиодидный, индикаторный электрод—вращающийся платиновый электрод. Использовали обычную амперометрическую установку без наложения внешнего напряжения.

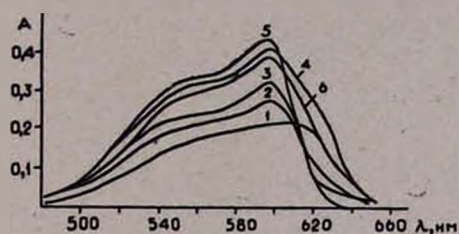


Рис. 1. Поглощение изоамилацетатных экстрактов соединений броммеркуриата с КФ из бромистоводородной среды в зависимости от кислотности раствора: 1—рН 3,15; 2—рН 2,0; 3—рН 1,7; 4—рН 1,4; 5—рН 1,2; 2,1; 1,0; 0,9; 6—рН 0,83. $C=0,9$ мкг/мл ; $l=1$ см . Оптическая плотность измерялась относительно холостого экстракта.

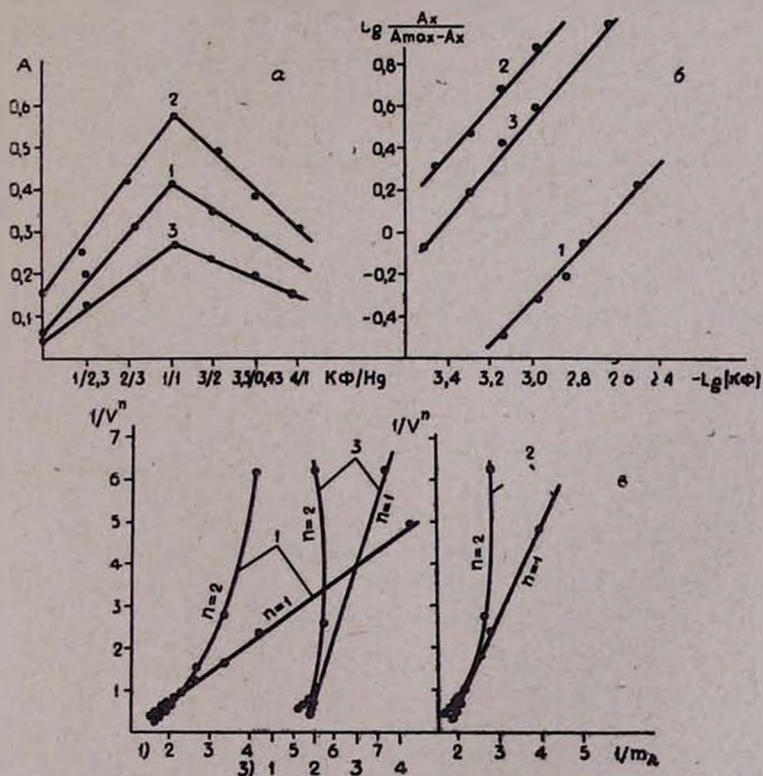
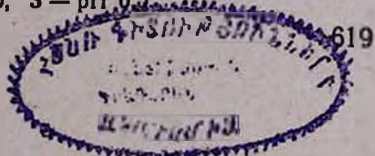


Рис. 2. Молярные отношения броммеркуриата к катиону КФ: а) методом изо-молярной диаграммы: 1—рН 0,8; 2—рН 1,0; 3—рН 2,0; сум. конц. $4,5 \cdot 10^{-5}$ М; б) методом сдвига равновесия: 1—рН 1,2; 2—рН 2,5; $l=1$ см ; в) методом Асмуса: 1—рН 1,2; 2—рН 2,0; 3—рН 0,5.



Титровали растворы, полученные при кислотностях водной фазы рН 0,5; 0,8; 2,0 1,2. Во всех случаях соотношение $\text{Hg}^{+2}:\text{Br}^- = 1:3$. Изучено влияние посторонних и сопутствующих ионов на избирательность экстракции ионного ассоциата (табл. 2). В оптимальных условиях образования и экстракции броммеркуриата с КФ в среде бромистоводородной кислоты определению ртути (II) мешают золото, таллий, сурьма, несколько менее—кадмий и свинец. Из табл. 3 видно, что предлагаемый метод определения Hg (II) достаточно надежен.

Таблица 2

Влияние посторонних ионов на избирательность
экстракции ассоциата броммеркуриата с КФ

И о н	$K = \frac{[\text{ион}]^*}{[\text{HgBr}_3^-]**}$	И о н	K
Co	89600	Mn	360
Ca	1800	Cu	360
Zn	3200	Pb	23,9
Ni	2000	Cl^-	10400
Fe (III)	1190	SO_4^{2-}	3200
Al	3200	PO_4^{3-}	3200
Mg	800	NO_3^-	8950
Cd	11,9		

* [ион] — концентрация постороннего иона, которая еще не мешает определению;

** $[\text{HgBr}_3^-] = 2,56 \cdot 10^{-6}$ М.

Таблица 3

Погрешности измерения оптической плотности исследуемых экстрактов:
 $n=7$; $t_{\alpha,k}=2,447$; $\alpha=0,95$; $k=6$

A_i	$\bar{A}$	$(A_i - \bar{A})^2$	S	E_{α}	$E_{\text{отн.}}, \%$	$\alpha = \bar{A} \pm E_{\alpha}$
0,463	0,449	$22,06 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$	4,28	$0,449 \pm 0,01$
0,461						
0,461						
0,415						
0,440						
0,450						
0,427						

n — число вариантов; $\bar{A}$ — среднее арифметическое из n вариантов; S — средняя квадратичная ошибка; E — надежность прямого определения; α — надежность; $t_{\alpha,k}$ — коэффициент Стьюдента; $E_{\text{отн.}}$ — вероятная относительная погрешность, %; α — доверительный интервал.

Изоамилацетат в качестве экстрагента при определении ртути (II) в виде ионного ассоциата броммеркуриата с КФ дает такие же результаты, как и ранее примененная смесь (1:4) бензола с диэтиловым эфиром. Чувствительность определения остается практически такой же. Следовательно, названная смесь с успехом может быть заменена менее токсичным изоамилацетатом.

ՍՆԴԻԿԻ (II) ԷՔՍԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ՄԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆԻ ԵՎ ԻՋՈԱՄԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԿԻՐԱՌՄԱՄԲ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՂՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ս. Պ. ԼԵԲԵԴԵՎԱ

Հետազոտված և որոշված է բրոմաջրածնական թթվի միջավայրից բրոմ-մերկուրիատ-բյուրեղական մանուշակագույն իոնական ասոցիատի առաջացման օպտիմալ պայմանները: Ստացված իոնական ասոցիատի առավելագույն լուսակլանումը դիտվում է 595 նմ ալիքի դեպքում: Իոնական ասոցիատը մաքսիմալ չափով էքստրակտվում է 0,9—1,2 pH-ի սահմաններում, Բերրի օրենքին ենթարկվում է 0,1—5,0 մկգ/մլ կոնցենտրացիայի սահմաններում, մարման մոլյար գործակցի միջին արժեքն է 9,61.10⁴: Երեք մեթոդներով հետազոտված է նկարագրվող միացության մեջ սնդիկի ացիդոկոմպլեքսի հարաբերությունը բյուրեղական մանուշակագույն կատիոնին (1:1): էքստրակտի օպտիկական խտության արժեքը կայուն է մեկ ժամվա ընթացքում: Ասոցիատի լրիվ կորզման համար բավարար է միանվագ էքստրակցիան և մեկ րոպե թափահարում:

Որոշմանը խանգարում են ոսկին, թալիումը, կադմիումը, կապարը, անտիմոնը:

EXTRACTIVE-PHOTOMETRIC INVESTIGATIONS OF BROMOMERCURATE-CRYSTAL VIOLET-ISOAMYL ACETATE SYSTEMS

V. M. TARAYAN, E. N. OVSEPIAN and S. P. LEBEDEVA

The extraction of bromomercurate from a hydrobromic acid medium in the form of its ionic associate with crystal violet isoamyl acetate has been investigated. A maximum absorption of the compound extract has been observed at a wavelength of 595 nm. The ionic associate was completely extracted within the range of 0.9—1.2 pH values. Submission to the fundamental law of photometry was observed at Hg(II) concentrations of 0.1—5.0 mg/cc. The ratio of the components in the extractable ion associate was found to be equal to 1:1. Gold, thallium, calcium, lead and stibium interfere with the determinations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, Арм. хим. ж., 23, 1085 (1970).
2. С. П. Лебедева, В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Арм. хим. ж., 25, 488 (1972).

СОВМЕСТНОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕМ АЗОТА И ГАЛОГЕНОВ С АВТОМАТИЧЕСКИМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ ИОНОВ ГАЛОГЕНОВ

А. Х. ХАНЗАДЯН и А. А. АБРАМЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 II 1978

Предложен метод совместного определения азота, фтора и других галогенов, заключающийся в пироразложении органического соединения перманганатом калия с последующим автоматическим потенциометрическим титрованием ионов фтора и галогенов. Ошибка определений $\pm 0,10\%$ абс.

Табл. 1, библи. ссылок 4.

Целью настоящей работы является разработка методики совместного определения азота, фтора и других галогенов на основе предложенных нами ранее методов [1—4] с разложением навески органического вещества в атмосфере двуокиси углерода в присутствии осажденного на корунде перманганата калия. Последний является источником кислорода, а продукт его термического распада, образующийся при сжигании — катализатором сжигания и поглотителем галогенов и фтора и их соединений, которые поглощаются также корундом и медной пробиркой. Азот определяется волуиметрически, а галогены — потенциометрически.

Экспериментальная часть

Пиролиз азот-, фтор- и галогенсодержащих органических соединений проводится по предложенному нами новому варианту метода Дюма-Прегля для микроопределения азота [1]. В качестве источника углекислого газа вместо аппарата Киппа применяют сосуд Дьюара с сухим льдом [2].

Навеска органического соединения (2,5—5 мг) помещается в медную пробирку [3], добавляется 1,5 г гранул искусственного корунда с осажденным на них перманганатом калия (40—60 мг), затем пробирка осторожно встряхивается для смешения навески с носителем.

Сжигание проводится по [4]. Температура сжигания 850—950°. Постоянное наполнение нагревается до 650—700°.

Определение азота производится волюмометрическим методом.

Определение фтора, хлора, брома и иода. Содержимое медной пробирки переносят бидистиллированной водой в коническую колбу емкостью в 250 мл, куда затем помещают и медную пробирку, содержимое которой кипятят 3—5 мин., пробирку удаляют, предварительно тщательно промыв бидистиллированной водой. Для растворения мало растворимых в воде фторидов (CuF_2 , $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$, AlF_3 , MnF_2), а также окислов марганца и меди раствор в колбе кипятят, добавляя небольшими порциями 4—5 мл 1,0 н HNO_3 и 2,5—5 мл пергидроля. По охлаждении переносят его в 100 мл мерную колбу. Носитель несколько раз промывают бидистиллятом с декантацией. Раствор собирают в мерной колбе и добавляют бидистиллят до метки. Для определения в две потенциометрические ячейки берут аликвотные части по 20 мл и титруют вручную или автоматически. Очередность определения фтора и других галогенов не играет роли. Ионы фтора титруют 0,01 н раствором $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, а другие галогены—0,001 н раствором AgNO_3 .

Для количественного определения ионов фтора и галогенов потенциометрическим методом применяют автоматический импульсный титратор типа ОР-504 (Юпитер).

Опыты показали, что потенциометрическая ячейка, представляющая собой обычный химический стакан (емкость 200 мл, высота 70 мм и диаметр 70 мм), непригодна для нормального размещения электродов и потенциометрического титрования малых количеств растворов. Поэтому нами был использован конический стакан емкостью 150 мл, с верхним диаметром 80 мм, диаметром основания 35 мм и высотой 55 мм.

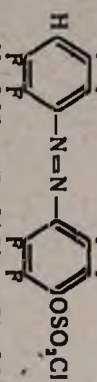
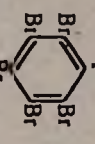
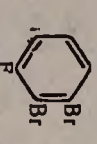
Конечная точка титрования определялась с помощью дифференциальной кривой.

Если определение фтора и других галогенов проводится не для серийных анализов, то рекомендуется потенциометрическое титрование проводить вручную, в случае же серийных анализов—автоматически. Количество милливольт, соответствующее конечной точке титрования и регистрируемое ламповым вольтметром, устанавливается на диске противонапряжения, и титрование остальных образцов производится автоматическим способом согласно инструкции.

Для титрования ионов фтора в качестве индикаторного электрода применялась металлическая платина, для титрования остальных галогенов—металлическое серебро, в качестве электрода сравнения в обоих случаях использовался насыщенный каломельный электрод.

Результаты анализа некоторых веществ приведены в таблице.

Таблица

Вещество	Навеска, мг	N		F					Галогены (Cl, Br, I)				
		найдено, %	ошибка, абс. %	расход $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, мл	кол-во F в 20 мл, мг	общее к-во F в р-ре, мг	найдено, %	ошибка, абс. %	расход AgNO_3 , мл	кол-во гал. в 20 мл, мг	общее к-во гал. в р-ре, мг	найдено, %	ошибка, абс. %
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5$ $\% \text{ F} = 76,00$	3,585 3,275	— —	— —	3,95 3,61	0,550 0,498	2,73 2,49	76,02 76,06	+0,02 +0,06	— —	— —	— —	— —	— —
$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_5$ $\% \text{ N} = 4,58; \% \text{ F} = 34,51; \% \text{ Cl} = 11,62$	4,070 3,690	4,66 4,65	+0,08 +0,07	2,20 2,00	0,303 0,276	1,52 1,38	37,29 37,39	-0,02 +0,08	2,75 2,50	0,090 0,080	0,47 0,43	11,55 11,58	-0,07 -0,04
 $\% \text{ N} = 6,35; \% \text{ F} = 34,51; \% \text{ Cl} = 8,06$	2,720 2,620	6,42 6,41	+0,07 +0,06	1,36 1,31	0,187 0,181	0,938 0,904	34,50 34,49	-0,01 -0,02	1,29 1,25	0,040 0,043	0,22 0,21	8,11 8,15	+0,05 +0,09
 $\% \text{ F} = 3,87; \% \text{ Br} = 81,46$	3,710 4,285	— —	— —	0,21 0,24	0,028 0,033	0,140 0,165	3,91 3,86	+0,04 -0,01	7,85 9,07	0,604 0,698	3,02 3,49	81,40 81,49	-0,06 +0,03
 $\% \text{ F} = 8,83; \% \text{ Br} = 74,42$	3,490 3,825	— —	— —	0,45 0,49	0,062 0,066	0,310 0,330	8,89 8,84	+0,06 +0,01	6,75 7,30	0,520 0,569	2,60 2,84	74,46 74,38	+0,04 -0,04
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$	I. 4,005 II. 3,570	1,38	+0,08	2,34	0,320	1,62	21,31	+0,08	3,25	0,397	1,98	26,17	+0,08
$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5$ $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_3$	I. 3,925 II. 3,480	7,405	+0,07	2,27	0,310	1,56	21,15	-0,02	3,18	0,378	1,94	26,20	+0,01

**ԱԶՈՏԻ, ՖՏՈՐԻ ԵՎ ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ (Cl, Br, I) ՀԱՄԱՏԵՂ
ՄԻԿՐՈՐՈՇՇՈՒՄԸ ՖՏՈՐԻ ԵՎ ՄՅՈՒՍ ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՄԱՆ
ՊՈՏԵՆՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿԻ ԿԻՐԱՌՄԱՄԲ**

Հ. Խ. ԽԱՆԶԱԴԻԱՆ Լ Ա. Ա. ԱԲՐԱՄԻԱՆ

Առաջարկված է օրգանական միացություններում ազոտի, ֆտորի և մյուս հալոգենների համատեղ որոշման եղանակ, նյութի կշռանքը (2,5—5,0 մգ) պղնձի փորձանոթում խառնում են 1,5 գ կորունդի հատիկների հետ, որի վրա նստեցված է 40—60 մգ կալիումի պերմանգանատ, նյութը այրում են 850—950°-ում մեր կողմից առաջարկված Դյումա-Պրեգլի եղանակով ազոտի որոշման նոր տարբերակով: Ազոտը որոշում են սովորական ծավալաչափման եղանակով: Փորձանոթի պարունակությունը հատուկ վերամշակման ենթարկելուց հետո որոշում են պոտենցիոմետրիկ եղանակով՝ օգտագործելով ՕՐ 504 տիպի հունգարական ավտոմատ իմպուլսային տիտրման սարքը:

Ազոտի, ֆտորի և մյուս հալոգենների որոշման բացարձակ սխալը $\pm 0,10\%$ է:

**SIMULTANEOUS MICRODETERMINATION OF NITROGEN,
FLUORINE, AND OTHER HALOGENS (Cl, Br, J) USING
A POTENTIOMETRIC METHOD FOR HALOGEN DETERMINATION**

A. Kh. KHANZADIAN and A. A. ABRAMIAN

A method of simultaneous microdetermination of nitrogen, fluorine, and other halogens in organic compounds has been proposed. A sample of the substance to be analysed (2.5—5.0 mg) was mixed with 40—60 mg of potassium permanganate deposited on 1.5 g of granulated corundum and placed in a copper tube. The combustion of the mixture was carried out at 850—950°C according to a new version of the Duma-Pregle's method for the microdetermination of nitrogen. The determination of nitrogen was accomplished volumetrically, while that of fluorine and other halogens was performed potentiometrically. The absolute error in the determination was in the order of $\pm 0.1\%$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Абрамян, А. Х. Ханзадян, А. С. Тевосян, Арм. хим. ж., 30, 228 (1977).
2. А. А. Абрамян, А. С. Тевосян, Р. А. Меграян, ЖАХ, 30, 817 (1975).
3. А. Х. Ханзадян, А. А. Абрамян, Арм. хим. ж., 31, 793 (1978).
4. А. А. Абрамян, А. Х. Ханзадян, Арм. хим. ж., 31, 790 (1978).

УДК 547.314.2 : 66.095.262.1 : 541.64 : 620.186.5 : 543.422.27

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. МАТНИШЯН и С. Г. ГРИГОРЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 2 VI 1980

В настоящее время с уменьшением ресурсов нефти и газа становится актуальным развитие работ по химии ацетилена, причем карбидный метод получения ацетилена, наряду с высокой чистотой продукта, с повышением цен на нефть становится и экономически целесообразным. Ацетилен является исходным сырьем для получения ряда мономеров и полимеров. Практическое значение как для органического синтеза, так и для получения полимеров имеет производство винилацетилена и некоторых его производных.

Специфическая реакционная способность винилацетиленовых соединений определяется, как известно, наличием сопряжения. Многочисленные примеры реакций 1,2- и 1,4-присоединения, в том числе радикальных, приведены в работах [1—3]. Однако при описании полимеризации винилацетилена и его производных, как правило, принимается, что реакция осуществляется автономно по двойной или по тройной связи. Существующие более сложные механизмы полимеризации указанных соединений мало обоснованы. В литературе нет специальных обзоров, обобщающих имеющийся материал, однако в ряде работ, посвященных полимеризации ацетиленовых производных, рассмотрены и винилацетиленовые мономеры [1—4].

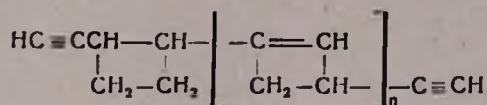
Радикальная полимеризация

Высокая активность винилацетилена (ВА) и его производных при термических превращениях, часто сопровождающихся взрывом, создавала предпосылки для систематического исследования происходящих процессов [5, 6]. Экзотермический процесс полимеризации ВА и его производных на производстве часто приводит к взрыву уже при умеренных температурах, что обусловлено образованием перекисных соединений, распад которых сопровождается энергичной полимеризацией [7].

Ньюланд, предложивший промышленный способ получения ВА—исходного сырья для производства хлоропренового каучука, указывал,

что ВА при 100—105° образует смесь олигомеров и полимеров [8]. Он предполагал, что полимеры имеют линейную структуру, однако никаких исследований в этом направлении не проводил.

В дальнейшем Дикстра [9] исследовал термические превращения ВА и при 105° выделил из реакционной массы соединения циклобутанового и циклобутенового ряда, а также полимер, для которого предложил структуру:

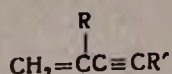


Реакционная масса состояла из 1% димера, 3—тримера, 16—тетрамера, 8—пентамера и 72—полимера. Структура полученного полимера не исследовалась, однако, несмотря на это, в дальнейшем ряд авторов принимал циклическую структуру, ссылаясь на работу Дикстра.

Принимая начальной стадией полимеризации образование димера с двумя концевыми ацетиленовыми группами, Долгопольский, представляя рост цепи «сочетанием» димеров с молекулами ВА, подтверждал ступенчатый механизм термической полимеризации отсутствием эффекта ингибирования [10]. Ускоряющее воздействие радикальных инициаторов автор объясняет протеканием наряду с последовательной реакцией полиприсоединения радикальной полимеризации, приводящей к образованию коротких цепей с числом звеньев в пределах 7—12.

Икегами [11, 12] исследовал термическую полимеризацию ВА в интервале давлений 130—140 мм рт. ст. и температур 300—400°, определил порядок реакции (1,94) и энергию активации (25,3 ккал/моль). В работе показано, что теплота реакции, индуцируемая начальной полимеризацией, вызывает разложение реакционных продуктов и приводит к взрыву. На основании значения теплоты реакции (40 ккал/моль), рассчитанной по уравнению Франк-Каменецкого [13], исходя из пределов взрываемости, энергии активации и порядка реакции, автор подтверждает циклическую структуру, предложенную Дикстра и в качестве доказательства приводит значение теплоты образования гипотетического соединения—циклобутадиена (36—37 ккал/моль), не имеющего отношения к подтверждаемой структуре. В работе [14] экспериментально найден температурный предел взрываемости ВА (127°) и исследован характер температурной зависимости энергии активации димеризации и полимеризации; показано, что в предшествующей взрыву реакционной системе содержится 50% полимера, однако, так как не проводились структурные исследования, авторы в своих расчетах основываются на циклическом механизме [9].

Прайс и Мак Кеон [15] изучали радикальную полимеризацию и сополимеризацию с метилметакрилатом, акрилонитрилом и стиролом мономеров винилацетиленового ряда.



(I. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; II. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{Et}$; III. $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{H}$; IV. $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{Et}$).

