

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆՈՒՄԻ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

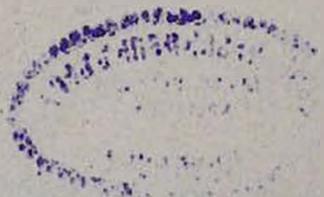
Издаётся с 1947 г.  
Выходит 12 раз в год  
на русском языке

Կ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ի Գ Ի Ա

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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



Գործի ֆիզիկո-սեխնիկական բաժանմունքի 10 տարին . . . . .	75
Սուրիասյան Ս. Ս. — Խոլեստերիլպելարզոնատի էլեկտրահաղորդականությունը և գիէլեկտրեկական հատկութիւնները . . . . .	76
Սուրիասյան Ս. Ս., Վարդանյան Ռ. Լ., Ջհանգիրյան Օ. Ա., Դալստյան Վ. Մ. — Խոլեստերիլպելարզոնատի մի քանի ֆիզիկական պարամետրերի փոփոխությունը նրա ծերացման և կայունացման գեպում . . . . .	81
Խոջաբաղյան Ս. Ջ., Գրիգորյան Ջ. Ա., Կուրտիկյան Տ. Ս. — Կարբոնաթթուների կլանման էլեկտրոնային սպեկտրների մասին . . . . .	86
Վարդանյան Ռ. Լ., Ջհանգիրյան Օ. Ա., Փարսյան Գ. Վ., Սուրիասյան Ս. Ս., Մովսիսյան Ժ. Ա. — Ստեարինաթթվի հարուցված օքսիդացման կինետիկական օրինաչափությունները քլորբենզոլում . . . . .	89
Վարդանյան Ռ. Լ. — Խոլեստերինային հեղուկ բյուրեղների օքսիդացման մեխանիզմը . . . . .	93
Դինգչյան Ա. Է., Սարգսյան Ա. Յ., Կուրտիկյան Տ. Ս., Մանուկյան Ա. Լ. — Հեղուկ բյուրեղ + նիտրօքսիլ ազդեկալ սիստեմում կոմպլեքսների գոյացումը . . . . .	100
Թումանյան Ն. Գ., Շահխաբունցի Ա. Գ. — Նեմատիկ հեղուկ բյուրեղի աթերմիկ մոդել . . . . .	103
Սևոյան Թ. Շ., Աբրահամյան Ժ. Ի., Ավետիսյան Ջ. Փ. — Գլորբուտենոլի օքսիդացման կինետիկական օդոնոլ ջրային միջավայրում . . . . .	109
Հովսեփյան Ս. Ն., Շապոշնիկովա Գ. Ն., Դարբինյան Հ. Հ. — Հիմնային օրգանական ներկանյութերը որդեա ամպերաչափական սեպեմետր, V. Ոսկու (III) ամպերաչափական որոշումը սեպերամեթիլթրոնինոլ . . . . .	113
Գյուլյանզարյան Ա. Խ., Քիմոյան Ֆ. Ս., Սահակյան Տ. Ա., Բարսյան Ա. Թ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների ընդամասնում, CLX. 3,3-Չհապեցած խումբ պարունակող 4,4-բիս-տրիպլիլ-ամոնիումային ազերի մոլեկուլյար կոմպլեքսները հալոգենների հետ . . . . .	117
Խաչատրյան Լ. Ա., Մարկոսյան Ա. Ի., Դանդայան Մ. Տ. — Օրգանական թթուների քլորանհիդրիդների կոնգենտումը էզոպրենի հետ: α,β-Չհապեցած կետոնների մի քանի փոխարկումները . . . . .	121
Դալստյան Գ. Ա., Աղբալյան Ս. Գ., Սոսյան Հ. Տ. — Ընդամասնող կարբոնիլ խմբեր պարունակող հեպերոցիկլիկ միացությունների սեպեցիաները: VIII. Բարբիտալաթթվի և սուլֆոբյուրիդների փոխազդեցության մասին . . . . .	126
Կիրակոսյան Ռ. Մ., Գևորգյան Ա. Յ., Մովսեփյան Մ. Ս. — Սինթետիկ հումքի՝ շերտանալի-253-ի հիման վրա ստացված թերթավոր ապակու բովախառնուրդի հատիկավորման սեխնոլոգիայի մշակումը: IV. Բովախառնուրդների ֆիզիկո-քիմիական ուսումնասիրումը . . . . .	127
Միրաբյան Ս. Մ., Դավթյան Ն. Մ., Առաքելյան Է. Մ., Զուխսյան Գ. Ա., Հախնազարյան Ա. Ա. — α-Գլորուպրենի գեհիդրոբյուրացումը կրտուն-թերերների սեպայությունը . . . . .	131
Միրաբյան Ս. Մ., Դավթյան Ն. Մ., Առաքելյան Է. Մ., Զուխսյան Գ. Ա. — Հալոգենօրգանական միացությունների գեհիդրոհալոգենացումը միջֆազային կատալիզատորների սեպայությունը: VI. Վինիլացետիլենի ստացման եղանակ . . . . .	133

