

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳՐԱ

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Ն. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանթաշյան, Ի. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մատենիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Իսահակյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. С. Бадалян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартамян, 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)

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127

РОЛЬ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО
 ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

В. Т. МИНАСЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

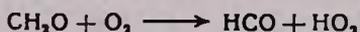
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VII 1980

Изучено термическое окисление метана при 460°C в широком интервале времен контакта с различными добавками H₂O₂. Показано, что добавки в реакцию 0,32 тор H₂O₂ (что соответствует максимально образующимся в реакции без добавок) полностью снимают период индукции и реакция с самого начала идет с максимальной скоростью. На основании полученных экспериментальных данных сделано заключение, что разветвление цепей в реакции окисления метана осуществляется распадом перекисных соединений.

Рис. 3, библиографических ссылок 9.

Окисление метана относится к числу сложных цепных реакций, характеризующихся образованием стабильных промежуточных продуктов, имеющих промышленное значение. Исследования в этой области привели к определенным представлениям о механизме процесса. Однако вопрос об акте разветвления остается дискуссионным. Первоначально принималось [1], что разветвление осуществляется по реакции



Хор и Милл [2] высказали предположение еще об одном возможном пути разветвления через



хотя в работе [3] авторы пришли к выводу, что перекись водорода участвует лишь в акте инициирования цепей.

Недавние исследования показали [4, 5], что в реакции окисления метана разветвление цепей обусловлено распадом перекисных соединений. В свете этих представлений для выяснения роли H₂O₂ нами была изучена реакция окисления метана в струевых условиях с различными добавками перекиси водорода.

Опыты велись на вакуумно-проточной установке. Реактором служила кварцевая трубка ($d=4.4$ см, $l=12$ см), обработанная водным раствором борной кислоты, высушенная при 500° в слабом токе воздуха и обработанная идущей реакцией при 560° до получения воспроизводимых данных. Стехиометрическая метано-кислородная смесь собиралась в стеклянных емкостях, откуда пропускалась через концентрированный раствор перекиси ($\sim 98\%$) и вместе с парами H_2O_2 поступала в реактор. Концентрация подаваемых добавок H_2O_2 в реакционную смесь варьировалась в широких пределах, что осуществлялось изменением температуры ампулы, содержащей исходную перекись. На выходе из реактора образующиеся продукты реакции конденсировались в ловушке, погруженной в жидкий азот. При размораживании конденсата или разбавлении его водой при комнатной температуре наблюдалась частичная полимеризация CH_2O . Для ее исключения и уменьшения возможности взаимодействия между CH_2O и H_2O_2 в ловушку, охлажденную жидким азотом, в начале каждого опыта добавлялось определенное количество воды. Для идентификации образующихся CO , CO_2 , H_2O , CH_3OH проба вытягивалась непосредственно из зоны реакции шприцем объемом 1 мл [6] с последующим хроматографическим анализом продуктов. Шприц предварительно подогревался до 65° во избежание конденсации на его поверхности продуктов реакции. CH_2O и H_2O_2 анализировались колориметрически на ФЭК с применением хромотроповой кислоты и сульфата титана.

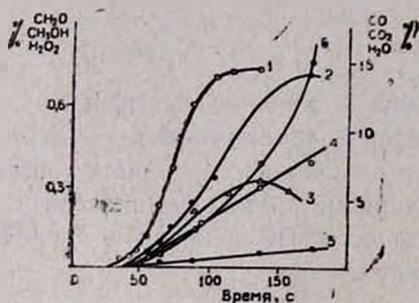


Рис. 1. Кинетика окисления метана при $460^\circ C$ и общем давлении смеси $CH_4 : O_2 \rightarrow 1 : 2$ 300 тор. 1 — CH_2O , 2 — CH_3OH , 3 — H_2O_2 , 4 — CO , 5 — CO_2 , 6 — H_2O .

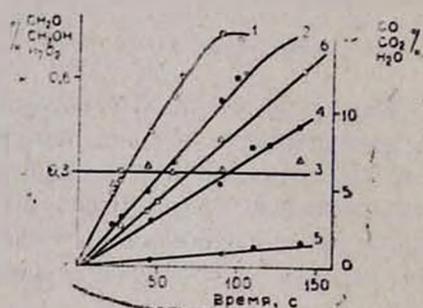


Рис. 2. Кинетика окисления метана при $460^\circ C$ и общем давлении смеси 300 тор с добавкой H_2O_2 0,32% на исходный метан. 1 — CH_2O , 2 — CH_3OH , 3 — H_2O_2 , 4 — CO , 5 — CO_2 , 6 — H_2O .

Как видно из рис. 1, максимальное количество H_2O_2 , образующееся в данных условиях, составляет 0,32% на исходный метан. Накопление основных продуктов CH_2O , CH_3OH , H_2O_2 носит автокаталитический характер. Формальдегид и перекись водорода одновременно достигают максимальных значений при $\tau=120$ с, а метиловый спирт несколько позже. При этом максимальные количества CH_2O и CH_3OH одинаковы — $\approx 0,72\%$ на исходный метан. При добавке в реакцию 0,32% H_2O_2 (что соответствует максимальному количеству, образующемуся в реак-

ции в чистой смеси) вид кинетических кривых резко меняется (рис. 2). Накопление продуктов реакции идет без периода индукции, характеризуясь с самого начала постоянной максимальной скоростью. Время достижения максимальных значений для основных продуктов смещается в сторону малых времен контакта. Величины добавок H_2O_2 составляли 0,08 тор 0,32 > 1 тор. Уже при добавках 0,08 тор H_2O_2 (что составляет 1/4 часть максимального количества H_2O_2 , образующегося при реакции в чистой смеси), период индукции сокращается более чем в 2 раза (рис. 3, кр. 2 и 2'), а величина максимальной скорости и максимальный выход образующихся CH_2O и CH_3OH остаются неизменными. Начиная с 0,32 тор реакция идет без периода индукции и дальнейшие добавки в количествах, в несколько раз превышающих максимальную, существенно не меняют картину процесса.

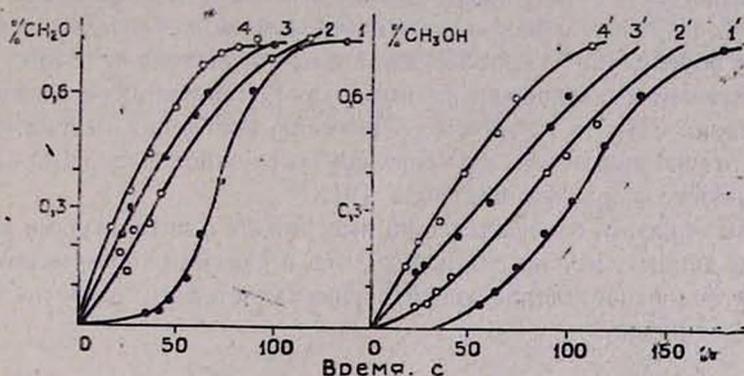
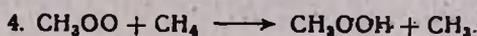
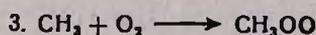


Рис. 3. Кинетика накопления CH_2O и CH_3OH при различных добавках перекиси водорода: 1 — без добавок H_2O_2 ; 2 — 0,08% H_2O_2 ; 3 — 0,32% H_2O_2 ; 4 — > 1% H_2O_2 .

Полученные экспериментальные результаты говорят в пользу того, что H_2O_2 является одним из продуктов, ответственных за вырожденное разветвление цепей. Особое внимание обращает на себя тот факт, что добавки H_2O_2 в количествах, соответствующих образующимся в реакции, полностью снимают период индукции и обеспечивают протекание реакции с максимальной скоростью с самого начала процесса. Однако необходимо учесть, что в этих условиях распад H_2O_2 на два радикала OH приводит к образованию гидроперекиси метила по схеме



распад которой по реакции



приводит к более эффективному разветвлению цепей. Действительно, отношение скоростей реакций 5 и 1 определяется выражением

$$\frac{W_5}{W_1} = \frac{K_5 [\text{CH}_3\text{OOH}]}{K_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [M]} \quad (1)$$

где

$$K_5 = 10^{12.85} \cdot e^{-38500/RT} [7], \quad K_1 = 2,83 \cdot 10^{-7} \cdot e^{-46300/RT} [8].$$

Согласно [4], $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2] \approx 0,1$.

В качестве M взято общее число частиц, участвующих в реакции ($4,4 \cdot 10^{18}$ *част/см³*). Подставляя эти значения в выражение (1), при 730°K получим: $W_5/W_1 > 80$, т. е. скорость распада CH_3OOH в наших условиях будет в 80 раз выше скорости распада H_2O_2 . Это и позволяет утверждать, что за разветвление цепей в реакции окисления метана ответственна реакция 5. Перекись водорода, согласно вышеприведенной схеме, стимулирует образование гидроперекиси метила. Исходя из этого становится понятным и экспериментальный факт [1] снятия периода индукции при добавках CH_2O в термическую реакцию окисления метана, т. к. известно, что уже при малых временах контакта окисление CH_2O приводит к образованию перекиси водорода [9].

Таким образом, основываясь на имеющихся в литературе и полученных нами данных, можно заключить, что в реакции термического окисления метана разветвление цепей осуществляется путем распада перекисных соединений.

ՋՐԱՍՆԻ ԳԵՐՈՔՍԻԻ ԴԵՐԸ ՄԵԹԱՆԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԲԵՆԱԿՑԻԱՅԻՆՄ

Վ. Բ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանի օքսիդացումը 460°C H₂O₂-ի տարբեր քանակների ավելացման դեպքում: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայում առաջացած H₂O₂-ի առավելագույն քանակի (0,32 տոր) ավելացումը լրիվ հանում է ինդուկցիայի ժամանակը և ռեակցիան սկզբից ևեթ ընթանում է արագության մեծագույն արժեքով: Ստացված տվյալների հիման վրա արվել է եզրակացություն, որ մեթանի օքսիդացման ռեակցիայում շղթաների ճյուղավորումը իրագործվում է գերօքսիդային միացությունների քայքայմամբ:

THE ROLE OF HYROGEN PEROXIDE IN THE THERMAL OXIDATION OF METHANE

V. T. MINASSIAN, G. L. GRIGORIAN and A. B. NALBANDIAN

The thermal oxidation of methane at 460°C with different additions of H₂O₂ has been studied. It has been shown that additions of 0.32 torr

of H_2O_2 , corresponding to the maximum amount of H_2O_2 formed in the reaction completely removes the induction period and from the beginning the reaction proceeds at the highest rate. On the basis of the experimental data obtained it has been concluded that chain branching is realized due to decomposition of peroxide compounds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Я. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 31, 851 (1957).
2. D. E. Hoare, A. Milne, Trans. Faraday Soc., 63, 101 (1967).
3. Л. Я. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 34, 1046 (1961).
4. Е. М. Кегелян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Квн. в кат., 17, 862 (1976).
5. J. P. Fisher, C. F. H. Tlrrer, Trans. Faraday Soc., 59, 1174 (1963).
6. Г. Л. Григорян, Е. Л. Поладян, Арм. хим. ж., 28, 160 (1975).
7. J. A. Vagnard, Intern. Oxid. Symp., San Francisco, California, 1967, p. 343.
8. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Справочник, Изд. «Наука», 1970.
9. А. М. Маркевич Л. Ф. Филипова, ЖФХ, 31, 2646 (1957).

УДК 5541(64+127).547.538.141.531.1+547.554+661.185.1+661.321

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА КИНЕТИКУ РАСПАДА ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ОТСУТСТВИИ И В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ

Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 XI 1979

Изучено влияние мицеллообразующих и мицеллообразующих поверхностно-активных веществ на кинетику распада персульфата калия в воде в отсутствие и в присутствии аминов и мономеров. Установлено, что кинетика изученных процессов зависит от природы поверхности, на которой протекает химическая реакция.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 55.

Интерес к изучению свойств водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) вызван, главным образом, созданием новых возможностей для регулирования скоростей и положения равновесия химических реакций, а также для изучения их механизма [1, 2].

В литературе описаны случаи ускорения органических реакций в 10—100 раз (в отдельных случаях в 10^3 — 10^6 раз) в присутствии добавок ПАВ. Установлено, что оно вызвано присутствием в реакционной среде не отдельных молекул ПАВ, а их ассоциатов—мицелл [3].

Известно, что мицеллы имеют гидрофобный и гидрофильный участки, способные локализовать различные субстраты в различной степени, в зависимости от гидрофильно-гидрофобного баланса молекул субстрата. Различное распределение реагентов по различным участкам мицелл по сравнению с гомогенным объемом может привести к изменению скорости реакции, а в отдельных случаях—к изменению направления всего процесса.

Установление типа влияния мицелл на данную реакцию, очевидно, даст возможность определить характер взаимодействия мицелл с реагентами, в частности, установить место и степень их локализации.

Возросший интерес многих исследователей к мицеллярному катализу объясняется также тем, что он имеет некоторое сходство с ферментативным катализом [4, 5] и многими исследователями рассматривается как модельная система для изучения закономерностей ферментативного катализа.

Влияние «мицеллообразующих ПАВ» на кинетику и механизм химических реакций

Мицеллообразующие ПАВ влияют на кинетику и механизм реакций образования низко- и высокомолекулярных веществ. В первом случае речь идет, главным образом, о мицеллярном катализе при гидролизе и сольволизе сложных эфиров, ацеталей, фосфатов, оснований Шиффа и других при ионных и радикальных реакциях [2, 6, 7].

Одной из наиболее распространенных реакций, протекающих в водных растворах мицеллообразующих ПАВ, является эмульсионная полимеризация (ЭП). При этом в реакционной системе, кроме мономера и инициатора, всегда присутствуют вода в качестве дисперсионной среды и эмульгатор. ЭП протекает в гетерогенной системе с высокоразвитой межфазной поверхностью, образующейся в результате эмульгирования мономеров в водных растворах ПАВ [8].

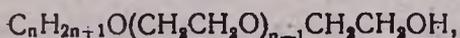
В одной из моделей ЭП, предложенной Смитом и Эвартом [9], предполагается, что первичные радикалы образуются в воде и захватываются мицеллами и латексными частицами. В этой теории эмульгатор рассматривается как вещество, обеспечивающее устойчивость всей коллоидной системы.

Согласно Медведеву [10, 11], адсорбционные слои эмульгатора (ЭМ) играют определяющую роль в кинетике ЭП, в частности, для распада инициатора. По гипотезе, выдвинутой Мелконяном [12], первичные радикалы генерируются, в основном, в гидратированных зонах слоя мицелл с низкой энергией активации. Однако предположения Медведева и Мелконяна экспериментами не доказаны.

Кинетика распада персульфата калия в водных растворах ПАВ

А. Влияние неионогенных ПАВ

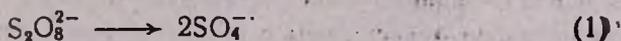
Нами изучено влияние двух типов неионогенных ПАВ: мицеллообразующих (НПАВ)—поливинилового спирта (ПВС) и полиоксиэтилен (ПОЭ), а также мицеллообразующих (МПАВ)—



где $n = 20$ и 55 (условные названия ОС-20 и ОС-55).

Кинетика распада персульфата калия (Р) в водных растворах ПВС

Из рис. 1 следует, что при $T \geq 45^\circ$ в присутствии ПВС значительно увеличивается скорость распада Р [13]. $k_{эфф}$ зависит от содержания ацетатных групп в исходном ПВС. Предложен радикально-цепной механизм распада Р в присутствии ПВС. Реакция инициируется актом



Для выяснения роли спиртовых групп в ПВС на механизм распада Р нами изучалось влияние низкомолекулярных спиртов.

При применении 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксида ($RNO\cdot$) методом ингибирования установлено [14], что скорость иницирования радикально-цепного окисления всех спиртов персульфатом выражается уравнением

$$W_{ин} = k_{ин} [P] \quad (2)$$

где

$$k_{ин} = (6,1 \pm 0,5) \cdot 10^{15} \exp \left(\frac{-29000 \pm 1000}{RT} \right) \text{ мин}^{-1} \quad (3)$$

Значение $k_{ин}$ совпадает со значением $k_{расп} P$, учитывая, что $k_{ин} = 2k_{расп}$.

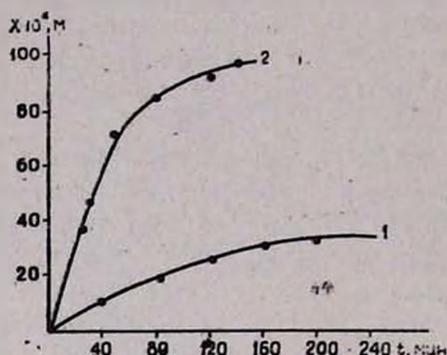


Рис. 1. Влияние ПВС на распад персульфата при 60°C.
1 — $[P]_0 = 0,02 \text{ М}$, $[ПВС]_0 = 0$; 2 — $[P]_0 = [ПВС]_0 = 0,02 \text{ М}$.

Сходство кинетики и механизма распада P в присутствии низко- и высокомолекулярных спиртов указывает на то, что на поверхности глобул ПВС не происходит дополнительного распада. В работе [15] методом электронной микроскопии установлено, что ПВС в водных растворах образует глобулы диаметром до 1000 Å, но не образует мицелл.

Кинетика распада P в водных растворах ПОЭ

В отличие от ПВС ПОЭ в водных растворах имеет спиралеобразный вид [16].

Кинетика распада P в водных растворах ПОЭ сложная. В области концентрации $[P]_0 = (0,8 + 2) \cdot 10^{-3} \text{ М}$ и $[ПОЭ]_0 = (0,25 + 3) \cdot 10^{-3} \text{ М}$

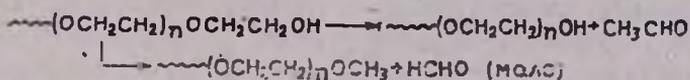
$$-\frac{d[P]}{dt} = k_{эфф} [P]^{1/2} [ПОЭ] \quad (4)$$

а при $[ПОЭ]_0 > 10^{-3} \text{ М}$

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_{эфф}^1 [P]^{1/2} [ПОЭ]^n \quad (5)$$

где $n < 1$. При $T > 50^\circ$ скорость распада P в присутствии ПОЭ значительно больше, чем в его отсутствие. Замедляющее действие кислорода указывает на радикально-цепной характер данной реакции. В пользу этого предположения говорит и то, что $RNO\cdot$ ингибирует реакцию.

Вискозиметрическое изучение водных растворов ПОЭ при 60° показало значительное уменьшение вязкости раствора в течение 5 ч в результате деполимеризации, протекающей с большей скоростью в присутствии Р. Полученные данные согласуются с меньшей термостабильностью полиэфиров по сравнению с полиолефинами сходного строения [17] и с большей подвижностью водородных атомов в α-положении в эфирной группе, чем в β-положении [18]. Изучение термодеструкции полиметиленовых эфиров при 100—180° показало [17], что радикально-цепная деструкция полиэфиров инициируется разрывом С-С связей, находящихся в β-положении к эфирной связи, разрывающейся с образованием альдегидов, что объясняется развитием цепного процесса. В действительности, в нагретых водных растворах полярографически и хроматографически нами установлено образование ацетальдегида и в сравнительно малых количествах НСНО:



Сходство кинетических закономерностей распада Р в водных растворах в присутствии альдегидов [19] и ПОЭ говорит о том, что цепной распад Р вызван альдегидом, образующимся по реакции (6), а не макромолекулярными характеристиками ПОЭ.

Кинетика распада Р в водных растворах ОС-20 и ОС-55

Эти ПАВ—неионогенные эмульгаторы, отличающиеся от ПОЭ образованием мицелл в водных растворах.

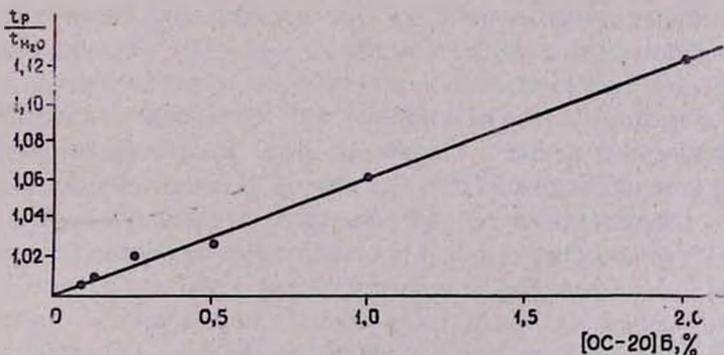


Рис. 2. Зависимость отношения времени истечения водных растворов ОС-20 и воды от [ОС-20]₀ при 60°C.

Согласно работе [20], скорость распада Р значительно больше в присутствии ОС. Оказалось, что и ОС деполимеризуется в водных растворах при T ≥ 50°. Вязкость (η) раствора прямо пропорциональна [ОС]. Из рис. 2 следует, что

$$-\frac{d[\text{OC}]}{dt} = k[\text{OC}]. \quad (7)$$

Интересно отметить, что при $[OC]_0 \rightarrow 0$ $\gamma_{\text{раст}} = \gamma_{H_2O}$. Это указывает на то, что при деполимеризации ОС нет мицеллярного катализа.

Ввиду того, что йодометрическое определение непрореагировавшего P в присутствии ОС мало надежно [21], суммарная скорость реакции определялась калориметрически (применялся дифф. калориметр типа Кальве). Оказалось, что реакция первого порядка по P и дробного по ОС.

Изучением механизма акта инициирования цепи в присутствии стирола было установлено, что и в этом случае $W_{\text{ин}}$ выражается уравнением (2) [22], т. е. даже при $[OC]_0 > \text{ККМ}$ стирол не влияет на скорость и механизм распада P .

Б. Влияние ионогенных ПАВ

В литературе имеется очень мало работ относительно влияния катионоактивных ПАВ на скорость распада персульфата. Крематти [23] изучена кинетика распада P в водных растворах $n\text{-BuN}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, $n\text{-BuN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, n -октил $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ и n -октил $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Им установлено, что когда взятое соединение---МПАВ, то при концентрациях $> \text{ККМ}$ наблюдается быстрый распад P . Однако в присутствии кислорода, особенно аллилацетата, скорость распада P равна скорости его распада в отсутствие мицелл. Автор заключает, что нет непосредственной реакции между P и ПАВ. Последнее просто индуцирует цепной распад P .

Влияние мицелл анионоактивных ПАВ на распад P более детально изучено Юрженко [24—27]. Им показано, что соли низших карбоновых кислот обладают только электролитными свойствами и не оказывают существенного влияния на кинетику распада перекисей. Однако в присутствии мицелл наблюдается некоторое снижение энергии активации гомолиза перекисей, в частности P .

В [28—30] предполагается протекание непосредственной реакции между P и мылом. Авторами работы [31] установлено, что наличие в реакционной смеси лаурата натрия, стирола и латекса полистирола не оказывает влияния на скорость распада P . Домицеллярные и послемицеллярные концентрации лаурата калия примерно в 1,5—2 раза увеличивают скорость распада P , что, по мнению авторов [32], связано с индуцированным распадом P , а не с мицеллярным катализом.

С целью внесения некоторой ясности в этот вопрос нами определялась константа инициирования полимеризации стирола, хлоропрена, метилметакрилата, винилацетата и акриламида в водных растворах пентадецилсульфоната и додецилсульфоната натрия. Инициатором служил 5-кратно перекристаллизованный P , ингибитором— RNO . Скорость полимеризации определялась dilatометрически.

Взятые мономеры отличаются друг от друга полярностью и растворимостью в воде. В результате солюбилизации мономера в мицеллах структура последних изменяется. Если P распадается на поверхности или в слоях мицелл, то константа скорости распада P должна зависеть

от природы Эм и мономера. Кинетические параметры, полученные в присутствии пентадецилсульфоната натрия, приведены в табл. 1.

Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению (2). Из данных табл. 2 следует, что природа Эм тоже не влияет на $k_{ин}$.

Таблица 1

Мономер	$E_{ин},$ кДж/моль	$10^{-5} \cdot k^0,$ мин ⁻¹
Стирол	128	2,1
Хлоропрен	122	4,2
Метилметакрилат	117	1,1
Винилацетат	117	3,8
Акриламид	117	2,8
—	121	6

Таблица 2

Эмульгатор	$E_{ин},$ кДж/моль	$10^{-5} \cdot k^0,$ мин ⁻¹
$C_{15}H_{31}SO_3Na$	128	3,7
$C_{13}H_{25}SO_4Na$	128	3,5
OC-20	128	3,4
в отсутствие эмульгатора	121	3,4

Кинетика окисления аминов персульфатом калия в присутствии ПАВ

Кинетика окисления аминспиртов Р в присутствии мицелл додецилсульфоната натрия

При комнатной температуре системы Р+триэтанолламин (ТЭА), этилдиэтанолламин (ЭДЭА), диэтилэтанолламин (ДЭЭА) и триэтиламин (ТЭ) являются источниками свободных радикалов [33—36]. Исходя из того, что вышеуказанные системы являются инициаторами ЭП стирола [17], считалось необходимым изучить влияние пентадецилсульфоната натрия на кинетику реакций, протекающих между Р и аминспиртами.

Результаты по влиянию Эм на суммарную скорость расходования Р изложены в работах [38—41]. Установлено, что в присутствии мицелл суммарная скорость почти в 2 раза больше из-за небольшого уменьшения эффективной энергии активации. Кроме того, Эм влияет также на закон скорости суммарной реакции. Ввиду того, что вышеуказанные реакции радикально-цепные, возникла необходимость изучения влияния ПАВ, в первую очередь, на скорость иницирования цепи.

Варьируя начальные концентрации Р и всех четырех аминов, а также ЭМ, методом ингибирования установлено [42], что

$$W_{ин} = k_{ин} [P]_0 \cdot [A]_0 \quad (8)$$

Установлено, что значение $k_{ин}$ не зависит от наличия Эм.

Кинетика окисления ароматических аминов в присутствии мицелл эмульгаторов

Нами изучена кинетика окисления дифениламина, анилина, метил- и диметиланилинов Р в водно-органических гомогенных средах [43—47]. Установлено, что эти реакции радикальные, но нецепные; только окис-

ление диметиланилина P протекает с очень короткими цепями. Окисление этих аминов протекает последовательно с образованием мало растворимых в воде продуктов. Естественно, что более вероятное место «встречи» P с ароматическими аминами—это слои мицелл, если они имеются в системе.

На основании вышеизложенного можно полагать, что эти реакции удобны для исследования влияния ПАВ на кинетику их протекания, т. к., с одной стороны, из-за ограниченной растворимости этих аминов они с большой вероятностью локализируются в слоях мицелл, с другой, скорость убыли концентрации P должна уменьшаться из-за удаления из реакционной зоны способных к дальнейшему окислению первичных продуктов окисления и солюбилизации в гидрофобной части мицелл. Таким

продуктом является азобензол (из анилина), $\text{RN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NR}$ при окислении дифениламина, метил- и диметиланилинов.

Как и следовало ожидать, скорости убыли P и накопления конечных продуктов окисления дифениламина уменьшаются в мицеллярных растворах пентадецилсульфоната натрия и ОС-20 [48]. Изменяется также стехиометрический коэффициент реакции. Применением предложенного в работе [49] спектрофотометрического метода определения места локализации органических веществ в водно-мицеллярных растворах нами показано, что тетрафенилгидразин локализуется в гидрофобной зоне, а окислитель— P , остается в водной фазе. Определена также степень локализации дифениламина в мицеллах пентадецилсульфоната натрия методом УФ спектроскопии [50] и на основании кинетических данных [51] по влиянию ПАВ на скорость окисления исходного дифениламина.