Предлагаются следующие схемы полимеризации:

Схема А ($\text{R}=\text{H}$)

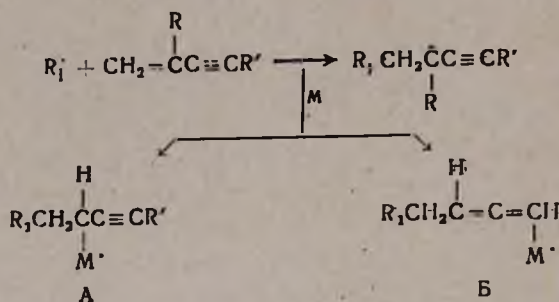
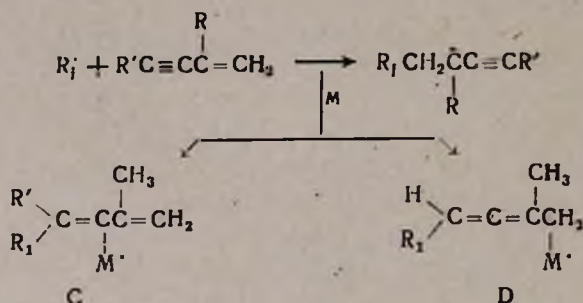


Схема Б ($\text{R}=\text{Me}$)



Сравнение ИК спектров 4 гомополимеров показало, что полимеризация I и II протекает преимущественно с сохранением тройной связи (схема А), а мономеров I и III с $\text{R}'=\text{H}$ частично осуществляется по направлениям В и D, соответственно, о чем свидетельствует присутствие в ИК спектрах полосы поглощения аллена в области 1960 см^{-1} . Авторы отмечают, что установлению прямого факта присутствия $-\text{C}=\text{C}-$ связей (направление С) мешает чувствительность полимеров к кислороду, причем окисление приводит к образованию промежуточных перекисных соединений, ведущих к интенсивной сшивке и появлению полосы поглощения карбонильной группы.

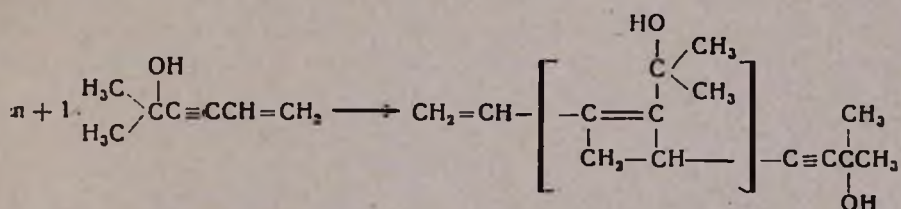
Если для объяснения схемы Б авторы исходят из затрудненности полимеризации по двойной связи мономеров (III, VI), то по тройной связи в мономере IV она выражена не в меньшей степени. Поэтому нам кажется недостаточным при интерпретации результатов основываться только на данных ИК спектров, в которых, как отмечают и сами авторы, ряд полос поглощения из-за фактора симметрии мог бы не проявиться. в то же время присутствие полосы поглощения аллена (1960 см^{-1}).

может свидетельствовать о радикальном 1,4-присоединении к ениновой системе.

Синтезированы полимеры и из большого числа других производных винилацетилен, структура которых в большинстве случаев мало исследована (табл.).

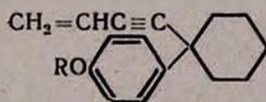
Ряд работ посвящен полимеризации винилэтинилкарбинолов. Впервые их полимеризационную способность изучал Назаров после разработки доступного метода синтеза этих соединений [16]. Показано, что винилэтинилкарбинолы полимеризуются даже при комнатной температуре, при этом, постепенно густея, превращаются в гель, затем в нерастворимую твердую прозрачную массу желтого цвета. Такая самопроизвольная полимеризация заканчивается в течение 1,5—2 месяцев, однако в отсутствие кислорода, в среде инертных газов, винилэтинилкарбинолы могут сохраняться длительное время без заметного изменения. Полимеризация сильно ускоряется при действии тепла, света, радикальных инициаторов, кислорода, озона, азотной кислоты и ингибируются в присутствии пирогаллола, гидрохинона, пирокатехина, аминов.

Из частично полимеризовавшейся массы (сиропа) были выделены растворимые форполимеры диметилвинилэтинилкарбинола (ВЭК) со степенью полимеризации 7—9. Структура этих промежуточных растворимых олигомеров исследовалась при помощи гидрирования, озонирования и окисления [17]. На основании проведенных исследований был сделан вывод, что ВЭК полимеризуется по циклическому механизму, предложенному Дикстра для ВА [9]:



Конечный нерастворимый продукт, по мнению авторов, представляет трехмерную молекулу, образованную дальнейшей полимеризацией промежуточных олигомерных молекул за счет ненасыщенных связей. В дальнейшем было показано, что потеря растворимости обусловлена присутствием следов мономера.

Дейвис и Хантер [18—20] изучали полимеризацию винилэтинилкарбинола, его ацетата, бензоата, фталата, терефталата, а также других винилацетиленовых производных общей формулы



где R=H, CH₃CO, C₆H₅CO, OCH₃. Найдено, что производное с R=CH₃CO полимеризуется при хранении, при нагревании с перекисью бен-

зоила (ПБ), образуя полимер с молекулярной массой до 3200. Соединение с $R=OCH_3$ полимеризуется в присутствии ПБ, диинтрила азонизомасляной кислоты (ДАК) и диазоаминобензола. В последнем случае получен полимер с молекулярной массой 7200. При полимеризации ацетата и бензоата винилэтинилкарбинола образуются гели, а в случае диэфиров—окрашенные, неплавкие термостойкие полимеры.

Систематические исследования закономерностей и механизма полимеризации винилацетиленовых спиртов и их производных осуществлялись Мацояном, Кряжевым и др. [21, 22]. Было установлено, что при тщательной очистке продуктов полимеризации винилацетиленовых спиртов и их производных от непрореагировавших мономеров полимеры почти не теряют растворимости на воздухе [23]. Молекулярная масса полимеров зависит от характера мономера и изменяется в широких пределах (10^4 — 10^6) в зависимости от условий полимеризации.

Выведена эмпирическая зависимость между характеристической вязкостью полимеромогомологов ВЭК и их молекулярной массой; $[\eta] = 0,89 \cdot 10^{-4} M^{0,7}$. Установлено, что эти полимеры характеризуются сравнительно узким молекулярно-массовым распределением с коэффициентом полидисперсности 1,66 [24].

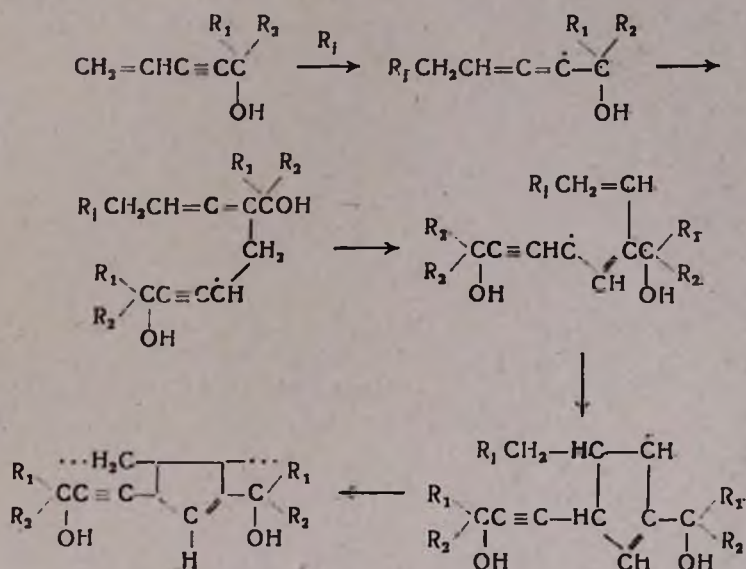
Отличительной особенностью полимеризации винилэтинилкарбинолов по сравнению со многими виниловыми мономерами является постоянство скорости полимеризации, выражаемой для третичных винилацетиленовых карбинолов уравнением $W = K[M][I]^{1/2}$, и отсутствие гелевого эффекта до сравнительно больших глубин превращения [25, 26]. Скорость полимеризации карбинолов, их ацетатов и метиловых эфиров падает в ряду: третичные > вторичные > первичный. С увеличением радикалов третичных винилацетиленовых спиртов скорость полимеризации их увеличивается, а вторичных, наоборот, падает [27].

Указанная реакционная опоспособность винилацетиленовых спиртов объясняется возникновением с увеличением объема алкильных остатков пространственных препятствий для образования водородных связей, что приводит к уменьшению ассоциации молекул мономера, облегчающему их диффузию к растущему радикалу [28]. Однако в более поздней работе замечено, что введение полярных групп, в частности OH , приводит к увеличению скорости полимеризации эфиров винилацетиленовых спиртов [29].

Влияние среды на «организацию» молекул ВЭК в растворе, а также на кинетические и энергетические параметры процесса полимеризации более подробно рассмотрено, в работах [30—32].

Структура полимеров винилацетиленовых спиртов изучалась ИК. спектральными и химическими методами (ацилирование, озонлиз, бромирование, отщепление кетонов). Наблюдаемое в ИК спектрах поглощение в области 1650 см^{-1} Мацоян и сотр. отнесли к валентным колебаниям $C=C$ —в цикlopентеновом кольце. По результату щелочного отщепления ацетона от полиВЭК был сделан вывод, что в полимере сохраняется 50 % ацетиленовых групп. На основании проведенных иссле-

дований авторы заключают, что элементарное звено полимера образуется циклизацией двух молекул мономера и содержит по одной тройной и двойной связи, причем последняя находится в пятичленном кольце и не сопряжена с тройной [21, 25, 26]. По механизму, предложенному Мачояном и сотр., рост полимерной цепи происходит за счет последовательного присоединения растущего радикала к двум молекулам мономера в положениях 1,4 и 1,2, образующийся радикал стабилизируется алленовой изомеризацией и внутримолекулярной циклизацией.



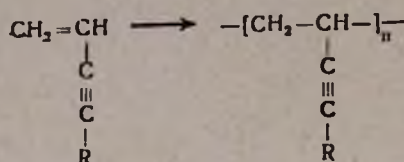
Однако результаты по отщеплению ацетона, данные по бромированию, а также интерпретация ИК спектров не однозначны [22, 33] и не подтверждают предложенную структуру, более того, идеальное чередование актов 1,2- и 1,4-присоединения в условиях радикальной полимеризации представляется маловероятным.

На основании данных по определению остаточной ненасыщенности и ИК спектров синтезированных полимеров Мачоян и сотр. приходят к выводу, что полимеризация изопропенилацетиленовых спиртов и их производных также протекает по цепному циклическому механизму [41].

На основании данных ИК, ЯМР спектров, а также данных по отщеплению кетонов и гидратации полимеров в работе [42] сделан вывод, что мономеры изопропенилацетиленового ряда полимеризуются по двойной связи, в то время как мономеры винилацетиленового ряда образуют полимеры, содержащие двойные связи. Авторы принимают, что в последнем случае полимеризация осуществляется по циклическому механизму, предложенному Мачояном и сотр.

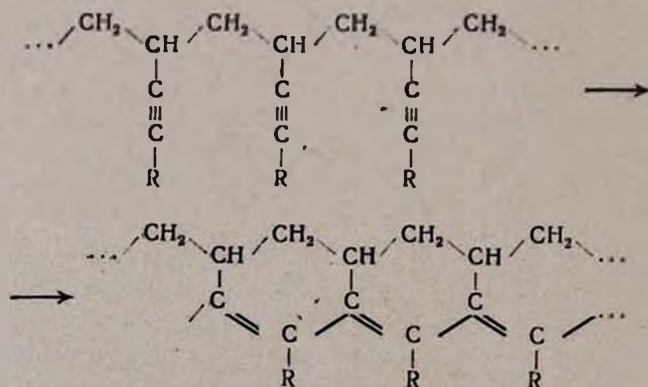
Изучением закономерностей полимеризации винилацетиленовых производных и структуры полимеров подробно занимались также Кряжев и сотр. [22, 33, 43, 44]. Исследована радикальная полимеризация.

ВЭК, его метилового и триметилсилилового эфиров и предложена следующая схема:



Слабую полосу поглощения в ИК спектре полиВЭК в области 1650 см^{-1} эти авторы интерпретируют как деформационные колебания гидроксильных групп и указывают на отсутствие подобной полосы поглощения в ИК спектре метилового эфира [22, 44]. Исходя из ИК спектров и данных по гидратации полиВЭК, авторы утверждают, что в процессе полимеризации не имеет места расход ацетиленовых групп, хотя под действием щелочи удалось отщепить только 75% ацетона в расчете на вышеприведенную структуру полимера. Доказывая непригодность бромид-броматного метода определения остаточной ненасыщенности для третичных ацетиленовых спиртов и эфиров из-за побочных изомерных превращений и реакций замещения, они опровергают предложенную ранее структуру [25], однако предлагаемый ими метод бромидирования, по которому в зависимости от заместителя в элементарном звене полимера присоединяется от 1 до 2 молекул BrI , также не позволяет однозначно характеризовать структуру полимера [33].

Впервые обнаружив парамагнетизм полимеров, полученных на основе винилацетиленовых мономеров (метилового, триметилсилилового эфиров, ацетата ВЭК, фенилвинилацетилена) [45], авторы объяснили его вторичным процессом образования лестничных (полициклических) структур при термообработке.



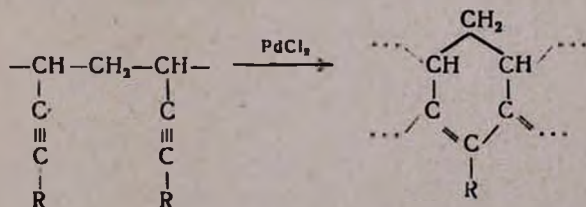
Фенилвинилацетилен образует полисопряженный парамагнитный полимер с интенсивностью сигнала ЭПР $1,5 \cdot 10^{17} \text{ спин/г}$ уже при 70° , мало меняющейся при термообработке ($1,8 \cdot 10^{17} \text{ спин/г}$ при 200°), что противоречит утверждениям авторов. Более того, процесс образования лестничных структур термически маловероятен, например, полициклизация геп-

тадинов-1,6 осуществляется только в присутствии катализаторов [46, 47].

Как видно из приведенного материала, существующие в литературе представления о механизме радикальной полимеризации винилацетиленовых производных и структуре образующихся полимеров в большинстве своем противоречивы. На наш взгляд, попытки ряда авторов представить полимеризацию винилацетиленовых соединений как реакцию изолированных кратных связей несостоятельны. Винилацетилен содержит сопряженные кратные связи и для них, подобно диенам, наряду с радикальной 1,2-полимеризацией возможна и 1,4-полимеризация, последнее обстоятельство использовано в работе [25] при объяснении механизма полимеризации винилэтинилкарбинолов. Реакция радикального 1,4-присоединения к винилацетиленам была показана на примере присоединения трет-бутилгипохлорида к ВА [48], BrCCl_3 и CF_3COOH к винилэтинилкарбинолам [3].

Нами исследована полимеризация 9 винилацетиленовых соединений (табл., мономеры 1, 2, 16, 24, 25, 67—70) и обнаружено, что полученные полимеры парамагнитны, дают узкий сигнал ЭПР ($\Delta H = 8-12,5$ э, g -фактор, 2,0023), интенсивность которого меняется в широких пределах ($10^{14}-10^{18}$ спин/г) в зависимости от структуры мономера. Факт образования парамагнитных полимеров, связанных с полисопряжением, обнаруженным ранее [45] для некоторых полимеров винилацетиленовых производных, авторы, как известно, объясняли вторичными процессами образования лестничных структур при последующем термовоздействии на полимер. Однако сигнал ЭПР нами обнаружен и для полимеров, полученных при низких температурах (20—70°).

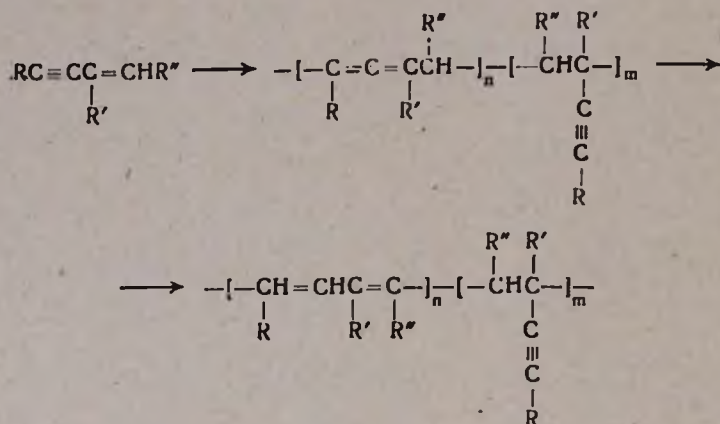
Наличие сопряженных двойных связей в полимерах доказывается способностью полимеров ВА и его производных вступать в диеновый синтез с малеиновым ангидридом. Структуры полученных аддуктов подтверждаются появлением в ИК спектре интенсивных полос поглощения карбонила в области 1780—1770 и 1720 см^{-1} . Отметим, что полисопряженные лестничные структуры из-за *транс*-трансoidной конфигурации не должны были вступить в диеновый синтез [49]. Такой полимер, специально синтезированный нами из низкотемпературного образца полимера ВЭК полициклизацией в диметилформамиде в присутствии PdCl_2 при 80°, не вступает дополнительно в диеновый синтез



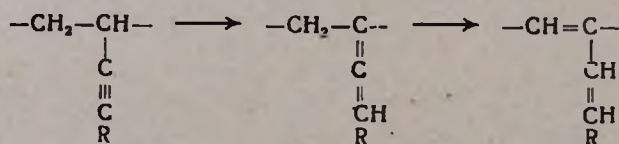
В ИК спектрах полимеров имеется широкая полоса поглощения в области 1670—1620 см^{-1} с размытым максимумом, характерная для полисопряжения. Следует напомнить, что эта полоса в случае полиВЭК

принималась другими авторами за валентные колебания $C=C$ связи в циклопентеновом кольце [25] или за деформационные колебания OH групп [22]. Широкая полоса поглощения в области $1670-1620\text{ см}^{-1}$ в совокупности с сигналом ЭПР подтверждает наличие в полимере блоков сопряжения.

На основании полученных данных можно предположить, что образование полисопряженного полимера линейной структуры возможно при статистической полимеризации в положениях 1,4 или 1,2 аналогично диенам:



Образующийся аллен изомеризуется в более выгодную диеновую структуру, что и приводит к появлению полисопряжения. Дополнительным подтверждением механизма 1,4-полимеризации является наличие полосы поглощения аллена в области 1950—1960 см^{-1} , обнаруженное нами для полимеров ИПФА (табл. № 68, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{H}$), α -этинилстирола (№ 69, $\text{R}=\text{R}''=\text{H}$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$), β -этинилстирола (№ 70, $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$) и ранее для полиВА [15]. При дальнейшем нагревании полоса поглощения аллена исчезает, однако при более высоких температурах ($>130^\circ$) возможна также ацетилен-аллен-диеновая перегруппировка, которая увеличит блоки сопряжения, что особенно четко наблюдается при термообработке полиВЭК и его производных: концентрация парамагнитных центров увеличивается с 10^{14} — 10^{15} до 10^{17} — 10^{18} спин/г при нагревании от 70 до 170° . При этом снижается интенсивность поглощения ацетиленовой группы в ИК спектре термообработанных полимеров и увеличивается количество диеновых фрагментов:



Количественное определение связанного малеинового ангидрида позволило оценить для полимеров число диеновых фрагментов, а следовательно, и соотношение n/m , учитывая неколичественный характер

диенового синтеза в полиенах [49], на что указывает и остаточный сигнал ЭПР в полимерных аддуктах. В ИК спектрах полимеров диметилэтинилвинилкарбинола (ЭВК) [табл. № 67, $R=R'=H$, $R''C(CH_3)_2OH$] и β -этинилстирола отсутствует поглощение ацетиленовой связи, что свидетельствует о почти количественной полимеризации в положениях 1, 4, причем интенсивность сигнала ЭПР этих полимеров почти не зависит от температуры полимеризации или термообработки.

Очевидно, что в процессах полимеризации конъюгированных винилацетиленов важное значение имеют как стерические факторы, так и стабильность радикала в положении 2 или 4. Симметрично замещенные винилацетиленовые производные—тетраметилгексаениндиол [$R'=H$, $R=R''C(CH_3)_2OH$] и 1,4-дифенилбут-1-ен-3-ин ($R'=H$, $R=R''=C_6H_5$), из-за стерических факторов не полимеризуются до 200°.

Изопропенилацетилен и изопропенилфенилацетилен полимеризуются значительно хуже винилацетилена и фенилвинилацетилена, соответственно. Вероятно, из-за резонансной стабилизации радикала в положении 4 за счет сопряжения с фенильной группой β -ЭС как мономер значительно активнее ЭВК. β -ЭС полимеризуется при 70°, образуя полисопряженный полимер, тогда как ЭВК полимеризуется с заметной скоростью выше 100°. α -ЭС полимеризуется уже при 20°, образуя полисопряженный полимер. Образование стабилизированного радикала в положении 2 приводит преимущественно к полимеризации в положениях 1, 2, на что указывают присутствие четкой полосы поглощения $\equiv CH$ в области 3300 см^{-1} , $C\equiv CH$ — 2130 см^{-1} и неполный диеновый синтез. Частичное же протекание полимеризации в положениях 1,4 объясняется большей стерической доступностью и частичной резонансной стабилизацией радикала в положении 4.

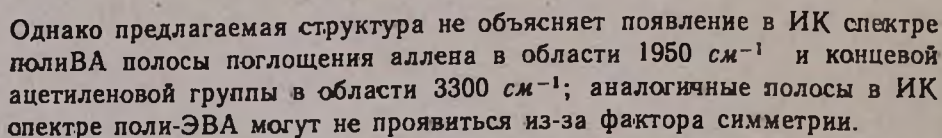
Исходя из полисопряженной структуры полимера, предложенной нами, удалось объяснить ряд противоречий, обнаруженных ранее для полимеров винилацетиленовых соединений: парамагнитный характер полимера, несоответствия между полученными и рассчитанными значениями данных по теплотам сгорания полимеров, бромированию, а в случае винилэтинилкарбинолов и результатов по отщеплению кетонов.

Нами осуществлена фотоиницированная полимеризация ВА, сообщается также о полимеризации ВА под действием α -излучения [1]. Ряд работ посвящен радикальной полимеризации дивинилацетилена [50—52].

Каталитическая полимеризация

Исследование каталитической полимеризации винилацетиленовых соединений из-за параллельного протекания термических превращений представляется сложной задачей.