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
Горисскому физико-техническому отделению 10 лет . . . . .	75
<i>Сукиасян С. С.</i> — Электропроводность и диэлектрические свойства холестерилпелларгоната . . . . .	76
<i>Сукиасян С. С., Варданян Р. Л., Джангирян О. А., Галстян В. М.</i> — Изменение некоторых физических параметров холестерилпелларгоната при его старении и стабилизации . . . . .	81
<i>Ходжабабян С. Э., Григорян Э. А., Куртикян Т. С.</i> — Об электронных спектрах поглощения карбоновых кислот . . . . .	86
<i>Варданян Р. Л., Джангирян О. А., Парсян Г. В., Сукиасян С. С., Мовсисян Ж. А.</i> — Кинетические закономерности инициированного окисления стеариновой кислоты в хлорбензоле . . . . .	89
<i>Варданян Р. Л.</i> — Механизм окисления холестеринских жидких кристаллов	93
<i>Дингчян А. Э., Сиркисян А. Ц., Куртикян Т. С., Манукян А. Л.</i> — Образование комплексов в системе жидкий кристалл + нитроксильный радикал . . . . .	100
<i>Туманян Н. П., Шахатуни А. Г.</i> — Атерипическая модель нематического жидкого кристалла . . . . .	103
<i>Севоян Т. Ш., Абрамян Ж. И., Аветисян Дж. П.</i> — Кинетика окисления хлорбутенола озоном в водной среде . . . . .	109
<i>Овсепян Е. Н., Шапошникова Г. Н., Дарбинян Г. Г.</i> — Основные органические красители как амперометрические реагенты. V. Амперометрическое определение золота (III) тетраметилтионином . . . . .	113
<i>Гюльназарян А. Х., Киноян Ф. С., Саакян Т. А., Бабалян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CLX. Молекулярные комплексы галогенов с 1,4-бис-триалкиламмониевыми солями, содержащими 2,3-непределенную общую группу . . . . .	117
<i>Хачатрян Л. А., Маркосян А. И., Дангян М. Т.</i> — Конденсация хлорангидридов органических кислот с изопреном. Некоторые превращения $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кетонов . . . . .	121
<i>Галоян Г. А., Агбальян С. Г., Есаян Г. Т.</i> — Реакции гетеродиклических соединений, содержащих енолизирующую карбонильную группу. VIII. Взаимодействие барбитуровой кислоты с сульфохлоридами . . . . .	125
<i>Киракасян Р. М., Геворкян А. Ц., Мовсисян М. С.</i> — Разработка технологии грануляции шихты листового стекла на основе синтетического сырья „Ереванит-25“. IV. Физико-химические исследования шихт . . . . .	127
<i>Миракян С. М., Давтян Н. М., Аракелян Э. М., Чухаджян Г. А., Ахназарян А. А.</i> — Дегидрохлорирование $\alpha$ -хлорэпрена в присутствии краун-эфиров . . . . .	131
<i>Миракян С. М., Давтян Н. М., Аракелян Э. М., Чухаджян Г. А.</i> — Дегидрогалогенирование галоидорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса. VI. Способ получения винилацетилена . . . . .	133