Кинетика распада персульфата в присутствии азотсодержащих ПАВ

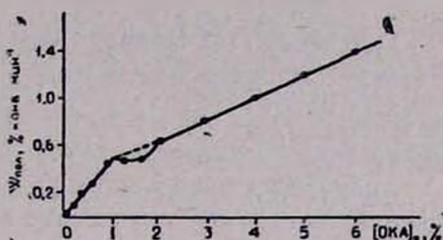
Из вышеизложенного следует, что P и дифениламин (ДФА) локализованы в разных зонах. Поэтому, полагая, что «встреча» P с ДФА произойдет в слоях мицелл, в первую очередь изучалось влияние ДФА на кинетику полимеризации стирола, инициированной P [52]. Оказалось, что ДФА практически не влияет на скорость распада P , а просто замедляет полимеризацию.

Таким образом, присутствие амина в мицеллах существенно не влияет на кинетику и механизм распада P . Исходя из этого изучалось кинетическое поведение ПАВ, содержащего оксамин.

Из рис. 3 следует, что механизм полимеризации стирола зависит от концентрации оксамина. Если эффективная энергия активации ЭП стирола, инициированной P , примерно $75,4 \text{ кДж/моль}$, то в присутствии оксамина равна 46 кДж/моль . Следует отметить, что скорость инициирования тоже зависит от $[\text{оксамин}]_0$. Однако во всем концентрационном интервале $E_{\text{ин}}$ оказалась постоянной и равной 88 кДж/моль (в отсутствие оксамина $E_{\text{ин}} = 121 \text{ кДж/моль}$, в присутствии третичных низкомолекулярных аминоспиртов— 67 кДж/моль). Протекание непосредственной

реакции оксамина с P подтверждено методом хемилюминесцентного анализа [53]. Изучение зависимости вязкости (η) и плотности (ρ) водных растворов оксамина от его концентрации показало, что при одной и той же концентрации оксамина (C) имеется перелом на кривых η — C

Рис. 3. Зависимость скорости эмульсионной полимеризации стирола от $[ОКА]_0$ при $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $T = 40^\circ\text{C}$ и отношении объемов мономера и воды 1:3.



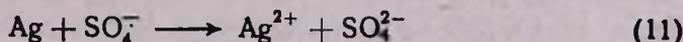
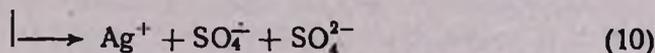
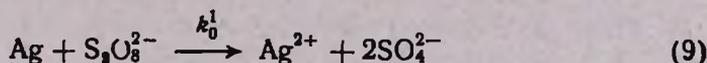
и ρ — C . Полученные данные указывают на зависимость скорости распада P от структуры мицелл оксамина. При замене P динитрилом азоизомасляной кислоты общая кинетическая картина не изменялась, что свидетельствует в пользу радикальной реакции, протекающей с повышенной скоростью на поверхности мицелл. Этим можно объяснить существенное влияние рН и ионной силы раствора на суммарную скорость процесса.

Кинетика распада персульфата на поверхности металлов

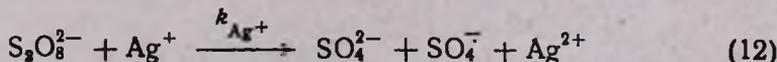
Из обсуждения вышеприведенных данных возникает вопрос, исключается ли вообще гетерогенный распад персульфата калия?

Установлено [54], что Ag , Cu и Fe вызывают самоускоряющийся распад P . Скорость пропорциональна величине поверхности металла.

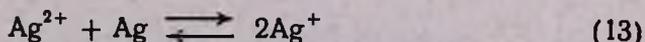
При взаимодействии P с серебром возможны следующие гетерогенные реакции:



С учетом скорости выделения кислорода в отсутствие и в присутствии Ag , а также KCl (с целью связать Ag^+ и затормозить реакцию)



показано, что более вероятен акт (9). Это позволяет объяснить причину самоускорения при предположении, что протекает еще следующая гетерогенная реакция:



Из сказанного следует, что

$$W = 2k_{Ag^+} [P_0 - x] \left[x + \frac{k_1 [Ag]}{2k_{Ag^+}} \right] \quad (14)$$

где $x = 1/2[Ag^+] = [P_0 - P]$.

Уравнение (14) по виду совпадает с кинетическим уравнением автокатализа. Из непосредственного определения k_{Ag^+} в [55] получено $k_{Ag^+} = 0,16 \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а из уравнения (14) — $0,17 \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, что можно считать удовлетворительным совпадением.

Аналогично объясняется распад P на поверхности меди, доказывающий, что его восстановление при внесении ионов Cu^{2+} в реакционную смесь с самого начала процесса протекает с большой скоростью и без индукционного периода, т. е. без самоускорения.

Таким образом, при наличии подходящих поверхностей P подвергается гетерогенному разложению.

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԲԱՑԱԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԵՎ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՋՐԱՅԻՆ
ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐԻ
ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱՏԻ ՎՐԱ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԱՆ

Գրականության մեջ ՄԱՆ-երի ջրային լուծույթներում պերսուլֆատի քայքայման մեխանիզմի վերաբերյալ երկու հակադիր կարծիքներ գոյություն ունեն։ Մի շարք հեղինակներ կարծում են, որ պերսուլֆատը հիմնականում քայքայվում է ՄԱՆ-երի ստեղծած միցելների մակերեսին կամ նրանց շերտերում։ Ըստ այլ հեղինակների պերսուլֆատը քայքայվում է ջրային ֆազում։

Տվյալ հոդվածում գրականական և սեփական տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ իոնոզեն և ոչիոնոզեն միցելները չեն ազդում պերսուլֆատի քայքայման արագության վրա։ Միաժամանակ ցույց է տրված, որ որոշ ՄԱՆ-երի ներկայությամբ պերսուլֆատի քայքայման արագության մեծացումը հետևանք չէ պերսուլֆատ իոնի և ՄԱՆ-ի միջև տեղի ունեցող երկմոլեկուլային ուսկցիայի։ Այդ ուսկցիաները ռադիկալային-շղթայական են, ըստ որում շղթաները հարուցվում են պերսուլֆատ իոնի մոնոմոլեկուլային մեխանիզմով համոլիզի հետևանքով։ Ցույց է տրված նաև, որ որոշ մետաղների մակերեսին պերսուլֆատը քայքայվում է մեծ արագությամբ։

THE KINETICS OF PERSULPHATE DECOMPOSITION
IN AQUEOUS SOLUTIONS OF DETERGENTS IN THE
PRESENCE AND ABSENCE OF AMINES

N. M. BEYLERIAN

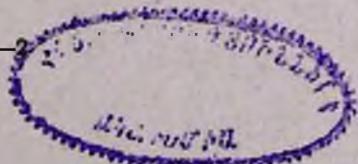
The analysis of literature data shows two contradictory points of view about the mechanism of persulphate decomposition in aqueous

solutions of detergents. According to some authors the persulphate is mainly decomposed on the micelle surface or in the micelle layers, while others suppose that micelles have no influence on the kinetics of persulphate homolysis.

In this paper it has been shown that nonionogen and ionogen micelles have no effect on the above mentioned process. In the presence of certain surface active substances possibly the decomposition of the persulphate occurs by a radical-chain mechanism which is initiated by a monomolecular decay of the persulphate ion. It has been shown also that a rapid persulphate decomposition takes place on the metal surface.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. H. Cordes, R. B. Dunlap, *Accounts Chem. Res.*, 2, 329 (1969).
2. Е. Фендлер, Дж. Фендлер, *Методы и достижения в физико-органической химии*, пер. с англ., изд. «Мир», М., 1973, стр. 222.
3. И. В. Березин, К. Мартинек, А. К. Яцимирский, *Усп. хим.*, 42, 1729 (1973).
4. H. Morawetz, *Advances Cat.*, 20, 341 (1969).
5. K. Martinek, A. K. Yatsimirsky, A. P. Ostrov, Y. V. Berezin, *Tetrah.*, 29, 963 (1973).
6. И. В. Березин, К. Мартинек, *Основы физической химии ферментативного катализа*, Изд. «Высшая школа», М., 1977.
7. В. Дженкс, *Катализ в химии и энзимологии*, пер. с англ. Изд. «Мир», М., 1972.
8. F. В. Кучер, В. И. Карбан, *Химические реакции в эмульсиях*, Изд. «Наукова думка», Киев, 1973, стр. 27.
9. R. W. Ewart, W. V. Smith, *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948).
10. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 5. Сборник статей.
11. S. S. Medvedev, *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, Budapest, 1971, p. 45.
12. Л. Г. Мелконян, *Уч. зап. ЕГУ*, № 1, III (1970).
13. Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкян, Л. А. Варданян, *Арм. хим. ж.*, 20, 338 (1967).
14. Н. М. Бейлерян, А. Г. Хачатрян, О. А. Чалтыкян, *Арм. хим. ж.*, 23, 579 (1970).
15. Е. С. Оболюпова, Л. Э. Рожовина, Н. А. Дмитриева, Е. М. Белавцева, Т. Л. Сломинская, *Колл. ж.*, 36, 284 (1974).
16. M. Roch, *Koll. Zelt.*, 147, 80 (1956).
17. А. Б. Блюменфельд, Б. М. Ковьярская, *ВМС, А-12*, 633 (1970).
18. A. Rieche, *Angew. Chemie*, 70, 251 (1958).
19. А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, *Арм. хим. ж.*, 28, 877 (1975).
20. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, *Уч. зап. ЕГУ*, № 21, 151 (1975).
21. S. Stiggin, A. Starke, Ir. Garis, C. Stahl, *Anal. Chem.*, 30, 115 (1958).
22. Дж. Д. Григорян, Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, *ВМС, 20Б*, 888 (1978).
23. E. P. Smetay, *Макр. Chem.*, 143, 125 (1971).
24. А. И. Юрженко, Г. И. Громова, *ЖОХ*, 16, 1505 (1946).
25. А. И. Юрженко, О. Л. Бражникова, Н. М. Лихолет, *Укр. хим. ж.*, 21, 586 (1955).
26. А. И. Юрженко, О. Л. Бражникова, *ЖОХ*, 28, 1311 (1956).
27. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, *Изв. вузов (хим. и хим. техн.)*, № 4, 13 (1951).
28. F. Voue, I. Kolthoff, *J. Polym. Sci.*, 5, 487, 569 (1950).
29. I. Kolthoff, I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5118 (1951).
30. I. Kolthoff, O'Connor, I. J. Hansen, *J. Polym. Sci.*, 15, 459 (1955).
31. M. R. Graelo, B. J. Williams, *J. Polym. Sci.*, Pt-1, 2733 (1977).
32. М. С. Рябова, С. Н. Сатун, Ю. И. Смирнов, *ЖПХ*, 50, 1719 (1977).



33. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Т. Т. Гукагян, ДАН Арм.ССР, 45, 267 (1967).
34. О. А. Чалтыкян, Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм.ССР, 50, 149 (1970).
35. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 649 (1972).
36. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 644 (1972).
37. Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Григорян, ВМС, 16-Б, 540 (1974).
38. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм.ССР, 49, № 1, 149 (1970).
39. О. А. Чалтыкян, Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 50, 149 (1970).
40. Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 25, 370 (1971).
41. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 463 (1972).
42. Дж. Д. Григорян, Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, ВМС, 20-Б, 888 (1978).
43. М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 22, 293 (1969).
44. М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм.ССР, 48, 49 (1969).
45. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 69 (1970).
46. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Д. Г. Сукиасян, Арм. хим. ж., 23, 978 (1970).
47. О. А. Чалтыкян, М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, Л. Г. Казарян, Арм. хим. ж., 24, 18 (1971).
48. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, А. П. Аштян, Арм. хим. ж., 31, 291 (1978).
49. S. Riegelman, N. A. Allawale, M. K. Hrenoff, L. A. Strall, J. Coll. Sci., 13, 526 (1975).
50. А. К. Яцимирский, А. П. Осипов, К. Мартинек, И. В. Березин, Колл. ж., 37, 526 (1975).
51. И. В. Березин, К. Мартинек, А. К. Яцимирский, Усп. хим., 42, 1729 (1973).
52. Н. М. Бейлерян, Г. А. Акопян, Арм. хим. ж., 29, 904 (1976).
53. Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Налбандян, Г. Д. Акопян, Арм. хим. ж., 30, 817 (1977).
54. Н. М. Бейлерян, А. Г. Хачатрян, О. А. Чалтыкян, Кин. и кат., 16, 37 (1975).
55. Н. М. Бейлерян, А. Г. Хачатрян, О. А. Чалтыкян, Арм. ж., 24, 759 (1971).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ И РАСПАДА
 ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОМПЛЕКСА В РЕАКЦИЯХ
 ГИДРОПЕРЕКИСЬ КУМОЛА—АМИНОСПИРТЫ
 В АМИДАХ

С. К. ГРИГОРЯН и Е. Я. ВАРДАНЯН

Ереванский государственный университет

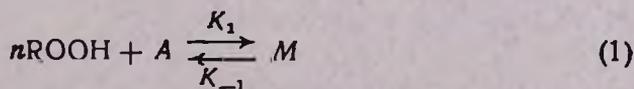
Поступило 7 V 1980

В диметилформамиде и формамиде под действием триэтаноламина и моноэтанол-амина гидроперекись кумола распадается каталитически. Такой распад удовлетворяет кинетическому уравнению типа Михаэлиса-Ментена. Рассчитаны $K_{равн}$ промежуточно-го комплекса между гидроперекисью и аминосиртом и $K_{расп}$ каталитического распада. Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Распад гидроперекисей (ROOH) в присутствии аминосиртов (А), таких как триэтанолламин (ТЭола), диэтанолламин (ДЭола), моноэтанолламин (МЭола) и др. в амидах (диметилформамиде, формамиде) происходит каталитически [1]. Хроматографическим и химическим методами анализа установлено, что при распаде ROOH аминосирты не расходуются. Следует отметить, что в отсутствие аминосиртов в амидах гидроперекиси до 80° практически не распадаются [2].

Как известно [3], в водных средах вышеуказанные аминосирты с катионами переменной валентности (Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и др.) образуют аминные комплексы состава $(AMe)^{2+}$, также вызывающие в качестве модельных ферментов непрерывный каталитический распад ROOH. Нами было сделано предположение об образовании промежуточного комплекса, в какой-то степени объясняющее механизм гомогенного каталитического процесса, и выведено кинетическое уравнение типа Михаэлиса-Ментена [3]. Выведено уравнение и для каталитического распада гидроперекисей в присутствии аминосиртов в амидах. Методика эксперимента подробно описана в [1].

Образование кинетически активного комплекса (М) можно представить по схеме



Если $[A]_0$ — общая концентрация связанного и несвязанного катализатора, то концентрация связанного (входящего в промежуточный комплекс M) катализатора будет $[A]_p = [A]_0 - [M]_p$, где $[M]_p$ — концентрация кинетически активного комплекса $[n\text{ROOH} \cdots A]$, всегда значительно меньшая концентраций реагентов и продуктов [4].

В данном случае $[\text{ROOH}]_0 \ll [A]_0$, $[\text{ROOH}]_p = [\text{ROOH}]_0 - [M]_p$. Поскольку $[A]_0 \gg [M] < [\text{ROOH}]_0$, то свободная концентрация аминок спирта (катализатора) $[A]_p \simeq [A]_0$.

Константа равновесия будет

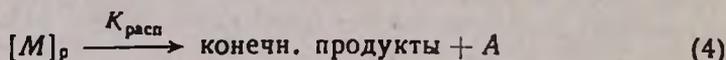
$$K_{\text{равн}} = \frac{K_1}{K_{-1}} = \frac{[M]_p}{([A]_0 - [M]_p)([\text{ROOH}]_0^n - [M]_p)} =$$

$$= \frac{[M]_p}{[A]_0([\text{ROOH}]_0^n - [M]_p)} = \frac{[M]_p}{[A]_0([\text{ROOH}]_0^n - [A]_0[M]_p)} \quad (2)$$

откуда

$$[M]_p = \frac{K_{\text{равн}} [A]_0 [\text{ROOH}]_0^n}{1 + K_{\text{равн}} [A]_0} \quad (3)$$

Конечные продукты получаются при распаде промежуточного кинетически активного комплекса M [4].



Согласно нашим экспериментальным данным [5], при температурах ниже 40° комплекс M образуется, однако он практически не распадается с получением продуктов реакции. Следовательно, скорость образования $[M]$ значительно больше скорости его превращения в продукты реакции.

Естественно, что с повышением температуры уменьшается константа равновесия ($K_{\text{равн}}$) и $K_{\text{расп}}$ растет.

Исходя из этого обстоятельства, мы полагаем, что скорость реакции обусловлена скоростью распада промежуточного комплекса по акту (4), т. е.

$$W = - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} K_{\text{расп}} [M]_p \quad (5)$$

Подставляя в это уравнение значение $[M]_p$ из уравнения (3), получаем

$$W = \frac{K_{\text{расп}} K_{\text{равн}} [A]_0 [\text{ROOH}]_0^n}{1 + K_{\text{равн}} [A]_0} \quad (6)$$

Известно [5], что порядок по A равен единице, по данным же рис. порядок реакции по ROOH также примерно равен единице (0,98). Отсюда, преобразуя уравнение (6), получаем уравнение (7), при помощи которого рассчитывается $K_{\text{расп}}$ и $K_{\text{равн}}$ для кинетически активного комплекса из зависимости $1/W$ от $1/[\text{ROOH}]$:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{K_{\text{расп}} [\text{ROOH}]_0} + \frac{1}{K_{\text{расп}} K_{\text{равн}} [\text{ROOH}]_0 [A]_0} \quad (7)$$

На основании экспериментальных данных, приведенных в настоящей работе, рассчитаны величины $K_{расп}$ и $K_{равн}$. Расчет показывает правильность выбранной модели процесса для рассмотренных систем.

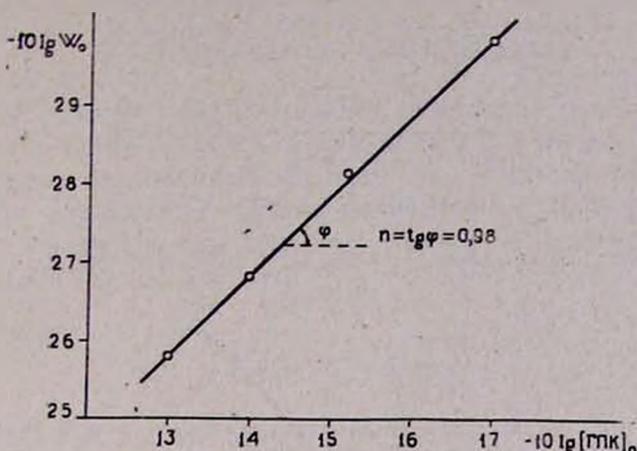


Рис. 1. Порядок реакции по гидроперекиси: $[ТЭолА]_0 = 0,2$ моль/л, $[ГПК]_0 = 0,05; 0,04; 0,03; 0,02$ моль/л, $t = 80^\circ$.

Расчет $K_{расп}$ и $K_{равн}$.

а) для реакции ГПК + ТЭолА в формамиде (ФА). Гидроперекись в ФА распадается только каталитически (без расхода триэтанолamina). Данные по зависимости $W_{кат}$ от $[А]_0$ приведены в таблице.

Таблица

Зависимость $W_{кат}$ от исходной концентрации А для реакции ГПК + (ТЭолА) и ГПК + (МЭолА)

	$[ГПК]_0 = 0,05$ моль/л ТЭолА в ФА, $t = 80^\circ$				$[ГПК]_0 = 0,04$ моль/л МЭолА в ДМФА, $t = 70^\circ$			
$[А]_0 \cdot 10^3$, моль/л	5	4	3	2	3	2,4	2	1,2
$W_{кат} \cdot 10^{-4}$, моль/л·мин	9,25	6,38	5,00	3,25	4,16	3,2	2,5	1,66

Из графического анализа рис. 2 (прямая «а» для ТЭолА) получается, что

$$\frac{1}{K_{расп} \cdot [ROOH]_0} = 100 \text{ л} \cdot \text{мин} / \text{моль}$$

и

$$\frac{1}{K_{расп} \cdot K_{равн} [ROOH]_0} = 625 \text{ мин}$$

откуда при $[ROOH]_0 = 0,05$ моль/л,

$$K_{расп} = 0,2 \text{ мин}^{-1}, \quad K_{равн} = 0,16 \text{ л/моль} (80^\circ).$$

б) Для реакции ГПК+(МЭоЛА) в диметилформамиде (ДМФА) данные по зависимости $W_{\text{кат}}$ от $[A]_0$ приведены в табл. Из рис. 2 (прямая «б» для МЭоЛА) следует:

$$\frac{1}{K_{\text{расп}} \cdot [\text{ROOH}]_0} = 150 \text{ л} \cdot \text{мин} / \text{моль}$$

и

$$\frac{1}{K_{\text{расп}} \cdot K_{\text{равн}} [\text{ROOH}]} = 550 \text{ мин}$$

откуда при $[\text{ROOH}]_0 = 0,04 \text{ моль/л}$ получаются

$$K_{\text{расп}} = 0,16 \text{ мин}^{-1}, \quad K_{\text{равн}} = 0,29 \text{ л/моль (70}^\circ\text{)}.$$

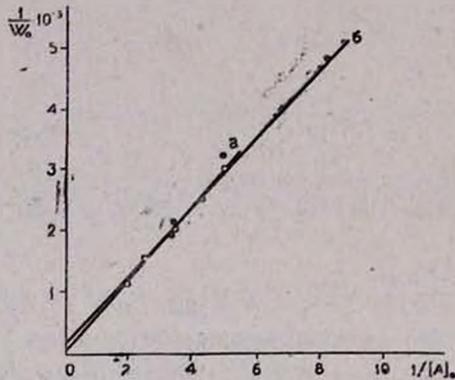


Рис. 2. Зависимость $1/W_0$ от $1/[A]_0$ для реакций: а (○) — ГПК+(ТЭоЛА) при $t=80^\circ$, б (●) — ГПК+(МЭоЛА) при $t=70^\circ$.

ԱՄԻՆՆԵՐՈՒՄ ԸՆԹԱՑՈՂ ԿՈՒՄՈՒԼԻ ՀԻԳՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴ-ԱՄԻՆՈ-ՍՊԻՐՏՆԵՐ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ՄԻՋԱՆԿՅԱԼ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒՌՅԱՆ ԵՎ ՔԱՅՔԱՑՄԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ե. ՅԱ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ամիններում (դիմեթիլֆորմամիդում և ֆորմամիդում) ամինասպիրտների (տրիէթանոլամին և մոնոէթանոլամին) ներկայությամբ կոմպլի հիդրոպերօքսիդը քայքայվում է կատալիտիկորեն: Հիդրոպերօքսիդի այդպիսի քայքայումը բավարարում է Միխայելիս-Մենտենի տիպի կինետիկական հավասարմանը:

Որոշված են հիդրոպերօքսիդի և ամինոսպիրտի միջև առաջացած միջանկյալ կոմպլեքսի հավասարակշռության հաստատունը ($K_{\text{կ-լ}}$) և քայքայման հաստատունը ($K_{\text{ք-լ}}$): Նշված կոմպլեքսը կատալիտիկորեն քայքայվում է ֆերմենտատիվ ռեակցիաներին հատուկ օրինակությամբ:

THE EQUILIBRIUM AND DECOMPOSITION CONSTANTS
OF INTERMEDIATE COMPLEXES IN CUMENE
HYDROPEROXIDE-AMINOALCOHOL REACTIONS
PROCEEDING IN AMIDES

S. K. GRIGORIAN and E. Y. VARDANIAN

Cumene hydroperoxide decomposes catalytically in dimethyl formamide and formamide solutions in the presence of triethanol and monoethanol amines. Experimental data obey the Michaelis-Menten kinetic equation. The equilibrium (K_{eq}) and decomposition (K_{dec}) constants of the intermediate complex formed between cumene hydroperoxide and aminoalcohols have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Григорян, Е. Я. Барданян, Арм. хим. ж., 33, 452 (1980).
2. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, 3 70, (1973).
3. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 763 (1979)
4. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, ИЛ. М., 1972, стр. 105.
5. С. К. Григорян, Ш. А. Маркарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 516 (1979).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8 : 541.11/12

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМАХ
 $K_2C_4H_2O_4-H_2C_4H_2O_4-H_2O$ И $CaC_4H_2O_4-H_2C_4H_2O_4-H_2O$ ПРИ 25°C

Г. О. ГРИГОРЯН, М. С. МОВСЕСЯН и Д. И. АЛУМЯН

Институт общей и неорганической химии
 АН Армянской ССР, Ереван.

Поступило 9 XII 1980

Исследована растворимость в системах $K_2C_4H_2O_4-H_2C_4H_2O_4-H_2O$ и $CaC_4H_2O_4-H_2C_4H_2O_4-H_2O$ при 25°.

Установлено, что в системе $K_2C_4H_2O_4-H_2C_4H_2O_4-H_2O$ кристаллизуются $K_2C_4H_2O_4 \cdot 3H_2O$; $KHC_4H_2O_4$; $H_2C_4H_2O_4$, а в системе $CaC_4H_2O_4-H_2C_4H_2O_4-H_2O$ — $CaC_4H_2O_4$; $Ca(HC_4H_2O_4)_2$; $H_2C_4H_2O_4$.

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

В работе [1] было установлено, что при автоклавном гидротермальном способе получения высокопрочного гипса α -модификации сульфата кальция из дигидрата растворимые соли малеиновой кислоты (малеинат калия или кальция и др.) являются регуляторами процесса кристаллизации.

В данной работе приводятся результаты по растворимости в системах $K_2C_4H_2O_4-H_2C_4H_2O_4-H_2O$; $CaC_4H_2O_4-H_2C_4H_2O_4-H_2O$, которые отсутствуют в литературе [2].

Экспериментальная часть

Опыты проводились в гидротермальных бомбах из фторопласта емкостью 130 мл, укрепленных на специально вращающемся устройстве (7 об/мин) и помещенных в воздушный термостат, снабженный контактным термометром. Температура $25 \pm 0,5^\circ$ поддерживалась нагреванием, а при необходимости — охлаждением водой через змеевик.

Растворы, насыщенные солями малеината кальция и калия, термостатировались при наличии в них избытка твердой фазы и непрерывно перемешивались. В качестве исходных материалов были использованы соли малеиновой кислоты (калия, кальция), синтезированные нами из малеиновой кислоты марки «ч.д.а.» и гидроокиси соответствующего эле-

мента марки «х. ч.». После достижения равновесия содержимое бомб фильтровали через фильтровальную бумагу (синяя лента). Отбор проб проводили с помощью пипетки, предварительно термостатированной при 25°. Растворимость в системах исследовали методом добавления одного компонента к насыщенному раствору другого. Состав твердых фаз определяли методом «остатков».

В отобранных пробах определяли CaO, K₂O и малеиновую кислоту. CaO определяли объемным методом [3], K₂O—пламенной фотометрией [4], малеиновая кислота—титрованием NaOH в присутствии фенолфталеина.

Растворимость в системе K₂C₄H₂O₄—H₂C₄H₂O₄—H₂O. Для определения равновесия в данной системе при 25° была изучена растворимость малеината калия в зависимости от времени, а также степень его осаждения из пересыщенных растворов (табл. 1).

Как видно из табл. 1, равновесная растворимость K₂C₄H₂O₄ при 25° достигается выдержкой в течение 7 сут.

Таблица 1

Зависимость растворимости малеината калия от времени при 25°

Время выдержки, сут	При осаждении из пересыщенных растворов		При растворении малеината калия	
	концентрация малеината калия, г/л	удельный вес, г/см ³	концентрация малеината калия, г/л	удельный вес, г/см ³
0,25	480,0	1,201	—	—
0,41	446,2	1,188	—	—
2,0	—	—	211,7	1,149
3,0	339,5	1,162	—	—
5,0	—	—	211,8	—
7,0	—	—	227,9	—
25,0	227,9	1,156	227,9	1,157
28,0	—	—	227,9	1,157
35,0	—	—	227,9	1,157

Результаты экспериментальных данных по растворимости в системе K₂C₄H₂O₄—H₂C₄H₂O₄—H₂O представлены в табл. 2 и на рис. 1.