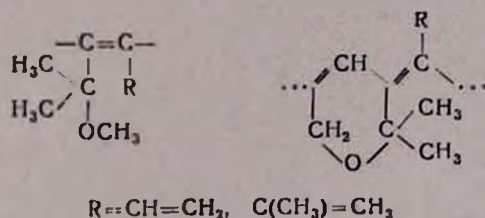
Прайс и Мак Кеон [15] сообщали о безуспешной попытке полимеризации винилацетиленов в присутствии BF_3 и $AlCl_3$. Однако позднее Шостаковский и Кряжев осуществили полимеризацию ВА в присутствии

[illegible]
$$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} = \text{C} \\ | \\ \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right]_{0.20} \quad \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} = \text{C} \\ | \\ \text{C} - \text{CH}_3 \\ || \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_{0.67} \quad \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2 - \text{C}- \\ | \\ \text{C} \\ || \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array} \right]_{0.13}$$

Сообщается о получении «купреновой массы» при нагревании ВА с окисью меди при 345—355° [59].

$$\text{Cl}_m\text{M}-\left[-\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{CH} \\ || \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}=\text{C}}-\right]_n-\text{X}$$

Показано, что метиловые эфиры ВЭК и диметилизопропенилэтинилкарбинола в присутствии PdCl_2 в пиридине или диметилформамиде при 130° образуют линейные, а пропаргиловые эфиры—циклические полимеры [61]. Авторы считают, что полимеризация осуществляется без участия двойных связей мономеров:

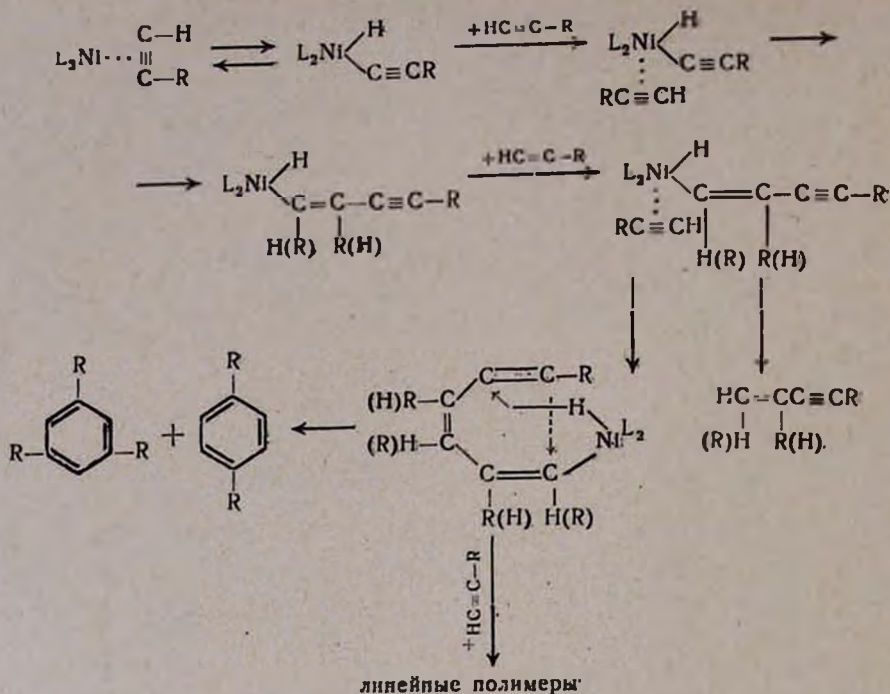


Нагревание пропаргиловых эфиров винил- и изопропенилацетиленовых спиртов приводит к продуктам внутримолекулярной ароматизации—фталанам [62].

Представляют интерес работы [63—65], где показано, что ВА под влиянием *бис*-ареновых комплексов Ni , Co , Pd типа $\text{M}(\text{AlCl}_4)_2\text{Ag}$ в гомогенных растворах образует как растворимые, так и нерастворимые полимеры. Наибольший выход полимера, в том числе растворимого, наблюдается в случае $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2\text{Ag}$. Изопропенилацетилен (ИПА) в присутствии *бис*-аренового комплекса превращается в нерастворимый полимер светлого-коричневого цвета. Исходя из данных ИК спектров нерастворимых полимеров (1600 см^{-1} , 1010 см^{-1}), авторы считают, что образование их происходит за счет линейной полимеризации ВА и ИПА по тройной связи. В ИК спектре растворимого полиВА присутствуют полосы поглощения, характерные для сопряженной двойной связи ($1600—1700 \text{ см}^{-1}$), концевой ацетиленовой группы (3300 см^{-1}) и аллена (1950 см^{-1}), что, вероятно, связано с полимеризацией ВА в положениях 1,2 и 1,4, однако, несмотря на противоречия в ИК спектрах (1950 , 3300 см^{-1}), авторы считают, что полученный растворимый полимер имеет лестничную (полициклическую) структуру.

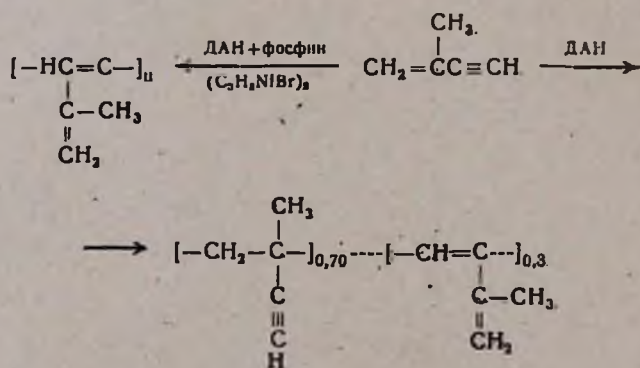
Меривезер [66] исследовал полимеризацию в присутствии $\text{Ni}(\text{CO})_2$ $(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 35 ацетиленовых соединений, в том числе винилацетилена, и показал, что последний образует 1,2,4-тривинилбензол с выходом 39%, а ИПА—1,2,4-трис(изопропенил)бензол с выходом 10%. Метоксивинилацетилен образует с низким выходом смесь линейных димеров и тримеров, а также циклический тример—1,3,5-трис(2-метоксивинил)бензол. По данным масс-спектров, содержание димера—37, тримеров—47%.

Активным катализатором процесса является π -комплекс, находящийся в равновесии с этинилгидридным комплексом [67]. Полимеризация осуществляется через внедрение координированных молекул мономера по связи никель—углерод:

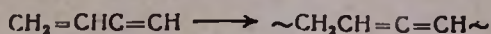


К сожалению, автор не привел выходов и не исследовал структуру образующихся полимеров.

Чухаджян и сотр. исследовали полимеризацию ВА и ИПА под влиянием π -аллильных комплексов Ni [68]. Авторы считают, что полимеризация ИПА под действием диаллилникеля (ДАН) протекает преимущественно по изопропенильной группе в положениях 1,2 с образованием линейного растворимого полимера с ацетиленовыми группами в боковой цепи и частично по тройной связи с образованием небольших блоков сопряжения. При добавлении к катализатору электронодонорных добавок (Ph_3P , Bu_3P), а также при применении $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NiBr})_2$ преимущественное направление полимеризации меняется, она осуществляется по тройной связи.



При полимеризации ВА на ДАН образуется смесь нерастворимого и растворимого полимеров, содержащих в ИК спектре интенсивную полосу поглощения аллена (1930—1950 см^{-1}). Авторы приходят к заключению, что полимер имеет полиалленовую структуру, тем самым принципиально показав возможность каталитической полимеризации винил-ацетиленов в положении 1,4.



Авторы не приводят данных по парамагнетизму полученных полимеров и это, к сожалению, не позволяет оценить степень изомеризации аллена в диен. Нам представляется вероятным частичный переход алленовой структуры в полиеновую, образование которой привело бы к значительному выигрышу энергии [69, 70]. Вероятность такого перехода, очевидно, должна возрастать с повышением температуры.

Винил- и винилпропенилацетилены полимеризуются в присутствии π -аллильных и π -кротильных комплексов Ni и Zr типа $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{MX})_2$, где X=I, Cl [71]. Авторы считают, что полимеризация осуществляется исключительно по тройной связи мономера независимо от применяемого комплекса. По активности в реакциях с ВА π -кротильные комплексы Ni располагаются в ряд: $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiI})_2 > (\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 > (\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Ni}$.

Полимеризации винилацетиленовых производных в присутствии катализаторов циглеровского типа, как правило, сопутствует образование циклических тримеров. К сожалению, авторы не обсуждают структуру образующихся полимеров. В работе [72] показано, что выходы линейных полимеров и циклотримеров (1,3,5- и 1,2,4-) ИПА составляют соответственно 15 и 10% при соотношении $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4=2$, а при соотношении $\text{Al}/\text{Ti}=3$ выход циклотримеров возрастает до 60%, тогда как выход линейных полимеров снижается до 5%. При соотношении $\text{Al}/\text{Ti}=4$ образуется значительное количество линейных полимеров и небольшое—циклических тримеров.

Выход продуктов превращения ВА в присутствии каталитической системы $\text{Al}(\text{изо-Bu})_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4$ зависит от температуры [73, 74]. Выход циклического тримера—1,2,4-тривинилбензола, проходит через максимум при 10°. При возрастании температуры резко увеличивается выход твердого, нерастворимого и неплавкого полимера. При 40° выход циклотримера практически равен 0. Аналогичные результаты получены при полимеризации ВА в присутствии каталитической системы $\text{Al}(\text{изо-Bu})_3/\text{TiCl}_4$ [73, 75, 76]. Полимеризация ИПА протекает, в основном, с образованием триизопропенилбензолов [78].

Таблица

Условия получения полимеров на основе мономеров винилацетиленового ряда

№ п/п	Мономер	Инициатор или катализатор	Растворитель	Температура полимеризации, °С	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6
1	Винилацетилен (ВА)		в массе, хлорбензол	10—120	[9, 10]
1.1	"	ДАК, ПБ	в массе, газ. фаза	60—80	[10, 15]
1.2	"	CCl_3COOH , CF_3COOH	в массе	300—400	[11]
1.3	"	PdCl_2 , RhCl_3	вода, бензол	60	[54]
1.4	"	бис-ареновые комплексы Ni , Co , Pd	толуол, бензол, хлорбензол	25	[60]
1.5	"	$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$		—10	[65]
1.6	"	$\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2$	толуол	80	[66]
1.7	"	π -кrotильные комплексы Ni	эфир	—40—10	[68]
1.8	"	$\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$	в массе	25	[71]
2	Изопропенилацетилен (ИПА)	инициатор	в массе	30	[76]
2.1	"	бис-ареновые комплексы Ni , Co , Pd инициатор	толуол, бензол, хлорбензол	—	[15]
3	Этилвинилацетилен (ЭВА)		в массе	—10	[65]
3.1	"	BF_3	в массе	80	[54]
4	Изопропенилэтилацетилен	инициатор	в массе	—	[15]
5	Винилбромацетилен	—	в массе	20	[39]
6	Фенилвинилацетилен (1-фенил-бут-3-ен-1-ин)	ПБ	в массе	70	[45]
7	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCCC}_6\text{H}_4\text{OR}$ 	ПБ, ДАК, диазоамино-бензол	в массе	60—80	[18]
	1-пара-замещенные-фенил-1-винилэтинилциклогексаны $\text{R}=\text{H}$, OCH_3 , COCH_3 , COC_6C_5				
8	Метоксивинилацетилен				
9	1-Триэтилсилил-3-метилгептен-6-ин-4-ол-3	ПБ	циклогексан	83	[66]
10	Триметилсилиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[44]
11	Бутилдиметилвинилэтинил-ацеталь	ПБ	в массе	80	[44]
12	Винилэтинилкарбинол	ПБ	в массе	80	[27]
13	Метилвинилэтинилкарбинол	ПБ	в массе	80	[27]

1	2	3	4	5	6
14	Этилвинилэтинилкарбинол	ПБ	в массе	80	[27]
15	Пропилвинилэтинилкарбинол	ПБ	в массе	80	[27]
16	Диметилвинилэтинилкарбинол ВЭК	ПБ, ДАК	в массе, метанол	60—80	[23, 27]
17	Диэтилвинилэтинилкарбинол	ПБ, ДАК	в массе	60—80	[27]
18	Метилтретбутилвинилэтинилкарбинол	ПБ, ДАК	в массе	80	[27]
19	Метиловый эфир винилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[29]
20	Ацетат винилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[19, 29]
21	Бензоат винилэтинилкарбинола	ПБ, ДАК	в массе	80	[19]
22	Фталат винилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[19]
23	Ацетат метилвинилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[29]
24	Ацетат пропилвинилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[29]
25	Ацетат диметилвинилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[29]
26	Метиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[29]
26.1	.	H_2SO_4 , $SnCl_4$, BF_3 эфират	дихлорэтан	85	[56, 57]
26.2	.	$Al(C_2H_5)_2-TiCl_4$	n-гептан	20—70	[56]
26.3	.	$PdCl_2$	ДМФА, пиридин	130	[61]
27	Метиловый эфир метилтретбутилвинилэтинилкарбинола	ПБ	этанол	80	[29]
28	Ацетат диэтилвинилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[29]
29	Бензоат диметилвинилэтинилкарбинола	ДАК	в массе	80	[29]
30	Оксиэтиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола	ПБ	этанол	80	[29]
31	Цианэтиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола	ПБ	ацетон	80	[29]
32	$AgCH(OH)C \equiv CCH=CH_2$ Арилвинилэтинилкарбинолы $Ar = C_6H_5$, 2- $CH_3C_6H_4$, 2,4-(CH_3) $_2C_6H_3$, 2,5-(CH_3) $_2C_6H_3$, 2,4,6-(CH_3) $_3C_6H_2$, 2- ClC_6H_4 , 4- ClC_6H_4	—	в массе	100	[36]
33	Метилфенилвинилэтинилкарбинол	ПБ	в массе метанол	100 80	[36] [41]
34	Дифенилвинилэтинилкарбинол	ПБ, ДАК	в массе метанол	100 80	[36] [36]
35	1-Винилэтинилциклогексанол-1; ацетат 1-винилэтинилциклогексанола-1	ПБ	в массе метанол	20—80	[34]
36	1-Винилэтинилборнеол-1	ПБ	в массе	70—80	[34]
37	1-Винилэтинил-4-метилциклогексанол-1	ПБ	в массе	80	[34]

1	2	3	4	5	6
38	1-Винилэтинилциклопентанол-1	ПБ	в массе	20—70	[34]
39	2,2,5,5-Тетраметил-3-винилэтинилтетрагидрофуранол-3	ПБ, ДАК	в массе, метанол	60—80	[35]
40	2,2-Диметил-4-винилэтинилтетрагидропиранол-4	ПБ, ДАК	в массе, метанол	60—80	[35]
41	1,2,5-Триметил-4-винилэтинилпиперидол-4	ПБ, ДАК	в массе, метанол	60—80	[35]
42	2,2-Диметил-4-винилэтинилтетрагидротииопиранол-4	ПБ, ДАК	в массе, метанол	60—80	[35]
43	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCR}' \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ Глицидиловые эфиры винилэтинилкарбинолов $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$	ПБ	в массе	70	[38]
44	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \quad \text{R}'' \\ \quad \quad \\ \text{CH}-\text{CC}\equiv\text{CC}=\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$ Винилацетиленовые этилен-аминны $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$; $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}''=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{H}$; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{H}$; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{CH}_3$	ПБ, ДАК	в массе	70	[84]
45	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ Винилацетиленовые α-окиси $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}+\text{R}'=(\text{CH}_2)_4$	ДАК	в массе	70	[85]
46	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OH} \end{array}$ Винилацетиленовые хлоргидрины $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}+\text{R}'=(\text{CH}_2)_4$	ДАК	в массе	70	[85]
47	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array}$ Винилацетиленовые α-тиоокиси $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}+\text{R}'=(\text{CH}_2)_4$	ДАК	в массе	70	[86]

1	2	3	4	5	6
48	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CC} \equiv \text{CCR}''=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$ Винилацетиленовые дихлорциклопропаны $\text{R}=\text{R}''=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{H}$; $\text{R}+\text{R}'=(\text{CH}_2)_4$, $\text{R}''=\text{H}$; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$	ДАК	в массе	70	[40]
49	Диметилизопропенилэтинилкарбинол	ПБ	в массе	80	[41]
50	Диэтилизопропенилэтинилкарбинол	ДАК	в массе	80	[41]
51	Ацетат диметилизопропенилэтинилкарбинола	ДАК	в массе	80	[41]
52	Триметилвинилэтинилэтинилгликоль	ПБ	в массе	60	[41]
53	4-Метил-4-винилэтинил-1,3-диоксан	ПБ	бензол	60	[41]
54	4,5-Диметил-4-винилэтинил-1,3-диоксан	ПБ	бензол	80	[41]
55	Формаль 1-винилэтинил-2-метилциклогексанола-1	ПБ	бензол	80	[41]
56	Этиловый эфир винилпропионой кислоты	ПБ	в массе	80	[41]
57	1-Диметиламинопент-4-ен-2-ин	ДАК	в массе	80	[41]
58	1-Диэтиламинопент-4-ен-2-ин	ДАК	в массе	80	[41]
59	Триметилвинилэтинилсилан	ДАК	в массе	80	[41]
60	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CHC} \equiv \text{CCC}_6\text{H}_4\text{OR} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$				
60.1	$\text{R}=\text{H}$ диметилвинилэтинил-4-оксифенилметан	ДАК	в массе, метанол	80	[41]
60.2	$\text{R}=\text{CH}_3$ диметилвинилэтинил-4-метоксифенилметан	ПБ, ДАК	бензол	80	[41]
61	1,1-Диметил-2-изопропенилэтинилпропандиол-1,2	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	эмульсия	50—60	[41]
62	1,2-Диметил-1-винилэтинил-2-фенилпропандиол-1,2	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	эмульсия	50—60	[41]
63	1-Метил-2,2-диэтил-1-изопропенилэтинилпропандиол-1,2	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	эмульсия	50—60	[41]
64	1,2-Диметил-1-изопропенилэтинил-2-фенилпропандиол-1,2	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	эмульсия	50—60	[41]
65	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \quad / \\ \text{CH}_2=\text{CC} \equiv \text{C}-\text{COR} \end{array}$ Эфиры диметилизопропенилэтинилкарбинола $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$	PdCl_2	ДМФА	130	[61]

1	2	3	4	5	6
66	Пропаргильный эфир диметилвинилэтилкарбинола	PdCl_2	ДМФА	130	[61]
67	$\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ диметилэтилвинилкарбинол (ЭВК)	—	в массе	105	
68	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ изопропенилфенилацетилен (ИПФА)	—	в массе	130	
69	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CH}$ α -этинилстирол, α -ЭС (2-фенилбут-1-ен-3-ин)	ПБ	в массе	20—70	
70	$\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ β -этинилстирол, β -ЭС (1-фенилбут-1-ен-3-ин)	—	в массе	70	

Из-за недостаточной изученности структуры и свойств полимеров на основе винилацетиленовых производных, а также из-за трудностей синтеза ряда мономеров эти полимеры в настоящее время имеют ограниченное применение. Продукт частичной полимеризации ВЭК, известный под названием «карбинольного клея», нашел применение для склеивания металлов, стекла, пластмасс и т. д. [77]. На основе ВЭК получены поликарбинольная эмульсия и поликарбинольный лак-клей. Описана сополимеризация винилацетиленовых спиртов и производных с диеновыми мономерами [78], с винилпирролидоном и винилкапролактамом [79], с дивинилом, стиролом, винилхлоридом [42, 80], а также привитая сополимеризация с метилметакрилатом [81]. Диметилвинилэтилфенол нашел применение в эпоксидных композициях [82]. Изучены диэлектрические свойства полимеров ВЭК и его эффективный дипольный момент [83]. Жидкие полимеры на основе ВА и дивинилацетилена предлагаются в качестве высыхающих масел [50].

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Вартамян, Химия винилацетилена и его производных, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1966.
2. Химия ацетиленовых соединений, под ред. Г. Г. Вийе, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 208.
3. Ш. О. Бадамян, А. Н. Степанян, Арм. хим. ж., 27, 288 (1974).
4. Н. Г. Чаусер, Ю. Н. Родионов, В. М. Мисин, М. И. Черкашин, Усп. хим., 45, 695 (1976).
5. J. Buehler, R. Freeman, R. Kelster, M. Mc. Gready, B. Peselsky, D. Watters, Chem. Engn., 77, 77 (1970).
6. C. Ritzel, W. Berthold, Chem. Ind. Techn., 45, 131 (1973).
7. H. Nelson, VI Intern. Simposium Comb., 825 (1957).
8. J. A. Niewland, W. S. Calcott, F. B. Dawning, A. S. Carter, J. Am. Chem. Soc., 53, 4197 (1931).
9. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc., 56, 1625 (1934).

10. И. М. Долгопольский, З. Ф. Доблер, А. П. Яшина, П. Н. Трофимова, ЖПХ, 31, 1234 (1958).
11. Т. Ikegami, Rev. Phys. Chem., Japan., 33, 15 (1963).
12. Т. Ikegami, там же, 33, 65 (1963).
13. Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 18, 328 (1944).
14. С. Т. Барсамян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 31, 901 (1978).
15. С. Price, J. Mc. Keon, J. Polymer. Sci., 41, 445 (1959).
16. И. Н. Назаров, Усп. хим., 14, 3 (1945).
17. И. Н. Назаров Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 66.
18. А. С. Davls, R. F. Hunter, J. Appl. Chem., 9, 364 (1959).
19. А. С. Davls, R. F. Hunter, там же, 9, 137 (1959).
20. А. С. Davls, R. F. Hunter, там же, 9, 660 (1959).
21. С. Г. Мацюян, Усп. хим., 25, 70 (1966).
22. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, Н. И. Шергина, З. А. Окладникова, ВМС, Б10, 895 (1968).
23. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свид. СССР 155695 (1961). Бюлл. изобр. № 4, 1962.
24. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацюян, А. Е. Сардарян, Арм. хим. ж., 22, 774 (1969).
25. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 347 (1963).
26. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, ВМС, 6, 945 (1964).
27. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 319 (1964).
28. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Ф. С. Киноян, ВМС, 6, 1159 (1965).
29. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 329 (1964).
30. В. Г. Бархударян, А. Е. Сардарян, В. А. Даниелян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 26, 424 (1973).
31. А. Е. Сардарян, Ф. С. Киноян, В. А. Даниелян, А. Ж. Пошотян, Арм. хим. ж., 32, 271 (1979).
32. А. В. Мушегян, Ф. С. Киноян, Т. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 21, 753 (1968).
33. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, Н. И. Шергина, З. А. Окладникова, ВМС, А10, 2366 (1968).
34. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 60 (1965).
35. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Арм. хим. ж., 22, 161 (1969).
36. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 676 (1964).
37. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, ЖОХ, 33, 3795 (1963).
38. С. Г. Мацюян, А. А. Акопян, Арм. хим. ж., 20, 719 (1967).
39. R. E. Jacobson, W. H. Carotters, J. Am. Chem. Soc., 55, 4667 (1933),
40. М. Г. Аветян, Л. Л. Никогосян, Арм. хим. ж., 22, 395 (1969).
41. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, А. А. Саакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 68 (1965).
42. Б. М. Глазунова, В. И. Никитин, Химия ацетилена, Изд. «Наука», М., 1972, стр. 289, 294, 300.
43. Ю. Г. Кряжев, З. А. Окладникова, А. В. Ржепка, Э. И. Бродская, ВМС, 7, 2171 (1965).
44. И. Д. Калихман, Ю. Г. Кряжев, А. В. Ржепки, ВМС, Б11, 234 (1969).
45. Т. И. Вакульская, Ю. Г. Кряжев, ВМС, А15, 1783 (1973).
46. J. K. Stille, D. A. Frey, J. Am. Chem. Soc., 83, 1697 (1961).
47. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 30, 771 (1977).
48. M. L. Routsma, P. A. Ibarba, J. Org. Chem., 35, 4038 (1970).
49. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Химия полисопряженных систем, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 167.
50. И. М. Долгопольский, А. Л. Лабутина, Н. С. Лебедев, Ш. А. Бабаян, Л. П. Мальшина, Лак-этиноль, Госхимиздат, М., 1963.
51. Рим Енхо, Ли Сунги, РЖХ, 1972, 8С181.
52. Рим Енхо, Ли Сунги, РЖХ, 1973, 9С169.

53. Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Л. И. Бородин, ВМС, Б12 487 (1970).
54. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихман, ВМС, Б13, 569 (1971).
55. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Э. А. Окладникова, Т. И. Юшманова, Е. И. Волкова, ВМС, В, 2196 (1966).
56. Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин, Т. И. Юшманова, И. Д. Калихман, Е. Н. Байдородина, М. Ф. Шостаковский, ВМС, А11, 790 (1969).
57. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, Ю. Л. Фролов, И. Д. Калихман, Т. И. Юшманова, ВМС, А11, 655 (1969).
58. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихман, ВМС, А11, 1558 (1969).
59. А. Н. Акопян, Р. С. Гюли-Кехвян, ЖОХ, 17, 1532 (1947).
60. С. М. Брайловский, О. Л. Каля, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Кип. и кат., 9, 177 (1968).
61. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, С. Г. Григорян, С. Г. Мацюян, ВМС, А19, 1068 (1977).
62. С. Г. Мацюян, Дж. И. Гезалян, Альб. А. Саакян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 26, 216 (1973).
63. Г. А. Чухаджян, Г. А. Геворкян, Ж. И. Абрамян, Арм. хим. ж., 27, 355 (1974).
64. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. П. Куколев, Г. А. Геворкян, Г. М. Тоноян, Л. М. Мелконян, Арм. хим. ж., 31, 607 (1978).
65. Г. А. Чухаджян, В. Г. Григорян, Ж. И. Абрамян, ВМС, Б15, 10 (1973).
66. L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kennerley, R. N. Reusch, J. Org. Chem., 26, 5155 (1961).
67. L. S. Meriwether, J. Org. Chem., 27, 3930 (1962).
68. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, И. М. Ростомян, ВМС, Б15, 263 (1973).
69. R. Orr, Polymer, 5, 187 (1964).
70. R. D. Brown, Austral. J. Chem., A3, 428 (1950).
71. В. А. Корнер, Л. А. Чурляева, Т. Л. Юфа, ВМС, Б12, 483 (1970).
72. A. Furlani, G. Moretti, A. Guerreri, J. Polymer. Sci., B5, 483 (1970).
73. К. Л. Маковецкий, В. О. Рейхсфельд, Е. Л. Ерохина, ЖОрХ, 2, 753 (1966).
74. К. Л. Маковецкий, Е. Л. Ерохина, В. О. Рейхсфельд, ЖОрХ, 2, 759 (1966).
75. F. W. Hoover, O. W. Webster, S. T. Hardy, J. Org. Chem., 72, 2234 (1961).
76. Г. А. Чухаджян, Т. Ш. Мигранян, Арм. хим. ж., 20, 812 (1967).
77. И. Н. Назаров, Станки иinstr., 1945, стр. 715.
78. Г. И. Аликберова, Л. В. Ясько, И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, Л. С. Ясенкова, Каучук и резина, 5, 1 (1962); 7, 6 (1962).
79. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Ф. Ибрагимов, ВМС, 7, 976 (1961).
80. Брит. пат. 2424182; [С. А., 41, 1627 (1947)].
81. В. А. Даниелян, Д. М. Оганесян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацюян, Авт. свид. СССР 269483; Бюлл. изобр. № 15 (1970).
82. Е. А. Обидин, В. М. Вишневский, Пласт. массы, № 9, 12 (1977).
83. И. М. Кочарян, С. Г. Мацюян, С. Т. Барсамян, В. И. Пикалова, Л. С. Толалчян, Н. М. Морлян, ДАН Арм. ССР, 37, 7 (1963).
84. М. Г. Аветян, Л. Л. Никогосян, М. Н. Арутюнян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 23, 395 (1970).
85. Л. Л. Никогосян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 21, 675 (1968).
86. Л. Л. Никогосян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 21, 681 (1968).

ХИМИЯ КРАУН-ЭФИРОВ

Х. СИНТЕЗ ИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ФУРАНСОДЕРЖАЩИХ МАКРОЦИКЛОВ

С. А. ВАРТАНЯН, Т. Р. АКОПЯН, Е. Г. ПАРОНИКЯН, Г. М. СТЕПАНЯН
 и Р. В. АГАБАБЯН

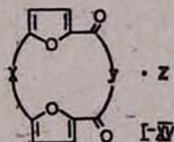
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 XII 1979

Получены некоторые комплексы щелочных и переходных металлов фурансодержащих краун-эфиров. Изучены их противоопухолевые и антибактериальные свойства. Табл. 1, библи. ссылок 2.

Как известно [1], комплексы щелочных и переходных металлов играют жизненно важную роль в жизнедеятельности растений и живых организмов. В связи с этим было интересно синтезировать комплексы щелочных и переходных металлов с краун-эфирами, полученными нами ранее [2], и исследовать их биологические свойства.

Взаимодействием 1,7,10,13-тетраокса-4-гидро-11-метилдифуро[2,1,5-а,о; 2,1,5-f,g]циклопентадека-9,14-диона с хлористым натрием был получен комплекс I. Аналогично получены комплексы II—XV.



- I. $X=CH_2SCH_2$, $Y=OCH_2CH(CH_3)O$, $Z=NaCl$; II. $X=CH_2SCH_2$, $Y=O(CH_2)_6O$, $Z=LiCl$; III. $X=CH_2OCH_2$, $Y=(OCH_2CH_2)_2O$, $Z=KCNS$; IV. $X=CH_2OCH_2$, $Y=(OCH_2CH_2)_2O$, $Z=NiCl_2$; V. $X=CH_2SCH_2$, $Y=(OCH_2CH_2)_2S$, $Z=CoCl_2$;
 VI. $X=CH_2SCH_2$, $Y=(OCH_2CH_2)_2S$, $Z=NiCl_2$; VII. $X=CH_2SCH_2$, $Y=(OCH_2CH_2)_3O$, $Z=KCNS$; VIII. $X=CH_2SCH_2$, $Y=(OCH_2CH_2)_3O$, $Z=KMnO_4$; IX. $X=CH_2SCH_2$, $Y=(OCH_2CH_2)_3O$, $Z=NiCl_2$; X. $X=CH_2SCH_2$, $Y=(OCH_2CH_2)_3O$, $Z=CoCl_2$;
 XI. $X=CH_2SCH_2$, $Y=(OCH_2CH_2)_5O$, $Z=KCNS$; XII. $X=CH_2SCH_2$, $Y=(OCH_2CH_2)_5O$, $Z=BaCl_2$; XIII. $X=CH_2SCH_2$, $Y=(OCH_2CH_2)_6O$, $Z=AgNO_3$;
 XIV. $X=CH_2OCH_2OCH_2$, $Y=(NHCH_2CH_2)_4NH$, $Z=NiCl_2$;
 XV. $X=CH_2OCH_2OCH_2$, $Y=(NHCH_2CH_2)_4NH$, $Z=CoCl_2$.

Все фурансодержащие макроциклы в ультрафиолетовых спектрах имеют характерный абсорбционный максимум в области 263 нм. В комплексах эта полоса меняется. Например, в IX изменение происходит за счет появления второго максимума в области 220 нм, в других случаях—за счет гипсохромного сдвига и изменения поглощения основной полосы.

Синтезированные соединения в основном не активны в отношении саркомы—45, карциносаркомы Уокера 256 и асцитной опухоли Эрлиха. Только некоторые из них проявляют слабую антибластическую активность. Так, XV угнетает рост саркомы—45 на 28,9%, а X—рост карциносаркомы Уокера 256 на 30%. В отношении асцитной опухоли Эрлиха проявили умеренную противоопухолевую активность комплексы V и IX, продлевая среднюю продолжительность жизни мышей на 30—36%.

Изучение антибактериального действия соединений I, II, V—IX, XII, XIII показало, что они задерживают рост золотистого стафилококка и дизентерийной палочки Флекснера только в высокой концентрации (1, 25—2,5 мг/мл).

Экспериментальная часть

УФ спектры сняты на приборе «Specord UV-Wis» в концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л в метаноле, кювета 1 см.

Таблица

Комп- лекс*	Т. пл. макро- цикла, °C	Т. пл. комплекса (с разл.), °C	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	S	C	H	S
I	185—186	194—196	48,74	3,75	7,78	48,60	3,80	8,83
II	212—213	207—208	53,03	4,83	7,69	53,12	4,95	7,85
III	196—198	199—200	47,25	3,56	7,21	47,12	3,72	7,40
IV	196—198	202—203	41,11	3,41	—	41,24	3,46	—
V	200—201	175—178	38,71	3,32	12,65	38,57	3,23	12,79
VI	200—201	206—207	38,38	3,31	12,73	38,59	3,26	12,87
VII	192—193	330—331	43,85	4,18	12,87	43,80	4,07	12,99
VIII	192—193	325—326	38,76	3,51	5,59	38,39	3,63	5,78
IX	192—193	215—217	41,23	3,75	6,18	41,10	3,83	6,09
X	192—193	208—209	40,89	3,76	6,19	41,08	3,83	6,09
XI	215—217	210—211	47,33	4,71	10,88	47,50	4,85	11,03
XII	215—217	205—207	38,25	4,18	4,48	38,14	4,07	4,62
XIII	218—220	143—144	41,34	4,81	4,68	41,27	4,62	4,59
XIV	97—98	185—187	43,67	5,29	—	43,55	5,38	—
XV	97—98	155—157	43,48	5,46	—	43,54	5,39	—

* Соотношение макроцикл: соль, 1:1.

Получение комплексов I—XV. Смесь 0,001 моля макроцикла и 0,001 моля соли растворяют в 20 мл метанола и раствор концентрируют. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством охлажденного метанола и сушат. Физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице.

ԿՐԱՈՒՆ-ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

X. ՀՈՒՐԱՆ ՊԱՐՈՒՆԿՈՂ ՄԻԿՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ԻՈՆԱԿԱՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Տ. Ռ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ե. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ,
Հ. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ և Ռ. Վ. ԱՂԱԲԱԲՅԱՆ

Ստացված են ֆուրան պարունակող կրաուն-եթերների ալկալիական և անցումային մետաղների իոնների մի շարք կոմպլեքսներ: Ուսումնասիրված են նրանց հակառուսցիային և հակամիկրոբային հատկությունները:

CROWN-ETHER CHEMISTRY

IX. SYNTHESIS OF IONIC COMPLEXES OF MACROCYCLES CONTAINING FURAN

S. A. VARTANIAN, T. R. AKOPIAN, Ye. G. PARONIKIAN,
G. M. STEPANIAN and R. V. AGABABIAN

A number of ionic complexes of alkali and transition metals with crown-ethers containing furan have been prepared.

The cancerolytic and antimicrobial properties of the synthesized compounds have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Уильямс, Металлы жизни, Изд. «Мир», М., 1975.
2. С. А. Вартанян, Т. Р. Акопян, Е. Г. Пароникян, Д. А. Авакян, Арм. Хим. ж., 32, 19 (1979).

СИНТЕЗ β -ДИАЛКИЛАМИНОЭТИЛОВОГО и γ -ДИАЛКИЛ-
АМИНОПРОПИЛОВОГО ЭФИРОВ 2,2-ДИМЕТИЛ-5-
-(β -КАРБОКСИЭТИЛ)ТЕТРАГИДРОПИРАН-4-ОНАМ. Р. БАРХУДАРЯН, Э. А. АБГАРЯН, Р. А. АКОПЯН
и С. А. ВАРТАНЯНИнститут тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 VIII 1979

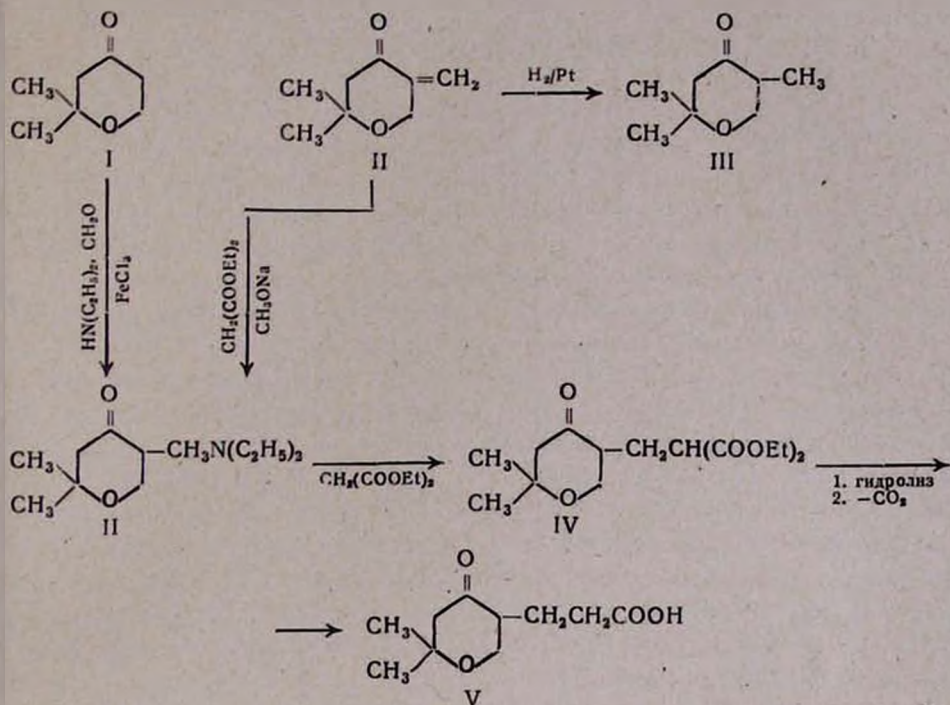
Показано, что 2,2-диметил-5-диэтиламинометилтетрагидропиран-4-он в присутствии метилата натрия конденсируется с диэтиловым эфиром малоновой кислоты с образованием 2,2-диметил-5-(β , β -дикарбэтоксигетил)тетрагидропиран-4-она, который последующим омылением и декарбоксилированием превращается в 2,2-диметил-5-(β -карбоксигетил)тетрагидропиран-4-он. Последний использован как исходный продукт для получения аминокэфиров (VII—XII, XIV, XV).

Табл. 1, библиографические ссылки 5.

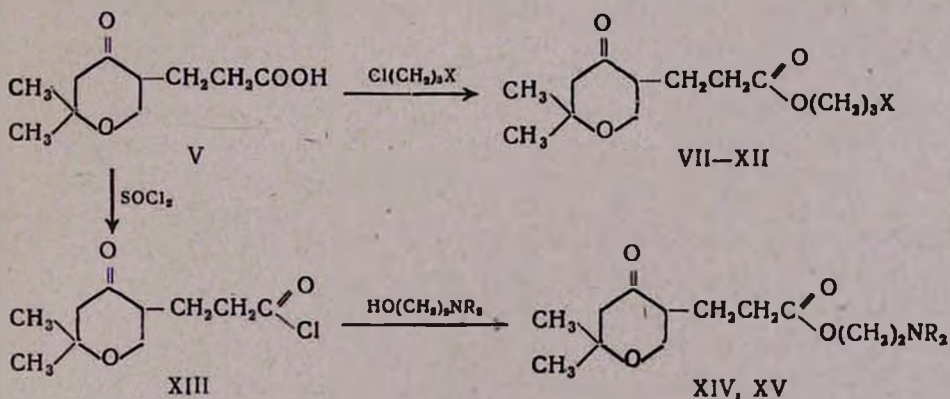
С целью получения новых физиологически активных соединений тетрагидропиранового ряда исследованы пути синтеза 2,2-диметил-5-(β -карбоксигетил)тетрагидропиран-4-она (V). В качестве исходного продукта использован 2,2-диметил-5-диэтиламинометилтетрагидропиран-4-он (II), синтез которого осуществлен по реакции Манниха нагреванием 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (I) с параформальдегидом и диэтиламино в диоксане в присутствии каталитического количества треххлористого железа. Полученный продукт перегоняется в довольно большом температурном интервале. Оказалось, что он представляет собой смесь 2,2-диметил-5-диметиламинометилтетрагидропиран-4-она (II) и 2,2-диметил-5-метилтетрагидропиран-4-она (III), образующегося отщеплением диэтиламина от II при перегонке. Осторожным подкислением смеси удастся выделить чистый III. Последний получен также термическим расщеплением йодметилата II. Строение III подтверждено гидрированием в известный 2,2,5-триметилтетрагидропиран-4-он [1]. Проведением реакции Манниха с использованием гидрохлорида диэтиламина из I получен гидрохлорид II.

Конденсация III с диэтиловым эфиром малоновой кислоты в присутствии метилата натрия привела к низкому выходу IV. Лучшие результаты были получены при переходе к неперегнанному аминокетону II. Полученный 2,2-диметил-5-(β , β -дикарбэтоксигетил)тетрагидропиран-4-он

(IV) с помощью едкого кали в метаноле гидролизован до калиевой соли соответствующей кислоты, которая при последующем подкислении и декарбоксилировании превращается в 2,2-диметил-5-(β-карбоксиэтил)-тетрагидропиран-4-он (V).



Действием на кислоту V γ-диалкиламинопропилхлоридами получены аминоэфир VII—XXII, хлористым тиониллом—хлорангидрид XIII, который ввиду осмоления при перегонке вводили в реакцию с β-диалкиламиноэтанолами без перегонки, и получили аминоэфиры XIV, XV.



VII, X = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; VIII, X = $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; IX, X = $\text{N}(\text{C}_4\text{C}_9)_2$; X, X = ;

XI, X = ; XII, X = ; XIV, R = CH_3 ; XV, R = C_2H_5

При изучении влияния на коронарное кровообращение по методу Моравитца и Цена [4] в модификации Кавериной [5] оказалось, что аминоэфиры (VII—XII, XIV, XV) обладают слабым коронарорасширяющим действием.

Экспериментальная часть

Реакция Манниха. а) В колбу помещают 18 г (0,2 моля) параформальдегида и 60 мл диэтиламина. При этом температура повышается до 80° и осадок параформальдегида исчезает. Добавляют 100 мл диоксана, 64 г (0,5 моля) I [2], 2 г безводного треххлористого железа и реакционную смесь нагревают при интенсивном перемешивании 6 час. при 85—90°. Охлаждают, отфильтровывают, фильтрат сушат над сернистым магнем и после удаления диоксана остаток перегоняют в вакууме. При этом давление постепенно понижается от 15 до 2 мм рт. ст. Получают 36 г продукта с т. кип. 70—105°/15—2 мм, представляющего собой смесь аминокетона II и винилкетона III (ИК спектр). Полученную смесь II и III растворяют в 100 мл абс. эфира и подкисляют эфирным раствором HCl до pH 5—4. После фильтрования получают 32,4 г (32,0%) гидрохлорида II с т. пл. 129—130° [3]. Найдено %: N 6,09; Cl 14,05. $C_{12}H_{24}O_2NCl$. Вычислено %: N 5,58; Cl 14,55. Из фильтрата удаляют эфир и остаток перегоняют в вакууме. Получают 13 г (18,5%) III с т. кип. 47—49°/2 мм, n_D^{20} 1,4660, d_4^{20} 1,9942. Найдено %: C 67,83; H 8,54. $C_8H_{12}O_2$. Вычислено %: C 68,55; H 8,63. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 ($C=O$), 1610, 3040, 3090 ($C=CH_2$).

б) Смесь 38,4 г (0,3 моля) I, 36,1 г (0,33 моля) гидрохлорида диэтиламина, 9,9 г (0,11 моля) параформа, 50 мл этанола и 1—2 мл конц. соляной кислоты кипятят 5 час., затем удаляют большую часть спирта, добавляют 250—300 мл сухого ацетона и охлаждают льдом. Через 3—4 часа осадок отфильтровывают и 2—3 раза промывают небольшими порциями сухого ацетона. Получают 21,5 г (65,0%) гидрохлорида II с т. пл. 129—130° [3].

Синтез 2,2-диметил-5-метилентетрагидропиран-4-она (III). К раствору 21,3 г (0,1 моля) II в 100 мл абс. эфира при 0—5° по каплям добавляют 14,2 г (0,1 моля) метилиодида, растворенного в 25 мл абс. эфира. Смесь кипятят 6 час. с обратным холодильником, охлаждают, отфильтровывают выпавший осадок и высушивают. Получают 32,0 г (90%) иодметилата II с т. пл. 138—140°. Найдено %: C 43,24; H 7,18; J 34,83. $C_{13}H_{26}O_2NJ$. Вычислено %: C 43,91; H 7,33; J 35,78.

32 г (0,1 моля) иодметилата и незначительное количество пирогаллола нагревают в вакууме при 140—145° (сплав Вуда). После повторной перегонки отгона получают 13,3 г (95%) III с т. кип. 54—55°/4 мм, n_D^{20} 1,4655. Полученный винилкетон II очень неустойчив вследствие быстрой полимеризации.

2,2-Диметил-5-(β , β -дикарбэтоксипропил)тетрагидропиран-4-он (IV). А. Из винилкетона III. В колбу помещают 12,8 г (0,08 моля) диэтилового

эфира малоновой кислоты, 1—2 мл 6% метанольного раствора метилата натрия и при перемешивании по каплям добавляют 5,4 г (0,04 моля) III так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 35°. На следующий день добавляют 20 мл дихлорэтана, 1 мл уксусной кислоты и 6 мл воды. Органический слой отделяют, сушат над серноокислым магнием и после отгонки дихлорэтана остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,5 г (20%) IV с т. кип. 149—151°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4620, d_4^{20} 1,110. M_{R_D} 74,30, выч. 74,23. Найдено %: С 60,30; Н 8,40. $C_{15}H_{24}O_6$. Вычислено %: С 59,98; Н 8,05. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1710 (C=C), 1740 (C=O сл. эфир).