## C O N T E N T S

<i>Sukiassian S. S.</i> — Electrical Conductivity and Dielectric Properties of Cholesteryl Nonanoate . . . . .	76
<i>Soukiassian S. S., Vardanian R. L., Jangirian O. A., Galstian V. M.</i> — Alterations in Certain Physical Parameters of Cholesteryl Nonanoate during Its Ageing and Stabilization . . . . .	81
<i>Khajabagian S. Z., Grigorian Z. A., Kurtikian T. S.</i> — About the Electronic Absorption Spectra of Carboxylic Acids . . . . .	86
<i>Vardanian R. L., Jangirian O. A., Parsian G. V., Soukiassian S. S., Mousessian Zh. A.</i> — Kinetic Investigations of Stearic Acid Initiated Oxidation in Chlorobenzene . . . . .	89
<i>Vardanian R. L.</i> — The Oxidation Mechanism of Cholesterol Liquid Crystals	93
<i>Dingchian A. E., Sarkissian A. Ts., Kurtikian T. S., Manukian A. L.</i> — The Formation of Complexes in the "Liquid Crystal + Nitroxyl Radical" Systems . . . . .	100
<i>Tumanian N. P., Shakhaturyan A. G.</i> — An Athermal Model of Nematic Liquid Crystals . . . . .	103
<i>Sevoyan T. Sh., Abramian G. I., Avetissian J. P.</i> — Kinetics of Chlorobutenol Oxidation with Ozone in Aqueous Media . . . . .	109
<i>Ovsepiyan E. N., Shuposhnikova G. N., Darbinian G. G.</i> — Basic Organic Dyes as Amperometric Reagents. V. An Amperometric Determination of Gold with Tetramethylthione . . . . .	113
<i>Gyulnazarian A. Kh., Kinoyan F. S., Saakyan T. A., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLX. Molecular Complexes of 1,4- <i>bis</i> -Trialkylammonium Salts Containing 2,3-Unsaturated Common Groups with Halogens . . . . .	117
<i>Khachatryan L. A., Markosyan A. J., Dangian M. T.</i> — Condensation of Organic Acid Chlorides with Isoprene. Some Transformations of $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones . . . . .	121
<i>Galoyan G. A., Agbalian S. G., Essayan G. T.</i> — Reactions of Heterocyclic Compounds, Containing Enolizable Carbonyl Groups. VIII. Interaction between Barbituric Acid and Sulphochlorides . . . . .	125
<i>Kirakosyan R. M., Guevorkian A. Ts., Mousessian M. S.</i> — A Method for the Treatment of Granulated Sheet Glass Charge under Hydrothermal Conditions. IV. A Physico-Chemical Study of Sheet Glass Charges . . . . .	127
<i>Mirakyan S. M., Davtian N. M., Arakelian E. M., Chukhajyan G. A., Akhnazarian A. A.</i> — A Method for the Preparation of Vinylacetylene. Dehydrochlorination of $\alpha$ -Chloroprene in the Presence of Crown-Ethers	131
<i>Mirakyan S. M., Davtian N. M., Arakelian E. M., Chukhajyan G. A.</i> — Dehydrohalogenation of Organic Halides Using Interphase Transfer Catalysts. VI. A Method for the Preparation of Vinylacetylene . . . . .	133

## ГОРИССКОМУ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКОМУ ОТДЕЛЕНИЮ—10 ЛЕТ

Прошло 10 лет со дня основания Горисского физико-технического отделения Армянского филиала Всесоюзного научно-исследовательского института реактивов и особо чистых веществ.

Создание Горисских лабораторий Вычислительного центра АН Арм. ССР было своевременной реакцией республиканской Академии на тенденцию создания научных центров вдали от крупных городов, преследующую цели как чисто научного, так и социального характера.

Особо остро чувствовалась необходимость создания научного очага в таком отдаленном районе республики, каким является Зангезур. За решение этой животрепещущей проблемы взялось руководство Академии наук Арм. ССР, которому за короткий промежуток времени удалось в г. Горисе создать оснащенный современной аппаратурой научный центр, обеспеченный квалифицированными специалистами. Особую роль в организации и научном руководстве Горисскими лабораториями сыграли академики С. Н. Мергелян и Г. М. Гарибян.