Как видно из рис. 1, при 25° изотерма делит диаграмму на 3 области, соответствующие кристаллизации K₂C₄H₂O₄·3H₂O (MNE₁), KHC₄H₂O₄ (E₁LE₂), H₂C₄H₂O₄ (E₂HK), а в эвтонических точках (E₁) осаждаются совместно K₂C₄H₂O₄·3H₂O и KHC₄H₂O₄ и (E₂)—KHC₄H₂O₄ и H₂C₄H₂O₄.

Микроскопические исследования показали, что кристаллы KHC₄H₂O₄—удлиненно-призматические, тетрагональной сингонии (рис. 2). Удлинение кристалла положительное ($e = +$) N_g H. С. Спайность совершенная. Показатели преломления N_g = 1,701, N_p = 1,457, N_g — N_p = 0,244.

Растворимость в системе $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 25° . Для определения времени, при котором система достигает равновесия, изучалась растворимость малеината кальция в воде при 25° и определялся удельный вес фильтрата (табл. 3).

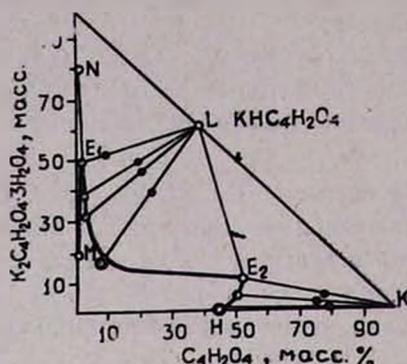


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системе $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2
Данные растворимости в системе $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Жидкая фаза, масс. %			Остаток, масс. %			Твердая фаза
$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$	H_2O	$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$	H_2O	
19,7	—	80,3	—	—	—	$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
49,43	0,755	—	50,3	9,78	39,88	$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + \text{KHC}_4\text{H}_2\text{O}_4$
38,09	1,23	60,68	49,50	19,00	31,5	.
31,8	1,96	66,24	47,5	19,7	32,8	.
17,1	8,31	74,59	43,64	27,42	28,94	.
17,0	8,54	74,46	41,00	22,82	36,18	.
10,9	51,8	37,3	5,78	74,01	20,21	.
5,1	53,4	41,5	3,3	72,1	24,6	$\text{KHC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
0,28	44,6	55,12	2,23	79,33	18,41	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
—	45,0	55	—	—	—	.

Равновесная растворимость малеината кальция при 25° устанавливается через 28 сут. и составляет 22,14 г/л, уд. вес равновесного раствора—1,023 г/см³.

Результаты экспериментальных данных по растворимости в системе $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 25° приведены в табл. 4 и изображены на треугольной диаграмме (рис. 3),

Из рис. 3 видно, что изотерма системы делит диаграмму на 3 области, соответствующие кристаллизации малеиновой кислоты (MNE_1), $\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$ (E_1PE_2) и $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$ (QE_2K), а в точках E_1 , E_2 кристаллизуются совместно $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + \text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$ (E_1) и $\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2 + \text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$ (E_2).

Таблица 3

Растворимость маленната кальция в воде и удельный вес полученных растворов

Продолжительность, сут	1	2	20	23	28	31	35
Маленнат кальция, г/л	18,29	18,29	21,17	21,66	22,14	22,14	22,14
Удельный вес фильтрата, г/см ³	—	—	—	1,012	1,0129	1,023	1,023

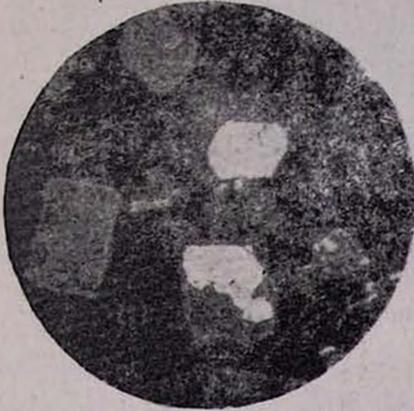
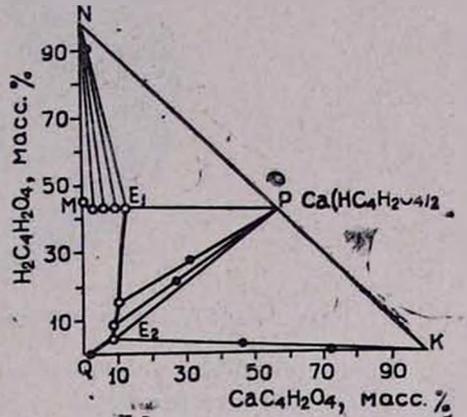
Рис. 2. Микрофотография маленната калия $\times 212$.Рис. 3. Диаграмма растворимости в системе $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$.

Таблица 4

Данные растворимости в системе маленнат кальция—маленная кислота—вода при 25°

Жидкая фаза, масс. %			Твердая фаза, масс. %			Донная фаза
$\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$	H_2O	$\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$	H_2O по разности	
2,21	—	97,79	72,65	—	27,35	$\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$
8,89	4,47	86,37	45,50	3,60	50,90	$\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$
8,98	6,07	84,87	27,00	20,65	52,35	.
7,77	15,03	77,20	31,31	27,25	41,44	.
12,34	43,01	44,65	0,76	91,39	7,39	$\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
9,14	43,38	47,48	1,08	84,76	14,16	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
6,32	43,70	49,98	0,78	87,39	11,83	.
3,31	43,70	52,99	1,20	88,82	10,00	.
—	45,20	54,80	—	81,85	18,15	.

Кристаллооптические исследования показывают, что $\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$ кристаллизуется в гексагональной сингонии, коротко-призматической и пластинчатой формы (рис. 4). Удлинение положительное ($e = +$), $N_z \parallel C$, спайность отсутствует, наблюдается плеохроизм от бесцветного до слабо-желтого. Поверхность шагреневая, показатели преломления

$N_x = 1,655$; $N_p = 3,591$; $N_x - N_p = 0,064$. Кристаллы $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$ имеют тонкоиглочатую форму, спайность совершенная. Удлинение положительное ($e = +$), $N_x \parallel C$, показатели преломления $N_x = 1,630$; $N_p = 1,534$; $N_m = 1,534$; $N_x - N_p = 0,096$.



Рис. 4. Микрофотография малеината кальция $\times 212$.

Таким образом, установлено, что при 25° в системе $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHC}_4\text{H}_2\text{O}_4$ и $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, а в системе $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$.

$\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ եւ $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$
 ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ ԼՈՒՄԵԼԻՒՄԻՔՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՅՑՈՒՆԸ 25°C -ՈՒՄ

Գ. Ղ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ Ե Զ. Ի. ԱԼՈՒՄԻԱՆ

Իզոթերմիկ լուծելիության մեթոդով 23°C -ում ուսումնասիրված են համակարգերը:

Հաստատված է, որ $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ համակարգում բյուրեղանում են $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHC}_4\text{H}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, իսկ $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ համակարգում՝ $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$ և $\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$ աղերը:

Ուսումնասիրված համակարգերում կրկնակի աղեր չեն առաջանում:

SOLUBILITY STUDIES IN THE SYSTEMS

$\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C

G. O. GRIGORIAN, M. S. MOVSISSIAN and J. I. ALUMIAN

The title systems have been studied by an isothermic solubility method at 25°C . It has been established that in the system $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ the salts $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHC}_4\text{H}_2\text{O}_4$ and $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ are crystallized, while in that of $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ the salts $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$ and $\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$. No double salts are formed in the systems under investigation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, К. А. Асланян, Авт. свид. СССР № 695983, Бюлл. изобр. № 41, 1979.
2. Handbook of Chemistry physics. Chemical Rubber publishing co, Cleveland, Ohio, 1955, p. 568.
3. А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 103.
4. Н. С. Полуэктова, Методы анализа фотометрии пламени, 2-е изд. перераб. и доп., Изд. «Химия», М., 1967, стр. 307.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51 + 547.451.4

МАСС-СПЕКТРЫ α -*n*-АЛКОКСИФЕНИЛГЛУТАРИМИДОВ

Р. Т. ГРИГОРЯН, К. А. ТАТЕВОСЯН, С. А. АВЕТИСЯН и О. Л. МНДЖОЯН

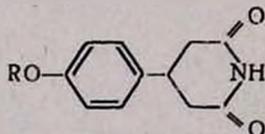
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 V 1980

Сняты масс-спектры α -*n*-алкоксифенилглутаримидов. Изучено влияние увеличения сукцинимидного цикла на одно метиленовое звено на характер фрагментации. Показана возможность идентификации α -*n*-алкоксифенилглутаримидов методом масс-спектрометрии.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

Ранее нами были изучены некоторые замещенные сукцинимиды [1, 2]. В продолжение работ по масс-спектрам двухосновных карбоновых кислот, обладающих противосудорожными свойствами, нами исследованы масс-спектры следующих α -*n*-алкоксифенилглутаримидов I—VIII, синтез которых описан в [3].



I—VIII ($R = \text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_{11}$, включая и *изо*-радикалы)

Ввиду отсутствия соответствующего литературного материала по масс-спектрам α -замещенных глутаримидов интересно было проследить за изменением характера фрагментации, вызванным увеличением сукцинимидного цикла на одно метиленовое звено. Целью настоящего исследования являлось определение возможностей масс-спектрометрии для идентификации этих соединений.

Исследование данных масс-спектров I—VIII (табл.) показало, что они во многом отличаются от масс-спектров α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов [1]. Максимальными по массовому числу в спектрах I—VIII являются пики молекулярных ионов, интенсивность которых составляет 30—100% (сх. 1, 2). Как и в случае алкоксифенилзамещенных сукци-

Масс-спектры α -*n*-алкоксифенилглутаримидов

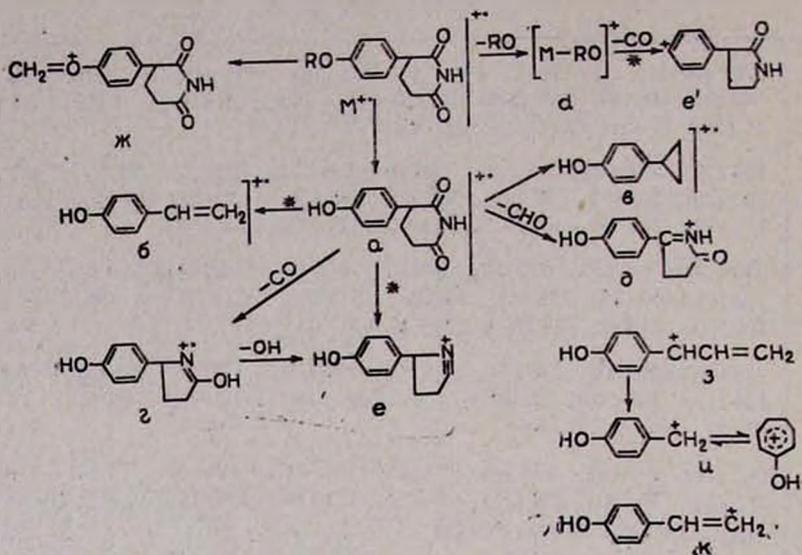
Соединения	
I	220* (16)**, 219 (100), 191 (8), 190 (10), 175 (4), 174 (26), 162 (4), 160 (6), 149 (4), 148 (24), 135 (13), 134 (80), 133 (16), 121 (10), 117 (8), 91 (14), 77 (5), 65 (3), 45 (2), 43 (4)
II	234 (16), 233 (100), 205 (6), 204 (8), 188 (14), 176 (6), 162 (8), 161 (5), 160 (20), 149 (8), 148 (38), 135 (2), 134 (22), 133 (24), 121 (10), 120 (56), 119 (12), 107 (8), 91 (10), 77 (8), 65 (4), 45 (4), 43 (5)
III	248 (14), 247 (72), 219 (2), 218 (2), 206 (6), 205 (44), 204 (7), 176 (8), 162 (6), 160 (28), 148 (6), 134 (22), 133 (25), 121 (15), 120 (100), 119 (10), 107 (10), 91 (8), 77 (6), 65 (4), 43 (22), 41 (12)
IV	248 (7), 247 (30), 232 (3), 206 (10), 205 (62), 176 (6), 161 (3), 160 (24), 134 (16), 133 (18), 121 (13), 120 (100), 119 (12), 107 (6), 91 (10), 77 (6), 65 (4), 43 (17), 41 (8)
V	262 (10), 261 (54), 218 (3), 206 (16), 205 (96), 188 (3), 177 (5), 176 (8), 161 (8), 160 (30), 134 (21), 133 (26), 121 (16), 120 (100), 119 (12), 91 (9), 77 (6), 57 (33), 43 (6), 41 (24)
VI	262 (8), 261 (50), 218 (3), 206 (16), 205 (83), 188 (3), 177 (3), 176 (6), 161 (8), 160 (28), 134 (15), 133 (20), 121 (12), 120 (100), 119 (7), 107 (6), 91 (6), 57 (32), 43 (4), 41 (18)
VII	276 (16), 230 (3), 218 (3), 206 (22), 205 (100), 203 (6), 188 (3), 177 (3), 176 (4), 161 (8), 160 (34), 134 (21), 133 (23), 121 (18), 120 (100), 119 (10), 107 (9), 91 (5), 73 (6), 71 (36), 70 (24), 57 (18), 45 (18), 44 (20), 43 (80), 42 (12), 41 (18)
VIII	276 (15), 275 (66), 233 (2), 230 (4), 206 (20), 205 (100), 203 (8), 188 (3), 177 (8), 176 (8), 161 (7), 160 (30), 134 (16), 133 (22), 121 (14), 120 (90), 119 (10), 107 (10), 91 (7), 77 (4), 71 (24), 70 (16), 45 (6), 44 (6), 43 (64), 42 (7), 41 (16)

* Массовое число. ** Относительная интенсивность, %.

мидов, первичная фрагментация молекулярного иона замещенных глутаримидов III—VIII преимущественно протекает по направлению, ведущему к иону α , с интенсивностью 45—100%. Как и в случаях сукцинимидов [1, 2], этот ион отсутствует в спектре I ($R=CH_3$) и имеет довольно низкую (6%) интенсивность в спектре II ($R=C_2H_5$). С увеличением алкильного радикала наблюдается тенденция увеличения интенсивности иона α , которая по сравнению с интенсивностью соответствующего иона в [1], как правило, имеет более высокое значение. Судя по этому, можно предположить, что расширение гетероцикла на одну CH_2 -группу приводит к ослаблению R-O связи в алкоксизаменителе, и, образованный разрывом этой связи, перегруппировочный ион α оказывается более стабильным, чем соответствующий ион в [1]. Детальное рассмотрение масс-

спектров α -*n*-алкоксифенилглутаримидов II—VIII позволило представить следующую схему фрагментации этих соединений.

схема 1



Как видим, дальнейший распад перегруппировочного иона a протекает по направлению $a \rightarrow b$, $a \rightarrow v$, $a \rightarrow g$, $a \rightarrow d$, $a \rightarrow e$. Генезис ионов b и g подтверждается метастабильными ионами в масс-спектрах. Доказательством наличия процесса $a \rightarrow b$ является пик метастабильного иона с m/e 70,1, который наблюдается в спектрах II—VIII. Присутствие в спектрах соединений VII—VIII пика метастабильного иона с m/e 153,3 соответствует переходу $a \rightarrow g$ (m/e 205 \rightarrow m/e 177). Следующим направлением превращения иона a является элиминирование формилрадикала с участием атома водорода при α -углеродном атоме ($a \rightarrow d$).

Что касается процесса $a \rightarrow e$ (m/e 205 \rightarrow m/e 160), который подтверждается наличием пика метастабильного иона 124,8, присутствующего в масс-спектрах соединений с $R > C_2H_5$ (III—VIII), то, учитывая структурные особенности этих соединений, его можно представить как одностадийное элиминирование CO - и OH -групп из иона a . Последнее обстоятельство может служить прямым доказательством существования исходной молекулы в кето-енольном равновесии. Первичной фрагментацией молекулярного иона является также элиминирование алкоксильного радикала из молекулярного иона, ведущее к иону с m/e 188, который, потеряв частицу в 28 а. е., превращается в ион, по всей вероятности, имеющий строение e' (с m/e 160).

Генетическое родство ионов с m/e 188 и e' подтверждается пиком метастабильного иона с m/e 136 в спектре II. Следовательно, пик с m/e 160, интенсивность которого достигает 35%, является суммой двух разных по строению, но с одинаковым элементным составом пиков ионов e и e' . Учитывая сравнительно низкое значение интенсивности ионов

Նկարահանվել են α -պ-ալկօքսիֆենիլգլուտարիմիդների մասս-սպեկտրները: Ուսումնասիրվել են էլեկտրոնների հարվածի ազդեցությամբ նշված միացությունների տրոհման օրինաչափությունները: Բերված են այդ միացությունների մասս-սպեկտրները: Ցույց է տրված մասս-սպեկտրների միջոցով α -պ-ալկօքսիֆենիլգլուտարիմիդների նույնացման հնարավորությունները:

MASS SPECTRA OF α -*p*-ALKOXYPHENYLGLUTARIMIDES

R. T. GRIGORIAN, K. A. TATEVOSSIAN, S. A. AVETISSIAN
and O. L. MNJOYAN

The mass spectra of α -alkoxyphenylglutarimides have been obtained and a study of the correlations noted in the fragmentation of these compounds under electron impact has been carried out. The possibility of identifying the α -*p*-alkoxyphenylglutarimides by means of mass spectra has been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ր. Թ. Գրիգորյան, Կ. Ա. Թատեոսյան, Ս. Ա. Ավետիսյան, Օ. Լ. Մնջոյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 32, 379 (1979).
2. Ր. Թ. Գրիգորյան, Կ. Ա. Թատեոսյան, Ս. Ա. Ավետիսյան, Լ. Վ. Ազարյան, Օ. Լ. Մնջոյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 33, 320 (1980).
3. Օ. Լ. Մնջոյան, Ս. Ա. Ավետիսյան, Լ. Վ. Ազարյան, Ն. Բ. Ակոբյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 30, 66 (1977).

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ
 АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

III*. МАСС-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ
 ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ

Р. Г. МИРЗОЯН, С. М. СААҚЯՆ, Կ. А. ЭЛИАЗЯՆ и Б. В. ДОВЛАТЯՆ

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
 Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

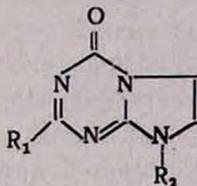
Поступило 24 X 1980

Исследованы масс-спектры некоторых производных имидазолино-симм-триазинов. Показано, что диссоциативная ионизация молекулярных ионов на первичных и вторичных стадиях распада в основном связано с разрывом связей как в имидазолиновом кольце, так и в боковых заместителях. Как правило, триазиновое кольцо распадается на более глубоких стадиях фрагментации.

Табл. 2, библ. ссылок 3.

Ранее [1] нами были изучены масс-спектры производных оксазолино- и тиазолино-симм-триазинов. На основании анализа масс-спектров высокого разрешения, меченого по кислороду (O^{18}) соединения, показано, что при электронном ударе оксазолиновое ядро до фрагментации раскрывается. Распад молекулярных ионов (M^+ -ионов) в случае тиазолино-симм-триазинов осуществляется преимущественно за счет разрыва связей в тиазолиновом кольце.

В продолжение этих работ нами исследованы масс-спектры ряда производных имидазолино-симм-триазинов I—VII, полученных при термоллизе О- и N-(β -хлорэтил)замещенных симм-триазинов [2, 3].

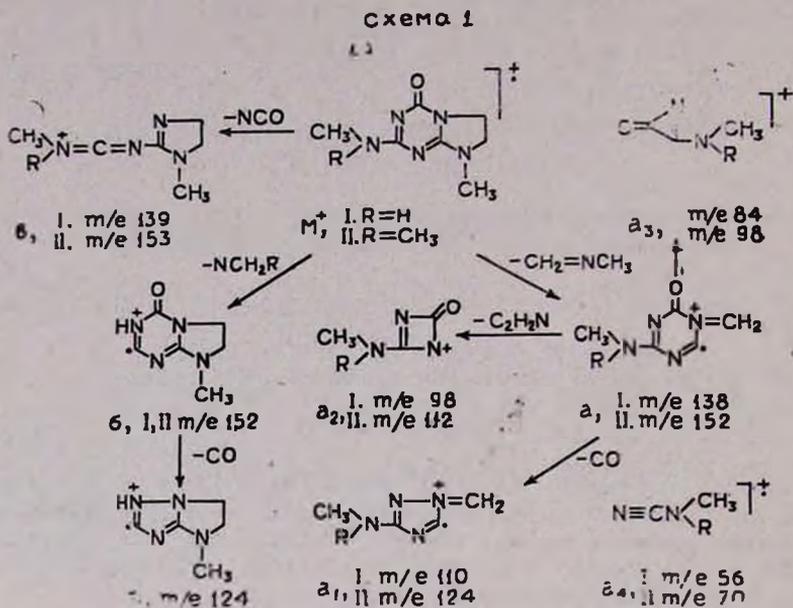


I—VII

- I. $R_1 = NHCH_3$, $R_2 = CH_3$; II. $R_1 = N(CH_2)_2$, $R_2 = CH_3$; III. $R_1 = N(CH_2)_2$, $R_2 = OCH_3$;
 IV. $R_1 = N(C_2H_5)_2$, $R_2 = OCH_3$; V. $R_1 = N(C_2H_5)_2$, $R_2 = C_2H_5$;
 VI. $R_1 = OCH_3$, $R_2 = C_2H_5$; VII. $R_1 = SCH_3$, $R_2 = \text{изо-C}_2\text{H}_5$.

* Второе сообщение см. в [1].

Первичные пути распада M^+ -ионов соединений I и II осуществляются преимущественно за счет разрыва связей как в имидазолиновом кольце, так и в боковом заместителе с последующей локализацией заряда на одном из атомов азота триазинового ядра.



Образование ионов a с m/e 138 и 152, соответственно, происходит при разрыве связей C_6-N_7 и C_6-C_9 в имидазолиновом кольце с локализацией заряда на атоме азота. Ион b с массой 152 образуется при элиминировании метил(диметил)аминогруппы с миграцией одного атома водорода к заряженному фрагменту. Ионы a и b далее теряют молекулу CO , приводя к ионам a_1 и b_1 . По данным масс-спектра высокого разрешения, соединения II (табл. 1), ионы a и b и a_1 и b_1 имеют одинаковый состав. Выбор структур ионов a и b сделан на основании сдвига пиков ионов a и a_1 на 14 $a. e.$ в сторону меньших m/e в масс-спектре соединения I.

Строение иона a подтверждается также его дальнейшим распадом, приводящим к ионам a_2 и a_3 с массами 98, 112 и 84, 98, соответственно, в которых заместитель в положении 2 полностью сохраняется.

Как видно из схемы 1, триазиновое ядро в основном распадается на вторичных стадиях диссоциативной ионизации, за исключением элиминирования частицы NCO из M^+ -иона с образованием ионов v , причем, если в масс-спектре соединения I интенсивность этого пика 20%, то в спектре соединения II 8%.

Диссоциативная ионизация N -метокси- и N -этилзамещенных имидазолино-симм-триазинов III—VI на первых стадиях распада связана с элиминированием заместителя у атома азота имидазолинового ядра.

Дальнейшая фрагментация образующихся при этом ионов в основном протекает по путям, представленным на схеме 1.

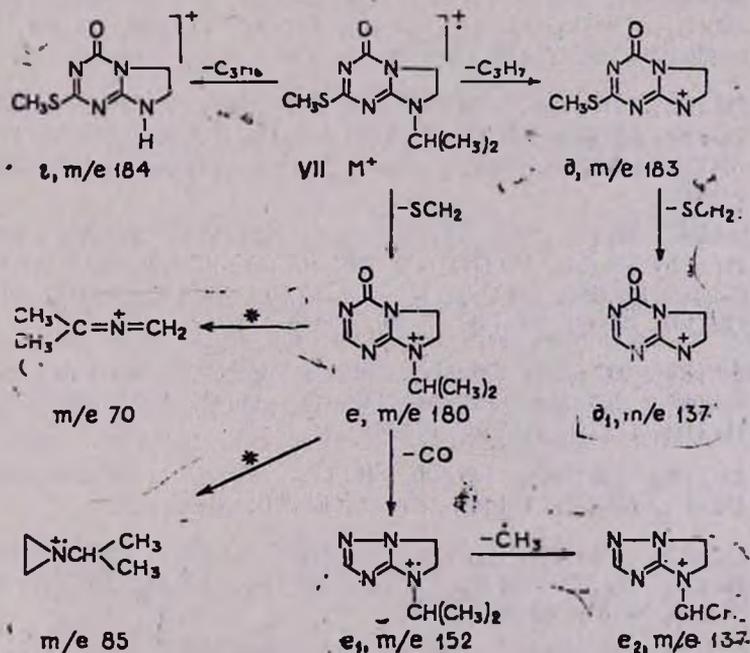
Таблица 1

Результаты определения элементного состава основных ионов в масс-спектрах соединений II и VII

II		VII	
Масса ионов	Элементный состав ионов	Масса ионов	Элементный состав ионов
153	$C_7H_{13}N_4$	169	$C_5H_5N_4OS$
152	$C_8H_8N_4O$	152	$C_7H_{10}N_3O$
124	$C_5H_8N_4$	137	$C_8H_8N_4, C_5H_5N_4O$
112	$C_4H_8N_3O$	85	$C_5H_{11}N$
98	$C_4H_6N_2O$	70	C_4H_8N

В масс-спектре *N*-*изо*-пропилзамещенного *симм*-триазина VII обращают на себя внимание самый интенсивный фрагментный пик иона с массой 70 (50%) и пик с *m/e* 85 с относительной интенсивностью 14%. По данным масс-спектра высокого разрешения (табл. 1), в состав этих ионов входят элементы имидазолинового ядра, образующиеся из псевдомолекулярного иона $(M-SCH_2)^+$ с массой 180 (ион *e*) при разрыве связей в имидазолиновом кольце (схема 2).

схема 2



Следует отметить, что ион с m/e 70, как и ион a в случае соединений I и II, образуется при разрыве связей C_6-N_7 и C_8-C_9 в имидазолиновом кольце. Однако, если в этом случае элементы имидазолинового кольца элиминируются в виде нейтральной частицы при сохранении заряда на атоме азота триазинового ядра, то в случае соединения VII из-за положительного индукционного эффекта (J^+ -эффект) изопропилового заместителя заряд частично локализуется на атоме азота имидазолинового кольца, что и является причиной возникновения ионов с m/e 70 и массой 85.

Вследствие локализации заряда на атоме азота имидазолинового кольца ион e распадается и путем последовательного элиминирования молекулы CO и радикала CH_3 с образованием ионов e_1 и e_2 . По данным масс-спектра высокого разрешения, ион с массой 137 является составным и отвечает ионам состава $C_6H_9N_4$ (ион e_2) и $C_5H_5N_4O$ (ион d_1). Ион состава d_1 образуется из иона $(M-C_3H_7)^+$ элиминированием молекулы CH_2S .