Б. Из аминокетона II. В колбу помещают неперегнанный продукт Манниха, полученный из 9 г (0,1 моля) параформальдегида, 30 мл диэтиламина и 32 г (0,25 моля) I, добавляют 60 г (0,37 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты и 1—2 г метилата натрия. Смесь перемешивают при 90—95° 7 час. Затем отгоняют диэтиламин, охлаждают, добавляют эфир, промывают водой и сушат над серноокислым магнием. После отгонки эфира и избытка малонового эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 25,3 г (33,4%) IV с т. кип. 158—160°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4620.

2,2-Диметил-5-(β -карбоксиэтил)тетрагидропиран-4-он (V). На смесь 100 мл 90% метанола и 22,4 г (0,4 моля) порошкообразного едкого кали при комнатной температуре и перемешивании по каплям добавляют 60 г (0,2 моля) IV и перемешивают 8 час. На следующий день кипятят смесь 1 час, затем удаляют метанол в слабом вакууме. Густой остаток подкисляют 20% соляной кислотой (по конго), экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат над серноокислым магнием. После удаления эфира остаток подвергают декарбоксилированию при 180° и после перегонки получают 13 г (32,5%) V с т. кип. 180—181°/4 мм. При стоянии (1—2 суток) масса закристаллизовывается, т. пл. 82—84° [1]. Найдено %: С 60,56; Н 8,44. $C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: С 59,98; Н 8,50

γ -Диалкиламинопропиловые эфиры 2,2-диметил-5-(β -карбоксиэтил)-тетрагидропиран-4-она (VII—XII). Смесь 0,025 моля V, 50 мл абс. ацетона, 0,03 моля γ -диалкиламинопропилхлорида и 9 г мелко растертого сухого поташа кипятят при перемешивании 25 час. Отфильтровывают, твердую массу промывают сухим ацетоном. После отгонки ацетона из объединенных фильтратов остаток перегоняют в вакууме. Константы полученных аминокэфиров VII—XII приведены в табл.

Хлорангидрид 2,2-диметил-5-(β -карбоксиэтил)тетрагидропиран-4-она (XIII). К смеси 30 г (0,15 моля) V и 50 мл сухого бензола медленно при капывают 21,4 г (0,18 моля) хлористого тионила так, чтобы температура не поднималась выше 30°. Нагревают при 60° 5 час. Удаляют бензол и избыток хлористого тионила в слабом вакууме, добавляют 20 мл сухого бензола и снова удаляют. При попытке перегнать продукт происходит осмоление с выделением хлористого водорода. По этой причине хлорангидрид в дальнейшем использован в сыром виде.

Таблица

γ-Диалкиламинопропиловые эфиры 2,2-диметил-5-(β-карбокспентил)-тетрагидропиран-4-она (VII—XII)

Соедине- ние	X	Выход, %	Т. кпп., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. оксалата, °C	Т. пл. гидро- хлорида, °C
						C	H	N	C	H	N		
VII	N(CH ₃) ₂	71	185—186/10	1,4788	1,0316	63,33	10,07	4,49	63,12	9,53	4,90	*	*
VIII	N(C ₂ H ₅) ₂	68	164—165/2	1,4688	1,0107	65,35	10,35	4,77	65,14	9,96	4,46	98—99	*
IX	N(C ₄ H ₉) ₂	60	196—197/4	1,4680	0,9964	69,31	10,23	3,93	68,25	10,63	3,79	81—82	*
X		46	175—176/4	1,4763	1,0553	65,41	9,60	4,72	65,56	9,38	4,49	*	*
XI		65	175—176/2	1,4811	1,0405	65,96	9,37	4,70	66,43	9,60	4,30	130—131	112—113
XII		71	199/2	1,4804	1,0976	62,63	9,72	4,35	62,33	8,92	4,27	120—121	97—98

* Ввиду гигроскопичности температуры плавления этих солей определить не удалось.

β -Диметиламиноэтиловый эфир 2,2-диметил-5-(β -карбоксиэтил)тетрагидропиран-4-она (XIV). Смесь 40 мл абс. бензола, 5,5 г (0,025 моля) хлорангидрида XIII и 5,3 г (0,06 моля) β -диметиламиноэтанола перемешивают при 50° 5 час. После обработки получают 4,8 г (80%) XIV с т. кип. 154—155°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4710, d_4^{20} 1,060. M_{RD} 71,55, выч. 71,90. Найдено %: С 62,50; Н 9,50; N 6,15. $C_{14}H_{25}NO_4$. Вычислено %: С 61,96; Н 9,28; N 5,16. Оксалат, т. пл. 126°.

β -Диэтиламиноэтиловый эфир 2,2-диметил-5-(β -карбоксиэтил)тетрагидропиран-4-она (XV). Аналогично вышеописанному из 5,5 г (0,025 моля) хлорангидрида XIII, 40 мл бензола и 7 г (0,06 моля) β -диэтиламиноэтанола получают 5,9 г (78,5%) XV с т. кип. 165—166°/4 мм; n_D^{20} 1,4675, d_4^{20} 1,0338. M_{RD} 80,43, выч. 81,06. Найдено %: С 63,80; Н 9,45; N 4,47. $C_{16}H_{29}NO_4$. Вычислено %: С 64,18; Н 9,76; N 4,67.

2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ-5-(β -ԿԱՐԲՕՔՍԻԷԹԻԼ)ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆ-4-ՈՆԻ
 β -ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈՔՍԻԷԹԻԼ- ԵՎ γ -ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈՊՐՈՊԻԼԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Մ. Ռ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2,2-դիմեթիլ-5-դիէթիլամինոմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնը (II) կատալիտիկ քանակով նատրիումի մեթիլատի ներկայությամբ կոնդենսվում է մալոնաթթվի դիէթիլէթերի հետ, առաջացնելով 2,2-դիմեթիլ-5-(β , β -դիկարբէթօքսիէթիլ)տետրահիդրոպիրան-4-ոն (IV), որը հիդրոլիզմամբ և դեկարբօքսիլացմամբ փոխարկված է 2,2-դիմեթիլ-5-(β -կարբօքսիէթիլ)տետրահիդրոպիրան-4-ոնի (V): Վերջինս օգտագործված է որպես ելակայութիւն ամինոէթերների (VII—XII, XIV, V) ստացման համար: Կենսաբանական ստուգումներից պարզվել է, որ սինթեզված ամինոէթերները օժտված են կորոնար անոթները լայնացնող թույլ հատկությամբ:

SYNTHESIS OF β -DIALKYLAMINOETHYL- AND γ -DIALKYLAMINOPROPYL ESTERS OF 2,2-DIMETHYL-5- (β -CARBOXYETHYL)TETRAHYDROPIRAN-4-ONE

M. R. BARKHUDARIAN, E. A. ARGARIAN, R. A. AKOPIAN
and S. A. VARTANIAN

It has been shown that 2,2-dimethyl-5-diethylaminomethyltetrahydropyran-4-one (II) condenses in the presence of catalytic amounts of sodium methylate with diethyl malonate giving 2,2-dimethyl-5-(β , β -dicarboethoxyethyl)tetrahydropyran-4-one (IV), which, upon hydrolysis and decarboxylation, has been converted into 2,2-dimethyl-5-(β -carboxyethyl)tetrahydropyran-4-one (V). The latter has been used as a starting material for the preparation of the aminoesters VII—XII, XIV, and XV.

It has become clear from biological investigations that the synthesized aminoesters possess weak coronarodilating properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, Э. А. Абгарян, Арм. хим. ж., 25, 609 (1972).
2. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 211.
3. Е. Т. Головин, Л. С. Боцман, А. Ф. Соболь, ХГС, 1975, 1487.
4. P. Moravitz, A. Zahn, Dt. Arch. Klin. Med., 1914, 116.
5. Н. В. Каверина, Фармакол. и токсикол., 21, 39 (1958).

УДК 542.91+632.938

ДЕЙСТВИЕ ИОДЦИАНА НА СОЛИ β-[2-ХЛОР(МЕТИЛТИО, МЕТОКСИ)-6-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)АМИНО-симм-ТРИАЗИНИЛ-4]ДИТИОКАРБАЗИНОВЫХ КИСЛОТ

В. В. ДОВЛАТЯН и Р. А. ГЕВОРКЯН

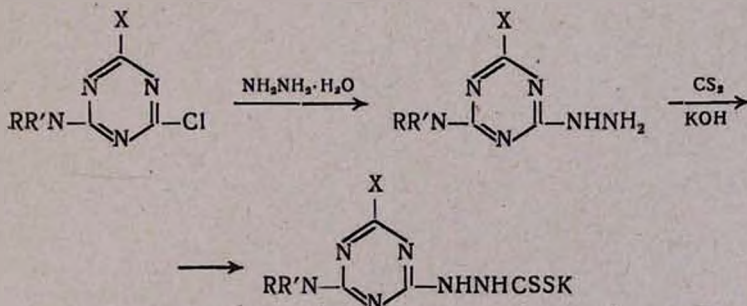
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 19 XII 1979

Синтезированы β-[2-хлор(метилтио, метоксн)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триази-нил-4]дитиокарбазинаты калия и аммония, образующие с иодцианом замещенные тиадизазол-симм-триазины, гидрхлориды которых в воде дают соответствующие оксо-соединения.

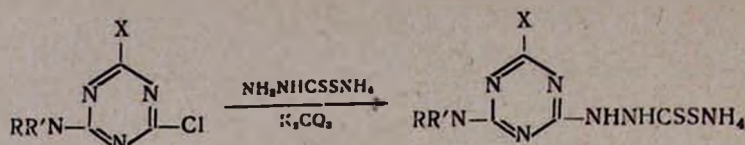
Табл. 4, библи. ссылок 1.

Ранее было установлено, что под действием иодциана на N-калий-гидразино-симм-триазины образуются оксатиазолил-симм-триазины [1]. Изучено аналогичное взаимодействие на примере солей симм-триазинил-дитиокарбазиновых кислот. Разработан общий способ получения калие-вых солей указанных кислот, содержащих в положении 2 симм-триази-нового кольца метоксильную или метилтиогруппы по схеме

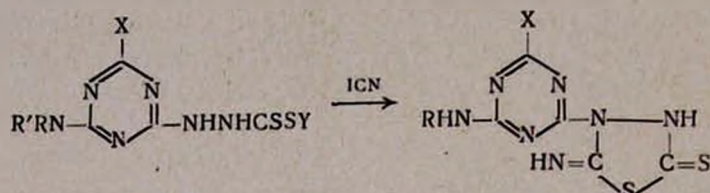


X=OCH₃, SCH₃; R=H; R'=C₂H₅, *изо*-C₃H₇; втор.-C₄H₉, трет.-C₄H₉

Было установлено, что указанная схема не применима к 2-хлор-симм-триазинам, подвергающимся гидролитическому расщеплению под действием гидразинов и щелочи. Поэтому аммониевые соли β-[2-хлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-4]дитиокарбазиновой кислоты были получены взаимодействием 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинов с дитиокарбазинатом аммония.

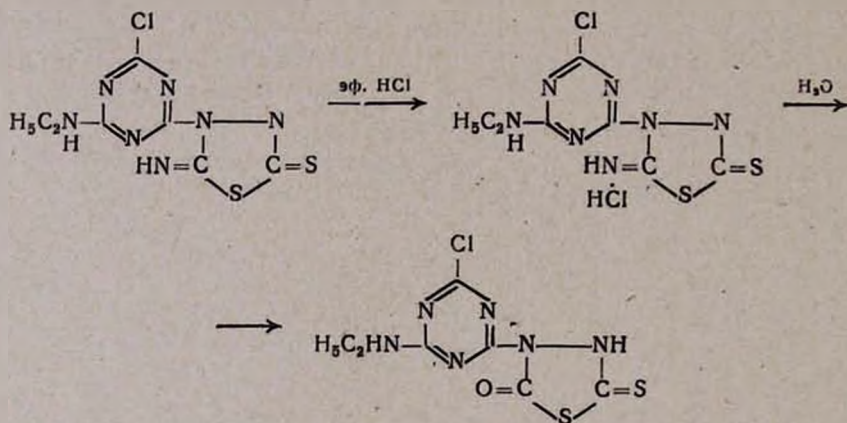


Полученные таким путем соли с иодцианом в диоксане или в спирте при 50—55° образуют 2-хлор(метилтио, метокси)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-4'-тион-1',3',5'-тиадиазолил-1']-симм-триазины.



X = Cl, SCH₃, OCH₃; Y = K, NH₄; R = H, CH₃;
R' = CH₃, C₂H₅, *изо*-C₃H₇, *изо*-C₄H₉, втор.-C₄H₉, трет.-C₄H₉.

Наличие экзоциклической иминной группы в синтезированных соединениях было доказано на примере получения гидрохлорида 2-хлор-4-этиламино-6-[2'-имино-4'-тион-1',3',5'-тиадиазолил-1']-симм-триазина и его гидролиза до соответствующего оксосоединения.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-10, ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности; система растворителей—ацетон: гексан (2:8), проявитель 2% AgNO₃ и 0,4% бромфеноловый синий в УФ системе.

β-[2-Хлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-4]дитиокарбазинаты аммония. К смеси 0,01 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинов, 15—20 мл абс. этанола, 0,05 моля углекислого калия, растворенного в 4 мл воды, при 0° добавляют 0,01 моля дитиокарбазината

аммония. Смесь перемешивают при комнатной температуре 3 часа, оставляют на ночь, приливают 10—12 мл воды и отфильтровывают. Промывают эфиром (табл. 1).

Таблица 1

β -[2-Хлор-6-алкил(диалкил)амино-сим.м-триазирил-4]дитиокарбазинаты аммония

R	R'	Т. разл., °C	Выход, %	R _f	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl	S	N	Cl	S
H	CH ₃	250—251	80	0,47	36,00	12,84	23,34	36,40	13,20	23,80
CH ₃	CH ₃	230—232	90	0,40	36,64	12,12	22,22	34,80	12,61	22,70
H	C ₂ H ₅	238—240	80	0,35	35,00	12,80	22,40	34,80	12,61	22,70
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	170—171	85	0,37	34,00	11,50	22,80	33,80	11,10	22,20
H	изо-C ₃ H ₇	208—210	80	0,47	33,00	12,00	22,00	35,05	11,90	21,50
H	изо-C ₄ H ₉	154—155	80	0,41	30,90	11,78	20,00	31,60	11,40	20,60
H	втор-C ₄ H ₉	204—206	75	0,43	30,80	11,00	20,23	31,60	11,40	20,60
H	трет-C ₄ H ₉	270—271	89	0,45	31,64	11,00	21,00	31,60	11,40	20,60

2-Метилтио(метокси)-4-гидразино-6-алкиламино-сим.м-триазины. К 0,02 моля (85 %) гидразингидрата в 15—20 мл спирта добавляют при 0° 0,01 моля 2-метилтио(метокси)-4-хлор-6-алкиламино-сим.м-триазина. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 часа, затем 1 час при 60° и 2 часа при 75—80°. Приливают 10—15 мл воды, выделившийся осадок отсасывают и промывают бензолом (табл. 2).

Таблица 2

2-Метилтио(метокси)-4-гидразино-6-алкиламино-сим.м-триазины

X	R	R'	Т. разл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl	S	N	Cl	S
OCH ₃	H	C ₃ H ₇	152—154	85	46,0	—	—	45,6	—	—
OCH ₃	H	изо-C ₃ H ₇	164—165	88	42,8	—	—	42,4	—	—
OCH ₃	H	изо-C ₄ H ₉	154—155	90	39,4	—	—	39,6	—	—
OCH ₃	H	втор-C ₄ H ₉	130—132	92	40,1	—	—	39,6	—	—
SCH ₃	H	C ₂ H ₅	140—142	80	42,2	—	16,9	42,0	—	16,0
SCH ₃	H	изо-C ₃ H ₇	128—130	85	39,3	—	14,0	39,2	—	14,4
SCH ₃	H	втор-C ₄ H ₉	78—80	91	37,1	—	13,8	36,7	—	14,0
SCH ₃	H	трет-C ₄ H ₉	91—92	86	37,0	—	14,3	36,7	—	14,0

β -[2-Метилтио(метокси)-6-алкиламино-сим.м-триазирил-4]дитиокарбазинаты калия. К смеси 0,01 моля 2-метилтио(метокси)-4-гидразино-6-алкиламино-сим.м-триазина и 0,01 моля едкого кали, растворенного в 20 мл абс. этанола, при 0° и перемешивании прикапывают 0,02 мо-

ля сероуглерода. Смесь перемешивают 1 час, оставляют на ночь, выпавший осадок отсасывают и промывают эфиром (табл. 3).

Таблица 3

β -[2-Метилтио(метоксн)-6-алкиламино)-сим.м-триазирил-4]дитиокарбазинат калия

X	R	R'	Т. разл., °C	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	S	N	S
OCH ₃	H	C ₂ H ₅	84—86	75	29,3	21,9	29,5	27,5
OCH ₃	H	изо-C ₄ H ₉	176—178	70	26,3	20,0	26,8	20,5
OCH ₃	H	втор-C ₄ H ₉	90—92	72	27,0	20,9	26,8	20,5
OCH ₃	H	трет-C ₄ H ₉	170—172	50	26,6	21,0	26,8	20,5
SCH ₃	H	C ₂ H ₅	230—232	72	28,5	32,5	28,0	32,0
SCH ₃	H	изо-C ₃ H ₇	228—230	68	27,1	38,2	26,9	37,7
SCH ₃	H	втор-C ₄ H ₉	78—80	60	26,0	29,7	25,7	29,1
SCH ₃	H	трет-C ₄ H ₉	84—86	55	25,2	28,8	25,7	29,1

Таблица 4

2-Хлор(метилтио, метоксн-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-4'-тио-1',3',5'-тиадназолил-1'])-сим.м-триазины

X	R	R'	Т. разл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl	S	N	Cl	S
Cl	H	CH ₃	223—225	65	34,50	11,90	22,00	34,2	12,3	22,3
Cl	CH ₃	CH ₃	230—232	78	33,70	11,90	21,80	33,4	12,2	22,8
Cl	H	C ₂ H ₅	193—195	80	33,50	12,30	22,3	33,4	12,2	22,08
Cl	H	изо-C ₃ H ₇	135—136	70	32,80	11,74	21,4	32,1	11,6	21,01
Cl	H	втор-C ₄ H ₉	230—231	75	31,35	11,58	20,51	30,7	11,1	20,07
Cl	H	изо-C ₄ H ₉	115—116	60	31,55	10,90	20,22	30,7	11,1	20,9
OCH ₃	H	C ₂ H ₅	171—172	80	34,98	—	23,00	34,5	—	22,5
OCH ₃	H	изо-C ₃ H ₇	130—132	70	33,78	—	22,00	33,3	—	22,4
OCH ₃	H	C ₄ H ₉	140—142	60	32,15	—	21,7	32,7	—	21,4
SCH ₃	H	C ₂ H ₅	150—153	65	34,60	—	33,9	34,1	—	33,4
SCH ₃	H	изо-C ₃ H ₇	160—162	62	33,00	—	32,4	32,5	—	31,8
SCH ₃	H	изо-C ₄ H ₉	180—181	55	31,40	—	30,8	31,1	—	30,5
SCH ₃	H	трет-C ₄ H ₉	192—193	50	31,40	—	31,1	31,1	—	30,5
SCH ₃	H	втор-C ₄ H ₉	210—212	58	30,92	—	30,00	31,1	—	30,5

2-Хлор(метилтио, метоксн)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-4'-тио-1',3',5'-тиадназолил-1'])-сим.м-триазины. К 0,01 моля β -[2-хлор(метилтио, метоксн)-6-алкил(диалкил)амино-сим.м-триазирил-4]дитиокарбазината калия или аммония в 10 мл диоксана или в спирте добавляют

0,01 моля иодциана при 0°. Нагревают 3—5 час. при 50—55°, приливают 20 мл воды и выделившийся осадок отфильтровывают. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1670 ($\text{C}=\text{N}$ экз.), 1580 ($\text{C}=\text{N}$ сопр.), 1630 ($\text{C}=\text{N}$ цик.), 1530 (CS) (табл. 4).

Гидрохлорид 2-хлор-4-этиламино-6-[2'-имино-4'-тио-1',3',5'-тиадиазолил-1']-симм-триазина. 0,01 моля 2-хлор-4-этиламино-6-[2'-имино-4'-тио-1',3',5'-тиадиазолил-1']-симм-триазина растворяют в 20 мл абс. эфира, добавляют эфирный раствор хлористого водорода и отфильтровывают выпавшие кристаллы. Промывают абс. эфиром, т. пл. 263—265°. Найдено %: Cl^- 11,2. $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_7\text{ClS}_2 \cdot \text{HCl}$. Вычислено %: Cl^- 10,8.

Гидролиз гидрохлорида 2-хлор-4-этиламино-6-[2'-имино-4'-тио-1',3',5'-тиадиазолил-1']-симм-триазина. 0,01 моля гидрохлорида 2-хлор-4-этиламино-6-[2'-имино-4'-тио-1',3',5'-тиадиолил-1']-симм-триазина растворяют в 5—6 мл воды и оставляют при комнатной температуре на 3—4 часа. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Получают 2-хлор-4-этиламино-6-[2'-оксо-4'-тио-1',3',5'-тиадиазолил-1']-симм-триазин с количественным выходом, т. разл. 298—300°. Найдено %: N 29,13; Cl 12,45. $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_6\text{ClOS}_2$. Вычислено %: N 28,8; Cl 12,2.

ՅՈՂԻԱՆԻ ՓՈԽԱԶԴՈՒՄԸ β [2-ՔԼՈՐ(ՄԵԹԻԼԹԻՈ-, ՄԵԹՕՔՍԻ)-
-6-ԱԼԿԻԼ(ԴԻԱԼԿԻԼ)ԱՄԻՆԱ-սԻՎ-SԴԻԱԶԻՆԻԼ-4]-ԴԻԹԻՈ-
ԿԱՐԲԱԶԻՆԱԹՔԻ ԱԳԵՐԻ ՀԵՏ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ և Ռ. Ա. ԳԵՎՈՐԿԻԱՆ

Սինթեզվել է β [2-քլոր(մեթիլթիո, մեթօքսի)-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-
-սիվ-տրիազինիլ-4]-դիթիոկարբազինաթթվի կալիումական և ամոնիումային
աղերը, որոնք յոդցիանի հետ առաջացնում են տեղակալված թիադիազո-
լիլ-սիվ-տրիազիններ, որոնց հիդրոքլորիդները ջրում առաջացնում են համա-
պատասխան օքսոմիացություններ:

THE INTERACTION OF CYANOGEN IODIDE WITH SALTS OF β -[2-CHLORO(METHYLTHIO, METHOXY)-6-ALKYL(DIALKYL- AMINO-5-TRIAZINYL-4)]DITHIOCARBAZIC ACID

V. V. DOVLATIAN and R. A. GUEVORKIAN

Potassium and ammonium salts of β -[2-chloro(methylthio, methoxy)-
6-alkyl(dialkyl)amino-5-triazinyl-4]dithiocarbazic acid have been synthe-
sized which with cyanogen iodide formed substituted thiodiazolyl-s-tria-
zines. The hydrochlorides of the latter gave in aqueous solutions the
corresponding oxoderivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Р. А. Геворкян, Авт. свид. СССР № 521276, Бюлл. изобр., № 26, 1976.