В 1978 г. Горисские лаборатории ВЦ АН Арм. ССР были переданы под ведомство Минхимпрома СССР и стали той физико-химической базой, на которую опирается научная и производственная деятельность Армянского филиала ВНИИ «ИРЕА». За истекшие три года значительно пополнился приборный и научный потенциал отделения. К моменту вхождения в АФ ВНИИ «ИРЕА» в Горисском отделении работало 3 кандидата наук. Сейчас их 7. Число сотрудников отделения возросло до 80.

Все теснее становятся контакты сотрудников Горисского отделения с ведущими сотрудниками филиала, многие из которых не раз командировались в Горис для совместного обсуждения планов и результатов исследований. Образно говоря, между Ереваном и Горисом перекидывается научный мостик.

Научная деятельность отделения протекает также в контакте с ведущими научно-исследовательскими организациями страны. Имеются договоры о научном содружестве с Институтом элементоорганических соединений АН СССР, Московским и Львовским государственными университетами, ряд сотрудников отделения проходит стажировку в крупнейших научных центрах страны.

Работы, выполненные в стенах отделения, печатались в центральных журналах, докладывались на всесоюзных и международных конференциях. На стадии оформления находятся диссертационные работы, выполненные непосредственно в Горисе.

Решается одна из самых важных проблем, к сожалению, не решенная в годы создания Горисского центра. В настоящее время Горисское отделение размещается в двух снятых в аренду помещениях, расположенных к тому же на значительном расстоянии друг от друга, со всеми вытекающими отсюда нежелательными последствиями. Однако надо с удовлетворением отметить, что в настоящее время полным ходом идет

реконструкция поселка строителей в живописном ущелье реки Вороган, который в ближайшем будущем примет сотрудников отделения.

Начнет функционировать первый научный городок Зангезура.

Директор АФ ВНИИ «ИРЕА»  
д. х. и. профессор Р. О. МАТЕВОСЯН

УДК 532.783

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХОЛЕСТЕРИЛПЕЛАРГОНАТА

С. С. СУКИАСЯН

Горисское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 15 V 1981

Измерены температурно-частотные ( $T-f$ ) зависимости электропроводности ( $\sigma$ ), диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) свежеприготовленных (несостарившихся) образцов холестерилпеларгоната (ХПел). Впервые наблюдаются пики на кривых  $\epsilon - T$  и  $\sigma - T$  при низких частотах. При фазовых переходах (ФП)  $T - f$  зависимости  $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $\operatorname{tg} \delta$  имеют ряд особенностей, интерпретация которых позволяет выяснить происходящие при этом структурные изменения.

Рис. 4, библиограф. ссылка 8.

Холестерилпеларгонат—один из часто применяемых в научных и практических приложениях холестерический жидкий кристалл (ХЖК), является основным компонентом во многих смесях ХЖК. Однако его электрофизические свойства, например, электропроводность по постоянному и переменному току ( $\sigma_{\perp}$ ,  $\sigma_{\parallel}$ ) и диэлектрические свойства ( $\epsilon$ ,  $\operatorname{tg} \delta$ ) в зависимости от температуры ( $T$ ), частоты ( $f$ ), степени старения и от других факторов, изучены недостаточно. В литературе имеется всего несколько работ [1—5], посвященных изучению  $\sigma$  и  $\epsilon$ , а потери ( $\operatorname{tg} \delta$ ) в ХПел вовсе не изучены.

Температурная зависимость  $\sigma$  ХПел изучалась в [1—3]. Результаты этих исследований противоречивы и носят относительный характер. Так, в [1] кривая  $\sigma - T$  имеет скачок (увеличение) почти на порядок при ФП смектический жидкий кристалл—твердый кристалл (СЖК-ТК), который не был обнаружен авторами [3]. В [1] энергия активации  $\sigma$  равнялась:  $E_a = 1,3$  (ТК), 0,81 (ХЖК) и 0,60 эВ для изотропножидкого состояния (ИЖ). В работе [2] для  $E_a$  получены: (0,38—0,22) (ХЖК) и 0,74 эВ (ИЖ). Относительность результатов [1—3] обусловлена тем, что авторы этих работ применяли необычные ячейки для измерения  $\sigma$  («сэндвичи» из напыленных стекол и стеклянные трубки) и не привели абсолютных величин  $\sigma$  [1, 3], что очень важно для оценки степени чистоты использованного ХПел.

Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) ХПел была изучена в работах [4, 5]. Из приведенных в [4] кривых  $\epsilon - T$  следует, что плавление ХПел начинается с  $65^\circ$  и не обнаруживаются изменения  $\epsilon$  при ФП. В [5] ХПел

реконструкция поселка строителей в живописном ущелье реки Вороган, который в ближайшем будущем примет сотрудников отделения.

Начнет функционировать первый научный городок Зангезура.

Директор АФ ВНИИ «ИРЕА»  
д. х. и. профессор Р. О. МАТЕВОСЯН

УДК 532.783

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХОЛЕСТЕРИЛПЕЛАРГОНАТА

С. С. СУКИАСЯН

Горисское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 15 V 1981

Измерены температурно-частотные ( $T-f$ ) зависимости электропроводности ( $\sigma$ ), диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) свежеприготовленных (несостарившихся) образцов холестерилпеларгоната (ХПел). Впервые наблюдаются пики на кривых  $\epsilon - T$  и  $\sigma - T$  при низких частотах. При фазовых переходах (ФП)  $T - f$  зависимости  $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $\operatorname{tg} \delta$  имеют ряд особенностей, интерпретация которых позволяет выяснить происходящие при этом структурные изменения.

Рис. 4, библиографический список 8.

Холестерилпеларгонат—один из часто применяемых в научных и практических приложениях холестерический жидкий кристалл (ХЖК), является основным компонентом во многих смесях ХЖК. Однако его электрофизические свойства, например, электропроводность по постоянному и переменному току ( $\sigma_{\perp}$ ,  $\sigma_{\parallel}$ ) и диэлектрические свойства ( $\epsilon$ ,  $\operatorname{tg} \delta$ ) в зависимости от температуры ( $T$ ), частоты ( $f$ ), степени старения и от других факторов, изучены недостаточно. В литературе имеется всего несколько работ [1—5], посвященных изучению  $\sigma$  и  $\epsilon$ , а потери ( $\operatorname{tg} \delta$ ) в ХПел вовсе не изучены.

Температурная зависимость  $\sigma$  ХПел изучалась в [1—3]. Результаты этих исследований противоречивы и носят относительный характер. Так, в [1] кривая  $\sigma - T$  имеет скачок (увеличение) почти на порядок при ФП смектический жидкий кристалл—твердый кристалл (СЖК-ТК), который не был обнаружен авторами [3]. В [1] энергия активации  $\sigma$  равнялась:  $E_a = 1,3$  (ТК), 0,81 (ХЖК) и 0,60 эВ для изотропножидкого состояния (ИЖ). В работе [2] для  $E_a$  получены: (0,38—0,22) (ХЖК) и 0,74 эВ (ИЖ). Относительность результатов [1—3] обусловлена тем, что авторы этих работ применяли необычные ячейки для измерения  $\sigma$  («сэндвичи» из напыленных стекол и стеклянные трубки) и не привели абсолютных величин  $\sigma$  [1, 3], что очень важно для оценки степени чистоты использованного ХПел.

Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) ХПел была изучена в работах [4, 5]. Из приведенных в [4] кривых  $\epsilon - T$  следует, что плавление ХПел начинается с  $65^\circ$  и не обнаруживаются изменения  $\epsilon$  при ФП. В [5] ХПел

плавится при  $74^\circ$ , здесь обнаруживается весьма сильная зависимость (уменьшение)  $\varepsilon$  от  $T$  в ТК фазе. Из кривой  $\varepsilon-T$  следует, что значения  $\varepsilon$  в ТК и ХЖК фазах равны, что нам кажется маловероятным. Эти эффекты, по-видимому, связаны с низкой чистотой исследованного ХПел и несовершенностью измерительных электродов. В обсуждаемых выше работах возможность старения (окисления) образцов во время исследований не учитывалась, хотя известно [6, 7], что эфиры холестерина стареют при циклах нагревание—охлаждение.