Таблица 2

Масс-спектры соединений I—VII*

Соединение	Значение m/e (относительные интенсивности, %)
I	182 (18), 181 (100), 180 (8), 153 (6), 152 (30), 139 (20), 138 (21), 137 (16), 125 (15), 124 (32), 123 (14), 112 (3), 110 (14), 98 (5), 84 (33), 83 (22), 70 (10), 56 (18)
II	196 (20), 195 (100), 194 (16), 181 (8), 180 (70), 166 (26), 153 (8), 152 (24), 151 (11), 139 (8), 126 (8), 125 (17), 124 (66), 112 (20), 98 (25), 97 (6), 83 (22), 82 (10), 71 (12), 70 (58)
III	212 (10), 211 (100), 182 (14), 181 (40), 180 (70), 167 (8), 166 (20), 153 (10), 152 (68), 151 (7), 139 (10), 138 (18), 137 (12), 125 (6), 124 (48), 123 (7), 111 (8), 110 (16), 99 (8), 98 (88), 83 (26), 71 (15), 70 (82), 69 (42)
IV	240 (6), 239 (42), 210 (15), 209 (32), 208 (100), 207 (11), 196 (14), 181 (12), 180 (54), 179 (12), 178 (22), 167 (8), 166 (22), 165 (12), 164 (8), 153 (8), 152 (20), 138 (12), 137 (8), 135 (10), 125 (8), 112 (11), 111 (12), 110 (10), 109 (9), 98 (12), 97 (30), 83 (18), 69 (17)
V	238 (20), 237 (62), 236 (12), 222 (17), 209 (24), 208 (100), 195 (15), 194 (45), 166 (10), 165 (6), 147 (15), 140 (12), 139 (22), 138 (10), 119 (18), 112 (8), 111 (10), 97 (14)
VI	197 (18), 196 (100), 195 (18), 181 (13), 168 (66), 167 (57), 153 (12), 139 (11), 138 (35), 124 (48), 83 (20), 82 (22), 70 (12)
VII	227 (23), 226 (100), 225 (14), 211 (34), 184 (34), 183 (14), 180 (24), 169 (21), 152 (22), 151 (9), 138 (20), 137 (40), 112 (14), 110 (12), 85 (14), 83 (10), 70 (50), 69 (12)

* Пики с относительными интенсивностями меньше 5% не приводятся.

Таким образом, наблюдаются принципиальные отличия в характере фрагментации производных имидазолино-сим-триазинов от оксазолино- и тиазолино-сим-триазинов, обусловленные главным образом природой гетероатома в пятичленном цикле.

Экспериментальная часть

Масс-спектры (табл. 2) получены на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 50 эВ и температурах на 20—30° ниже температуры плавления образца. Элементный состав основных ионов в масс-спектрах соединений II и VII (табл. 1) определялся на приборе высокого разрешения JMS-01-SG-2 фирмы Jeol (Япония).

ԿԵՆՍԱՐԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎ ԵՅՈՒԹԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԱՆ

III. ՄԻ ՔԱՆԻ ԻՄԻԴԱԶՈՒԼԻՆ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ԱՔԱՆՅԱՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԿ ԶԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Շ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ս. Մ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ Լ Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ

Ուսումնասիրված են իմիդազոլինո-սիմ տրիազինների մի քանի ածանցյալների մասս-սպեկտրները: Ցույց է տրված, որ մոլեկուլյար իոնների դիսոցիատիվ իոնացումը քայքայման առաջնային և երկրորդային ստադիաներում հիմնականում պայմանավորված է կապերի ճեղքումով ինչպես իմիդազոլինային օղակում, այնպես էլ կողմնային տեղակալիչներում: Իրրև կանոն տրիազինային օղակը քայքայվում է ճեղքման ավելի խոր ստադիաներում:

MASS SPECTROMETRY OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

III. INVESTIGATION OF THE MASS SPECTRA OF SOME IMIDAZOLINO-sym-TRIAZINE DERIVATIVES

R. G. MIRZOYAN, S. M. SAHAKIAN, K. A. ELIAZIAN
and V. V. DOVLATIAN

The mass spectra of some imidazolino-sym-triazine derivatives have been investigated. The molecular dissociative ionization in the primary and secondary decomposition steps has been shown to be conditioned by a bond cleavage in the imidazoline ring, as well as in the side-chain substituents. As a rule the triazine ring decomposes at deeper fragmentation stages.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Мирзоян, С. М. Саакян, М. П. Демирчян, А. В. Довлатян, В. В. Довлатян, ХГС, 1981.
2. В. В. Довлатян, К. А. Элизян, А. В. Довлатян, ХГС, 1977, 989.
3. В. В. Довлатян, А. В. Довлатян, К. А. Элизян, Р. Г. Мирзоян, ХГС, 1977, 1420.

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

ХV. АЛКИЛИРОВАНИЕ БРОМИСТОГО ТРИМЕТИЛ-Г-ФЕНИЛПРОПАРГИЛАММОНИЯ

Г. О. ТОРОСЯН, Г. Г. ГЕКЧЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 III 1981

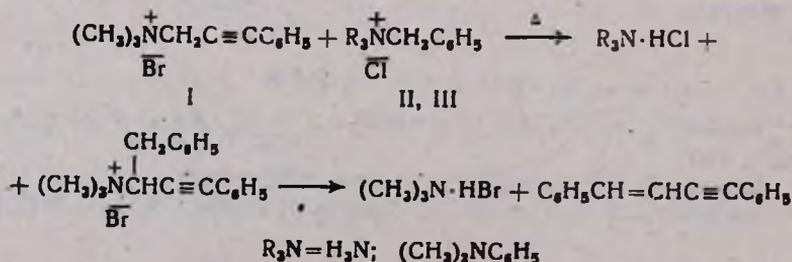
Установлено, что при нагревании бромистого триметил-γ-фенилпропаргиламмония с ЧАС, применяемыми в реакциях термического алкилирования элемент-Н кислот, образуются производные винилацетилена.

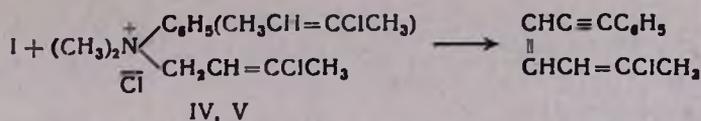
Аналогичные продукты образуются и при алкилировании триметил-γ-фенилпропаргиламмония хлористым бензилом и 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде.

Библ. ссылок 9.

Недавно нами было осуществлено термическое алкилирование бромистых солей триметилфенацил(ацетонил)аммония [1, 2] четвертичными аммониевыми солями (ЧАС), применяемыми в реакциях термического алкилирования элемент-Н кислот [3, 4]. Алкилированная соль в условиях реакции подвергалась β-отщеплению с образованием α,β-непредельного кетона с хорошими выходами. Таким образом, было установлено, что в роли С—Н кислот могут выступать и ЧАС.

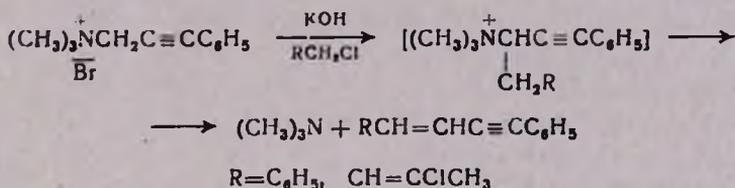
Можно было ожидать аналогичных результатов при использовании в качестве С—Н кислоты бромистого триметил-γ-фенилпропаргиламмония, имеющего протоноподвижные α-водородные атомы [5]. И действительно, в результате 3-часового нагревания бромистого триметил-γ-фенилпропаргиламмония (I) с хлористыми солями бензил- (II), диметилфенилбензил- (III), диметилфенил(3-хлор-2-бутенил)- (IV) и диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммония (V) выделены соответствующие производные винилацетилена с выходами 62, 42, 42, 5 и 18%, соответственно. Реакцию необходимо проводить в присутствии неозона-Д для предотвращения осмоления продуктов.





Во всех случаях наряду с основной реакцией имеет место, в той или иной степени, и конкурирующая реакция термического расщепления солей II—V с выделением соответствующего амина и хлористого алкила. Не вошедшая в реакцию часть исходной соли возвращается обратно (20—45%).

Далее алкилировали соль I хлористым бензилом и 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде.



В водно-щелочной среде, естественно, имеют место и побочные реакции: гидролиз алкилгалогенида с дальнейшим алкилированием образовавшегося спирта [6].

При взаимодействии с 1,3-дихлор-2-бутеном выделяются также незначительные количества винилацетилена и хлоропрена [7].

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей *n*-бутанол : этанол : уксусная кислота : вода, 10 : 7 : 3 : 2 (проявление—парами йода).

Общее описание термического алкилирования соли I. Смесь эквимолярных количеств исходных аммониевых солей нагревают на масляной бане 3 ч, затем разбавляют водой и экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт сушат над сульфатом магния, бензол отгоняют, перегонкой остатка выделяют продукты реакции. Водный слой обрабатывают поташом. Летучие амины поглощаются в системе поглотителей с титрованным раствором соляной кислоты. Обратным титрованием определяют количество летучего амина. Из водного слоя экстрагированием эфиром выделяют высококипящие амины. Выпариванием досуха подкисленного бромистым водородом водного слоя и экстрагированием абс. спиртом выделяют непрореагировавшую часть исходных солей.

1. Взаимодействие солей I и II. Из смеси 5,1 г (0,02 моля) I (т. плав. 185—187°, R_f 0,82) и 2,9 г (0,02 моля) II (т. пл., 130°, R_f 0,49) нагреванием при 130—135° получено 2,6 г 1,4-дифенилбутенина (62%), т. пл. 95° [8]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 770, 1550, 1600, 1635, 2235, 3100; 0,4 г (15%) хлористого бензила, т. кип. 65—66°/12 мм, n_D^{20} 1,5393 [9]. Из водного

слоя подщелочением выделено 0,011 моля (55%) летучего амина. Обратное получено 0,8 г (15%) соли, т. пл. 185°, R_f 0,82, не дает депрессии т. пл. в смеси с исходной солью.

II. Взаимодействие солей I и III. Из смеси 5,1 г (0,02 моля) I и 5,1 г (0,02 моля) III (т. пл. 82–83°, R_f 0,39) нагреванием при 115–120° получено 1,7 г 1,4-дифенилбутенина (42%), 0,6 г хлористого бензила (23%), 1,7 г диметиланилина (70%), т. кип. 90–91°/12 мм, n_D^{20} 1,5551 [10]. Из водного слоя подщелочением выделено 0,007 моля (25%) триметиламина. Обратное получено 4 г смеси исходных аммониевых солей с R_f 0,82 и 0,39.

III. Взаимодействие солей I и IV. Из смеси 5,1 г (0,02 моля) I и 4,9 г (0,02 моля) IV (т. пл. 49°, R_f 0,31) нагреванием при 120–125° получено 1,8 г 1-фенил-6-хлор-3,5-гептадиен-1-ина (42,5%), т. пл. 115–118°. Найдено %: С 78,5; Н 5,8; Cl 17,8. $C_{13}H_{11}Cl$. Вычислено %: С 77,04; Н 5,4; Cl 17,4. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620, 1660, 2230; 0,6 г 1,3-дихлор-2-бутена (24%), т. кип. 50–55°/12 мм, n_D^{20} 1,4762 и 2 г диметиланилина (85%). Обратное получено 3,2 г смеси исходных солей с R_f 0,82 и 0,31.

IV. Взаимодействие солей I и V. Из смеси 5,1 г (0,02 моля) I и 5,1 г (0,02 моля) V (гигроскопична) нагреванием при 155–160° получено 0,7 г 1-фенил-6-хлор-3,5-гептадиен-1-ина (18%), 0,6 г диметил-3-хлор-2-бутиламина (22%), т. кип. 140–150°, т. пл. пикрата 118–119°. Обратное получено 7,5 г смеси исходных солей

Общее описание алкилирования-расщепления бромистого триметил- γ -фенилпропаргиламмония алкилгалогенидами в водно-щелочной среде. В реакционную колбу, соединенную с системой поглотителей с титрованным раствором соляной кислоты, помещают эквимольные количества ЧАС и алкилгалогенида. К реакционной смеси в течение 15 мин при перемешивании добавляется двойное мольное количество 40% водного раствора едкого кали. Перемешивание продолжают еще 3 ч, экстрагируют бензолом, бензольный экстракт высушивают и бензол отгоняют. Перегонкой остатка выделяют продукты реакции. Обратным титрованием содержимого поглотителей определяют количество летучих аминов. В водном слое реакционного остатка титрованием определяют количество образовавшегося ионного галоида. Нейтрализацией водного слоя, выпариванием досуха и экстрагированием абс. спиртом выделяют непрореагировавшую часть исходной соли.

Va. Взаимодействие соли I с хлористым бензолом. Из 5,1 г (0,02 моля) I, 2,5 г (0,02 моля) хлористого бензила и 0,04 моля 40% водного раствора КОН получено 1,6 г (40%) 1,4-дифенилбутенина, 0,75 г (30%) хлористого бензила, 0,19 г (9%) бензилового спирта, т. кип. 78–79°/6 мм, n_D^{20} 1,5395 [9]; 0,27 г (14%) дибензилового эфира, т. кип. 157–160°/15 мм. В водном слое установлено образование 0,6 г-ат ионного галоида на моль взятого в реакцию хлористого бензила, в поглотителях найдено 0,007 моля триметиламина. Из водного слоя обратно получено 2,5 г (50%) исходной соли с R_f 0,82.

V6. Опыт проведен аналогично опыту Va с той лишь разницей, что после 3-часового перемешивания реакционная смесь оставляется на ночь. Получено 1,7 г (42%) 1,4-дифенилбутенина, 0,01 г (5%) хлористого бензила, 0,01 г (5%) бензилового спирта, 0,67 г (34%) дибензилового эфира, 0,008 моля триметиламина. В водном слое установлено образование 0,73 г-ат ионного галоида на моль взятого в реакцию хлористого бензила. Обратно получено 2,2 г (43%) исходной соли.

V1a. Взаимодействие соли I с 1,3-дихлор-2-бутеном (ДХБ). Из 5,1 г (0,02 моля) I, 2,5 г (0,02 моля) ДХБ и 0,04 моля 40% водного раствора КОН получено 1,66 г (41%) 1-фенил-6-хлор-3,5-гептадиен-1-ина, 0,6 г (25%) ДХБ, 0,21 г (10%) 3-хлоркротилового спирта, 0,22 г (12%) ди-3-трихлоркротилового эфира, т. кип. 72—75°/12 мм, n_D^{20} 1,4835. В водном слое установлено образование 0,55 г-ат ионного галоида на моль взятого в реакцию ДХБ, в поглотителях найдено 0,0075 моля амина. Обратно получено 2,6 г (52%) исходной соли.

VI6. Опыт проведен аналогично VI с той лишь разницей, что после 3-часового перемешивания реакционная смесь оставялась на ночь. Получено 1,8 г (45%) 1-фенил-6-хлор-3,5-гептадиен-1-ина, 0,017 г (7%) ДХБ; 0,01 г (5%) 3-хлоркротилового спирта, 0,59 г (30%) ди-3-хлоркротилового эфира, 0,008 моля триметиламина. Образовалось 0,75 г-ат ионного галоида на г-моль взятого в реакцию ДХБ. Обратно получено 2,4 г (50%) исходной соли.

ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

XV. ՏՐԻՄԵԹԻԼ-Գ-ՖԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄ ԲՐՈՄԻԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ

Գ. Ն. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Գ. Ն. ԳԵԿՉՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Իրականացվել է տրիմեթիլ-γ-ֆենիլպրոպարգիլամոնիում բրոմիդի ալկիլումը մոնո- և տետրատեղակալված ամոնիում քլորիդներով. Ալկիլված աղը ռեակցիայի պայմաններում ենթարկվում է հետագա β-ճեղքման, առաջացնելով վինիլացետիլենի համապատասխան ածանցյալներ: Նույնպես արգասիքներ ստացվել են ելային աղը ջրահիմնային միջավայրում բենզիլ քլորիդով կամ 1,3-դիքլոր-2-բութենով ալկիլման ժամանակ:

AMMONIUM SALTS IN THE ALKYLATION REACTIONS

XV. ALKYLATION OF TRIMETHYL-γ-PHENYLPROPARGYL AMMONIUM BROMIDE

G. O. TOROSSIAN, G. G. GEGCHIAN and A. T. BABAYAN

It has been found that trimethyl-γ-phenylpropargyl ammonium bromide when heated with ammonium salts undergoes alkylation forming vinylacetylene derivatives. Similar products have been obtained when ammonium salts reacted with benzyl chloride or 1,3-dichloro-2-butene in aqueous alkaline solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, ДАН Арм. ССР, 70, 3 (1980).
2. Г. Г. Гекчян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 465 (1981).
3. А. Е. Порай-Кошиц, студ. А. Ф. Максимов, ЖРФХО, 43, 673 (1911).
4. А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм.ССР, физ-мат., техн. науки, 3 (1950).
5. А. Т. Бабаян, И. А. Абрамян, А. В. Атомян, И. С. Кислина, М. И. Винник, Арм. ж., 28, 965 (1975).
6. Г. Г. Гекчян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 34 (1981).
7. А. Т. Бабаян, Н. Г. Варданян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 1610 (1955).
8. F. Straus, Lieb. Ann., 342, 190 (1905).
9. Спр. химика, том II, Изд. «Химия», М., 1965.

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ С-Н КИСЛОТАМИ

Д. С. ХАЧАТРЯН, Н. М. МОРЛЯН, Р. Г. МИРЗОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
 Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 II 1981

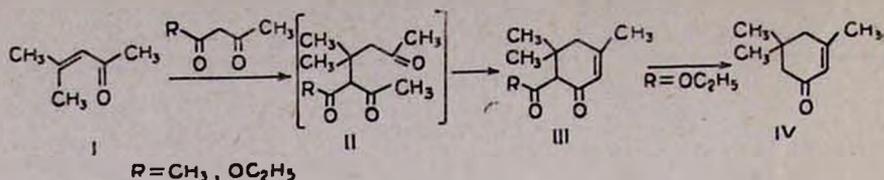
Показано, что уменьшением молярного соотношения протонного растворителя и увеличением количества углекислого калия можно добиться циклоконденсации α,β -непредельных кетонов С-Н кислотами. При этом найдено, что выход продукта циклоалкилирования окиси мезитила ацетилацетоном значительно ниже при применении протонных и апротонных растворителей, чем при проведении реакции в отсутствие растворителя.

Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

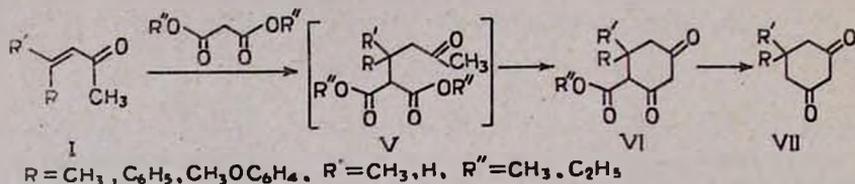
Ранее нами было показано, что α,β -непредельные кетоны вступают в реакцию Михаэля в присутствии углекислого калия в качестве катализатора [1, 2]. При проведении реакций в спиртовой среде было установлено, что конденсация β -арилзамещенных α,β -непредельных кетонов с малоновым эфиром приводит только к продуктам присоединения по кратной связи, в то время как окись мезитила в реакцию не вступает [3].

В продолжение этих работ нами осуществлено циклоалкилирование анизальацетона и бензальацетона малоновым эфиром и диметилмалонатом и окиси мезитила малоновым эфиром, диметилмалонатом, ацетоуксусным эфиром и ацетилацетоном в спиртовых средах.

Оказалось, что уменьшением молярного соотношения протонного растворителя и увеличением количества углекислого калия можно добиться не только циклизации продуктов присоединения по Михаэлю, но и циклоконденсации окиси мезитила указанными С-Н кислотами. При циклоконденсации окиси мезитила ацетоуксусным эфиром найдено, что наибольший выход (90%, табл. 2) продукта циклоалкилирования—изофорона (IV), наблюдается при кипячении в течение 3 ч смеси окиси мезитила, ацетоуксусного эфира, этилового спирта и углекислого калия, взятых в молярном соотношении 1:1:1:0,7. Интересно отметить, что при проведении этой реакции в отсутствие спирта увеличение количества поташа приводит к уменьшению выхода целевого продукта.



Алкилирование бензальацетона и окиси мезитила малоновым эфиром и диметилмалонатом в вышеуказанных условиях приводит к образованию производных 4-алкоксикарбонилциклогександионов-1,3 (IV) с высокими выходами, в то время как выход продуктов циклоалкилирования анизальацетона составляет 50--60%.



Далее при изучении конденсации окиси мезитила ацетилацетоном выяснилось, что последний в отличие от ацетоуксусного эфира не приводит к высокому выходу продукта циклоалкилирования—III. Более того, в данном случае выход значительно ниже, чем при проведении реакции в отсутствие спирта [1]. Следует отметить, что выход продукта циклоалкилирования окиси мезитила ацетилацетоном не увеличивается и при применении других протонных (метанол, пропанол, бутанол) и апротонных (бензол, диметилсульфоксид) растворителей, а также при замене углекислого калия углекислым натрием или литием.

Строение синтезированных β -дикетонов доказано сравнением с известными образцами, а также ИК и масс-спектрометрическими методами анализа. В ИК спектрах соединений VI (в вазелиновом масле) наблюдаются характеристические полосы поглощения карбонильных групп сложноефирного характера при $1735\text{--}1745\text{ см}^{-1}$, а также полосы при $1600\text{--}1620$ и $2400\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, указывающие на енольный характер циклогександионов-1,3.

Более определенные данные о строении III, VI, VII получены исследованием их масс-спектров (табл. 1). Все изученные соединения имеют пики молекулярных ионов (M^+ -ионов), а основные пути диссоциативной ионизации подтверждают предложенные структуры. Для циклогександионов VI ($R'' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, R = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, R' = \text{H}$) на первой стадии распада M^+ -ионов характерно элиминирование элементов алкоксикарбонильной группы в виде частиц RON и COOR с образованием ионов α, β и γ с массами 244, 217 и 216, соответственно.

мыми интенсивными пиками в спектре являются пики ионов $(M-CH_3)^+$, $(M-CH_3CO)^+$ и $(M-CH_3-CH_2CO)^+$. Пик последнего иона имеет максимальную интенсивность. Высокой интенсивностью обладает и пик иона с m/e 82, который образуется по реакции ретродиенового распада (табл. 1).

Таким образом, масс-спектры изученных соединений являются достаточно характеристичными, что обеспечивает их полную идентификацию.

Таблица 1

Масс-спектры соединений III, VI, VII*

Соединение	Значения m/e (относительные интенсивности пиков ионов, %)
III ($R=CH_3$)	181 (8), 180 (60), 165 (40), 138 (10), 137 (72), 123 (100), 122 (16), 109 (12), 108 (7), 107 (8), 83 (17), 82 (82), 43 (54)
VI ($R=R'=R''=CH_3$)	198 (4), 167 (32), 151 (8), 141 (60), 138 (22), 135 (8), 123 (8), 109 (100), 100 (72), 82 (6), 81 (18), 69 (14), 68 (16), 67 (42)
VI ($R=C_6H_5$, $R'=H$, $R''=CH_3$)	247 (14), 246 (100), 216 (22), 215 (55), 214 (34), 189 (14), 188 (22), 187 (100), 186 (18), 172 (22), 171 (20), 159 (26), 158 (28), 145 (27), 144 (72), 131 (70), 130 (12), 105 (16), 104 (72), 103 (44), 102 (25), 91 (22), 78 (18), 77 (31)
VI ($R=CH_3OC_6H_4$, $R'=H$, $R''=CH_3$)	277 (18), 276 (100), 245 (14), 244 (54), 243 (34), 219 (34), 218 (14), 217 (72), 216 (24), 213 (45), 202 (15), 201 (22), 189 (24), 188 (20), 187 (10), 175 (18), 174 (54), 161 (60), 159 (15), 158 (15), 147 (10), 146 (18), 145 (24), 135 (86), 133 (25), 131 (18), 108 (22), 103 (17), 91 (21)
VI ($R=CH_3OC_6H_4$, $R'=H$, $R''=C_2H_5$)	291 (18), 290 (92), 245 (16), 244 (56), 243 (45), 233 (23), 218 (14), 217 (86), 213 (25), 189 (24), 188 (18), 175 (20), 174 (48), 162 (17), 161 (64), 160 (14), 159 (12), 147 (16), 146 (12), 145 (22), 135 (34), 134 (100), 133 (42), 131 (15), 108 (30), 103 (20), 91 (45)
VII ($R=CH_3OC_6H_4$, $R'=H$)	219 (10), 218 (56), 276 (16), 162 (12), 161 (100), 135 (15), 134 (95), 119 (16), 91 (15)

* Приведены пики с интенсивностью >5% от максимального.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20, масс-спектры—на МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 50 эВ и температурах напуска на 20—30° ниже температуры плавления изученных соединений.

Изофорон IV. Смесь окиси мезитила, ацетоуксусного эфира, этилового спирта и K_2CO_3 кипятят на водяной бане 3 ч. После отгонки этилового спирта к реакционной смеси добавляют 100 мл воды и кипятят еще 2 ч. Реакционную смесь нейтрализуют соляной кислотой и после от-

гонки азеотропа (этанол—вода) до температуры в массе 95° органический слой отделяют и перегоняют в вакууме. Получают 3,5,5-триметил-2-циклогексен-1-он (изофорон) с температурой кипения 85°/6 мм, n_D^{20} 1,4785, d_4^{20} 0,9250 [1]. Молярные количества исходных компонентов и выходы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость выхода изофорона от условий проведения реакции

Количество реагента, моли				Температура выдержки, °С	Выход, %
окиси мезитила	ацетоуксусного эфира	этанола	K ₂ CO ₃		
0,1	0,1	2	0,01	76—77	—
0,5	0,5	2	0,1	78—80	20—25
0,5	0,5	1	0,1	82—85	35—40
0,5	0,5	1	0,25	82—85	68—72
0,5	0,5	1	0,35	82—85	77—8,1
0,5	0,5	0,5	0,25	89—92	78—82
0,5	0,5	0,5	0,35	89—92	88—90
0,5	0,5	—	0,05—0,35	95—110	65—40

4-Алкоксикарбонилциклогександионы-1,3 (VI). Смесь 0,5 моля окиси мезитила (бензальацетона, анизальацетона), 0,5 моля малонового эфира (диметилмалоната), 100 мл этилового (метилового) спирта и 45 г K₂CO₃ кипятят на водяной бане 4—5 ч. После охлаждения реакционной смеси до 0° выпавшие кристаллы отделяют, промывают 5% раствором соляной кислоты и перекристаллизовывают из соответствующих растворителей (табл. 3).

Циклогександионы-1,3 (VII). Омылением и последующим декарбоксилированием VI аналогично [1—4] получены производные циклогександиона-1,3 (табл. 3).

6-Ацетил-3,5,5-триметил-2-циклогексен-1-он (III, R=CH₃). Смесь 50 г (0,5 моля) ацетилацетона, 50 г (0,51 моля) окиси мезитила, 30 мл этилового спирта и 35 г K₂CO₃ кипятят на водяной бане 3 ч. После отгонки этилового спирта и нейтрализации реакционной среды органический слой перегоняют в вакууме. Получено 5,3 г (5,9%) III с температурой кипения 110°/10 мм, n_D^{20} 1,4960, d_4^{20} 1,0061 [1].