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ *симм*-ТРИАЗИНОВЫЙ ЦИКЛ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

И. А. АСАТУРЯН, В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ, В. Г. ХАРАТЯН и
Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

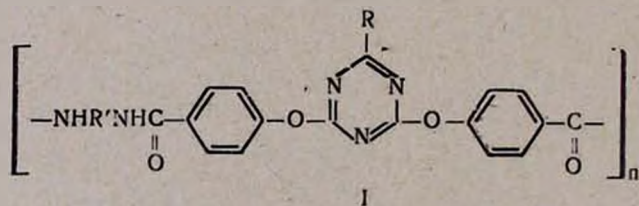
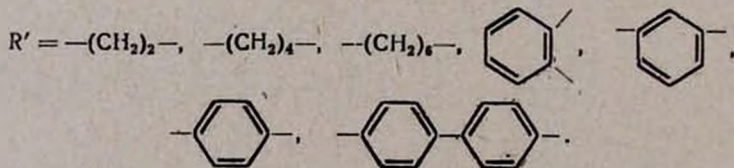
Поступило 10 IX 1979

Изучены термомеханические свойства некоторых полиамидов, содержащих сим-триазиновый цикл в основной полимерной цепи. Показано, что наибольший интерес представляют ароматические полиамиды, содержащие в положении 2 триазинового цикла диариламиногруппу.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 4.

Ранее [1] нами были синтезированы и охарактеризованы алифатические и ароматические полиамиды, содержащие симм-триазиновые циклы в главной полимерной цепи (политриазины).

Интересно было выяснить влияние различных заместителей в положении 2 триазинового цикла и остатка диамина в полимерной цепи на термомеханические свойства полученных политриазинов. С этой целью изучалась термомеханика синтезированных в одинаковых стандартных условиях полиамидов [1] общей формулы I


$$R = \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OC}_4\text{H}_9, \text{NHC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{N}(\text{CH}_2)_5;$$


Термомеханические свойства очищенных образцов политриазинов определяли на приборе УИП-70 (прилагаемая нагрузка $3,72 \text{ кг/см}^2$), го-

товя образцы цилиндрической формы диаметров 3 мм и высотой 4—5 мм прессованием (40 кг/см^2) при комнатной температуре. Из данных рисунков самописца строили кривые зависимости деформации от температуры. Температуру стеклования (T_g) определяли экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой к оси абсцисс.

Известно, что величина молекулярной массы оказывает влияние на физические свойства полимеров только до определенных пределов ее значения [2]. Отметим, что молекулярные массы изученных политриазинов были достаточно высокими и не могли оказать влияние на T_g . Специальными опытами было установлено, что образцы полиамидов $R = \text{OC}_2\text{H}_5$, $R' =$ остаток *m*-фенилендиаминa, с приведенной вязкостью, равной 0,83 и 0,28, соответственно (последний получен при избытке диаминa), имеют одинаковую T_g , равную 209° .

T_g и T_n разл. политриазинов I

Таблица

R	R' (остаток ди- амина)*	T_g полим., $^\circ\text{C}$	T_n разл. полим., $^\circ\text{C}$	
			из термоме- ханической кривой	из данных кривых ТГА [1]
NHC_2H_5	ЭДА	—	340	—
"	ТМДА	—	320	—
"	ГМДА	—	285	—
"	<i>m</i> -ФДА	—	305	320
"	<i>p</i> -ФДА	—	320	330
"	Бензидин	—	340	350
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	<i>o</i> -ФДА	221	—	300
"	<i>m</i> -ФДА	244	—	350
"	<i>p</i> -ФДА	320	—	360
"	Бензидин	344	—	380
OC_2H_5	<i>o</i> -ФДА	190	210	270
"	<i>m</i> -ФДА	209	233	315
"	<i>p</i> -ФДА	303	317	320
"	Бензидин	316	335	340
OC_4H_9	ЭДА	—	170	—
"	ТМДА	—	160	—
"	ГМДА	—	120	140
$\text{N}(\text{CH}_2)_3$	ЭДА	165	185	—
"	ТМДА	161	183	—
"	ГМДА	151	180	—

* ЭДА, ТМДА, ГМДА и ФДА — остатки этилендиаминa, тетраметилендиаминa, гексаметилендиаминa и фенилендиаминов, соответственно.

При изучении термомеханических свойств полученных политриазинов оказалось, что наибольшими T_c обладают ароматические полиамиды, содержащие остаток дифениламина в положении 2 триазинового цикла (табл.). T_c алифатических полиамидов, содержащих в положении 2 аминозаместители с атомом водорода у азота, а также алкоксизаместители, не удалось определить. На термомеханических кривых (рис. 1) наблюдается отрицательная деформация при 280—320° для первого и при 120—170° для второго ряда полиамидов. По достижении указанных температур наблюдается вспенивание и увеличение объема образцов полимеров. Установлено, что растворимость указанного ряда полиамидов после термомеханических определений снижается на 10—20%. Следовательно, в процессе термомеханических измерений при достижении определенных температур происходит частичная деструкция и структурирование таких полиамидов. Длительное (более 3—5 час.) нагревание их при температуре начала разложения ($T_{п. разл.}$) приводит к почти полной потере растворимости.

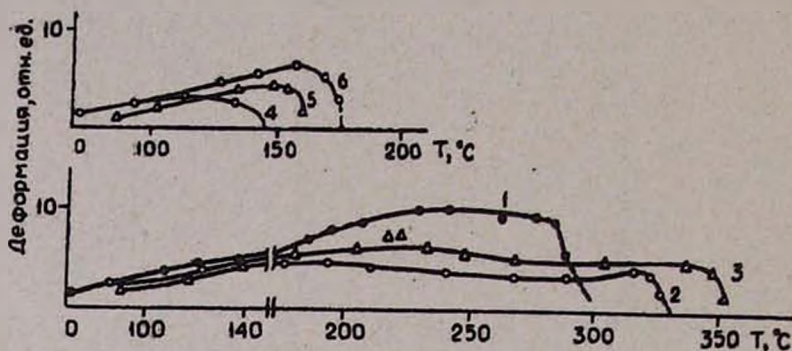


Рис. 1. Термомеханические кривые алифатических полиамидов. $R = \text{NHC}_2\text{H}_5$, $R' = 1 - (\text{CH}_2)_6$, 2 — $(\text{CH}_2)_4$, 3 — $(\text{CH}_2)_2$; $R = \text{OC}_4\text{H}_9$, $R' = 4 - (\text{CH}_2)_6$, 5 — $(\text{CH}_2)_4$, 6 — $(\text{CH}_2)_2$

Такое явление, по-видимому, связано с гомоконденсацией макромолекул полиамидов за счет подвижных атомов водорода или алкоксизаместителей триазинового цикла и NH-CO группировок полимерной цепи [3, 4].

Примечательно (рис. 1 и табл.), что $T_{п. разл.}$ алифатических полиамидов $R = \text{OAlk}$ ниже их $T_{разм.}$ [1], а полиамидов $R = \text{NHR}$ равна или несколько выше.

В случае ароматических полиамидов $R = \text{OC}_2\text{H}_5$ отрицательные деформации на термомеханических кривых наблюдаются только после перехода в вязкотекучее состояние (рис. 2), что, по-видимому, связано с большей жесткостью цепей и меньшей вероятностью встречи групп, способных к конденсации. Аналогичная картина (рис. 2) наблюдается и в случае алифатических полиамидов с $R = \text{N(Alk)}_2$ или N(Ar)_2 .

На термомеханических кривых ароматических полиамидов $R = \text{N(C}_6\text{H}_5)_2$ отрицательные деформации отсутствуют еще некоторое время

после перехода в вязкотекучее состояние и достижения максимума деформации (рис. 3). Следовательно, такие полиамиды не структурируются в процессе плавления и могут перерабатываться прессованием на воздухе.

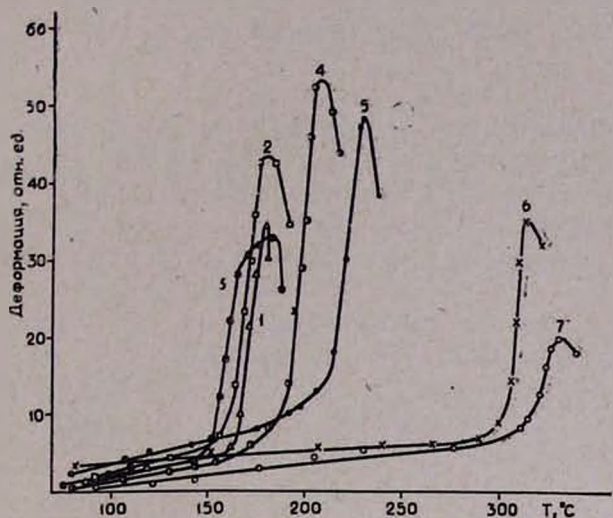


Рис. 2. Термомеханические кривые алифатических и ароматических полиамидов. $R=N(CH_2)_5$, $R'=1-(CH_2)_2$, 2— $(CH_2)_4$, 3— $(CH_2)_6$; $R=OC_2H_5$, R' =остатки *о*-, *м*-, *п*-фенилендиаминов и бензидина (кр. 4—7, соответственно).

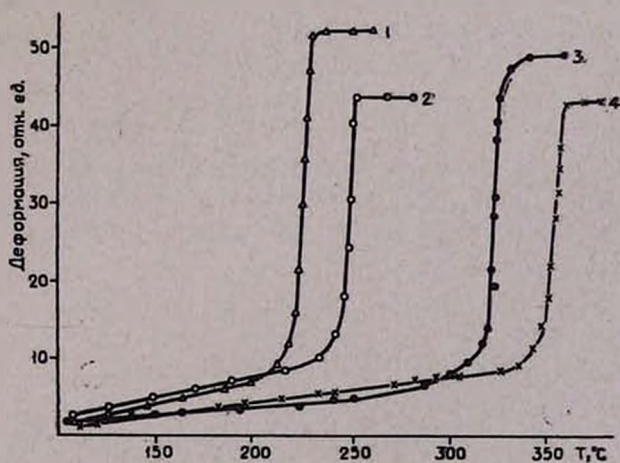


Рис. 3. Термомеханические кривые полиамидов, содержащих остаток дифениламина в положении 2 триазинового цикла. R' =остатки *о*-, *м*-, *п*-фенилендиаминов и бензидина (кр. 1—4, соответственно).

Как и следовало ожидать, T_c алифатических полиамидов с увеличением длины остатка диаминна закономерно понижается, а для ароматических полиамидов наблюдается постепенное повышение T_c при переходе от *о*- к *м*-, *п*-фенилендиаминам и бензидину (табл.).

Отсутствие областей высокоэластичности на термомеханических кривых политриазинонов (рис. 2, 3), вероятно, связано с большой жесткостью макромолекулярных цепей (сильные водородные связи).

Таким образом, установлено, что наибольшей теплостойкостью обладают ароматические полиамиды, содержащие в положении 2 триазинового цикла диалкиламино- или диариламиногруппы.

ՀԻՄՆԱԿԱՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՇՂԹԱՅՈՒՄ սԻՎ-SԲԻԱՋԻՆԻ ՕՂԱԿ
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻ ՔԱՆԻ ՊՈԼԻԱՄԻԴԵՆԵՐԻ ՋԵՐՄԱՄԵԽԱՆԿԱԿԱՆ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

Ի. Հ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ, Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ, Գ. Մ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ Ե Վ. Գ. ԽԱՐԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված են սիվ-տրիազինի օղակ պարունակող մի շարք պոլիամիդների ջերմամեխանիկական հատկությունները:

Ցույց է տրված, որ առավել գործնական նշանակություն կարող են ունենալ այնպիսի արոմատիկ պոլիամիդներ, որոնք տրիազինի օղակի 2 դիրքում պարունակում են երրորդային ազոտի ատոմով ամինատեղակալիչներ:

THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF CERTAIN POLYAMIDES CONTAINING A *symm*-TRIAZINE CYCLE IN THE MAIN POLYMERIC CHAIN

I. A. ASSATURIAN, V. N. ZAPLISHNI, G. M. POGOSSIAN
and V. G. KHARATIAN

Thermomechanical properties of certain polyamides containing a *symm*-triazine cycle in the main polymeric chain have been investigated. It has been shown that aromatic polyamides with a tertiary nitrogen atom in position of the triazine cycle may be of much importance from a practical point of view.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 29, 963 (1976); Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Э. Б. Бохян, Арм. хим. ж., 30, 337 (1977).
2. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, ДАН СССР, 72, 915 (1950).
3. Y. Nakamura, K. Seta, Y. Saito, Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 1284 (1965); Ю. А. Муравьев, Т. В. Девдериани, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, Сообщ. АН Груз. ССР, 46, 353 (1967).
4. В. Н. Заплишный, Синтез и исследование свойств некоторых новых симм-триазинсо-держащих мономеров и олигомеров на их основе, Канд. дис. Ереван, 1979.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФУМАРОНИТРИЛА С
ЭПИХЛОРГИДРИНОМ И ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Э. А. БАДОЯН и Р. А. АРАКЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XI 1978

Исследована катионная сополимеризация фумаронитрила с эпихлоргидрином и тетрагидрофураном в массе и хлороформе. Найдено, что фумаронитрил реагирует в основном за счет нитрильной группы. Определены соответствующие константы сополимеризации. Показано, что полученный сополимер способен к дальнейшим превращениям за счет двойных связей фумаронитрила.

Табл. 5, библиограф. ссылок 13.

Фумаронитрил (ФН) является активным мономером при радикальной сополимеризации с виниловыми мономерами, не присоединяющимся при этом к собственному радикалу [1, 2]. Исследование катионной сополимеризации акрилонитрила [3—5] и метакрилонитрила [6] с 1,2- и 1,4-окисями показало, что они реагируют за счет нитрильных групп с сохранением двойных связей. Катионная сополимеризация ненасыщенных динитрилов не изучена.

Нами исследована сополимеризация ФН с эпихлоргидрином (ЭХГ) под действием хлорного олова, хлорной сурьмы, хлористого алюминия и эфира фтористого бора (табл. 1), а также с ТГФ под действием хлорной сурьмы.

Согласно данным ИК спектроскопии сополимеров, фумаронитрил реагирует в основном только за счет одной нитрильной группы. В спектрах имеются поглощения нитрильной группы (2210 см^{-1}), сопряженных связей $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$ ($1600\text{—}1650\text{ см}^{-1}$), валентных колебаний олефиновых водородов ($3000\text{—}3020\text{ см}^{-1}$) и характеристическая полоса для $\text{CH}=\text{CH}$ (980 см^{-1}). На реакцию фумаронитрила за счет нитрильной группы указывает также тот факт, что в гидролизате сополимера количественно определена фумаровая кислота [7]. Учитывая, что фумаронитрил в условиях сополимеризации не полимеризуется, получение смеси полимеров исключается, что подтверждают константы сополимеризации этих мономеров (табл. 5). Из данных характеристических вязкостей полученных сополимеров (табл. 2, 4) следует, что они имеют низкие молекулярные массы и между составом сополимера и их характе-

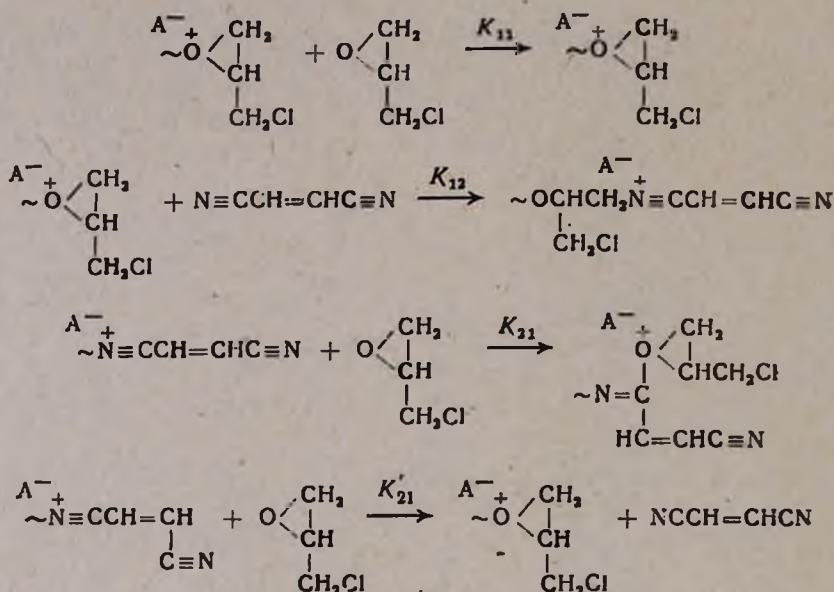
ристической вязкостью нет зависимости. С целью определения относительных активностей мономеров исследованы зависимости состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации ФН с ЭХГ в массе (табл. 3), хлороформе (табл. 4) и ФН с ТГФ (табл. 2). Для описания зависимости состава сополимера от состава исходной смеси в случае сополимеризации с ЭХГ использовано следующее уравнение состава сополимера:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + C + (1 + C)r_1S$$

где

$$C = \frac{K_{21}}{K_{11}}, \quad r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

выведенное на основе следующих реакций роста цепи.



Определены константы сополимеризации r_1 и C .

Таблица 1
Сополимеризация ФН с ЭХГ (мольное соотношение мономеров 1:4)
при 50° в массе под действием 2 мол. % катализатора

Катализатор	Продолжительность реакции, часы	% превращения	% N в сополимере	Мольная доля ФН в сополимере
SbCl ₅	18	48,0	2,16	0,07
BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂	17,5	41,0	2,84	0,09
SnCl ₄	6	33,0		
AlCl ₃	17	70,4	0,74 0,86	0,03

Таблица 2

Сополимеризация ФН с ТГФ при 42° в хлороформе
(5 мл хлороформа на 0,1 моля смеси мономеров)
в присутствии 1 мол. % хлорной сурьмы,
продолжительность реакции 5,5 час.

Мольная доля ФН в смеси мономеров	% превра- щения	% N в со- полимере	Мольная доля ФН в сопо- лимере
0,22	4,6	0,69	0,02*
0,40	7,2	1,93	0,05
0,50	3,1	2,01	0,05
0,70	3,1	1,76	0,05

* $[\eta]$ (при 25° в ацетоне) = 0,04 дл/г.

Таблица 3

Сополимеризация ФН с ЭХГ в массе при 50° в присутствии
2 мол. % катализатора

Мольные доли ФН в смеси мономеров		Продолжи- тельность реакции, часы	% превра- щения	% N в со- полимере	Мольная доля ФН в сополи- мере
$[M_1]$	$[M_2]$				

х л о р н а я с у р ь м а

0,10	0,11	4,0	28,0	1,24	0,05
0,13	0,14	4,6	34,0	1,99 1,88	0,07
0,20	0,21	4,6	18,2	2,00 2,07	0,07
0,32	0,32	10,6	15,0	2,86	0,10
0,42	0,43	10,7	10,9	4,96	0,16
0,47	0,47	6,2	1,0	6,84 6,78	0,22
0,52	0,52	6,2	3,0	5,70 6,48	0,21

х л о р н о е о л о в о

0,11		4,3	38,3	3,79 2,80	0,11*
0,13		4,6	31,4	3,41	0,12*
0,21		4,7	21,8	3,72	0,13*
0,49		6,1	1,6	5,44 5,70	0,18
0,48		6,2	—	5,70 5,37	0,18

* $[\eta]$ (при 25° в ацетоне) = 0,05 дл/г.

Таблица 4

Сополимеризация ФН с ЭХГ в хлороформе (5 мл хлороформа на 0,1 моля смеси мономеров) при 30° в присутствии 2 мол. % катализатора

Мольная доля ФН в смеси мономеров		Продолжи- тельность реакции, часы	% превра- щения	% N в со- полимере	Мольная доля ФН в сополи- мере
$[M_2]$	$[\bar{M}_2]$				
х л о р н а я с у р ь м а					
0,12	0,13	5	38,6	1,88 2,11	0,077
0,23	0,25	10	23,2	4,17 3,80	0,14
0,31	0,32	10	12,5	4,00 4,25	0,13*
0,46	0,46	10	7,8	6,13 6,35	0,2
0,65	0,65	10	10,6	9,09 9,14	0,28
0,84	0,84	10	6,3	9,46 9,64	0,3

х л о р н о е о л о в о

0,10	0,11	5	28,2	1,67 1,92	0,06**
0,18	0,19	10	31,6	3,30 3,43	0,11
0,21	0,29	5	13,6	3,47 3,29	0,11
0,37	0,38	10	11,5	5,40 5,77	0,18

* $[\eta]$ (при 25° в ацетоне) = 0,03 дЛ/г.

** $[\eta]$ (при 25° в ацетоне) = 0,02 дЛ/г.

Таблица 5

Константы сополимеризации фумаронитрила и акрилонитрила с ЭХГ (мономер M_1)

Мономер M_2	Катализатор	Растворитель	Температура, °C	r_1	C	Литература
Фумаронитрил	SbCl ₅	—	50	1,70	0,6	
"	"	хлороформ	30	1,16	0,5	
"	SnCl ₄	—	50	0,24	2,6	
"	"	хлороформ	30	1,10	0,5	
АкН	SbCl ₅	—	30	0,40	0,5	4
"	"	—	35	0,15	1,0	4
"	SnCl ₄	—	0	0,43	0,9	4
"	"	—	35	0,26	1,4	4
Метакрилонитрил	SnCl ₄	—	70	0,25	2,2	6

Сравнение констант сополимеризации фумаронитрила и акрилонитрила показывает (табл. 5), что замена водорода акрилонитрила нитрильной группой, как и ожидалось, увеличивает константу r_1 и мало влияет или уменьшает константу C , т. е. электроотрицательная нитрильная группа уменьшает относительную активность нитрила (значение константы r_1 увеличивается) и, вероятно, увеличивает относительную скорость реакции присоединения эпоксида к нитрильному активному центру (константа C уменьшается). Исключением является случай сополимеризации ФН под действием SnCl_4 при 50° . В случае сополимеризации ФН с ТГФ при 42° , кроме реакций предыдущей схемы, протекает обратная реакция роста цепи ТГФ [8]. Имея в виду малое содержание нитрила в сополимере, мы определили эффективные константы сополимеризации по вышеприведенному уравнению ($r_1 \approx 0,17$, $C \approx 16$).

Радикальной полимеризацией стирола или винилацетата в присутствии сополимеров фумаронитрила с ЭХГ образуются тройные сополимеры.