Из вышеизложенного очевидно необходимость изучения комплекса электрофизических свойств ( $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ ,  $\varepsilon$ ,  $\operatorname{tg} \delta$ ) ХЖК, в частности ХПел, в широком температурно-частотном диапазоне, а также изменения этих параметров при старении ХЖК.

В этом сообщении мы приводим результаты исследований для свежеприготовленных (несостарившихся) образцов ХПел.

### Экспериментальная часть

Для исследований применялся ХПел заводского производства, который многократно перекристаллизовывался из раствора бензол+этанол до постоянной т. пл. ( $80, 5^\circ$ ).  $\varepsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  измерялись мостом типа TR-9701 с диапазоном частоты от 30 Гц до 300 кГц. Высокочастотные измерения (0,1—300 МГц) проведены с помощью куметров типов ВМ-211 и ВМ-409С.  $\sigma_+$  измерялась мостом постоянного тока типа МОД-61М с расширенным пределом измерения, а  $\sigma_-$ —мостом переменного тока типа Е8-2. Система электродов трехэлектродная, цилиндрическая, из посеребренной меди. Расстояние между электродами (т. е. толщина ЖК слоя) 1 мм. Температура образца с точностью  $\pm 0,25^\circ$  измерялась ртутным термометром, который погружался в ЖК в полость внутреннего электрода (вне действия полей). Подробности конструкции системы электродов описаны в [6]. Скорость нагрева и охлаждения образца вдали от ФП составляла 10—12, а вблизи ФП-4—5 град/ч. Для предотвращения окисления вещества электроды заполнялись сухим азотом и герметизировались.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены зависимости  $\sigma_+$  и  $\sigma_-$  (1 кГц) от  $T$ . Вычисленные из этих кривых энергии активации  $\sigma$  равны 0,86 (ХЖК) и 0,74 эВ (ИЖ). Как видно из кривых,  $\sigma_+$  и  $\sigma_-$  скачкообразно увеличиваются при плавлении и образуют острый пик в точке т. пл. При переходе ХЖК—ИЖ на кривых  $\sigma-T$  обнаруживается небольшое увеличение  $\sigma$ .

Поскольку величины  $\sigma_+$  и  $\sigma_-$  и характер их изменения от  $T$  идентичны (особенно в ХЖК и ИЖ фазах), в работе используется  $\sigma_-$  (обозначаемое в дальнейшем под  $\sigma$ ), т. к. ее значения более точны, воспроизводимы и стабильны во времени.

Заметное увеличение  $\sigma$  при плавлении и ФП ХЖК—ИЖ можно объяснить соответствующим увеличением подвижности носителей зарядов ( $\mu$ ) в формулах

$$\sigma = ne\mu; \quad \mu = A \cdot \eta^{-1}; \quad A = e/6\pi r \quad [8]$$

где  $n$ ,  $e$ ,  $r$  — соответственно концентрация, заряд и радиус носителей зарядов,  $\eta$  — вязкость вещества.

Таким образом, увеличение  $\mu$  обусловлено уменьшением  $\eta$ , на что указывает также в [3]. Указанное выше увеличение  $\sigma$  при нагреве в окрестностях т. пл., по-видимому, обусловлено также увеличением концентрации носителей зарядов ( $n$ ) за счет высвобождения их от ловушек ТК областей при плавлении. Эти механизмы увеличения  $\sigma$  могут также объяснить образование пика  $\sigma$  при т. пл. (объяснение пика  $\sigma$  в [1, 3] не приводится).

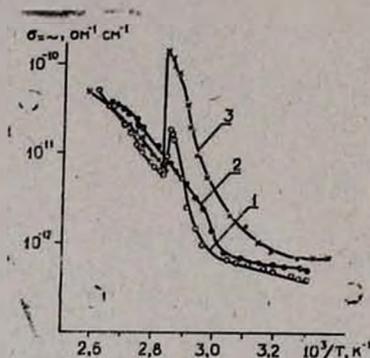


Рис. 1. Зависимость электропроводности по постоянному (кр. 1, 2) и переменному току на 1 кГц (3) от обратной температуры. 1 — нагревание, 2 — охлаждение.