α,β-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՑԻԿԼՈԱԿԻԼՈՒՄԸ C-H ԹԹՈՒՆԵՐՈՎ

Դ. Ս. ԽԱԶԱՏԵԱՆ, Ե. Մ. ՄՈՐԼՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԻՐՋՈՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Յույց է տրված, որ փոքրացնելով պրոտոնային լուծիչի մոլյար հարաբերակցումը չհազեցած կետոնի նկատմամբ և մեծացնելով կալիումի կարբոնատի քանակությունը, կարելի է իրականացնել վերոհիշյալ կետոնների ցիկլոալկիլումը:

Циклогексаноны-1,3 (VI и VII)

Соединение	R	R'	R''	Растворитель для перекристаллизации	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹	Литература
							С	Н	С	Н		
VI	CH ₃	CH ₃	CH ₃	ацетон	88	89	60,37	6,99	60,59	7,12	1020, 1035, 1130, 1160, 1230, 1270, 1540, 1590-1620, 1740, 2400-2800	—
VI	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	бензол—петр. эфир	75	85	—	—	—	—	—	[1]
VI	C ₆ H ₅	H	CH ₃	уксусная кислота	148	92	68,41	5,58	68,28	5,73	940, 960, 1015, 1050, 1530, 1590, 1610-1630, 1740, 2450-2800, 3030-3060	—
VI	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	этанол	144	89	—	—	—	—	—	[2]
VI	CH ₃ C ₆ H ₄	H	CH ₃	метанол	189	61	65,05	5,91	65,21	5,84	940, 980, 1015, 1030, 1055, 1520, 1580, 1600-1620, 1720, 2400-2800	[4]
VI	CH ₃ O C ₆ H ₄	H	C ₂ H ₅	ацетон	156	54	—	—	—	—	—	[4]
VI	CH ₃	CH ₃	—	вода	149	65-70	—	—	—	—	—	[1]
VII	C ₆ H ₅	H	—	разб. этанол	183	60-65	—	—	—	—	—	[2]
VII	CH ₃ O C ₆ H ₄	H	—	разб. этанол	175	40-45	—	—	—	—	—	[4]

CYCLOALKYLATION OF α,β -UNSATURATED KETONES BY MEANS OF C—H ACIDS

D. S. KHACHATRIAN, N. M. MORLIAN, R. G. MIRZOYAN
and S. O. BADANIAN

It has been shown that the cyclocondensation of α,β -unsaturated ketones by means of C—H acids may be achieved by decreasing the mole ratio of the protonic solvent to the α,β -unsaturated ketone and by increasing the quantity of potassium carbonate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Морлян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 866, 874 (1978).
2. Д. С. Хачатрян, Н. М. Морлян, Р. Г. Мирзоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 850 (1980).
3. Д. С. Хачатрян, Н. М. Морлян, П. В. Мхитарян, Р. Г. Мирзоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 34, 480 (1981).
4. A. Lespagnol, J. Schmitt, Bull. Soc. Chim. France, 1950, 458.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АЛКИЛИРОВАНИЯ АЛКОКСИЭТИЛВИНИЛ- И ДИВИНИЛКЕТОНОВ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕКИСЛОГО КАЛИЯ

Д. С. ХАЧАТРЯН, Н. М. МОРЛЯН, Р. Г. МИРЗОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
 Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 III 1981

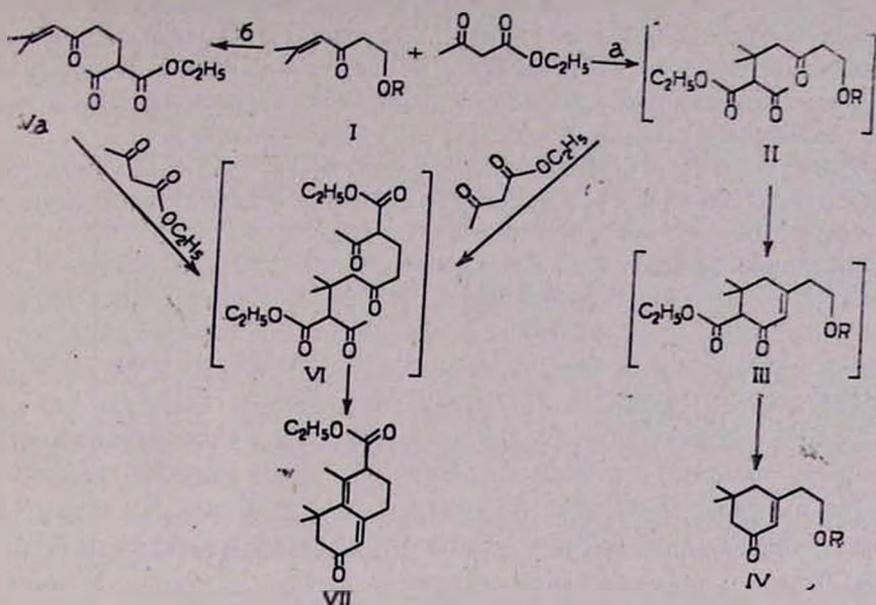
Проведено алкилирование β' -алкоксиэтил- β,β -непредельного кетона ацетоуксусным и малоновым эфирами, а также ацетилацетоном. Показано, что в присутствии углекислого калия ацетоуксусный эфир реагирует по β,β -диметилвинильной группе алкоксиэтилвинилкетона, в то время как ацетилацетон и малоновый эфир — по потенциально винильной группе.

Табл. 4, библиограф. ссылок 8.

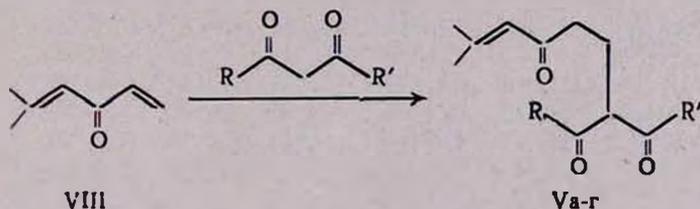
Недавно нами сообщалось, что в присутствии углекислого калия α,β -непредельные кетоны как в спиртовой среде, так и в отсутствие растворителя гладко циклоалкилируются О-Н кислотами [1—3]. В ходе исследований найдено, что при использовании углекислого калия [4] вместо ацетата натрия [5] β,β -диметилвинил- β' -алкоксиэтилкетоны реагируют с ацетоуксусным эфиром по β,β -диметилвинильной группе с образованием продуктов циклоалкилирования.

Целью настоящей работы является исследование реакции алкилирования β,β -диметилвинил- β' -алкоксиэтил- и β,β -диметилдивинилкетон ацетоуксусным и малоновым эфирами, а также ацетилацетоном в спиртовой среде и в отсутствие растворителя. Оказалось, что при алкилировании алкоксиэтилвинилкетон (I) ацетоуксусным эфиром в спиртовой среде в присутствии углекислого калия, кроме 3-(2-алкоксиэтил)-5,5-диметил-2-циклогексен-1-она (IV) [4], получается продукт бис-присоединения ацетоуксусного эфира к β -алкоксиэтилвинилкетону (VI), который в условиях реакции превращается в VII.

Образование этилового эфира бицикло [4,4,0]-2,10,10-триметил-8-оксо-1,6-декадиен-3-карбоновой кислоты (VII), по-видимому, можно объяснить либо присоединением ацетоуксусного эфира по β,β -диметилвинильной группе алкоксиэтилвинилкетона через промежуточное соединение II (путь а), либо присоединением ацетоуксусного эфира к непредельному кетозфиру Va (путь б).

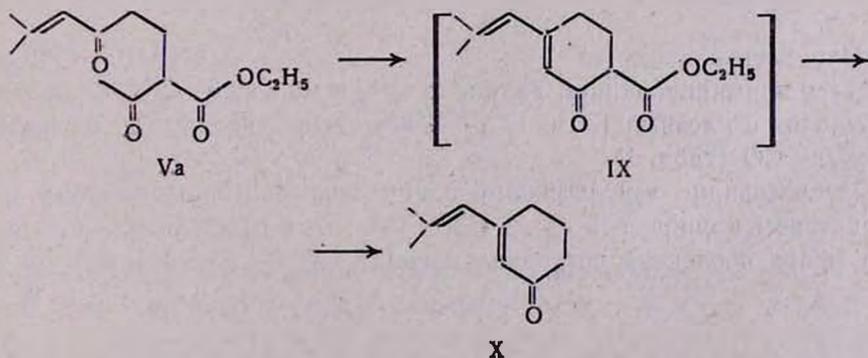


Для выяснения этого был осуществлен синтез этилового эфира 2-ацетил-7-метил-5-оксо-6-октеновой кислоты (Va) взаимодействием β,β -диметилдивинилкетона (VIII) с ацетоуксусным эфиром в присутствии каталитического количества углекислого калия.



а. $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{OC}_2\text{H}_5$, б. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, в. $\text{R}=\text{R}'=\text{OC}_2\text{H}_5$, г. $\text{R}=\text{R}'=\text{OCH}_3$.

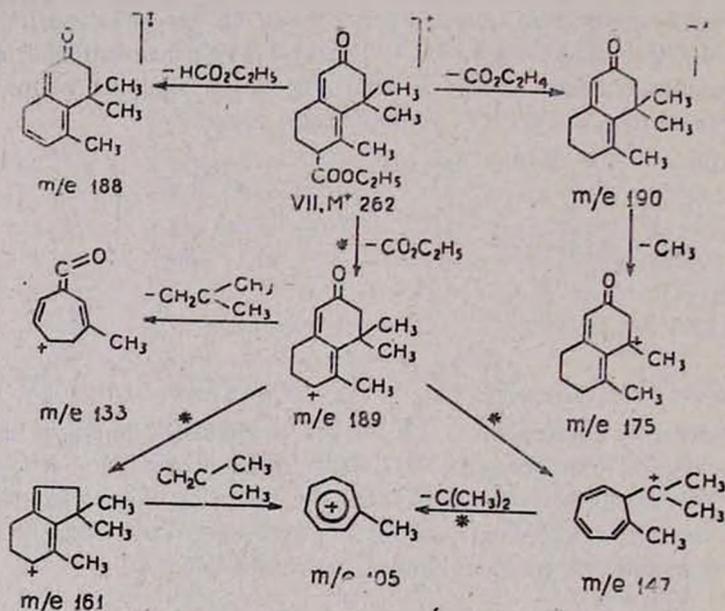
Дальнейшая конденсация Va с ацетоуксусным эфиром в спиртовой среде привела к образованию VII. Параллельно получен 3-(2-метил-1-пропенил)-2-циклогексен-1-он (X) с 30% выходом. Было показано, что в этих условиях соединение X можно синтезировать с 85% выходом за счет внутримолекулярной циклоконденсации Va.



Поскольку в продуктах реакции алкоксиэтилвинилкетона с ацетоуксусным эфиром не обнаружены IX, X (по ГЖХ), можно предположить, что соединение VII в основном образуется по пути *a*. В пользу этого предположения свидетельствует и образование в ходе данной реакции соединения IV.

Следует отметить, что при конденсации I и VIII с ацетоуксусным эфиром при 120—130° без растворителя в присутствии углекислого калия также образуется некоторое количество VII.

Согласно данным масс-спектрометрии (табл. 1), в спектре соединения IV присутствует интенсивный пик молекулярного иона (85%) и осколочные ионы, обусловленные распадом этоксиэтильного заместителя. Пики с массами 166 и 152 отвечают ионам $(M-C_2H_4)^+$ и $(M-OC_2H_4)^+$, соответственно. Первый ион последовательно теряет молекулу CO и радикал CH_3 с образованием ионов с m/e 138 и 123. Максимальным пиком в спектре является пик иона с массой 135, образующегося при элиминировании молекулы C_2H_5OH из иона $(M-CH_3)^+$. Основные пути распада M^+ иона соединения VII с массой 262, подтвержденные метастабильными переходами, представлены схемой.



При электронном ударе M^+ -ион соединения X с массой 150 распадается элиминированием радикала CH_3 и молекулы C_2H_4 с образованием ионов с массами 135 и 122, соответственно, которые далее теряют молекулу CO (табл. 1).

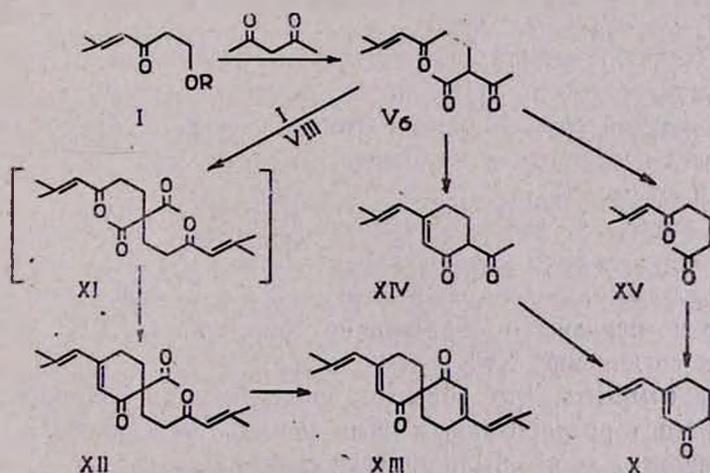
Исследование циклоалкилирования алкоксиэтилвинилкетона ацетилацетоном в спиртовой среде показало, что в отличие от ацетоуксусного эфира последний вступает в реакцию путем присоединения к по-

тениально винильной группе соединения I, приводя к образованию продуктов моно- и бис-алкилирования Vб, X—XV.

Таблица 1

Масс-спектры синтезированных соединений

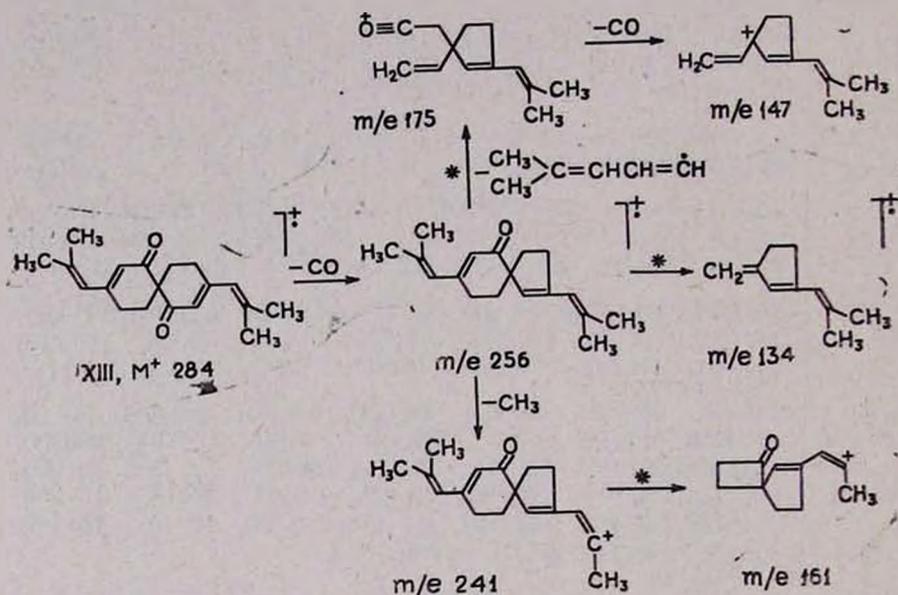
Соединение	Значение m/e (относительные интенсивности пиков ионов, %)
IV ($R=C_2H_5$)	197 (14), 196 (30), 181 (12), 167 (12), 166 (55), 153 (16), 152 (86), 151 (10), 150 (14), 139 (10), 138 (76), 137 (12), 136 (12), 135 (100), 125 (10), 124 (7), 123 (40), 107 (16)
VII	263 (10), 262 (54), 247 (8), 202 (10), 190 (56), 189 (100), 188 (32), 176 (10), 175 (33), 174 (16), 173 (20), 162 (11), 161 (16), 160 (10), 159 (9), 148 (14), 147 (72), 146 (16), 145 (14), 134 (14), 133 (30), 132 (14), 131 (14), 119 (34), 117 (10), 107 (8), 106 (9), 105 (22), 91 (24)
X	152 (8), 150 (62), 135 (26), 122 (10), 107 (24), 95 (10), 94 (86), 93 (20), 91 (15), 83 (22), 80 (10), 79 (100), 78 (8), 77 (22), 65 (17)
XII	302 (10), 261 (8), 260 (40), 250 (7), 242 (8), 219 (8), 205 (26), 192 (10), 191 (6), 189 (8), 177 (14), 175 (8), 163 (34), 162 (8), 161 (23), 153 (12), 151 (8), 150 (54), 135 (15), 107 (12), 94 (12), 83 (100), 79 (16), 55 (26)
XIII	285 (22), 284 (100), 269 (22), 267 (12), 256 (20), 241 (24), 201 (10), 177 (20), 175 (30), 163 (60), 162 (28), 161 (80), 150 (44), 149 (30), 148 (17), 147 (26), 134 (92), 133 (18), 107 (32), 94 (50), 82 (32)
XVIII ($R=C_2H_5$)	385 (22), 384 (86), 369 (20), 340 (14), 339 (55), 338 (22), 312 (8), 311 (22), 310 (34), 397 (8), 293 (14), 292 (10), 277 (16), 266 (14), 265 (34), 264 (15), 251 (22), 237 (13), 236 (22), 225 (10), 219 (28), 205 (16), 191 (23), 179 (25), 177 (22), 173 (15), 160 (32), 155 (18), 151 (14), 137 (33), 133 (16), 132 (10), 128 (16), 127 (10), 126 (16), 115 (22), 100 (14), 99 (56), 83 (95)



Выяснилось, что внутримолекулярная циклоконденсация Vб в спиртовой среде приводит к смеси соединений X, XIV и XV, а конденсация

с дивинилкетонем (VIII) или с алкоксиэтилвинилкетонем (I)—в основном к продуктам XII и XIII. Соединения XII—XV были получены также при циклоконденсации I и VIII с ацетилацетоном в отсутствие растворителя при 120—130° в присутствии углекислого калия.

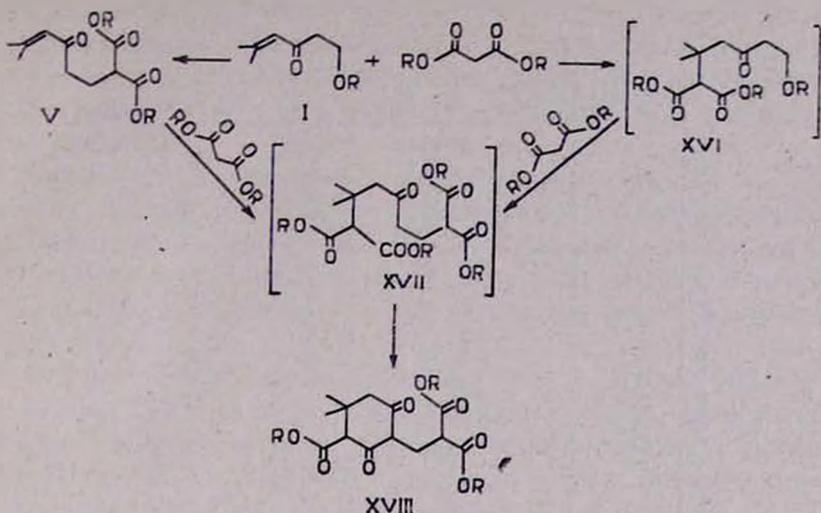
В масс-спектре соединения XII пик M^+ -иона с массой 302 имеет низкую интенсивность (10%), высокой интенсивностью обладают пики осколочных ионов, обусловленные распадом боковых заместителей (табл. 1). Диссоциативная ионизация XIII протекает достаточно селективно. В его спектре присутствуют несколько характеристических пиков ионов, пути образования которых, подтвержденные метастабильными переходами, приведены в схеме.



Далее было проведено алкилирование соединения I малоновым эфиром. Оказалось, что, кроме продукта присоединения Vb по потенциально винильной группе алкоксиэтилвинилкетона, образуется также продукт бис-присоединения малонowego эфира XVIII с последующей циклизацией по схеме.

Синтез этилового эфира 6,6-диметил-2,4-диоксо-3-(2,2-диэтоксикарбонилэтил)циклогексан-1-карбоновой кислоты (XVIII) осуществлен также по реакции Михаэля—конденсацией Vb с малоновым эфиром. Эти данные не исключают образования кетоефира XVIII через промежуточное соединение XVI.

Следует отметить, что попытки проведения внутримолекулярной циклизации Vb, разработанном нами методом не привели к положительным результатам, что было показано ранее Назаровым [6] при проведении реакции в присутствии алкоголята натрия.



Из вышеизложенного следует, что исследованные С—Н кислоты реагируют с β,β -диметилвинил- β' -алкоксиэтилкетон по-разному. В случае ацетоуксусного эфира реакция протекает по β,β -диметилвинильной группе, в случае же ацетилацетона и малонового эфира—по потенциально винильной группе.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектров (табл. 2—4).

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний эталон ТМС, растворитель ССl₄, температура 34°. Масс-спектры получены на масс-спектрометре МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 50эВ и температуре напуска 20—50°.

Индивидуальность продуктов контролировалась ГЖХ на приборе ЛХМ-8Д с катарометром, подвижная фаза хроматон N-AW с 5% апиэзона, температура колонки 140—200°.

1. Циклоконденсация β,β -диметилвинил- β' -алкоксиэтил- и β,β -диметилдвинилкетон с ацетоуксусным эфиром: а) в спиртовой среде. Смесь 31,2 г (0,2 моля) β,β -диметилвинил- β' -этоксиэтилкетона, 26 г (0,2 моля) ацетоуксусного эфира, 20 г K₂CO₃ и 30 мл этанола кипятят на водяной бане 3 ч. После отгонки этанола реакционную смесь охлаждают, нейтрализуют 10% раствором соляной кислоты, отделяют органический слой и после сушки над сульфатом магния перегоняют в вакууме (табл. 2).

б) в отсутствие растворителя. Аналогично [4] конденсацией 0,2 моля I (R=CH₃, C₂H₅) с 0,2 моля ацетоуксусного эфира получены соединения IV и VII (табл. 2).

Таблица 2

Циклоконденсация β,β -диметилвинил-3'-алкоксиптил- и β,β -диметилдвинилкетонс с ацетоуксусным эфиром

Соединение	R	Выход. %			Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	ПМР спектр, $\delta, \text{м. д.}$	Литература
		a	b	c						
IV	CH ₃	—	33	—	100—102,3	1,4880	0,9730			[4]
IV*	C ₂ H ₅	40	28	—	105—108/2	1,4835	0,9595	1110, 1125, 1370, 1635, 1675, 3030	1,10 с (6H, CH ₃), 1,22 т (3H, OCH ₂ CH ₃), 2,18 уш (2H, CH ₂), 2,30 ш (2H, CH ₂), 2,48 т (2H, CH ₂ CH ₂ O), 3,55 к (2H, CH ₃ CH ₂ O), 3,64 т (2H, CH ₂ CH ₂ O), 5,89 м (1H, =CH).	
II**	—	37	20—25	12,5	175—178,4	1,5350	1,055	1150, 1170, 1220, 1590, 1630, 1675, 1735, 3030	1,08 с (6H, CH ₃), 1,30 т (3H, CH ₃ CH ₂ O), 1,88 уш (3H, CH ₃ C=), 2,28 уш (2H, CH ₂ C=O), 4,16 к (2H, CH ₃ CH ₂ O), 2—3 м (5H, CH ₂ CH ₂ CH), 5 75 ш (1H, =CH).	
X	—	—	—	59,8	99 - 102,3	1,5320	0,9786	1590, 1605, 1630	1,66 п 1,68 уш (6H, =CCH ₃), 1,7—2,3 м (6H, CH ₂), 5,60 ш (2H, =CH).	[7]

* Найдено %: С 73,26; Н 10,4. С₁₃Н₂₀О₂. Вычислено %: С 73,48; Н 10,28.** Найдено %: С 73,51; Н 8,53. С₁₃Н₂₂О₂. Вычислено %: С 73,25; Н 8,76

в. К смеси 26 г (0,2 моля) ацетоуксусного эфира и 22 г (0,2 моля) β,β -диметилдивинилкетона прибавляют 2 г K_2CO_3 и температуру реакционной смеси доводят до 120° . После выдержки в этих условиях в течение 3 ч реакционную смесь охлаждают, фильтруют и перегоняют в вакууме (табл. 2).

2. Конденсация β,β -диметилдивинилкетона с С-Н кислотами. К смеси 0,5 моля ацетоуксусного эфира (ацетилацетон, малоновый эфир, диметилмалонат) и 6 г K_2CO_3 при $40-50^\circ$ в течение часа прикапывают 55 г (0,5 моля) β,β -диметилдивинилкетона. После выдержки в течение 2 ч в указанных условиях реакционную смесь фильтруют и перегоняют в вакууме (табл. 3).

3. 3-(2-Метил-1-пропенил)-2-циклогексен-1-он (X). Смесь 48 г (0,2 моля) Va, 13,8 г (0,1 моля) K_2CO_3 и 30 мл этанола кипятят на водяной бане 3 ч. После отгонки этанола реакционную смесь охлаждают, нейтрализуют. После сушки над сульфатом магния органический слой перегоняют в вакууме. Получено 25,6 г (85,3%) X. Т. кип. $100-105^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5330 [7].

4. Этиловый эфир бицикло [4,4,0]-2,10,10-триметил-8-оксо-1,6-декадиен-3-карбоновой кислоты (VII). Аналогично предыдущему из 48 г (0,2 моля) Va, 26 г (0,2 моля) ацетоуксусного эфира и 20 г K_2CO_3 получено 9,2 г (30,7%) X и 23,5 г (44,4%) VII.

5. Конденсация β,β -диметилвинил- β' -алкоксиэтил- и β,β -диметилдивинилкетонов с ацетилацетоном: а) в спиртовой среде. Аналогично 1а из 31,2 г (0,2 моля) I ($R=C_2H_5$) и 20 г (0,2 моля) ацетилацетона получены: смеси X с XV (1 : 1 по ГЖХ) и XIV с Vб (1,5 : 1 по ГЖХ), а также соединения XII и XIII (табл. 4).

б) в отсутствие растворителя. Аналогично 1б из 0,2 моля I ($R=CH_3, C_2H_5$) и 0,2 моля ацетилацетона получены: смесь Vб и XIV (1 : 1 по ГЖХ), перегнавшаяся при $140-150^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5170, и соединения XII, XIII, XV (табл. 4).

в) Аналогично 1в из 22 г (0,2 моля) β,β -диметилдивинилкетона и 20 г (0,2 моля) ацетилацетона получены: смесь Vб и XIV (1,2 : 1 по ГЖХ), перегнавшаяся при $143-151^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5155, и соединения XII, XIII, XV (табл. 4).

6. Спиро-би-4-(2-метил-1-пропенил)-3-циклогексен-2-он (XIII). Аналогично 1в из 21 г (0,1 моля) Vб, 5 г K_2CO_3 и 15,6 г (0,1 моля) I ($R=C_2H_5$) или 11 г (0,1 моля) VIII получено 15-18 г (52-63%) XIII, т. кип. $220-225^\circ/6$ мм, n_D^{20} 1,5680.

7. Внутримолекулярная циклоконденсация 3-ацетил-2,6-диоксо-8-метил-7-нонена (Vб). Аналогично 3 из 42 г (0,2 моля) Vб получено 14 г (~43%) смеси X и XV (1 : 1 по ГЖХ) и 16 г (~40%) смеси Vб и XIV (1 : 2 по ГЖХ).