Экспериментальная часть

Фумаронитрил получен взаимодействием амида фумаровой кислоты с пятиокисью фосфора [9], переосажден из горячего бензольного раствора гексаном и высушен над пятиокисью фосфора в вакууме, т. пл. $95-96^\circ$. Очистка и сушка ЭХГ, ТГФ и стирола проведены по методикам [10, 11, 13]. Винилацетат использован свежеперегнанный. Чистота проверена с помощью ГЖХ, неподвижная фаза ПЭГ 5%, SE 301 5%, газ-носитель—гелий. Хлориды сурьмы и олова прокипчены с фосфорным ангидридом и перегнаны в вакууме. Сополимеризация и удаление катализаторов проведены по [13], после чего сополимеры растворены в ацетоне или смеси его с диоксаном и осаждены водным опиртом 1:1.

Сополимеризация стирола с сополимером ФН-ЭХГ ($N=3,3\%$, $[\eta]=0,05$ дл/г) проведена в атмосфере азота в весовом соотношении: ФН-ЭХГ 0,680 г, стирола 0,650 г, перекиси бензоила 0,018 г. В качестве растворителя использован бензол (2 мл), смесь выдержана при 70° в течение 22 час. Содержимое ампулы осаждено метанолом, затем переосаждено из ацетонового раствора водой. В полученном тройном сополимере содержание азота—0,84%, $[\eta]$ (в ацетоне при 25°)—0,07 дл/г.

Сополимеризация ВА с сополимером ФН-ЭХГ ($N=3,3\%$, $[\eta]=0,05$ дл/г) проведена в атмосфере азота в весовом соотношении: 0,64 г сополимера и 0,75 г ВА в 1,74 г бензола в присутствии 0,021 г динитрила азобисизомаэсильной кислоты при 70° . Полученный сополимер осажден метанолом, затем переосажден из ацетонового раствора водой. Вес сополимера 0,92 г, процент превращения 66%, %N 0,85, $[\eta]=0,10$ дл/г. Характеристические вязкости полученных сополимеров определены вискозиметрически [12]. Все сополимеры переосаждены дважды и высушены над хлористым кальцием при $50^\circ/7$ мм до постоянного веса. Азот во всех сополимерах определен по методу Дюма.

ՖՈՒՄԱՐՈՆԻՏՐԻԼԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԷՊԻՔԼՈՐՀԻԴՐԻՆԻ
ԵՎ ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՖՈՒՐԱՆԻ ՀԵՏ

Ա. Ն. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ԲԱԴՅԱՆ և Ռ. Ն. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Հետազոտված է ֆումարոնիտրիլի համապոլիմերումը էպիքլորհիդրինի և տետրահիդրոֆոսֆորանի հետ մասսայում և քլորոֆորմում կատիոնային մեխանիզմով:

Գտնված է, որ ֆումարոնիտրիլը ռեակցիվում է հիմնականում նիտրիլային խմբի հաշվին և համապոլիմերման մեխանիզմը նման է մոնոնիտրիլների համապոլիմերման մեխանիզմին: Որոշված են համապոլիմերման C և r_1 հաստատունները: Վինիլային մոնոմերները ռադիկալային մեխանիզմով ֆումարոնիտրիլ-էպիքլորհիդրին համապոլիմերների հետ պոլիմերելիս ստացվում են եռակի համապոլիմերներ:

COPOLYMERIZATION OF FUMARONITRILE WITH
EPICHLOROHYDRIN AND TETRAHYDROFURAN

A. N. DURGARIAN, E. A. BADOYAN and R. A. ARAKELIAN

The cationic copolymerization of fumaronitrile with epichlorohydrin and tetrahydrofuran in mass and in chloroform has been studied and the copolymerization constants (r_1 and C) have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Хэм, Сополимеризация, Изд. Химия, М., 1971, стр. 519.
2. R. Lierpins, D. Campbell, C. Walker, J. Pol. Sci., A-1, 6, 3059 (1968).
3. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, ВМС, А9, 114 (1967).
4. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. А. Бадоян, Р. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 29, 266 (1976).
5. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, ВМС, 8, 1321 (1966).
6. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. А. Абагян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 401 (1972).
7. К. Клайм, Аналитическая химия полимеров, т. 1, ИЛ, М., 1963.
8. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, ВМС, А15, 454 (1973).
9. Синтезы орг. препаратов, ИЛ, М., сб. 4, 1953, стр. 364.
10. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, А. Нерсисян, Р. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 28, 527 (1975).
11. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Арм. хим. ж., 25, 328 (1972).
12. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. Н. Твердохлебова, Методы определения мол. весов и полидисперсности в. м. с., Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 301.
13. А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, Арм. хим. ж., 21, 648 (1968).

МЕХАНИЗМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. А. КАЗАРЯН, В. А. САРКИСЯН, Р. Г. ГРИГОРЯН,
 Р. С. АРУТЮНЯН и Ф. С. ДЬЯЧКОВСКИЙ

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

Поступило 3 VIII 1979

Предложен механизм катионной полимеризации стирола серной кислотой, включающий стадию образования π -комплекса между протоном и мономером. Методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) и теоретически рассчитаны среднечисловые молекулярно-массовые распределения, глубина полидисперсности и скорость полимеризации. Составлена клеевая композиция и изучено влияние молекулярной массы (ММ) и полидисперсности ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) на адгезионную прочность.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 4.

В последнее время в связи с развитием ГПХ стало возможным изучение механизма полимеризационного процесса данными молекулярно-массового распределения (ММР). Как известно, функции ММР дают большую информацию и о некоторых физико-механических свойствах полученного полимера.

В работах Чиркова с сотр. [1, 2] было уделено большое внимание связи функции кислотности с ее каталитической активностью при катионных процессах полимеризации.

В работах по димеризации изобутилена на пленочных фосфорнокислотных катализаторах и его полимеризации в присутствии пленок серной кислоты сопоставление константы скорости с функцией кислотности среды привело авторов к выводу о применимости уравнения

$$\lg K = -BH_0 + \text{const}$$

где K — константа скорости реакции, H_0 — функция кислотности среды.

Однако в работах [3, 4] авторы считают, что при взаимодействии сольватированного протона с двойной связью мономера равновесно образуется π -комплекс, дальнейшая изомеризация которого приводит к образованию карбониевого иона. Лимитирующей стадией процесса является изомеризация π -комплекса. Существование линейной зависимости между $\lg K$ и H_0 авторы объясняют только наличием равновесия в стадии образования π -комплекса.

Исходя из анализа литературы и экспериментальных данных, нами предлагается механизм катионной полимеризации стирола серной кислотой, сделана попытка теоретически и экспериментально рассчитать функция ММР и сделать вывод о правильности предложенного механизма.

Экспериментальная часть

Дифференциальную кривую молекулярно-массового распределения (рис. 1) обрабатывали следующим образом: 1. был занумерован каждый счет; 2. каждая хроматограмма была разбита линиями через 2 мм, которые также были пронумерованы; 3. измерены высоты от точки пересечения вертикали с нулевой линией до точки пересечения этой же

вертикали с кривой; 4. по формуле $M_x = \frac{\sum n_i H_i}{\sum H_i}$, где H_i — измерен-

ная высота, n_i — номер соответствующей вертикали, было рассчитано положение центра тяжести кривой. Определив M_x , построили калибровочную кривую (рис. 2) в координатах $\lg M_x$ от V_e , где V_e — элюируемый объем. Для калибровки использовали узкие фракции полистирола ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,01$). ММР полистирола было определено методом ГПХ на приборе фирмы "Waters Associates" США.

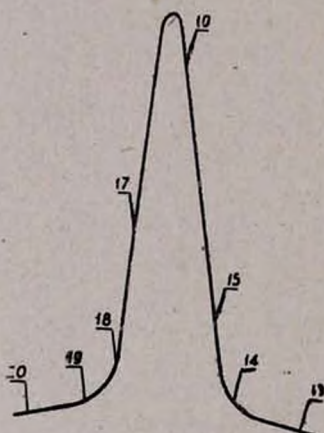


Рис. 1. Дифференциальная кривая ММР.

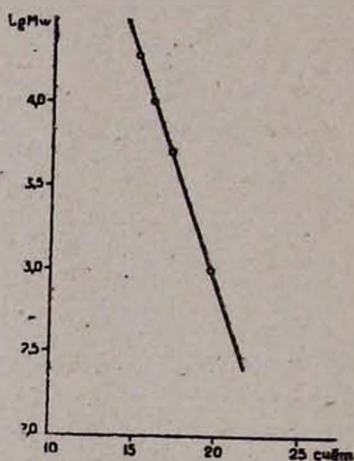


Рис. 2. Калибровочная кривая по ММР.

На основе полученных полистиролов с различными молекулярными массами и ММР были разработаны клеевые композиции и изучено их влияние на адгезионную прочность. Клеевая композиция имеет следующий состав (вес. %):

ПВА — бисерный	8—18
полихлоропрен (СКБР)	7—20
ZnO	1—5
полистирол	2,5—7
метилен хлористый	50—81,5

В качестве субстрата использовали хлопчатобумажную нить. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Используя полистиролы с различными M_n , мы получили полимеры с $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,15; 1,22; 1,33$ и экспериментально определили прочности склеивания на сдвиг, которые оказались равными 7,2; 8,4; 9,3 кг/см², соответственно.

Кроме того, на основе пяти различных партий полиоксипропиленгликолевой смолы (ППГ), а также двух партий эпоксидной (ЭД-20) и фенолформальдегидной (СФ-010) смол, отличающихся друг от друга полидисперсностью по молекулярным массам, составили клеевые композиции и исследовали влияние ММР на прочность склеивания.

В качестве субстрата использовали сталь-3. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, адгезионная прочность сильно зависит от ММР исходной смолы. Поэтому, заранее измеряя $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, можно контролировать свойства клеевой композиции, подбирая полимер с определенным ММР, обеспечивающим требуемую прочность.

Таблица 1
Зависимость прочности склеивания от M_n полистирола

M_n	Прочность склеивания, кг/см ²
500	5,2
1000	7,0
1500	7,8
2000	10,0
2500	8,0
3000	7,5

Таблица 2

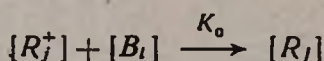
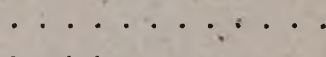
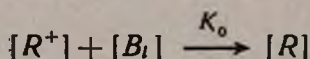
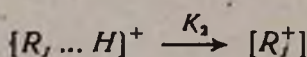
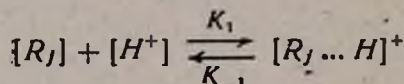
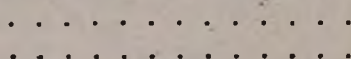
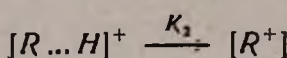
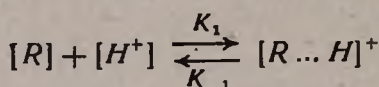
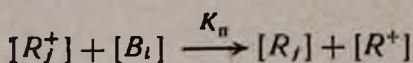
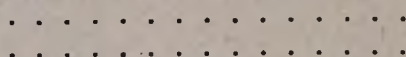
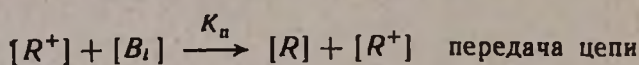
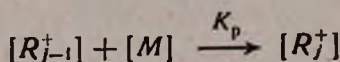
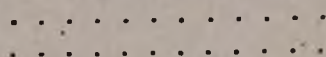
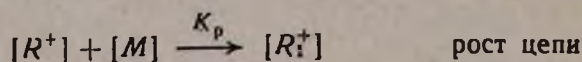
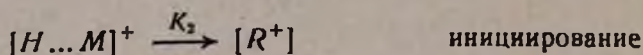
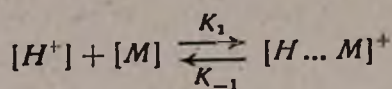
Влияние полидисперсности исходных смол на физико-механические свойства клеевых композиций на их основе

Состав клея, в. ч.	Величина полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Прочность на сдвиг при 20°C, кг/с/см ²	Прочность на сдвиг при 100°C, кг/с/см ²	Жизнеспособность, час
ППГ — 100	1,15	34,8	6	2,0
ТДИ* марки 102Т — 25,	1,21	26,1	5	2,0
MgO — 5	1,29	38,2	8	2,5
	1,31	45,6	10	3,0
	1,33	50,9	15	3,5
ЭД-20 — 100,	1,06	129	108	22
МА** — 40,	1,11	174	150	30
Нитрильный каучук марки СКН-26, 1—30				
ФФС марки СФ-010—100	1,30	22	13	6
Уротропин — 100,	1,62	43	32	10
Нитрид бора — 60				

* Толуиленизоцианат. ** Малениновый ангидрид.

Результаты и их обсуждение

Нами предлагается следующий механизм процесса полимеризации в описанных условиях:



где $[M]$ — мономер; $[R^+]$, $[R_1^+] \dots [R_j^+]$ — активные центры, $[B_l]$ — молекулы растворителя, мономера, „мертвого“ полимера, примеси и т. д.; $[R]$, $[R_1] \dots [R_j]$ — „мертвые“ молекулы полимера, K_2 — константа скорости иницирования; K_p , K_n , K_0 — константы роста, передачи и обрыва цепи, соответственно.

Для определения ММР нужно определить концентрации живых и мертвых цепей, а также их сумму.

Дифференциальное уравнение, описывающее скорости образования активных центров, следующее:

$$\frac{d \sum_{j=0}^{\infty} [R_j^+]}{dt} = \frac{K_1 K_2}{K_{-1} + K_2} \alpha C_{\text{кат.}} [M] + K_2 \sum_{j=0}^{\infty} [R_j \dots H]^+ - K_0 [B_1] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j^+] \quad (1)$$

Для определения концентрации π -комплексов составляем дифференциальное уравнение

$$\sum_{j=0}^{\infty} [R_j \dots H]^+ = \frac{K_1}{K_1 + K_2} [H^+] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j] \quad (2)$$

Подставив (2) в (1), получим

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_j [R_j^+]}{dt} = & \frac{K_1 K_2}{K_{-1} + K_2} \alpha C_{\text{кат.}} [M] + \\ & + \frac{K_1 K_2}{K_{-1} + K_2} \alpha \cdot C_{\text{кат.}} \sum_j [R_j] - K_0 [B_1] \sum_j [R_j^+] \end{aligned} \quad (3)$$

Суммируя уравнения для R , R_1 , R_2 , ... R_j и решая его совместно с (1), получим

$$\sum_j [R_j^+] = \frac{\delta}{\beta} (1 - e^{\lambda t}) \quad (4)$$

$$\sum_j [R_j] = \frac{\gamma}{\beta} (1 - e^{\lambda t}) \quad (5)$$

где

$$\delta = AB_1; \quad \beta = -(BC_1 + CB_1); \quad \gamma = AC_1; \quad \lambda = -\alpha - \sqrt{\alpha^2 - \beta};$$

$$\alpha = \frac{C - B}{2}; \quad A = -\frac{K_1 K_2}{K_{-1} + K_2} \alpha C_{\text{кат.}} [M]; \quad B = \frac{K_1 K_2}{K_{-1} + K_2} \alpha \cdot C_{\text{кат.}};$$

$$B_1 = -\frac{K_1 K_2}{K_{-1} + K_2} \alpha \cdot C_{\text{кат.}}; \quad C = K_0 [B_1]; \quad C_1 = (K_n + K_0) [B_1]$$

Подставив (4) и (5) в уравнение (1), определим $[R^+]$ и $[R]$. Таким же образом определяем $[R_1^+]$, $[R_2^+]$, $[R_1]$ и $[R_2]$. По методу индукции определили $[R_j^+]$ и $[R_j]$, которые оказались равными

$$[R_j^+] = \frac{(K[M])' \omega_0 (\lambda - B_0)'}{(\lambda^2 + 2\alpha_0 \lambda + \beta_0)^{j+1}} (e^{\lambda t} - e^{\lambda_0 t}) + \frac{(B_0 K_p [M])' \gamma_{01}}{\beta_0^{j+1}} \cdot (e^{\lambda_0 t} - 1) \quad (6)$$

$$[R_j] = \frac{A_0 (K_p [M])^j \omega_0 (\lambda - B_0)^{j-1}}{(\lambda^2 + 2\alpha_0 \lambda + \beta_0)^{j+1}} \cdot (e^{\lambda t} - e^{\lambda_0 t}) + \frac{A_0 \gamma_{01} (K_p [M])^j B_0^{j-1}}{\beta_0^{j+1}} \cdot (e^{\lambda_0 t} - 1) \quad (7)$$

где

$$\alpha_0 = \frac{A_{01} - B_0}{2}; \quad \beta_0 = -(A_{01} B_0 + B_{01} A_0);$$

$$\gamma_{01} = B_0 \left(K_n [B_i] \frac{\partial}{\partial} + \frac{K_1 K_2}{K_{-1} + K_2} [M] \right); \quad \lambda_0 = -\alpha_0 - \sqrt{\alpha_0^2 - \beta_0};$$

$$\omega = A_0 K_n [B_i] \frac{\partial}{\partial}; \quad \omega_0 = K_n [B_i] \frac{\partial}{\partial} (B_0 - \lambda); \quad A_0 = (K_n + K_0) [B_i];$$

$$A_{01} = K_p [M] + K_n [B_i] + K_0 [B_i]; \quad B_0 = K_1 [H^+] \left(\frac{K_{-1}}{K_{-1} + K_2} - 1 \right);$$

$$B_{01} = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_{-1} + K_2} [H^+]$$

Обозначая

$$L_j = [R_j^+] + [R_j] \quad \text{и} \quad \frac{L_j}{\sum_j L_j} = \frac{[R_j^+]}{\sum_j [R_j^+]} + \frac{[R_j]}{\sum_j [R_j^+]}$$

получим

$$\frac{L_j}{\sum_j L_j} = \frac{S}{-\left[\gamma_{01} (e^{\lambda_0 t} - 1) \left(1 + \frac{A_0}{B_0} \right) C \ln \frac{b}{c} \right]} \quad (8)$$

где

$$S = \left[\gamma_{01} \cdot \left(\frac{a}{\beta_0} \right)^j (e^{\lambda_0 t} - 1) \left(1 + \frac{A_0}{B_0} \right) C + \right. \\ \left. + \omega_0 \beta_0 \left(\frac{b}{c} \right)^j (e^{\lambda t} - e^{\lambda_0 t}) \left(1 + \frac{A_0}{\lambda - B_0} \right) \right] \ln \frac{a}{\beta_0} \ln \frac{b}{c}$$

Уравнение (8) представляет собой среднечисловое ММР полимерных молекул по длине цепи.

В табл. 2 приведены рассчитанные и экспериментальные данные.

Как видно из табл. 2, данные, рассчитанные теоретически и определенные экспериментально, имеют близкие значения, что говорит о правдивости предложенной нами схемы полимеризационного процесса.

Скорость полимеризации определяется по формуле

$$W = \frac{d \int j L_j d_j}{dt} = \frac{\gamma_{01} \left(1 + \frac{A_0}{B_0} \right)}{\beta_0 \left(\ln \frac{a}{\beta_0} \right)^2} \lambda_0 e^{\lambda_0 t} + \frac{\omega_0 \left(1 + \frac{A_0}{\lambda - B_0} \right)}{C \left(\ln \frac{b}{c} \right)^2} (\lambda e^{\lambda t} - \lambda_0 e^{\lambda_0 t}) \quad (9)$$

Подставляя численные значения, получим

$$W = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot \text{сек.}$$

Экспериментально определено

$$W = 3,06 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot \text{сек.}$$

Таблица 2

Результаты ММР по ГПХ и теоретическим
данным

j	$L_j / \sum_j L_j$ теорет.	$L_j / \sum_j L_j$ экспер.
15	$6,71 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
25	$6,08 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$
50	$4,35 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
100	$2,81 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
125	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
250	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
300	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$

Для определения глубины полидисперсности нами в отдельности определены $\overline{M}_w$ и $\overline{M}_n$, которые оказались равными

$$\overline{M}_w = \frac{\int_0^{\infty} j^2 L_j d_j}{\int_0^{\infty} j L_j d_j} = - \frac{S}{T}$$

где

$$S = 2 \left[\gamma_{01} C (e^{\lambda_1 t} - 1) \left(1 + \frac{A_0}{B_0} \right) \left(\ln \frac{b}{c} \right)^3 + \right. \\ \left. + \omega_0 \beta_0 (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}) \left(\ln \frac{a}{\beta_0} \right)^3 \left(1 + \frac{A_0}{\lambda - B_0} \right) \right]$$

$$T = \gamma_{01} C (e^{\lambda_1 t} - 1) \left(1 + \frac{A_0}{B_0} \right) \left(\ln \frac{b}{c} \right)^2 + \\ + \omega_0 \beta_0 (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}) \left(\ln \frac{a}{\beta_0} \right)^2 \left(1 + \frac{A_0}{\lambda + B_0} \right)$$

$$\overline{M}_n = \frac{\int_0^{\infty} j L_j d_j}{\int_0^{\infty} L_j d_j} = - \frac{S'}{T'}$$

где

$$S' = \gamma_{01} C (e^{\lambda'} - 1) \left(1 + \frac{A_0}{B_0} \right) \left(\ln \frac{b}{c} \right)^2 +$$

$$+ \omega_0 \beta_0 (e^{\lambda'} - e^{\lambda}) \left(\ln \frac{a}{\beta_0} \right)^2 \left(1 + \frac{A_0}{\lambda - B_0} \right)$$

$$T' = \left[\gamma_{01} C (e^{\lambda'} - 1) \left(1 + \frac{A_0}{B_0} \right) \ln \frac{b}{c} + \right.$$

$$\left. + \omega_0 \beta_0 (e^{\lambda'} - e^{\lambda}) \ln \frac{a}{\beta_0} \left(1 + \frac{A_0}{\lambda - B_0} \right) \right] \ln \frac{a}{\beta_0} \ln \frac{b}{c}$$

где $a = B_0 K_p [M]$; $b = K_p [M] (\lambda - B_0)$; $c = \lambda^2 + 2\alpha_0 \lambda + \beta_0$

Глубина полидисперсности, т. е. отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ определено экспериментально: $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,98$.

Как видим, данные, полученные экспериментально и теоретически, совпадают с достаточной точностью, что подтверждает правильность предложенной схемы катионной полимеризации олефинов протонными кислотами. Кроме того, это свидетельствует о том, что в работе [4] элементарные константы полимеризации были определены с достаточной точностью.

ՊՐՈՏՈՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐՈՎ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԻՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Վ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ռ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ֆ. Ս. ԴՅԱԶԿՈՎՍԿԻ

Առաջարկված է պրոտոնային թթուներով օլեֆինների կատիոնային պոլիմերման մեխանիզմը:

Գել-թափանցիկ քրոմատոգրաֆիայով և տեսակաճորեն հաշված են միջին թթվային մոլեկուլային զանգվածային բաշխվածությունները, բաշխվածության խորությունը և պոլիմերման արագությունը:

Կազմված են սոսնձային կոմպոզիցիաներ և ուսումնասիրված են մոլեկուլային զանգվածային բաշխվածության խտության ազդեցությունը սոսնձման ամրության վրա:

INVESTIGATION OF THE CATIONIC POLYMERIZATION MECHANISM OF OLEFINS WITH PROTONIC ACIDS

G. A. KAZARIAN, V. A. SARKISSIAN, R. G. GRIGORIAN,
R. S. AROUTYUNIAN and F. S. DIÁCHKOVSKY

A general cationic polymerization mechanism of olefins using protonic acids has been proposed. Average number molecular-weight distri-

hutions, polydispersity depth and polymerization rate have been calculated by gel permeation chromatography and theoretically.

The influence of molecular weight and molecular weight distribution on the adhesion strength of polyolefins, epoxide and phenol-formaldehyde resins has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 496.
2. Г. Б. Манелис, Канд. дисс., М., 1959.
3. Г. А. Казарян, Ф. С. Дьячковский, Н. С. Ениколопян, ВМС, 1969, 822.
4. Ф. С. Дьячковский, Г. А. Казарян, Д. М. Егиазарян, Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 182, 1105 (1968).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.473.2.07(088.8.)

СИНТЕЗ 2-АЛКИЛ-2-КАРБОТОКСИ-4-(2'-МЕТИЛ-4'-
 ЗАМЕЩЕННЫХ-1,3-ДИОКСОЛАНИЛ-2')-
 ПЕНТАНОЛИДОВ-4

В. С. АРУТЮНЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

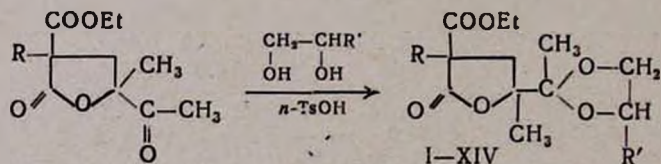
Поступило 24 V 1979

Взаимодействием 2-алкил-2-карботокси-4-ацетилпентанолидов-4 с этиленгликолем, глицерином и пропиленгликолем в присутствии *n*-толуолсульфокислоты получены 2-алкил-2-карботокси-4-(2'-метил-4'-замещенные-1,3-диоксоланил-2')пентанолиды-4.

Табл. 1, библи. ссылок 1.

Ранее [1] нами был описан синтез 2-алкил-4-(2'-метил-1,3-диоксоланил-2') бутанолидов-4 и 2-алкил-4-(2'-метил-4'-оксиметил(метил)-1,3-диоксоланил-2')пентанолидов-4.

В настоящей работе взаимодействием 2-алкил-2-карботокси-4-ацетилпентанолидов-4 с этиленгликолем, глицерином и пропиленгликолем в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты в среде бензола получены 2-алкил-2-карботокси-4-(2'-метил-1,3-диоксоланил-2')-(I—V), 2-алкил-2-карботокси-4-(2'-метил-4'-оксиметил-1,3-диоксоланил-2')-(VI—IX) и 2-алкил-2-карботокси-4-(2',4'-диметил-1,3-диоксоланил-2')-пентанолиды-4 (X—XIV).



I—V. R = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, *изо*-C₅H₁₁; R' = H.

VI—IX. R = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁; R' = CH₂OH.

X—XIV. R = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁; *изо*-C₅H₁₁; R' = CH₃.

В ИК спектрах соединений I—V и X—XIV обнаружены полосы поглощения в областях: $\nu_{\text{C=O}}$ (лакт.) 1770, $\nu_{\text{C=O}}$ (сл. эф.) 1735 и 1040, 1093, 1155, 1190, 1245 см⁻¹, характеризующие диоксолановые циклы. Для соединений VI—IX, наряду с указанными, обнаружена интенсивная

полоса поглощения в области 3200—3500 см^{-1} , характеризующая ассоциированную первичную гидроксильную группу.

Экспериментальная часть

Чистота полученных соединений проверена методом ТСХ на окиси алюминия II степени активности, проявитель—пары йода в системе спирт: бензол: гексан для—I—V—1:2:7; VI—IX—3:2:5; X—XIV—2:2:6.

Общее описание синтеза замещенных пентанолидов-4. Смесь 0,05 моля 2-алкил-2-карбэтокси-4-ацетилпентанолида-4, 0,1 моля гликоля, 0,172 г (0,001 моля) *n*-толуолсульфокислоты и 50 мл абс. бензола кипятят до прекращения выделения воды в водоотделителе. После охлаждения промывают 5% раствором бикарбоната натрия до слабощелочной реакции, затем водой и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Данные приведены в таблице.

Таблица

2-Алкил-2-карбэтокси-4-(2'-метил-(4'-окспиметил, метил)-1,3-диоксоланил-2')-пентанолиды-4 (I—XIV)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		R_f^*
						C	H	C	H	
I	C_2H_5	78	146—147/1	1,4613	1,1450	59,00	7,50	58,74	7,69	0,42
II	C_3H_7	74	150—151/1	1,4605	1,1189	59,70	7,78	60,00	8,00	0,45
III	C_4H_9	74	158—159/2	1,4600	1,1025	61,00	8,04	61,14	8,28	0,48
IV	C_5H_{11}	80	162—163/2	1,4580	1,0819	62,01	8,30	62,19	8,53	0,51
V	<i>изо</i> - C_5H_{11}	85	155—156/1	1,4575	1,0811	61,93	8,27	62,19	8,53	0,55
VI	C_2H_5	46	166—167/1	1,4660	1,1669	56,90	7,50	56,96	7,59	0,35
VII	C_3H_7	44	170—171/1	1,4665	1,1492	58,00	7,60	58,18	7,86	0,33
VIII	C_4H_9	49	175—176/1	1,4670	1,1340	59,20	8,00	59,30	8,13	0,39
IX	C_5H_{11}	48	179—180/1	1,4678	1,1202	60,10	8,15	60,33	8,37	0,42
X	C_2H_5	76	130—131/1	1,4590	1,1165	60,10	8,40	60,00	8,00	0,45
XI	C_3H_7	85	136—137/1	1,4580	1,0991	61,00	8,30	61,14	8,28	0,40
XII	C_4H_9	88	140—141/1	1,4570	1,0797	62,00	8,30	62,19	8,53	0,38
XIII	C_5H_{11}	87	147—148/2	1,4565	1,0659	62,90	8,52	63,10	8,70	0,42
XIV	<i>изо</i> - C_5H_{11}	87	170—172/3	1,4560	1,0620	63,00	8,60	63,10	8,70	0,44

ЛИТЕРАТУРА

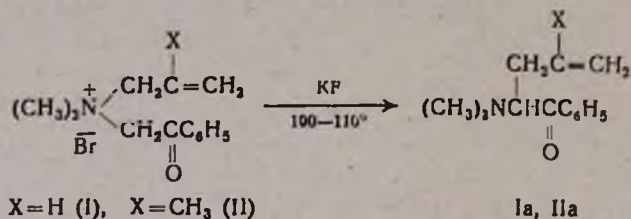
1. В. С. Арутюнян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 33, 422 (1980).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.333+547.435+547.572

ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ФТОРИСТОГО КАЛИЯ

Нами показано, что для перегруппировки Стивенса в качестве основного агента можно использовать безводный фтористый калий. Так, аммониевые соли, содержащие фенацильную и аллильного типа группы (I, II), при нагревании с фтористым калием в растворителе (ДМСО, ДМФА) и без него подвергаются перегруппировке Стивенса с образованием ненасыщенных аминокетониев (Ia, IIa).



При проведении реакции без растворителя требуется нагревание до 140°.

Чистота полученных соединений (Ia, IIa) проверена ГЖХ. Прибор «Хром-31», колонка—5% силик. эласт. Е-301 на хроматоне N-AW (0,43—0,6 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 180—220°, $l=2,4$ м, $d=6$ мм.

Строение продуктов перегруппировки подтверждено данными ИК и ПМР спектров, Ia идентифицирован также сравнением с известным образцом [1] (по ГЖХ).

α-Диметиламино-*α*-аллилацетофенон (Ia). а) Смесь 5,5 г (0,019 моля) соли I и 3,3 г (0,057 моля) фтористого калия в 3 мл ДМСО нагревали 1,5 часа при 100—110°. После охлаждения добавили эфир и воду. Верхний слой отделили, нижний еще раз экстрагировали эфиром. Соединенные эфирные вытяжки промыли водой и высушили над сульфатом магния. Перегонкой получено 2,9 г (75%) Ia, т. кип. 122—123°/5 мм; n_D^{20} 1,5296 [1]. б) 4,3 г (0,015 моля) соли I и 1,9 г (0,033 моля) фтористого калия хорошо смешивали и нагревали на масляной бане при 120—140° 20 мин. Дальнейшая обработка аналогична предыдущему опыту. Получено 0,9 г (30%) Ia.

α-Диметиламино-*α*-металлилацетофенон (IIa). Опыт проведен аналогично. Смесь 4,5 г (0,015 моля) соли II и 2,6 г (0,045 моля) фтористого калия в 3 мл ДМСО нагревали 1,5 часа при 100–110°. Получено 2,1 г (68%) IIa, т. кип. 112–114°/3 мм, n_D^{20} 1,5280. Найдено %: С 77,15; Н 8,70; N 6,80. $C_{14}H_{18}NO$. Вычислено %: С 77,42; Н 8,75; N 6,45. ИК спектр, cm^{-1} : 1650, 1680, 3090. Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,73 дд (CH_3 , $J_1=0,729$, $J_2=1,2$ Гц), 2,30 с [$N(CH_3)_2$], 2,35 и 2,56 м (CH_2), 4,18 дд (CH, $J_1=4,7$, $J_2=9,0$ Гц), 4,64 м ($CH_2=$); 7,40 м (C_6H_5 , орто + пара); 8,05 м (C_6H_5 , мета).

Л И Т Е Р А Т У Р А

7. B. J. Millard, T. S. Stevens, J. Chem. Soc., 1963, 3397.

С. Т. КОЧАРЯН,
Т. Л. РАЗИНА,
А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 IV 1980

РЕЦЕНЗИИ

НОВАЯ КНИГА ПО ЭЛЕКТРОВАРКЕ СТЕКЛА

В Советском Союзе пионером электрического способа варки стекла явилась Армянская ССР. Работы армянских стекольщиков в этой области были отмечены Государственной премией СССР.

В 1950 г. в Химическом институте АН Арм. ССР была организована первая лаборатория по электроварке стекла, в которой выполнен ряд исследований, имеющих решающее значение для дальнейшего развития электроварки в Советском Союзе и, в частности, для промышленного внедрения варки боросиликатных стекол в электрических печах. Эти исследования были обобщены в известной монографии М. Г. Манвеляна, А. Ф. Мелик-Ахназарова, К. А. Костаняна, С. О. Налчаджяна, Е. А. Ерзнкян «Электроварка стекла», ставшей первой книгой в этой области.

В настоящее время коллектив научных работников, руководимый членом-корреспондентом АН Арм. ССР К. А. Костаняном, является ведущим в Союзе по электроварке стекла и общепризнанным авторитетом за рубежом.

В последние годы за рубежом появились две книги, посвященные электроварке стекла: «Электроварка в промышленности стекла», изданная в США и представляющая сборник статей известных специалистов в этой области, и монография доктора Я. Станека «Электроварка стекла», изданная в Чехословакии и уже переведенная на русский и английский языки.

Рецензируемая нами книга К. А. Костаняна, А. Ф. Мелик-Ахназарова, Р. С. Сарингюляна, Ж. Д. Аветисяна, С. Н. Маркаряна «Электрические гарниссажные печи для стекловарения» (изд. «Айстан», 1979 г.), в отличие от перечисленных, не является обобщающей работой по электроварке стекла, а посвящена лишь гарниссажным печам, в применении которых для варки стекла авторы имеют определенные заслуги.

Необходимо отметить, что гарниссажные печи широко распространены в металлургии, применение же их в стеклоделии связано с производством ряда специальных стекол. В книге рассматриваются два типа гарниссажных печей—прямого и косвенного нагрева. Электрические гарниссажные печи прямого нагрева применяются для варки тугоплавких стекол промежуточной группы, а электрические гарниссажные печи косвенного нагрева—для варки легкоплавких стекол. Общим между эти-

ми двумя типами печей является лишь образование в них гарниссажа. Они принципиально отличаются не только способом нагрева, но и конструктивными и технологическими особенностями. Электрические гарниссажные печи прямого нагрева (их иногда называют печами Де Бюсси) для варки различных тугоплавких стекол типа «Е», даже для плавки окиси алюминия и др. появились сравнительно недавно. Благодаря ряду усовершенствований, авторам рецензируемой книги удалось сварить в этих печах промежуточные стекла с температурой варки выше 2000°C. В книге приведены результаты комплекса работ по исследованию, разработке, внедрению и освоению установок с электрической гарниссажной печью. Особо следует отметить специально разработанную электрическую схему автоматического поддержания теплового режима печей прямого нагрева, т. к. в силу ряда причин эти печи являются сильно саморазрегулируемыми. Гарниссажные печи прямого нагрева рассмотрены более подробно: описана вся технологическая установка, приведен метод расчета печи, показаны особенности выработки стеклотрубок из промежуточных стекол и т. д.

Книга, несомненно, является ценным вкладом в науку о стекловарении, но она была бы значительно полнее, если бы в ней приводились также данные по вязкости и электропроводности тугоплавких стекол.

С. О. НАЛЧАДЖЯН

Ընդհանուր և փոքրակամ Բիմիա

Կանոնական Ն. Ս., Խանուկան Բ. Բ., Վարդանյան Ռ. Լ. — Ռազիկալների գոյացումը ինքնաօգնության խոլեստերինան հեղուկ բյուրեղներում . . .	605
Միրզախանյան Ռ. Մ. — Գաղով պահպանողական շերտով աշխատող բիմիական խեղդանքների մաթեմատիկական մոդելավորում	611

Անօրգանական և անալիտիկ Բիմիա

Թառայան Վ. Մ., Հովսեփյան Ե. Ն., Լեբեդևա Ս. Գ. — Միզիկ (II) էքստրակցիոն-ֆոսֆորիկ սրտում բյուրեղական մանուշակագույնի և իզոմալիացի-ատիկ կերամիկ	617
Խանգադյան Հ. Խ., Աբրահամյան Ա. Ա. — Ազոտի, ֆոսֆորի և հալոգենների (Cl, Br, I) համատեղ միջոցառումը ֆոսֆորի և մյուս հալոգենների որոշման պոսեդիոմետրիկ եղանակի կերամիկ	632

Օրգանական Բիմիա

Մառնիշյան Հ. Ա., Գրիգորյան Ս. Դ. — Վերականգնողական միացությունների պոլիմերիզացիա	626
Վարդանյան Ս. Հ., Հակոբյան Տ. Ռ., Պարոնիկյան Ե. Գ., Ստեփանյան Հ. Մ., Աղաբաբյան Ռ. Վ. — Կրաուս-էթերների թիմիա X. Ֆուրան պարունակող մալ-րոցիկների իոնական կոմպլեքսների սինթեզ	647
Բախիսաղաբյան Մ. Ռ., Աբգարյան Է. Ա., Հակոբյան Ռ. Ա., Վարդանյան Ս. Հ. — 3,2-դիմեթիլ-5-(3-կարբոքսիէթիլ)տետրահիդրոպիրան-4-ոնի β-դիալկիլ-ամինապրոպիլէթերների սինթեզ	650
Դավլարյան Վ. Վ., Գևորգյան Ռ. Ա. — Յոդիանի փոխադրումը β-[2-բլոր(մեթիլ-թիո-, մեթոքսի)-5-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-աբիադիէլ-4]դիթիոկաբ-րադինաթթվի աղերի հետ	657
Ասատուրյան Ի. Հ., Ջալիլիջի Վ. Ն., Պողոսյան Գ. Մ., Խառատյան Վ. Գ. — Հիմ-նական պոլիմերային շղթայում սիմ-աբիադիէլի օդակ պարունակող մի-ջանի պոլիմալիզների շերտամիտանիկական հատկությունների ուսումնա-սիրում	662
Դուրգարյան Ա. Հ., Բադյան Է. Ա., Առաքելյան Ռ. Հ. — Ֆուլմարոնիտրիլի համա-պոլիմերում էպիբլուրիդիների և տետրահիդրոֆուրանի հետ	667
Ղազարյան Հ. Ա., Սարգսյան Վ. Ա., Գրիգորյան Ռ. Գ., Հարությունյան Ռ. Ս., Դյաչկովսկի Ֆ. Ս. — Պրոտոնային թթուներով օլեֆինների կատոնային պոլիմերման մեխանիզմի ուսումնասիրություն	673

Կարճ հազորգաններ

Հարությունյան Վ. Ս., Ջալիլյան Մ. Գ., Դանդյան Մ. Տ. — 2-Ալկիլ-3-կարբէթոքսի-4-(3'-մեթիլ-4'-տեղակալված - 1,3-դիօքսոլանիլ-2') - 4-պենտանոլիդների սինթեզ	682
---	-----

Նամակներ խմբագրությանը

Փռչարյան Ս. Տ., Ռազիկան Տ. Լ., Բաբայան Ա. Թ. — Ստիվենսոնյան վերախմբավոր-ումը կալիումի ֆոսֆորիկ ազդեցությամբ	684
---	-----

Գ ր ա խ ո ս ա կ տ ց

Նալչաջյան Ս. Հ. — Նոր գիրք ազադու էլեկտրոնուման մասին	686
---	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Стр:

Общая и физическая химия

- Ханукаев Б. Б., Ханукаева Н. С., Вартанян Р. Л.* — Скорость образования радикалов в автоокисляющихся холестерических жидких кристаллах 605
- Мирзаханян Р. М.* — Математическое моделирование химических реакторов с газовым псевдооживленным слоем 611

Неорганическая и аналитическая химия

- Тарян В. М., Овсепян Е. Н., Лебедева С. П.* — Экстракционно-фотометрическое определение ртути (II) с использованием кристаллического фиолетового и изоамилацетата 617
- Ханзадян А. Х., Абрамян А. А.* — Совместное микроопределение азота и галогенов с автоматическим потенциометрическим титрованием ионов галогенов 622

Органическая химия

- Матнишян А. А., Григорян С. Г.* — Полимеризация винилацетиленовых соединений 626
- Вартанян С. А., Акопян Т. Р., Пароникян Е. Г., Степанян Г. М., Агабабян Р. В.* — Химия краун-эфиров. X. Синтез ионных комплексов фурансодержащих макроциклов 647
- Бархударян М. Р., Абгарян Э. А., Акопян Р. А., Вартанян С. А.* — Синтез β -диалкиламиноэтилового и γ -диалкиламинопропилового эфиров 2,2-диметил-5-(β -карбоксиэтил)тетрагидропиран-4-она 650
- Довлатян В. В., Геворкян Р. А.* — Действие иодциана на соли β -[2-хлор-(метилтно-, метокси)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-4]дитиокарбазиновых кислот 657
- Асатурян И. А., Заплишный В. Н., Харатян В. Г., Погосян Г. М.* — Термомеханические свойства некоторых полиамидов, содержащих симм-триазиновый цикл в основной цепи 662
- Дургадян А. А., Бадоян Э. А., Аракелян Р. А.* — Сополимеризация фумаронитрила с эпихлоргидрином и тетрагидрофураном 667
- Казарян Г. А., Саакисян В. А., Григорян Р. Г., Арутюнян Р. С., Дьячковский Ф. С.* — Механизм катионной полимеризации стирола серной кислотой 673

Краткие сообщения

- Арутюнян В. С., Залинян М. Г., Дангян М. Т.* — Синтез 2-алкил-2-карбэтоксн-4-(2'-метил-4'-замещенных-1,3-диоксоланил-2')пентанолидов-4 682

Письма в редакцию

- Кочарян С. Т., Разина Т. Л., Бабаян А. Т.* — Перегруппировка Стивенса под действием фтористого калия 684

Рецензии

- Налчаджян С. О.* — Новая книга по электроварке стекла 686

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Khanukpay B. B., Khanukaeva N. S., Vardanian R. L.* — Radical Formation in the Autoxidation of Cholesteric Liquid Crystals 605
- Mirzakhani R. M.* — Mathematical Design of Chemical Reactors in Gaseous Fluidized Beds 611

Inorganic and Analytical Chemistry

- Tarayan V. M., Ouseplan E. N., Lebedeva S. P.* — Extractive-Photometric Investigations of Bromomercurate-Crystal Violet-Isoamyl Acetate Systems 617
- Khanzadian A. Kh., Abramian A. A.* — Simultaneous Microdetermination of Nitrogen, Fluorine, and other Halogens (Cl, Br, J) Using a Potentiometric Method for Halogen Determination 622

Organic Chemistry

- Matnishian A. A., Grigorian S. G.* — Polymerization of Vinylacetylenic Compounds 626
- Vartanian S. A., Akopian T. R., Paronikyan Ye. G., Stepanian G. M., Agahabian R. V.* — Crown-Ether Chemistry. X. Synthesis of Ionic Complexes of Macrocycles Containing Furan 647
- Barkhudarian M. R., Abgarian E. A., Akopian R. A., Vartanian S. A.* — Synthesis of β -Dialkylaminoethyl- and γ -Dialkylaminopropyl Esters of 2,2-Dimethyl-5-(β -carboxyethyl)tetrahydropyran-4-one 650
- Dovlatian V. V., Guevorkian R. A.* — The Interaction of Cyanogen Iodide with Salts of β [2-chloro(methylthio, methoxy)-6-alkyl(dialkyl)amino-5-triazinyl-4]dithiocarbazic Acid 657
- Assaturian I. A., Zaplshni V. N., Pogossian G. M., Kharatian V. G.* — Thermomechanical Properties of Certain Polyamides Containing a symm-triazine Cycle in the Main Polymeric Chain 662
- Durgarian A. A., Badoyan E. A., Arakelian R. A.* — Copolymerization of Fumaronitrile with Epichlorohydrin and Tetrahydrofuran 667
- Kazarian G. A., Sarkissian V. A., Grigorian R. G., Arutyunian R. S., Diachkovsky F. S.* — Investigation of the Cationic Polymerization Mechanism of Olefins with Protonic Acids 673

Short Communications

- Arutyunian V. S., Zallinian M. G., Dangian M. T.* — Synthesis of 2-Alkyl-2-carbethoxy-4- (2'-methyl-4'-substituted - 1,3-dioxolanyl-2') 4-pentanolides 682

Letters to the Editor

- Kocharian S. T., Razina T. L., Babayan A. T.* — The Stevens of Rearrangement under the Influence of Potassium Fluoride 684

Reviews

- Nalchajian S. Q.* — A New Book on Electrofusing of Glass 686