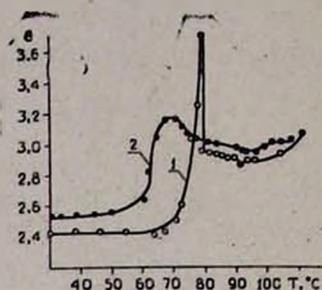


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ХПел.  $f=100$  Гц. 1 — нагревание, 2 — охлаждение.

Нами экспериментально доказано, что этот эффект связан с поляризационными явлениями при измерении  $\sigma$  постоянным током или током низкой частоты, т. е. при увеличении  $T$  и приближении к т. пл. увеличивается гетерогенность системы за счет образования зародышей новой фазы, имеющих флуктуационную природу (увеличение гетерогенности видно из частотных зависимостей  $\epsilon(f)$ , (рис. 3). Часть свободного заряда и заряда, высвобожденного из ловушек ТК фазы, накапливается на границе раздела разных фаз и создает макроскопическую поляризацию образца. При полном плавлении образца накопленный заряд нейтрализуется на электродах. Для компенсации макроскопической поляризации образца и переходящих к электродам после плавления зарядов ток в измерительной цепи увеличивается, что эквивалентно увеличению  $\sigma$  образца. Естественно, что после завершения процесса плавления ток в цепи уменьшается, что эквивалентно уменьшению  $\sigma$ . Указанные эффекты отсутствуют при охлаждении и кристаллизации образца, поскольку при этом  $\mu$  и  $n$  уменьшаются. В пользу вышеприведенного механизма образования пика  $\sigma$  говорят кривые  $\epsilon-T$  ХПел, измеренные при  $f=100$  Гц (рис. 2). Как видно из кривой  $\epsilon-T$ , при нагреве она тоже образует острый пик в точке т. пл. Это означает, что низкочастотная (или межграницная) поляризация ( $P_i$ ) после плавления ХПел скачкообразно падает ввиду исчезновения гетерогенности системы, что хорошо коррелирует с кривыми  $\epsilon(-f)$  при  $f=10^2$  Гц (рис. 3). Поскольку

$P_1$  сильно зависит от  $f$ , то при уменьшении  $f$  пик  $\epsilon$  увеличивается, а при увеличении  $f$  он уменьшается и, как видно из кривых  $\epsilon - f$  (рис. 3), полностью снимается при  $f \geq 2 \cdot 10^3$  Гц (точка пересечения кривых 4 и 5), хотя  $P_1$  исчезает лишь при  $f \geq 3 \cdot 10^3$  Гц (кр. 4). При охлаждении кривая  $\epsilon - T$  так же, как и  $\sigma - T$ , не имеет пика при кристаллизации, а увеличение  $\epsilon$  около  $77^\circ$  связано с ФП ХЖК—СЖК. Приведенные данные позволяют заключить, что пики  $\sigma$  при плавлении у ХЖК (в частности ХПел) имеют поляризационную природу и поэтому в окрестности  $T$  пл. они представляют из себя не истинную электропроводность, а кажущуюся.

Зависимости  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  ХПел от  $T$  при нагреве и охлаждении, измеренные при  $f = 10^4$  Гц, показаны на рис. 4. В ТК состоянии  $\epsilon$  незначительно уменьшается от  $T$  из-за уменьшения плотности вещества. При плавлении  $\epsilon$  увеличивается скачком, поскольку молекулярная решетка разрушается и повороты молекул с постоянными дипольными моментами по полю становятся возможными. Величина скачка  $\epsilon$  равна ориентационной части диэлектрической проницаемости, которая пропорциональна постоянному дипольному моменту молекул ( $\mu$ ) ХПел.