8. Конденсация β,β -диметилвинил- β' -этоксипропилкетона с малоновым эфиром. Аналогично 1а из 32 г (0,2 моля) малонового эфира, 21,2 г (0,2 моля) I ($R=C_2H_5$) кипячением в течение 4 ч получено 30,4 г (57,1%) Ув, т. кип. $150-154^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,4610. После нейтрализации водного

Таблица 5

Конденсация β,β -диметилдивинилкетонов с СН кислотами

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д.	Литература
Va	CH ₃	OC ₂ H ₅	76	146—148/5	1,4715	1,033			[8]
Vб	CH ₃	CH ₃	70	138—140/3	1,4870	1,032	1630, 1695, 1715, 3010	1,90 д (3H, CH ₃ , $J=1$ Гц), 2,12 д (3H, CH ₃ , $J=1$ Гц), 2,15 с (6H, COCH ₃), 3,62 т (1H, OCHCO, $J=6,6$ Гц), 6,02 м (1H, =CH), 1,9—2,4 м (4H, CH ₂).	[8]
Vв	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	79	158—159/4	1,4610	1,045			[8]
Vг*	OCH ₃	OCH ₃	82	154—155/5	1,4660	1,094	1120, 1160, 1630, 1695, 1750, 3010	1,02 д (3H, CH ₃ , $J=1$ Гц), 2,14 д (3H, CH ₃ , $J=1$ Гц), 2,0—2,5 м (4H, CH ₂), 3,40 т (1H, OCHCO, $J=1$ Гц), 3,72 с (6H, OCH ₃), 6,05 м (1H, =CH).	

* Найдено %: С 59,65; Н 7,39. C₁₂H₁₈O₅. Вычислено %: С 59,49; Н 7,49.

Таблица 4

Конденсация β,α -диметилвинил- β' -алкоксипропил- и β,β -диметилдивинилкетон с ацетилацетоном

Соединение	Выход, %			Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д.
	а	б	в					
XII*	19	8—10	10	180—185/3	1,5460	1,035	1630, 1670, 1695 1720, 3030	1,82 уш (9H, 3CH ₃), 2,07 уш (3H, CH ₃), 5,70 ш (2H, =CH), 6,02 м (1H, =CH).
XIII**	10	18—21	17	200—205/3	1,5690	1,056	1620—1670, 303)—3050	1,91 уш (12H, 4CH ₃), 5,78 ш (4H, =CH).
V6 и XVI	24	36	30	135—145/3	1,5235			1,79 уш (9H, 2CH ₃ от XIV), 2,02 (3H, CH ₃ от V6), 2,05 с (6H, CH ₂ CO), 1,95 с (3H, CH ₃ CO от XIV), 3,52 т (1H, ОССНСО от V6), 5,73 ш (2H, =CH от XIV), 5,98 м (1H, =CH от V6).
X и XV	29	—	—	95—105/3	1,5080			
XV***	—	16	12	105—107/5	1,4725	0,9636	1630, 1695, 1720 3030	1,82 д (3H, CH ₃ , $J=1$ Гц), 2,1 д (3H, CH ₃ , $J=1$ Гц), 6,02 м (1H, =CH).

* Найдено %: С 75,50; Н 8,55. $C_{10}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 75,46; Н 8,67.** Найдено %: С 80,48; Н 8,32. $C_{10}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 80,24; Н 8,51.*** Найдено %: С 71,23; Н 9,33. $C_{10}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 71,39; Н 9,59.

слоя выделено 8,5 г (11%) XVIII, n_D^{20} 1,4970. Найдено %: С 59,43; Н 7,22. $C_{19}H_{28}O_8$. Вычислено %: С 59,36; Н 7,34. ИК спектр, $\bar{\nu}$, cm^{-1} : 1160—1310, 1620, 1720—1760, 3200—3500. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,10 с (6H, 2 \underline{CH}_3), 1,28 т (9H, $OCH_2\underline{CH}_3$), 2,10 с (2H, \underline{CH}_2O), 4,17 квд (6H, $OCH_2\underline{CH}_3$), 7,5 широкий (1H, OH).

9. Этиловый эфир 6,6-диметил-2,4-диоксо-3-(2,2-диэтоксикарбонил-этил)циклогексан-1-карбоновой кислоты (XVIII). Аналогично предыдущему из 27 г (0,1 моля) Vb и 16 г (0,1 моля) малонового эфира нейтрализацией водного слоя выделено 23,3 г (60,7%) XVIII, n_D^{20} 1,4980.

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲՈՆԱՏԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԱԼԿՕՔՍԻԷԹԻԼՎԻՆԻԼ-
ԵՎ ԻԵԿՎԻՆԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ՈՐՈՇ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Դ. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Ռ. Գ. ՄԻՐԶՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Իրականացված են β' -ալկոքսիէթիլ- α,β -լճադեցած կետոնների ցիկլոալկիլումները ացետոքացախաթթվական ու մալոնաթթվական էսթերներով և ացետիլ-ացետոնով: Ցույց է տրված, որ ալկոքսիէթիլկետոնները ռեակցիայի մեջ են մտնում ացետոքացախաթթվական էսթերի հետ իրենց β,β -դիմեթիլվինիլ խմբով, իսկ ացետիլացետոնի և մալոնաթթվական էսթերի հետ՝ պոտենցիալ վինիլ խմբով:

SOME REGULARITIES IN THE ALKYLATION OF ALKOXYETHYLVINYLKETONES AND DIVINYLKETONES IN THE PRESENCE OF POTASSIUM CARBONATE

D. S. KHACHATRIAN, N. M. MORLIAN, R. G. MIRZOYAN
and Sh. O. BADANIAN

The cycloalkylation of β' -alkoxyethyl- α,β -unsaturated ketones with acetoacetic and malonic esters, as well as with acetylacetone has been investigated. It has been shown that alkoxyethylvinylketones react with ethylacetoacetate through their β,β -dimethylvinyl groups, whereas in the case of malonic ester and acetylacetone do so through the potential vinyl group.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Морлян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 866 (1978).
2. Д. С. Хачатрян, Н. М. Морлян, Р. Г. Мирзоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 850 (1980).
3. Д. С. Хачатрян, Н. М. Морлян, В. Г. Мирзоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 34, (1981).
4. Н. М. Морлян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 874 (1978).
5. С. А. Варганян, Ш. Л. Шагбатян, Изв. АН Арм. ССР, 1961, 43.
6. И. Н. Назаров, Изобр. тр., Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 206.
7. А. Roger, J. J. Goddroid, J. Wiemann, Bull. Soc. Chim. France, 1967 (8), 3030.
8. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 201 (1946).

УДК 547.314.2'361.2 : 542.944.5.546.562

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

Л. А. ГАСПАРЯН, Т. К. МАНУҚЯՆ, С. С. КАЗАЗЯՆ, М. Г. ГАЛОЯՆ,
 И. И. ОГАНЕСЯՆ, А. С. ТАРХАНЯՆ и Н. Г. КАРАПЕТЯՆ

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 19 II 1981

Исследованы закономерности купрокаталитического гидрохлорирования ацетилен-а в апротонных растворителях. На основании полученных данных выведено эмпири-ческое уравнение скорости образования винилхлорида.

Рис. 6, библи. ссылок 18.

Превращения ацетиленовых соединений в водных растворах хло-ристой меди, имеющие промышленное значение, достаточно широко ис-следованы [1—5]. Растворы хлористой меди в неводных апротонных растворителях, таких как диметилформамид и N-метилпирролидон, мо-гут успешно применяться в химической промышленности, однако иссле-дований закономерностей превращений ацетиленовых соединений в по-добных растворах в литературе не имеется.

Целью настоящей работы является определение скорости гидро-хлорирования ацетилен-а в растворах хлористой меди в неводных и сме-шанных с водой солянокислом диметилформамиде (ДМФ·НСl) и N-метилпирролидоне (N-МП·НСl) и их сравнение с результатами, полу-ченными в водной среде.

До изучения кинетических закономерностей гидрохлорирования ацетилен-а целесообразно было исследовать взаимодействие компонен-тов каталитической системы (ДМФ, N-МП, CuCl, HCl) и растворимость ацетилен-а в ней.

Оказалось, что при получении гидрохлоридов ДМФ и N-МП к мо-лекуле амида присоединяется не одна, а две молекулы HCl. Присоеди-нение первой молекулы HCl с выделением более 10 ккал/моль энергии [6] приводит к образованию кристаллических гидрохлоридов. При даль-нейшем пропускании HCl кристаллы постепенно превращаются в жид-кость без заметного выделения тепла. При введении в жидкий гидрохло-рид эквимолярного количества амида жидкость мгновенно переходит в кристаллическое состояние [5]. Проведенные весовой и объемный анализы показывают, что в жидких гидрохлоридах молярное отноше-

ние HCl: ДМФ и HCl:N-МП равно 2:1, а в кристаллических—1:1. Продувка жидких гидрохлоридов сужим азотом или их нагревание до 80—90° понижает отношение HCl:ДМФ и HCl:N-МП с 2:1 до 1:1, что указывает на очень слабую связь второй молекулы HCl с амидами.

Предположение о том, что вторая молекула HCl попросту «физически» растворяется в кристаллических гидрохлоридах не объясняет изменения агрегатного состояния системы.

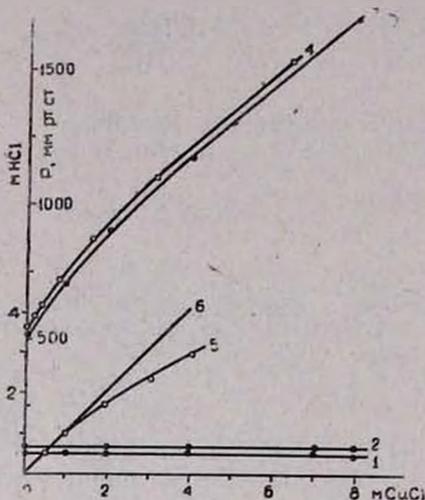


Рис. 1. Зависимость парциального давления HCl и HCl + H₂O над каталитическими растворами от концентрации CuCl при 60°: 1—водный, 2—смешанный (вода + N-МП·HCl), 3 и 4—неводные растворы (N-МП·HCl и ДМФ·HCl); 5—зависимость количества вытесненного HCl от концентрации CuCl в неводном растворе ДМФ·HCl (6—расчетная кривая).

Измерение парциального давления паров воды и HCl над водными, смешанными (вода+гидрохлорид) и неводными растворами при повышении концентрации CuCl показало (рис. 1), что в первых двух купрокаталитических системах изменения парциального давления не наблюдается (кр. 1, 2), в то время как парциальное давление HCl над неводными растворами резко возрастает (кр. 3, 4). Методом титрования 0,1 N щелочью определено, что 1 моль CuCl вытесняет из гидрохлорида 1 моль HCl (рис. 1, кр. 5). Эти результаты не могут быть объяснены обычными представлениями о комплексобразовании в водных растворах соляной кислоты [3, 7, 8], согласно которым анионные комплексы хлористой меди ($H^+CuCl_2^-$, $H_2^+CuCl_3^{2-}$, $H^+Cu_2Cl_3^-$) образуются вследствие связывания HCl, что должно привести к понижению парциального давления HCl над раствором. Повышение же парциального давления HCl над неводными растворами CuCl можно представить схемой



в которой предполагается взаимодействие HCl и CuCl с карбонильной группой амида [6].

Некоторое отклонение кр. 5 рис. 1 от первого порядка при высоких концентрациях CuCl обусловлено, по-видимому, частичным растворе-

нием HCl из-за повышения давления до 1000—1200 мм рт. ст. В смешанных же средах HCl поглощается водой, а CuCl может связывать ее путем комплексообразования.

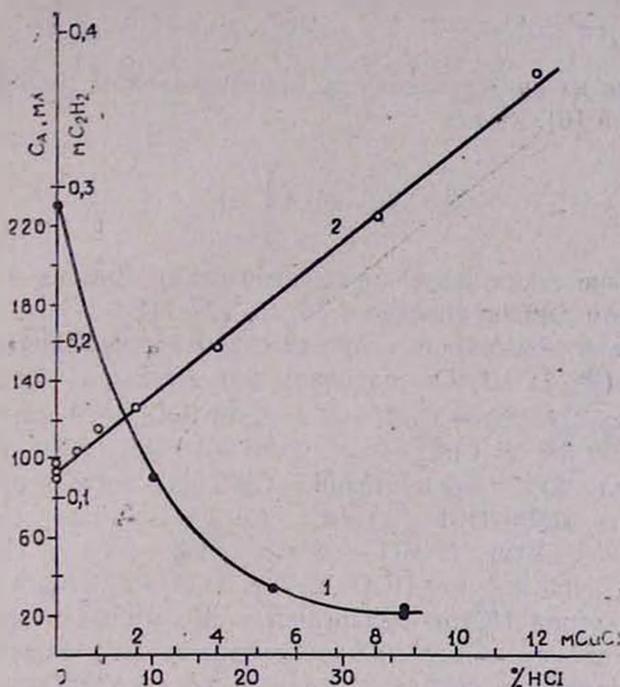


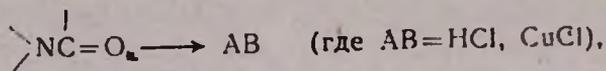
Рис. 2. Зависимость растворимости ацетилена от концентрации HCl (1) и CuCl (2) в ДМФ· HCl при 60° и 760 мм рт. ст.

Растворимость ацетилена в ДМФ и N-МП резко понижается с повышением концентрации HCl (рис. 2, кр. 1). Это объясняется тем, что ацетилен образует более слабую водородную связь [9] с карбонильным кислородом амида, чем HCl [6], вследствие чего не в состоянии вытеснить его из гидрохлорида в отличие от CuCl . При введении CuCl в гидрохлорид ДМФ растворимость ацетилена возрастает прямо пропорционально повышению концентрации CuCl , как и в водных растворах (рис. 2, кр. 2). Расчет показывает, что на 50 молей CuCl приходится 1 моль растворенного ацетилена.

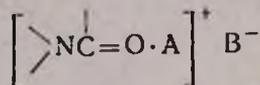
Анализ ИК спектров* соединений ДМФ и N-МП с HCl , CuCl и C_2H_2 , показывает уширение полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ группы $1600\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$ и появление ее обертонов в области 3400 см^{-1} , отсутствующих в спектрах молекул ДМФ и N-МП [5]. Это указывает на присоединение HCl , CuCl и C_2H_2 у карбонильного кислорода, являющегося донором электронов, что подтверждается рядом авторов [6, 10—14], причем, координация как HCl [11], так и AgCl [12] по кислороду $\text{C}=\text{O}$ группы протекает с сохранением одной и той же конфигурации. В об-

* Авторы благодарят К. А. Ордухания за помощь в работе.

щем виде соединения HCl и CuCl с ДМФ и N-МП можно представить в следующем виде:



или же, исходя из представления об ионизированном состоянии подобных соединений [6], в виде



Образование таких связей между кислотами Льюиса и карбонильным кислородом амидов описано в [6, 10, 12—14].

Исследована зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена в винилхлорид ($W_{\text{вх}}$). 1) От парциального давления ацетилена (P_A) на катализаторах состава: $\text{CuCl} - 8 \text{ г}$, ДМФ· $\text{HCl} - 20 \text{ мл}$; $\text{CuCl} - 8 \text{ г}$, N-МП· $\text{HCl} - 20 \text{ мл}$ и $\text{CuCl} - 6 \text{ г}$, ДМФ — 10 мл , 35% соляной кислоты — $24,4 \text{ мл}$. 2) От концентрации CuCl на катализаторах состава: $\text{CuCl} - 1-8 \text{ г}$, ДМФ· $\text{HCl} - 20 \text{ мл}$; $\text{CuCl} - 2-20 \text{ г}$, N-МП· $\text{HCl} - 20 \text{ мл}$; $\text{CuCl} - 5-40 \text{ г}$, N-МП — 20 мл , $\text{HCl} - 16,4 \text{ г}$, $\text{H}_2\text{O} - 30,2 \text{ г}$; $\text{CuCl} - 1-8 \text{ г}$, $\text{NH}_4\text{Cl} - 3 \text{ г}$, $\text{HCl} - 2,45 \text{ г}$, $\text{H}_2\text{O} - 20 \text{ г}$ (для сравнения). 3) От концентрации HCl на аналогичных смешанных и неводных катализаторах, причем в первых концентрация HCl варьировалась от 6,76 до 13,85 молей, в неводных же — от 2,6 до 12,65 молей.

Как видно из рис. 3, в неводных и смешанных растворах CuCl скорость гидрохлорирования ацетилена имеет первый порядок по P_A (тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс равен 1), как и в водных растворах CuCl [1] и хлорной ртути [15].

Во всех случаях скорость реакции прямо пропорциональна квадрату концентрации CuCl (рис. 4). Это указывает на то, что в водных, неводных и смешанных растворах в активном промежуточном комплексе необходимо присутствие двух атомов одновалентной меди.

В смешанных растворах CuCl , как видно из рис. 5, зависимость $W_{\text{вх}}$ от концентрации HCl подчиняется тем же закономерностям, что и в водных солянокислых растворах CuCl [2] — получен практически первый порядок (тангенс угла наклона прямой 1,07). В неводных же растворах CuCl получена сложная экстремальная кривая (рис. 6, кр. 1), ход которой показывает, что с повышением концентрации HCl скорость реакции проходит через максимум в области низкой кислотности, затем резко возрастает, причем порядок скорости гидрохлорирования на втором участке является, по-видимому, квадратичным. Это различие в наблюдаемом порядке скорости реакции от концентрации HCl в водной и неводной средах, возможно, обусловлено особенностью сольватирующей способности диполярного апротонного растворителя, в котором катион (H^+) сольватируется легко, а анион (Cl^-) остается практически

свободным [16]. Кроме того, CuCl в гидрохлоридах ДМФ или N-МП, по всей видимости, связывается в комплекс не с Cl^- -ионами, а с молекулами растворителя, которые являются более сильными лигандами. Поэтому и не наблюдается отрицательного действия Cl^- -ионов на скорость реакции вследствие взаимного вытеснения этилена и Cl^- -иона из активного промежуточного комплекса, имеющее место в водных растворах CuCl [8]. Все это позволяет приписать квадратичный порядок скорости реакции от концентрации HCl аналитической концентрации H^+ -ионов [2, 17, 18].

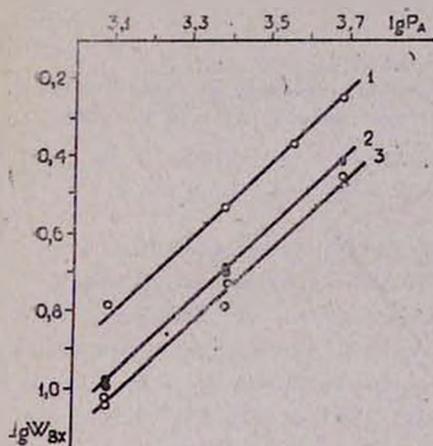


Рис. 3. Зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена от P_A в каталитических растворах, содержащих: ДМФ·HCl (1), N-МП·HCl (2) и ДМФ·HCl + H_2O (3).

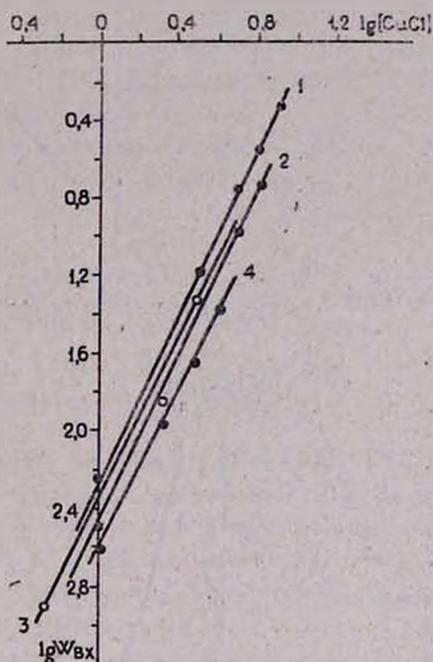


Рис. 4. Зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена от концентрации CuCl в каталитических растворах, содержащих: N-МП·HCl при 80° (1), N-МП·HCl + H_2O при 60° (2), ДМФ·HCl при 60° (3) и H_2O + HCl при 60° (4).

Отметим, что при низких концентрациях HCl наблюдается димеризация ацетилена в винилацетилен (рис. 6, кр. 2), скорость которой резко понижается до нуля на том же участке, где кривая скорости образования винилхлорида начинает резко возрастать. Согласно [8, 3, 4], в водных растворах CuCl образование винилацетилена происходит благодаря наличию ацетиленидных или полуацетиленидных купрокомплексов, концентрация которых резко понижается с повышением концентрации HCl в каталитическом растворе. Однако трудно представить, что при низких концентрациях HCl образование винилхлорида проте-

кает также и по другому механизму (через ацетилениды), т. к. в водных растворах CuCl такая аномалия не наблюдалась, а при гидрохлорировании винилацетилена экстремальный ход кривой скорости нами не был замечен ни в водных, ни в неводных растворах CuCl [5].

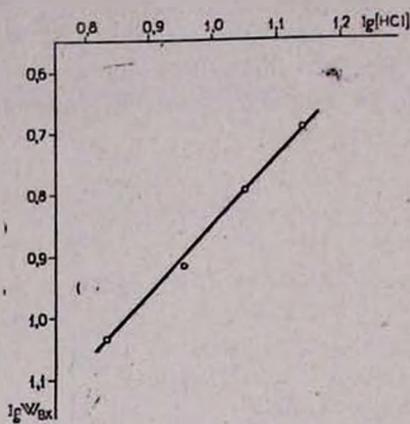


Рис. 5. Зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена от концентрации HCl в смешанном ($\text{N-MP} \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$) каталитическом растворе при 60° .

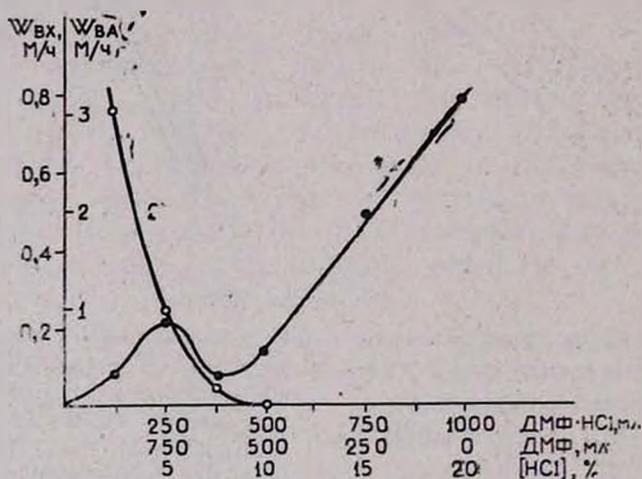


Рис. 6. Зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена от концентрации HCl в неводных каталитических растворах при 60° (1), скорость димеризации ацетилена—(2).

Полученные данные позволяют вывести следующие эмпирические уравнения скорости гидрохлорирования ацетилена в смешанных (1) и неводных (2) купрокаталитических растворах:

$$W_{BX} = K_1 \cdot P_A [\text{CuCl}]^2 [\text{HCl}] \quad (1)$$

$$W_{BX} = K_2 \cdot P_A [\text{CuCl}]^2 [\text{HCl}]^2 \quad (2)$$

где концентрация HCl не ниже 10%.

Опыты проводились при 60 и 80° с хроматографическим анализом продуктов реакции на установках и по методикам, описанным ранее [1, 17]. Содержание HCl в гидрохлоридах ДМФ и N-МП определялось титрованием 0,1N раствором NaOH и весовым методом. Растворимость ацетилен и парциальное давление HCl над раствором определялись в статических условиях.

Смешанные водно-органические среды готовились действием рассчитанного количества 35% соляной кислоты на ДМФ и N-МП, а неводные—пропусканием сухого газообразного HCl (хлористый кальций и ангидрон) через соответствующие амиды. Температуры плавления кристаллических гидрохлоридов ДМФ и N-МП равны, соответственно, 37 и 88°, удельные веса жидких гидрохлоридов—1,19.

Анализ ИК спектров проведен на приборе «Hilger H-800».

Все расчеты приведены в молях на 1000 г растворителя.

ՊՂՆՁԻ ՄՈՆՈՔԼՈՐԻԴԻ ՈՉ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԻԴՐՈՔԼՈՐԻՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Բ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱԶԱՅԱՆ, Մ. Շ. ԳԱԼՈՅԱՆ,
Ի. Ի. ՈՂՎԱՆՆԻՍՅԱՆ, Շ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ և Ն. Դ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պղնձի մոնոքլորիդի դիմեթիլֆորմամիդային (ԴՄՖ) և N-մեթիլպիրոլիդոնային (N-ՄՊ) լուծույթներում ացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիան, նշված լուծույթների որոշ հատկությունները և ացետիլենի լուծելիությունը կախված HCl-ի և CuCl-ի կոնցենտրացիաներից: Ցույց է տրված, որ ացետիլենի, քլորաջրածնի և պղնձի մոնոքլորիդի միացումը կատարվում է ԴՄՖ-ի և N-ՄՊ-ի կարբոնիլային թթվածնի մոտ:

Ի տարբերություն ջրային լուծույթների՝ ոչ ջրային կատալիտիկ լուծույթներում HCl-ի ցածր կոնցենտրացիաների դեպքում (10%-ից ցածր) ստացվել է ռեակցիայի արագություն—HCl-ի կոնցենտրացիա կորի անոմալ բնույթ:

Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի արագությունը ուղիղ համեմատական է ացետիլենի պարցիալ ճնշման առաջին աստիճանին, HCl-ի և CuCl-ի կոնցենտրացիայի երկրորդ աստիճանին:

HYDROCHLORINATION OF ACETYLENE IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS OF CUPROUS CHLORIDE

L. A. GASPARIAN, T. K. MANUKIAN, S. S. KAZAZIAN, M. O. GALOYAN,
I. I. OGANESSIAN, A. S. TARKHANIAN and N. G. KARAPETIAN

The hydrochlorination of acetylene in CuCl solutions of dimethyl formamide hydrochloride and N-methyl pyrrolidone, some properties of these solutions and the dependence of acetylene solubility on the HCl and CuCl concentrations have been studied.

At low concentrations of HCl (up to 10%) an abnormal dependence of hydrochlorination rate has been obtained which did not occur in aqueous solutions of CuCl. An empirical equation for the vinyl chloride formation rate has been suggested on the basis of kinetic data obtained.

It has been concluded that the hydrochlorination of acetylene in aqueous and non-aqueous solutions of CuCl obeys the same laws.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Ф. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 21, 669 (1968).
2. Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Ф. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, С. С. Казазян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 22, 434 (1969).
3. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Ереван, Айпетрат, 1963.
4. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, Изд. «Наука», М., 1968.
5. Л. А. Гаспарян, Канд. дисс., Ереван, ЕрГУ, 1976.
6. Paul Ram Chand, V. R. Sreenathan. Indian J. Chem., 4, 382 (1966); Экспресс информ., Пром. орг. синтеза, № 7, 33 (1967).
7. Ю. Ньюленд, Р. Фогт, Химия ацетилена, ИЛ, М., 1947, стр. 96.
8. А. С. Тарханян, Канд. дисс., ЛГУ, Л., 1953.
9. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеелан, Водородная связь, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 173.
10. В. А. Зверев, Канд. дисс., ХТИ, Иваново, 1969.
11. C. R. Redpath, J. A. S. Smith, Trans. Faraday Soc., 58, 462 (1962).
12. S. J. Kuhn, J. S. McIntyre, Canad. J. Chem., 43, 995 (1965).
13. E. S. Gore, D. J. Blars, S. S. Danluk, Canad. J. Chem., 43, 2135 (1965).
14. D. Cook, Canad. J. Chem., 42, 2721 (1964).
15. Р. М. Флид, Изв. вузов, хим. и хим. технол., 2, 946 (1959).
16. А. Дж. Паркер, Усп. хим., 32, 1270 (1963).
17. Л. А. Гаспарян, Т. К. Манукян, С. С. Казазян, И. И. Оганесян, Арм. хим. ж., 24, 193 (1971).
18. Л. А. Гаспарян, Т. К. Манукян, С. С. Казазян, И. И. Оганесян, Арм. хим. ж., 24, 727 (1971); Л. А. Гаспарян, Сб. тр. Ивановского энергетического ин-та, вып. 14, хим., Иваново-Владимир, 1972, стр. 241.

ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДИАНОВОЙ СМОЛЫ *симм-*
ТРИАЗИНСОДЕРЖАЩИМ ПОЛИАНГИДРИДОМ
И ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ
ОТВЕРЖДЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

И. А. АСАТУРЯН, В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ, С. Л. ЗАКОЯН, Ф. С. КИНОЯН,
В. А. ДАНИЕЛЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 V 1979

Исследованы кинетика гелеобразования и некоторые свойства отвержденных композиций на основе полиангидрида 2-метокси-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*симм*-триазины, полупродукта его синтеза и эпоксидиановой смолы.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 6.

В последнее время в качестве отвердителей эпоксидных смол успешно используют ангидриды ароматических и алифатических дикарбоновых кислот [1—4]. Ранее [5] нами были синтезированы полиангидриды 2-замещенных 4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*симм*-триазинов. Это устойчивые при хранении и хорошо растворимые вещества. Интересно было использовать такие полиангидриды в качестве отвердителей эпоксидных смол.

В настоящей работе объектами исследования выбраны эпоксиолигомер ЭД-20, полиангидрид 2-метокси-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*симм*-триазины (ПМФТ) и полупродукт его синтеза—смешанный ангидрид 2-метокси-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*симм*-триазины и уксусной кислоты (САТУ).

Следовало ожидать, что процесс отверждения ЭД-20 *симм*-триазинсодержащими ангидридами будет протекать по известному механизму [2], предложенному для ангидридов дикарбоновых кислот. Для проверки эпоксидную композицию, содержащую в качестве отвердителя модельное соединение САТУ в количестве 30% по отношению к весу эпоксиолигомера, нагревали при 130° в течение 1, 2, 5, 8 и 10 ч (до начала гелеобразования). Через указанные температурно-временные интервалы готовили 50% растворы композиций в метиленхлориде, очищенном по [6] и изучали их ИК спектры.

Сравнение спектров прогретых композиций показало, что интенсивность полос поглощения, характерных для эпокси- и ангидридной групп,

уменьшается во времени. Так, для полосы валентных колебаний оксиранового цикла при 925 см^{-1} оптическая плотность за 10 ч нагрева уменьшается в 2,1 раза (рис. 1). Полосы поглощения ангидридной группы при 1820 и 1740 см^{-1} уже при 5-часовом нагревании в указанном режиме полностью исчезают и появляется новая полоса при 1715 см^{-1} (рис. 2), характерная для карбонила кислотной и сложноэфирной групп.

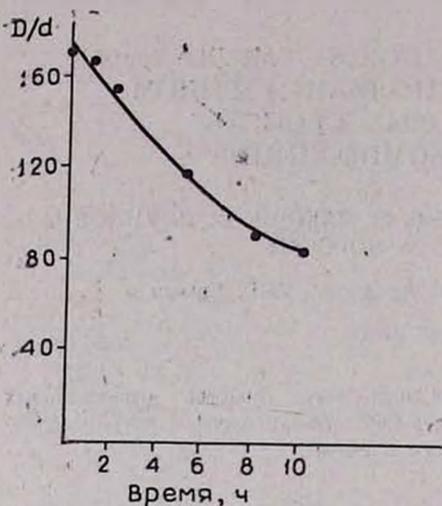


Рис. 1. Изменение оптической плотности полосы поглощения эпоксидной композиции при 925 см^{-1} в зависимости от времени.

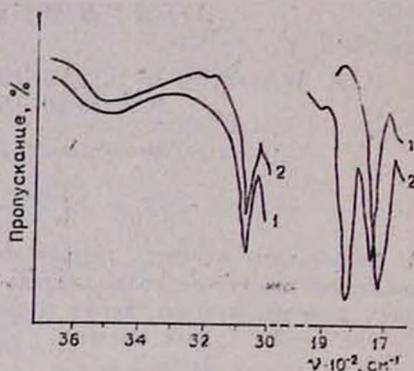


Рис. 2. ИК спектры исходной (1) и нагретой при 130° в течение 5 ч (2) эпоксидной композиции состава: ЭД-20—100 вес. ч., САТУ—30 вес. ч.

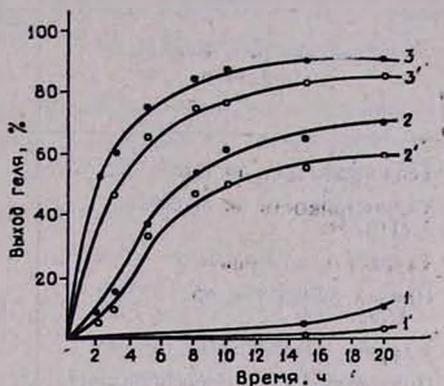
Образование трехмерных, нерастворимых продуктов после гелеобразования лишило нас возможности изучить процесс отверждения при более глубокой конверсии. Однако на основании полученных ИК спектральных данных можно предположить, что процесс отверждения эпоксиановой смолы САТУ соответствует общепринятым представлениям.

Изучение процесса гелеобразования показало, что как полиангидрид, так и полупродукт его синтеза являются эффективными отвердителями эпоксидных смол, причем ПМФТ более эффективен по сравнению с САТУ (рис. 3). Этого и следовало ожидать, т. к. на единицу веса ПМФТ приходится большее количество ангидридных связей.

Были проведены исследования по нахождению оптимальных соотношений исходных компонентов и режима отверждения. Температуру нагревания композиций варьировали в интервале $150\text{--}200^\circ$, время отверждения 4—15 ч, содержание отвердителя 10—50% по отношению к весу эпоксиолигомера. Исходя из содержания гель-фракции отвержденных продуктов установлен следующий режим максимального гелеобразования: 3 ч при 150° , 2 ч при 180° и 0,5 ч при 200° . Оптимальным количеством отвердителя является 30%.

В ИК спектре композиций, отвержденных в найденном режиме (рис. 4), присутствуют полосы поглощения, характерные для СООС сопр. с фенильным кольцом ($1100, 1170, 1180, 1250, 1700 \text{ см}^{-1}$); $\text{C}=\text{N}$ —и $\text{C}=\text{C}$ сопр. ($1600, 1580, 1510 \text{ см}^{-1}$) и C-H аром. ($3040, 3060 \text{ см}^{-1}$). В нем практически отсутствует полоса поглощения, характерная для OH -группы, что свидетельствует о полноте расходования гидроксильных групп и завершении процесса отверждения.

Рис. 3. Кинетика гелеобразования в процессе отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 ПМФТ и САТУ при 160° . Количество отвердителя: 1, 2, 3 — ПМФТ в количестве 10, 20, 30% по отношению к весу смолы; 1', 2', 3' — САТУ в количестве 10, 20, 30% по отношению к весу смолы, соответственно.



Изучались свойства стандартных образцов полимеров, полученных нагреванием исходных композиций в специальных тефлоновых формах при $150-200^\circ$ в течение 10 ч. Оказалось, что применение ПМФТ и САТУ в качестве отвердителей приводит к повышению тепло- и термостойкости и улучшению некоторых физико-механических показателей эпоксидных полимеров, причем лучшими свойствами обладает полимер, полученный отверждением эпоксиолигомера ПМФТ (табл.).

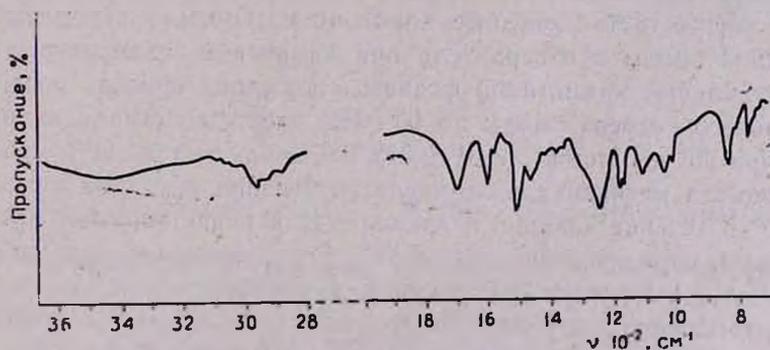


Рис. 4. ИК спектр общий, отвержденной в оптимальном режиме эпоксидной композиции исходного состава: ЭД-20 — 100 вес. ч., ПМФТ — 30 вес. ч.

Следует отметить, что исходные композиции обладают жизнеспособностью до 2 и более месяцев, их компоненты легко совмещаются, нетоксичны, не требуют введения других отвердителей, сокатализаторов отверждения и модификаторов и могут использоваться для получения различных наполненных и ненаполненных материалов.

Таким образом, впервые показана возможность применения симметризиносодержащих полнангидридов в качестве эффективных отвердителей эпоксидиановых смол, изучены некоторые особенности процесса отверждения и свойства отвержденных продуктов.

Таблица

Свойства отвержденных композиций на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20

Свойства отвержденных образцов	Отвердитель			
	САТУ	ПМФТ	фталевый ангидрид (контроль)	полиангидрид адипиновой кислоты [11]
Теплостойкость по Вика, °С	83	97	71	76
Термостойкость на воздухе (ТГ), °С	280	290	250	—
Твердость по Бригеллю, кг/мм ²	23	27	22	—
Предел прочности при изгибе, МПа	103,3	111,0	64,2	43,8
Ударная вязкость кгс·см/см ²	4,5	5,4	4,1	—
Предельный угол перегиба, град	—	13,8	13,4	—
Водопоглощение за 24 ч, %	—	0,09	—	0,12

Экспериментальная часть

ПМФТ и САТУ синтезированы по методу [5]. Эпоксидолигомер ЭД-20 очищали переосаждением петролевым эфиром из его растворов в диэтиловом эфире с последующим высушиванием в вакууме до постоянной массы. \bar{M}_n эпоксидолигомера (збулиоскопически) равна 475; n_D^{20} 1,5775; d_4^{20} 1,1631. Исходные композиции готовили перемешиванием эпоксидной смолы и отвердителя при комнатной температуре. В случае контрольных композиций фталевый ангидрид вносили после предварительного нагрева смолы до 60°. ИК спектры снимали на приборе UR-20 при 20° и толщине слоя 0,002 мм; исследовали 50% растворы композиций в метилхлориде после нагревания исходных композиций при 130° в течение заданного времени. Для нерастворимых продуктов ИК спектры снимали в брикетах с КВг. Содержание гель-фракции определяли исчерпывающей экстракцией в ацетоне.

Термостойкость изучали на дериватографе ОД-102 нагреванием навесок отвержденных полимеров на воздухе со скоростью 5°/мин. Для изучения некоторых физико-химических свойств отвержденных композиций готовили образцы размером 1,5×1,0×0,5 и 1,5×1,0×0,25 см. Теплостойкость по Вика определяли на приборе FWV при нагрузке 5 кг/см²; твердость по Бригеллю—на приборе Нр 50/250 при нагрузке 31,25 кг и температуре 17°. Предел прочности при изгибе, предельный угол перегиба и удельную ударную вязкость определяли по Динстату на приборе DyS 67—38 при 17°.

ՍԻՎ-ՏՐԻԱԶԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻԱՆԶԻԴՐԻԴՈՎ ԷՊՕՔՍԻԴԻԱՆԱՑԻՆ
ԽԵԺԻ ՊՆԴԵՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԵՎ ՊՆԴԵՑՎԱԾ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐԻ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ի. Հ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ, Վ. Ն. ՉԱՊԻՇՆԻ, Ս. Լ. ՉԱՔՈՅԱՆ, Տ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ,
Վ. Հ. ԴԱՆԵԼԻԱՆ և Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 2-մեթօքսի-4,6-բիս-պ-կարբօքսիֆենօքսի-սիվ-տրիա-
զինային պոլիանհիդրիդով էպօքսիդիանային խեժի պնդեցման օրինաչափու-
թյունները:

Հետազոտվել է պնդեցված արգասիքների զել-առաջացման կինետիկան,
կառուցվածքը և այլ հատկություններ: Ցույց է տրված, որ պնդեցված կոմ-
պոզիցիաները օժտված են բարձր ջերմակայունությամբ, հարվածային մա-
ծուցիկությամբ և դիմանում են բարձր քայքայիչ լարման:

INVESTIGATION OF THE HARDENING PROCESS OF
EPOXYDIANIC RESINS WITH POLYANHYDRIDES
CONTAINING *symm*-TRIAZINE AND SOME PROPERTIES
OF THE HARDENED COMPOSITIONS THUS OBTAINED

I. A. ASSATYRIAN, V. N. ZAPLISHNI, S. L. ZAKOYAN, S. F. KINOYAN,
V. A. DANIELIAN and G. M. POGOSSIAN

The hardening process of epoxydianic resins by 2-methoxy-4,6-bis-
(*p*-carboxyphenoxy)-*symm*-triazine polyanhydrides has been investigated.
The kinetics of gel formation, the structure and other properties of the
hardened products have been studied. It has been shown that the har-
dened compositions display high thermostability, blow viscosity and are
stable to high destroying strains.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Справочник по пластмассам, под ред. В. М. Катаева, М., Изд. «Химия», т. 2, 1976, стр. 228.
2. Д. А. Кардашов, Синтетические клеи, Изд. «Химия», М., 1976, стр. 134.
3. К. И. Черняк, Эпоксидные компаунды и их применение, Изд. «Судостроение», М.-Л., 1967, стр. 398.
4. М. С. Дуткин, Э. М. Гольдштейн, ЖОХ, 28, 2559 (1956).
5. Г. М. Погосян, И. А. Асатуриян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 31, 267 (1978).
6. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика, Изд. «Мир», М., 1976 стр. 440.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТО- И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТА,
ВИНИЛХЛОРИДА И ЭТИЛЕНА

Р. А. ПЕТРОСЯН, Д. Р. КАРАМЯН, Э. В. ОВАКИМЯН и Д. Е. МАРКОСЯН

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер», Ереван

Поступило 20 XI 1980

Сочетанием методов ИК спектроскопии, дифференциально-термического анализа и термогравиметрии исследованы химические превращения сополимера винилацетата, винилхлорида и этилена при воздействии УФ облучения и высоких температур. Определены основные стадии процессов деструкции, а также изучено влияние на развитие этих процессов добавок (2 масс.%) фенольного и фосфорсодержащего антиоксидантов.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Стабильность сополимеров существенно зависит от их состава и молекулярно-структурных характеристик [1]. Так, например, понижение атмосферостойкости АБС-пластиков обусловлено химической активностью полибутадиеновых звеньев [2, 3], а сополимеров этилена с винилацетатом — поглощением света карбонильными группами винилацетатной составляющей [4].

В ряде случаев стабильность гомополимеров по отношению к действию кислорода оказывается намного выше, чем у соответствующих сополимеров [5]. Поэтому их практическое применение в значительной степени определяется антиокислительной активностью стабилизирующих добавок, вводимых с целью ингибирования процесса деструкции.

В литературе недостаточно полно освещены вопросы, связанные со старением сополимеров, в особенности тройных [6, 7]. Между тем, наличие третьего мономерного звена способно вызывать изменение не только молекулярной структуры сополимера, но и его реакционной способности в отношении внешних воздействий.

Предлагаемая работа посвящена исследованию фото- и термоокислительной деструкции сополимера винилацетата, винилхлорида и этилена, стабилизированного антиоксидантами: 1. 4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенолом) и 2. 4,4'-диметил-6,6'- α -метилциклогексилфениловым эфиром тиофосфорной кислоты.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил сополимер винилацетата, винилхлорида и этилена следующего состава (масс. %): 66 винилацетатных звеньев, 25 винилхлоридных звеньев и 9 этиленовых звеньев, полученный радикальной сополимеризацией мономеров в водной дисперсии в присутствии псиноногенного эмульгатора полиоксиэтиленнонилфенола при давлении 3 МПа. Сополимер выделяли коагуляцией дисперсии уксусной кислотой и подвергали очистке многократным переосаждением.

Состав сополимера определяли методом ИК спектроскопии и элементного анализа.

УФ облучение сополимера проводили ртутно-кварцевой лампой ПРК-4 (мощность излучения $1,3 \text{ Вт/см}^2$). Образцы для исследования представляли собой пленки толщиной 20—25 мк, получаемые на ртутной поверхности из 2% раствора сополимера в ацетоне.

Стабилизаторы 1 и 2 в количестве 2% от массовой доли сополимера вводили в его ацетоновый раствор непосредственно перед изготовлением пленок.

Структурные превращения сополимера фиксировали на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре ИКС-14А в области длин волн $4000\text{—}400 \text{ см}^{-1}$.

Термостабильность сополимера оценивали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) на дериватографе системы Паулик-Эрдей в интервале $25\text{—}500^\circ$ при скорости нагрева $2,5 \text{ град/мин}$.

Измерение характеристической вязкости ($[\eta]$) сополимера в ацетоне после УФ облучения проводили в вискозиметре типа Уббеллоде с висязчим уровнем при 20° .

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые изменения характеристической вязкости сополимера, стабилизированного фенольным (кр. 3) и фосфорсодержащим (кр. 1) антиоксидантами. Там же для сравнения показана кр. 2 неингибированного фотоокисления, из хода которой видно, что в начальный период светового воздействия развивается процесс фотоокислительной деструкции, приводящий к падению характеристической вязкости. В дальнейшем (после 3-часового УФ облучения) наблюдается ее увеличение, обусловленное структурированием сополимера. Экстремальный характер кривой свидетельствует о том, что при УФ облучении (от 3 до 20 ч) параллельно со структурированием интенсифицируются процессы окислительной деструкции, в целом изменяющие кинетику старения. Уширение же кривой объясняется суммарным вкладом сомономеров в развитие молекулярных процессов—деструкции и структурирования.

Введение 2% фенольного антиоксиданта (рис. 1. кр. 3) подавляет развитие процессов деструкции и структурирования, приводя к незначи-

тельному уменьшению характеристической вязкости (6,2% ее первоначального значения). Применение фосфорсодержащего антиоксиданта (рис. 1, кр. 1), в свою очередь, сопровождается, в основном, ингибированием фотоокислительной деструкции, после завершения которой кинетика старения мало отличается от кинетики неингибированного фотоокисления. Надо полагать, что повышенная антиокислительная активность фенольного антиоксиданта по сравнению с фосфорсодержащим обусловлена особенностями его молекулярного строения: делокализованной π -электронной структурой и химически активными гидроксильными группами, ингибирующими развитие кинетических цепей окисления [8].



Рис. 1. Изменение характеристической вязкости сополимера без стабилизатора (2) и содержащего 2% фенольного (3) и фосфорсодержащего (1) стабилизаторов в зависимости от времени УФ облучения.

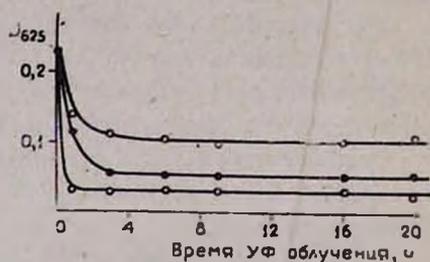
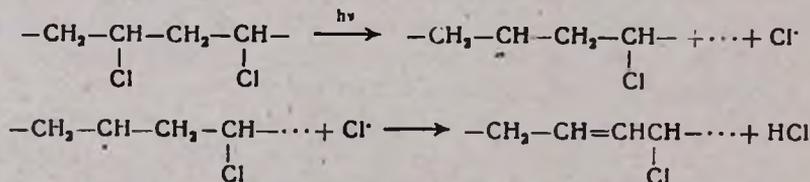


Рис. 2. Изменение оптической плотности полосы поглощения 625 см^{-1} сополимера без стабилизатора (1) и содержащего 2% фосфорсодержащего (2) и фенольного (3) стабилизаторов в зависимости от времени УФ облучения.

В ИК спектрах облученного сополимера наблюдается уменьшение оптической плотности полос поглощения, характерных для сложноэфирной группировки винилацетатных звеньев (1243 -высокоинтенсивная, 1120 и 1022 см^{-1}). Уменьшается также интенсивность полосы валентного колебания $\text{C}-\text{Cl}$ связи— 625 см^{-1} ($\nu\text{C}-\text{Cl}$) [9]. При этом более реакционноспособными являются лабильные атомы хлора винилхлоридных звеньев (рис. 2). Последние при поглощении светового кванта приобретают избыточную колебательную энергию, способствующую разрыву $\text{C}-\text{Cl}$ связи и дегидрохлорированию сополимера:



Было замечено также изменение окраски сополимерных образцов от светлой до желтой вследствие образования сопряженных двойных связей [8].

Не исключено, что параллельно с этим, определенный вклад в изменение окраски вносят разнородные кислородсодержащие группы, обра-

зующиеся в результате фотодеструкции этиленовых и винилацетатных звеньев. Однако близость частот колебаний указанных групп не позволяет провести их однозначную идентификацию и в спектре сополимера они фиксируются в виде широкой полосы с максимумом поглощения— 1730 см^{-1} (аналогично объясняется поглощение гидроксильных групп при 3450 см^{-1}).

При рассмотрении кривых ДТА и ТГ было обнаружено, что основные потери веса сополимера начинаются выше 180° и сопровождаются появлением на кривых ДТА одного эндотермического и трех экзотермических пиков с максимумами, указанными в таблице.

Таблица

Данные ДТА в ТГ сополимера винилацетата, винилхлорида и этилена

Исследуемый образец	ТГ			ДТА		
	$T_{1,25\%}$	$T_{\text{перехиба}}$	I энд.	II экз.	III экз.	IV экз.
Сополимер винилацетата, винилхлорида и этилена без стабилизатора	180	225	55	190	205	300 уш.
Сополимер винилацетата, винилхлорида и этилена + 2% стабилизатора 1	200	240	80	208	240	315 уш.
Сополимер винилацетата, винилхлорида и этилена + 2% стабилизатора 2	195	230	60	200	220	305 уш.

Эндоэффект для нестабилизированного образца, например, связан с его размягчением и частичным плавлением, в то время как экзотермические пики при $190\text{—}205^\circ$ —с окислительной деструкцией. Появление третьего экзотермического пика (300°) обусловлено как сшиванием сополимера с преимущественным участием радикалов, образованных на начальной стадии старения, так и окислительной деструкцией [1]. Добавки антиоксидантов, как это видно из таблицы, смещают указанные экзотермические пики окисления в сторону высоких температур и величина смещения коррелирует с эффективностью защитного действия, которое более выражено для фенольного антиоксиданта.

Таким образом, фото-, термоокислительная деструкция сополимера винилацетата, винилхлорида и этилена сопровождается развитием двух молекулярных процессов—окислительной деструкции (первая стадия) и структурирования, конкурирующего с деструкцией (вторая стадия). Соотношение скоростей этих процессов определяется не только собственной стабильностью сополимера, определяемой его составом, но и типом вводимой добавки. По-видимому, для исследованного сополимера, обладающего сложным механизмом старения, целесообразнее применять двух-, трехкомпонентные смеси антиоксидантов синергического действия.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ, ՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻԴԻ ԵՎ ԷԹԻԼԵՆԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԻ
ՑՈՏՈ, ԹԵՐՄԱՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԴԵՍՏՐՈԿՑԻԱՑԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Գ. Ռ. ՔԱՐԱՄՅԱՆ, Է. Վ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Դ. Ե. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ

Ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ, դիֆերենցիալ թերմիկ անալիզի թերմոգրավիմետրիկ եղանակով հետազոտված է վինիլացետատի, վինիլքլորիդի և էթիլենի համապոլիմերի փոխակերպումների մեխանիզմը բարձր շերմաստիճանների և ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման ազդեցության տակ: Ցույց է տրվում, որ համապոլիմերի ծերացումը տեղի է ունենում երկու փուլով՝ օքսիդացման դիստրուկցիայի և ստրուկտուրացման պրոցեսների ներգրավմամբ: Բացահայտված է 2% ֆենոլի և ֆոսֆոր պարունակող հակաօքսիդանտների ավելացման ազդեցությունը տվյալ պրոցեսների կինետիկայի վրա:

INVESTIGATION OF THE PHOTO AND THERMIC OXIDATIVE
DESTRUCTION OF VINYLACETATE, VINYLCHLORIDE, AND
ETHYLENE COPOLYMERS

R. A. PETROSSIAN, D. R. KARAMIAN, E. V. OVAKIMIAN
and D. Ye. MARKOSSIAN

The mechanism of chemical transformations of vinylacetate, vinylchloride and ethylene copolymers under ultraviolet illumination and at high temperatures has been investigated by means of infrared spectroscopical, differential thermic analytic and thermogravimetric methods. The aging of the copolymer has been shown to take place in two steps which include the oxidative destruction and structural processes.

The influence of the addition of a 2% phenol and phosphorus containing antioxidants in an amount of 2% on the kinetics of the mentioned processes has been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. Рэнби, Я. Рабек, Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров, Изд. «Мир», М., 1978.
2. B. D. Gesner, J. Polym. Sci., A3, 3825 (1965).
3. N. Mitsuji, Japan Plast. Age, 11, 319 (1973).
4. Л. И. Лугова, А. В. Стафеев, П. И. Селиванов, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, № 9, 49 (1974).
5. И. Г. Латышкова, Г. П. Белов, Т. А. Богдеевская, Ю. А. Шляпников, ВМС, 28, 275 (1976).
6. Э. И. Кириллова, А. Г. Емельянова, А. Ф. Николаев, ЖПХ, 33, 163 (1980).
7. Э. И. Кириллова, Г. П. Малахова, Пласт. массы, № 3, 18 (1980).
8. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, Изд. «Химия», Л., 1972.
9. В. Вест, Применение микроскопии в химии, ИЛ, М., 1959.

Экспериментальная часть

Исходные 1,1,6,6-тетрахлор- (Ia) и 1,1,6,6-тетрахлор-2,5-диметил-1,5-тексадиены (Iб) получены по [1]. НУК— по реакции перекиси водорода с уксусной кислотой в присутствии серной кислоты с перегонкой смеси при 27—30°/17 мм. ГЖХ анализы проведены на приборе ЛХМ-72 (10% силиконовый Е-301 на ЕрЛАНС $C_{18}A_{10}$, $L=2$ м, $t=150-200^\circ$, $He=60$ мл/мин, детектор по теплопроводности). ИК спектры сняты на приборе UR-20 в тонком слое вещества.

Окисление бис-гем-дихлорвиниловых соединений надуксусной кислотой. α, α' -Дихлорадипиновая кислота (IIa). К 19,8 г Ia при перемешивании добавляют 33% уксуснокислый раствор НУК (за 30 мин температура реакционной смеси повышается до 70°), охлаждают и оставляют при комнатной температуре 2 ч, затем нагревают до 40—45° и при этой температуре перемешивают 15 ч. Отгоняют уксусную кислоту, а из остатка горячей водой экстрагируют α, α' -дихлорадипиновую кислоту. Из теплового раствора при стоянии выпадают кристаллы, которые отфильтровывают и сушат при 110—120° до постоянного веса. Вес кристаллов 5 г, т. пл. 180—182°. Маточный раствор упаривают, к оставшейся густой массе добавляют эфир и отфильтровывают кристаллы (3,5 г), т. пл. 144—145°. Вещества с т. пл. 144—145 и 180—182° имеют один и тот же элементный состав. Найдено %: С 33,40; Н 4,01; Cl 33,36. $C_6H_8Cl_2O_4$. Вычислено %: С 33,48; Н 3,72; Cl 33,02.

По литературным данным [3], т. пл. рацемата dl- α, α' -дихлорадипиновой кислоты 145°; т. пл. мезо- α, α' -дихлорадипиновой кислоты 186°. Общий выход α, α' -дихлорадипиновой кислоты 8,5 г (44%).

α, α' -Диметил- α, α' -дихлорадипиновая кислота. Опыт и обработку проводят аналогично предыдущему. Из 20,2 г Iб получают 6,8 г (35%) IIб с т. пл. 175° (вода) [2]. Найдено %: С 30,22; Н 5,15; Cl 29,65. $C_8H_{12}Cl_2O_4$. Вычислено %: С 39,50; Н 4,94; Cl 29,28.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Шахназарян, Ш. Л. Шахбатян, Арм. хим. ж., 31, 236 (1978).
2. Т. А. Кост, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2715.
3. W. Treibs, H. Walther, Ber., 88, 396 (1955).
4. Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 27, 111 (1974).

ХЛОРИРОВАНИЕ 3-МЕРКАПТО-5-(4-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-
 -1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

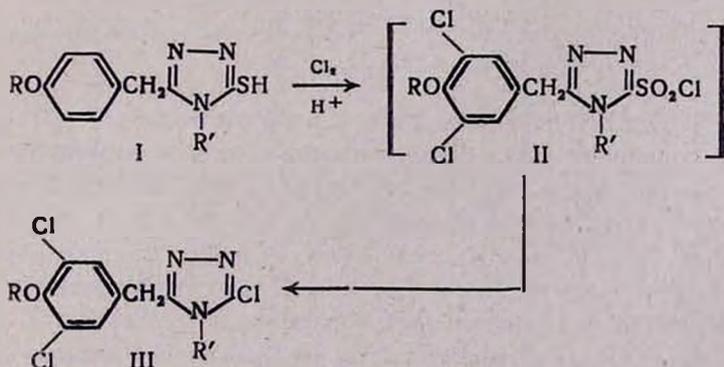
А. Х. АВЕТИСЯН, Т. Р. ОВСЕПЯН, А. П. ЕНГОЯН и Р. Т. ГРИГОРЯН

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

Поступило 2 XII 1980

Окислительное хлорирование тиогетероциклов при низких температурах нашло широкое применение для получения гетероциклических сульфонилхлоридов, необходимых в синтезах биологически активных сульфонамидов. Этим методом синтезирован ряд гетероциклических сульфонилхлоридов, в том числе 1,2,4-триазол-3-сульфонилхлорид [1]. При применении указанного метода к определенным гетероциклическим системам возможны затруднения. Дело в том, что большинство гетероциклических сульфонилхлоридов быстро разлагается с потерей SO_2 -группы, и в каждом отдельном случае необходим тщательный подбор условий проведения реакции.

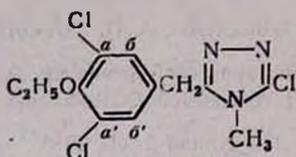
Продолжая исследования в ряду алкоксибензилзамещенных 1,2,4-триазолов [2, 3] и основываясь на приведенных литературных данных по хлорированию 3-меркапто-1,2,4-триазола [1], мы синтезировали алкоксибензилзамещенные 1,2,4-триазолилсульфонилхлориды по схеме:



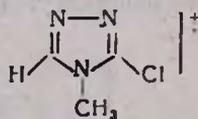
R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇; R' = H, CH₃

Однако при проведении реакции в аналогичных с [1] условиях нами был выделен продукт, соответствующий структуре III, т. е. при пропуска-

нии хлора через суспензию триазолов I в уксусной кислоте при 7—8° идет хлорирование бензольного кольца. Вместе с тем температура реакции (7—8°) оказалась слишком высокой для этих соединений и способствовала разложению образовавшихся триазолилсульфонилхлоридов II в хлортриазолы III. Аналогично протекала реакция и в случае триазола I ($R' = H$). Соединения III—хроматографически чистые, устойчивые кристаллические вещества. Установление их структуры и, в частности, однозначное определение расположения атомов хлора в бензольном кольце осуществлено сопоставлением данных спектров ПМР и масс-спектрометрии на примере соединения III ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$).



Данные масс-спектрометрического анализа показали, что в спектре присутствует квартет молекулярных ионов с m/e 319, 321, 323, 325 в соотношении 43 : 42 : 13 : 1, что является бесспорным доказательством того, что исследуемое соединение содержит три атома хлора, связанных ковалентными связями. Присутствие в масс-спектре двух триплетов с m/e 213, 215, 217 и m/e 175, 177, 179 с соотношениями интенсивностей пиков соответствующих ионов, совпадающих с соединениями, имеющими два атома хлора, может служить доказательством того, что хлорирование протекало за счет двух атомов водорода бензольного ядра. Отсутствие в спектре фрагментов, обусловленных распадом бензольного кольца, затрудняет однозначное определение положений в нем атомов хлора. Однако в масс-спектре присутствует дублет перегруппировочного иона m/e 117 и 119.



Учитывая предпочтительность миграции атома водорода от γ -углеродного атома по сравнению с α - и β -углеродными атомами элиминирующегося радикала, можно предположить, что, скорее всего, атомы хлора в бензольном ядре расположены в положениях a и a' .

В спектре ПМР исходного соединения сигналы a и b протонов проявляются соответственно при 6,9 и 7,15 м. д. После хлорирования наблюдается один синглетный сигнал протонов фенильного кольца при 7,33 м. д., что согласуется только с симметричным расположением атомов хлора по отношению к этоксигруппе. Положение этих атомов в бензольном ядре можно определить сравнением химсдвигов протонов фенильного кольца исходного соединения и продукта реакции. При этом необходимо убедиться в применимости аддитивных схем расчета для данного случая.

Химсдвиг бензола в растворе ДМСО равен 7,38 м. д. [4]. По данным авторов работы [4]. этоксигруппа оказывает сильнополюное смещение орто- и мета- протонов соответственно на 0,41 и 0,04 м. д., а заместитель типа CH_2R смещает сигналы протонов орто- и мета- положений на 0,13 и 0,07 м. д. С учетом суммарного влияния обоих заместителей химсдвига протонов в спектре исходного соединения должны равняться соответственно 6,9 и 7,21 м. д., что хорошо согласуется с экспериментальным спектром. Некоторое расхождение в химсдвиге протонов б вызвано, по-видимому, пространственным влиянием гетероцикла. Введение атома хлора в бензольное кольцо приводит к слабополюному смещению сигнала орто-протона на 0,1 м. д. и практически не оказывает влияния на пара-положение [4]. Поэтому при замещении протонов а на атомы хлора сигналы протонов б должны проявляться при 7,25 м. д., а при введении атомов хлора в положение б сигналы протонов а будут наблюдаться при 7,00 м. д. Поскольку в спектре ПМР хлорированного продукта химсдвиг сигнала фенильных протонов равен 7,33 м. д., правильным следует считать замещение протонов а на атомы хлора. Дополнительное слабополюное смещение в 0,08 м. д. может быть обусловлено индуктивным эффектом атома хлора, находящегося в гетероцикле.

Таким образом, приведенные данные однозначно доказывают структуру соединений III, выделенных при хлорировании триазолов I.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на модифицированном приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 35—40 эВ, ПМР спектры—на «Вариан Т-60», внутренний стандарт—ТМС. ТСХ проведена в системе метанол : эфир, 1 : 1 на пластинках силуфол, УФ-254, проявление ультрамикроскопом.

Таблица

Т р и а з о л ы III

R	R'	Т. пл., °С	Выход, %	N. %		Cl. %		R _f
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
CH ₃	CH ₃	142—143	91	13,93	13,70	34,88	34,69	0,69
C ₂ H ₅	CH ₃	168—169	83	12,95	13,10	33,42	33,17	0,68
C ₃ H ₇	CH ₃	148—149	87	12,41	12,55	31,96	31,79	0,67
C ₂ H ₅	H	162—163	94	13,84	13,70	34,44	34,69	0,64

3-(3,5-Дихлор-4-алкоксибензил)-5-хлор-4Н-(4-метил)-1,2,4-триазолы (III). При охлаждении до 7—8° пропускают ток хлора через суспензию 1,25 г (5 ммоль) триазолов I в 12,5 мл 90% уксусной кислоты. Хлорирование продолжают до полного растворения триазола I. Затем раствор

разбавляют 100 мл холодной воды, маслянистый слой экстрагируют эфиром и после упаривания растворителя продукт кристаллизуется. Перекристаллизацию проводят из хлороформа, кроме того, очистку можно проводить также переосаждением продукта петролейным эфиром (табл.).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. O. Roblin, Jr., J. W. Clapp, J. Am. Chem. Soc., 72, 4890 (1950).
2. Т. Р. Овсепян, А. Х. Аветисян, А. А. Ароян, Р. В. Пароникян, Арм. хим. ж., 30, 70 (1977).
3. А. Х. Аветисян, Т. Р. Овсепян, И. А. Джрагацпаян, Н. Е. Акопян А. Г. Акопян, Л. Г. Салонджян, Р. В. Пароникян, Хим.-фарм. ж., № 11, 40 (1978).
4. J. L. Gove, J. Org. Chem., 38, 3517 (1973).

УДК 547.314.2*361.2 : 542.944.5.546.562

ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА В НЕВОДНЫХ
 РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

Н. Г. КАРАПЕТЯН, А. С. ТАРХАНЫАН, Л. А. ГАСПАРЯН и М. Г. ГАЛОЯН

Научно-производственное объединение «Наирт», Ереван

Поступило 19 II 1981

В литературе нет данных по гидрохлорированию винилацетилену в растворах CuCl в апротонных растворителях.

В настоящей работе исследовалась зависимость скорости образования хлоропрена ($W_{\text{ХП}}$) от парциального давления винилацетилену ($P_{\text{ВА}}$) при 60° на катализаторе состава CuCl —6,7 М и гидрохлорид диметилформамида (ДМФ·HCl)—9,1 М (табл. 1). Полученные данные свидетельствуют о первом порядке $W_{\text{ХП}}$ по $P_{\text{ВА}}$.

Таблица 1
 Зависимость $W_{\text{ХП}}$ от $P_{\text{ВА}}$ при 60° и скорости пропускания винилацетилену 1000 л/л/ч

$P_{\text{ВА}}$, мм рт. ст.	120	240	480
$W_{\text{ХП}}$, моль/л	0,235	0,480	0,940

Зависимость $W_{\text{ХП}}$ от концентрации CuCl исследовалась при 40° на аналогичном катализаторе. Как видно из табл. 2, скорость реакции подчиняется первому порядку, как и в водных растворах [1].

Таблица 2
 Зависимость $W_{\text{ХП}}$ от концентрации CuCl при 40° и скорости пропускания винилацетилену 1000 л/л/ч

$[\text{CuCl}]$, М	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
$W_{\text{ХП}}$, М/ч	0,03	0,150	0,311	0,508	0,738	0,942

Образование хлоропрена в отсутствие CuCl указывает на протекающие некаталитической реакции гидрохлорирования винилацетилену [1].

При повышении концентрации HCl в неводном катализаторе получена такая же сложная зависимость скорости гидрохлорирования, как и в водных растворах CuCl [1] (табл. 3).

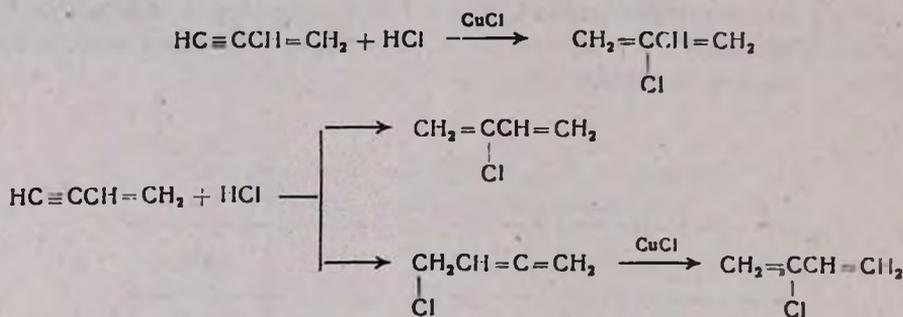
Таблица 3

Зависимость $W_{\text{хп}}$ от концентрации HCl при 40° и скорости пропускания винилацетилена 4000 л/л/ч

[HCl], M	2,2	4,0	6,0	7,8	10,4
$W_{\text{хп}}$, M/ч	0,48	0,92	2,0	4,5	8,8

Логарифмирование данных табл. 3 и их графическое изображение приводят к ломаной, состоящей из двух участков, соответствующих первому ($\text{tg } \alpha = 1$) и третьему ($\text{tg } \alpha = 3$) порядкам [1].

По-видимому, как и в водных растворах [1], каталитическому присоединению HCl в 1,2-положения отвечает первый порядок по концентрации HCl; повышение порядка реакции при высоких концентрациях хлористого водорода можно объяснить параллельно протекающими процессами 1,4-присоединения и изомеризации.



Полученные закономерности полностью совпадают с таковыми для водных растворов CuCl [1]. Это позволяет предположить, что и в неводных средах не будет наблюдаться влияния Cl^- -ионов на скорость образования хлоропрена.

Интересно отметить, что, в отличие от гидрохлорирования ацетилена в неводных средах [1], при гидрохлорировании винилацетилена аномального хода кривой скорости реакции при низких концентрациях HCl не наблюдается.

Скорость каталитического гидрохлорирования винилацетилена можно выразить эмпирическим уравнением.

$$W_{\text{хп}} = K \cdot P_{\text{вА}} [\text{CuCl}] [\text{HCl}].$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Гаспарян, Канд. дисс., ЕГУ, Ереван, 1976.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

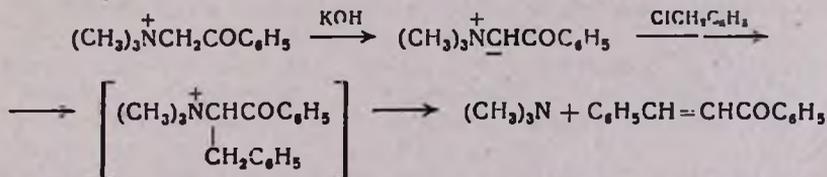
УДК 547.661.52+66.095.25

АЛКИЛИРОВАНИЕ БРОМИСТОГО
ТРИМЕТИЛФЕНАЦИЛАММОНИЯ ХЛОРИСТЫМ
БЕНЗИЛОМ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ

Ранее была показана возможность использования в роли С-Н кислот четвертичных аммониевых солей (ЧАС) при алкилировании галоидными алкилами в водно-щелочной среде [1].

В настоящем сообщении описывается аналогичная реакция в суперосновной среде (ДМСО, КОН).

Показано, что бромистый триметилфенациламмоний при взаимодействии с хлористым бензилом в диметилсульфоксиде с порошкообразным едким кали подвергается алкилированию с последующим β-отщеплением бензилиденацетофенона (халкона).



Наряду с халконом образуется дибензиловый эфир, а также бензиловый спирт.

Чистота халкона проверена ТСХ на пластинках силуфол UV-254, строение подтверждено данными ИК и ПМР спектров, а также идентификацией с известным образцом [1]. Дибензиловый эфир и бензиловый спирт идентифицированы с известными образцами по ГЖХ.

Взаимодействие бромистого триметилфенациламмония с хлористым бензилом. Смесь 6,4 г (0,025 моля) соли, 3,8 г (0,03 моля) хлористого бензила, 2,8 г порошкообразного едкого кали и 10 мл свежеперегнанного ДМСО нагревалась 3 ч при 60°. Продукты реакции отфильтровывались, промывались 5 мл воды. Экстракт высушивался над сульфатом магния. Перегонкой получено 2,9 г (56,9%) бензилиденацетофенона, т. кип. 185—187°/2 мм [2]; 0,79 г (26,7%) дибензилового эфира, т. кип. 156—160°/15 мм, 0,32 г (10%) хлористого бензила, т. кип. 65—66°/12 мм [3]. В поглотителях найдено 70% триметиламина.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Гекчян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим ж., 34, 34 (1981).
2. А. Т. Бабаян, Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, ДАН Арм.ССР, 3, 179 (1980).
3. Справочник химика, т. 11, Изд. «Химия», 1971.

Г. О. ТОРОСЯН,
Г. Г. ГЕКЧЯН,
А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 V 1981

ԸճԳԽՈՑՆԵՐ և Ֆիզիկական Բիւմիւ

- Մինասյան Վ. Թ., Գրիգորյան Գ. Լ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ջրածնի դեքստրիդի գերը մեթանի շերմային օքսիդացման սեակցիայում 633
- Բեյլերյան Ն. Մ. — Ամինների բացակայութեամբ և ներկայութեամբ ջրային լուծույթներում մակերեսային ակտիվ նյութերի ազդեցութեանը կախումի պերսուլֆատի ջայջայման կինետիկայի վրա 638
- Գրիգորյան Դ. Կ., Վարդանյան Ե. Յա. — Ամիններում ընթացող կոմոլի հիդրոպերօքսի-ամինոպերօքսի սեակցիաներում միջանկյալ կոմպլեքսների համարակշռութեան և ջայջայման հաստատունների որոշումը 639

Անօրգանական և անալիտիկ Բիւմիւ

- Գրիգորյան Գ. Լ., Մովսիսյան Մ. Ս., Անույան Զ. Ի. — $CaC_4H_2O_4-H_2C_4H_2O_2-H_2O$ և $K_2C_4H_2O_4-H_2C_4H_2O_4-H_2O$ համակարգերում լուծելիութեան ուսումնասիրութիւնը $25^{\circ}C$ -ում 644

Օրգանական Բիւմիւ

- Գրիգորյան Ռ. Թ., Քաղեսոյան Կ. Ա., Ավետիսյան Ս. Ա., Մնջոյան Զ. Լ. — α -պ-Ալիօքսիֆենիլդուռաարիմիդների մասս-սպեկտրները 650
- Միրզոյան Ռ. Զ., Սահակյան Մ. Մ., Էլիսայան Կ. Ա., Դովաթյան Վ. Վ. — Կենսաբանական ակտիվ նյութերի մասս-սպեկտրոմետրիան: III. Մի ջրածնի իմիդազոլինո-սիմ-արիազինների ածանցյալների մասս-սպեկտրոմետրիկ հետազոտութիւնը 655
- Քորոսյան Գ. Լ., Գեկչյան Գ. Լ., Բաբայան Ա. Թ. — Ամոնիումային ազդեր ալիլիման սեակցիաներում: XV. Տրիմեթիլ-լ-ֆենիլպրոպիլամոնիում բրոմիդի ալիլութիւնը 660
- Խաչատրյան Գ. Ս., Մորյան Ն. Մ., Միրզոյան Ռ. Գ., Բաղանյան Շ. Զ. — α -թ-Չհագեցած կետոնների ցիկլոալիլութիւնը թթուներով 665
- Խաչատրյան Գ. Ս., Մորյան Ն. Մ., Միրզոյան Ռ. Գ., Բաղանյան Շ. Զ. — Կալիումի կարբոնատի ներկայութեամբ ալիօքսիէթիլվինիլ և դիվինիլկետոնների ալիլիման որոշ օքսիաչափութիւնները 672
- Գասպարյան Լ. Ա., Մանուկյան Թ. Կ., Ղազարյան Ս. Ա., Գալոյան Մ. Զ., Հովհաննիսյան Ի. Ի., Քարխանյան Զ. Ս., Կորպապետյան Ն. Գ. — Պղնձի մոնօքլորիդի ոչ ջրային լուծույթներում ացետիլենի հիդրօքսիլուման ուսումնասիրութիւնը 683
- Ասատուրյան Ի. Զ., Զապիշնի Վ. Ն., Զարոյան Ս. Լ., Իհնոյան Յ. Ա., Դանիելյան Վ. Զ., Պողոսյան Գ. Մ. — սիմ-Տրեոզին պարունակող պոլիանհիդրիդով էպօքսիդիանային խեժի պնդեցման պրօցեսի և պնդեցված կոմպլեքսների հասկումութիւնների ուսումնասիրութիւնը 691
- Պետրոսյան Ռ. Ա., Բարամյան Գ. Ռ., Հովակիմյան Է. Վ., Մարկոսյան Գ. Ե. — Վէնիլացեաառի, վինիլքլորիդի և էթիլենի համապոլիմերի ֆոտո-, թերմոօքսիդացման դեպարուկցիայի հետազոտումը 698

Կարճ հազարգումներ

- Շահնագարյան Գ. Մ., Շաղբարյան Շ. Լ. — Մուկկուլային վերախմբավորումներ: XXI. բիս-հեմ-Դիքլօքլինիլային միացութիւնների օքսիդացումը պերքացառաթթվով 701
- Ավետիսյան Ա. Խ., Հովսեփյան Թ. Ռ., Ենգոյան Ա. Փ., Գրիգորյան Ռ. Թ. — Տ-Մերկապտոն-Տ-(4-ալիօքսիբենզիլ)-1,2,4-տրիազոլների ջրումացումը 703
- Կարպապետյան Ն. Գ., Քարխանյան Զ. Ս., Գասպարյան Լ. Ա., Գալոյան Մ. Զ. — Վինիլացեառիների հիդրօքսիլումացումը պղնձի մոնօքլորիդի ոչ ջրային լուծույթներում 707

Նամակներ խմբագրութեամբ

- Քորոսյան Գ. Լ., Դուկչյան Գ. Զ., Բաբայան Ա. Թ. — Տրիմեթիլֆենիլամոնիում բրոմիդի ալիլութիւնը բենզիլ քլորիդով գերհիմնային միջավայրում 709

Общая и физическая химия

- Минасян В. Т., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б.* — Роль перекиси водорода в реакции термического окисления метана 623
- Бейлерян Н. М.* — Влияние поверхностно-активных веществ на кинетику распада персульфата калия в водных растворах в отсутствие и в присутствии аминов 628
- Григорян С. К., Вардакян Е. Я.* — Определение констант равновесия и распада промежуточного комплекса в реакциях гидроперекиси кумола—аминоспирты в амидах 639

Неорганическая и аналитическая химия

- Григорян Г. О., Мовсисян М. С., Алумян Д. И.* — Исследование растворимости в системах $K_2C_4H_2O_4-H_2C_4H_2O_4-H_2O$ и $CaC_4H_2O_4-H_2C_4H_2O_4-H_2O$ при $25^\circ C$ 644

Органическая химия

- Григорян Р. Т., Татевосян К. А., Аветисян С. А., Миджоян О. Л.* — Масс-спектры α -п-алкоксифенилглутаримидов 650
- Мирзоян Р. Г., Саакян С. М., Элиазян К. А., Довлатян В. В.* — Масс-спектрометрия биологически активных веществ. III. Масс-спектрокопическое исследование некоторых производных имидазолино-сим-триазинон 655
- Торосян Г. О., Гекчян Г. Г., Бабаян А. Т.* — Аммониевые соли в реакциях алкилирования. XV. Алкилирование бромистого триметил- γ -фенилпропаргиламония 660
- Хачатрян Д. С., Морлян Н. М., Мирзоян Р. Г., Бадяни Ш. О.* — Циклоалкилирование α, β -непредельных кетонов C—N кислотами 665
- Хачатрян Д. С., Морлян Н. М., Мирзоян Р. Г., Бадяни Ш. О.* — Некоторые закономерности алкилирования алкоксиэтилвинил- и дивинилкетонов в присутствии углекислого калия 672
- Гаспарян Л. А., Манукян Т. К., Казаян С. С., Галоян М. Г., Оганесян И. И., Тарханян А. С., Карпетян Н. Г.* — Исследование гидрохлорирования ацетилена в неводных растворах хлористой меди 683
- Асатурян И. А., Заплишный В. Н., Закоян С. Л., Киноян Ф. С., Даниелян В. А., Погосян Г. М.* — Отверждение эпоксиэтановой смолы сим-триазинсодержащим полиангидридом и изучение некоторых свойств отвержденных композиций 691
- Петросян Р. А., Карамян Д. Р., Овакимян Э. В., Маркосян Д. Е.* — Исследование фото- и термоокислительной деструкции сополимера винилацетата, винилхлорида и этилена 696

Краткие сообщения

- Шахназарян Г. М., Шахбатян Ш. Л.* — Молекулярные перегруппировки. XXI. Окисление бис-гем-дихлорвиниловых соединений надуксусной кислотой 701
- Аветисян А. Х., Овсепян Т. Р., Енгоян А. П., Григорян Р. Т.* — Хлорирование 3-меркапто-5-(4-алкоксифенил)-1,2,4-триазолов 703
- Карпетян Н. Г., Тарханян А. С., Гаспарян Л. А., Галоян М. Г.* — Гидрохлорирование винилацетилена в неводных растворах хлористой меди 707

Письма в редакцию

- Торосян Г. О., Гекчян Г. Г., Бабаян А. Т.* — Алкилирование бромистого триметилфениламмония хлористым бензолом в суперосновной среде 709

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Minassian V. T., Grigorian G. L., Nalbandian A. B.* — The Role of Hydrogen Peroxide in the Thermal Oxidation of Methane 623
- Beylerian N. M.* — The Kinetics of Persulphate Decomposition in Aqueous Solutions of Detergents in the Presence and Absence of Amines 628
- Grigorian S. K., Vardanian E. Ya.* — The Equilibrium and Decomposition Constants of Intermediate Complexes in Cumene Hydroperoxide-Aminoalcohol Reactions Proceeding in Amides 639

Inorganic and Analytical Chemistry

- Grigorian G. O., Moussessian M. S., Alumian J. I.* — Solubility Studies in the Systems $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$ at 25 C 644

Organic Chemistry

- Grigorian R. T., Tatevossian K. A., Avetissian S. A., Mnjoyan O. L.* — Mass Spectra of α -*p*-Alkoxyphenylglutaramides 650
- Mirzoyan R. G., Sahakian S. M., Ellazian K. A., Doulatian V. V.* — Mass Spectrometry of Biologically Active Substances. III. Investigation of the Mass Spectra of Some Imidazolino-syn-triazine Derivatives 655
- Torosian G. O., Gekchian G. G., Babayan A. T.* — Ammonium Salts in the Alkylation Reactions. XV. Alkylation of Trimethyl- γ -phenylpropargyl Ammonium Bromide 660
- Khachatryan D. S., Morlian N. M., Mirzoyan R. G., Badanian Sh. O.* — Cycloalkylation of α,β -Unsaturated Ketones by Means of C—H Acids 665
- Khachatryan D. S., Morlian N. M., Mirzoyan R. G., Badanian Sh. O.* — Some Regularities in the Alkylation of Alkoxyethylvinylketones and Divinylketones in the Presence of Potassium Carbonate 672
- Gasparian L. A., Manukian T. K., Kazazian S. S., Galoyan M. G., Oganesian I. I., Tarkhantian A. S., Karapetian N. G.* — Hydrochlorination of Acetylene in Non-Aqueous Solutions of Cuprous Chloride 683
- Assaturian I. A., Zaplishni V. N., Zakoyan S. L., Kinoyan F. S., Daniellian V. A., Pogossian G. M.* — Investigation of the Hardening Process of Epoxydianic Resins with Polyanhydrides Containing *symm*-Triazine and Some Properties of the Hardened Compositions thus Obtained 691
- Petrosian R. A., Karamian D. R., Ovaktmian E. V., Markosian D. Ye.* — Investigation of the Photo and Thermic Oxidative Destruction of Vinylacetate, Vinylchloride, and Ethylene Copolymers 696

Short Communications

- Shakhnazarian G. M., Shakhbatian Sh. L.* — Molecular Rearrangements. XXI. Oxidation of *bis*-hem-Dichlorovinyllic Compounds with Peracetic Acid 701
- Avetissian A. Kh., Ovseptian T. R., Engoyan A. P., Grigorian R. T.* — Chlorination of 3-Mercapto-5-(4-alkoxybenzyl)-1,2,4-triazoles 703
- Karapetian N. G., Tarkhantian A. S., Gasparian L. A., Galoyan M. G.* — Hydrochlorination of Vinylacetylene in Non-aqueous Solutions of Cuprous Chloride 707

Letters to the Editor

- Torosian G. O., Geogchian G. G., Babayan A. T.* — Alkylation of Trimethylphenacilammonium Bromide by Benzil Chloride in Superbase Madya 709