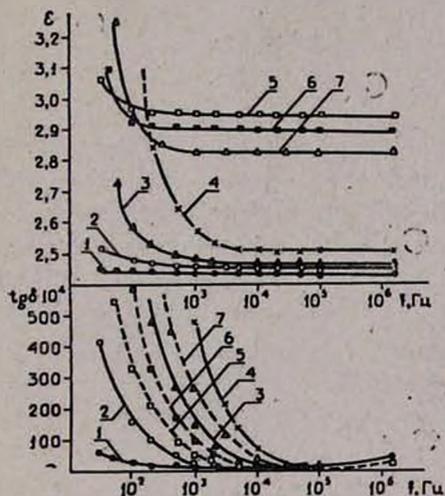


Рис. 3. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (верхние кривые) и угла диэлектрических потерь (нижние кривые) ХПел при различных температурах: 1—20, 2—43, 3—58, 4—76, 5—84, 6—90, 7—105°C.

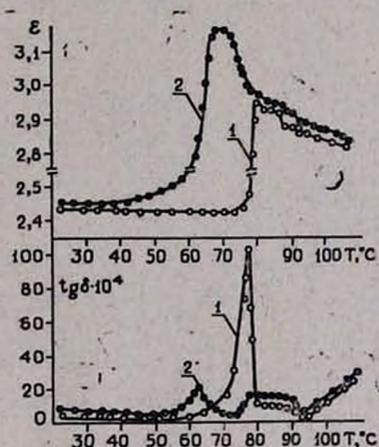


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости (верхние кривые) и угла диэлектрических потерь (нижние кривые) от температуры.  $f = 10^4$  Гц. 1—нагревание, 2—охлаждение.

После плавления (в ХЖК и ИЖ состояниях) ХПел ведет себя как диэлектрическая жидкость, в которой уменьшается с увеличением  $T$ , вследствие дезориентирующего влияния на молекулярные диполи. Переход ХЖК-ИЖ обнаруживается маленьким уменьшением  $\epsilon$ , а переход ХЖК-СЖК ( $77^\circ$ )—его резким увеличением. Из кривых  $\epsilon - T$  видно, что при одинаковой  $T$  поляризуемость ( $P$ ) СЖК фазы больше  $P$  ХЖК фазы, а  $P$  последней больше  $P$  ИЖ фазы. Это, по-видимому, связано с замораживанием некоторых степеней свободы полярных молекул при пе-

реходе через фазы ИЖ-ХЖК-СЖК-ТК. Поскольку образец является поликристаллическим, то такое ограничение движения молекул приводит к повышению  $P$  (кроме ТК фазы, где повороты молекул полностью заморожены). Интересно отметить, что полное замораживание диполей при охлаждении происходит при  $62^\circ$  (скачкообразное уменьшение  $\epsilon$ ), в то время как образец кристаллизуется начиная с  $50^\circ$  (определена из кривых ДТА). Возможно, что процессу кристаллизации ХПел предшествует другой фазовый переход, который не сопровождается тепловым эффектом.

Отметим также, что кривая охлаждения  $\epsilon-T$  ХПел и других эфиров также во всем температурном диапазоне идет выше кривой нагрева.

На кривых  $\text{tg}\delta-T$  также хорошо видны особенности вышеуказанных процессов. Так, процессы плавления и затвердевания на кривых  $\text{tg}\delta-T$  обнаруживаются пиками, а ХЖК и СЖК фазы дают плато потерь, которые больше, чем потери в ИЖ состоянии, а ИЖ состояние характеризуется резким увеличением  $\text{tg}\delta$ , связанным с увеличением  $\sigma$  при увеличении  $T$  образца.

## ԽՈՒՆՏՏԵՐԻԿՊԵԼԱՐԳՈՆԱՏԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱԿՈՆԴՈՒԿՑԻՎՈՒՄԻ ԵՎ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Ս. ՍՈՒԻԱՍՅԱՆ

Հետազոտվել են խոլեստերիլպեյրոնատի (ԽՊԵԼ) շփրացված նմուշների էլեկտրահաղորդականության ( $\sigma$ ), դիէլեկտրիկական թափանցելիության ( $\epsilon$ ) և դիէլեկտրիկական կորուստների անկյան ( $\text{tg}\delta$ ) ջերմաստիճանային ( $T$ ) և հաճախային ( $f$ ) կախվածությունները տաքացման և սառեցման ցիկլերում: Առաջին անգամ  $\epsilon(T)$  և  $\sigma(T)$  կորերի վրա դիտվել են դադաթներ ԽՊԵԼ-ի հալման ժամանակ ցածր  $f$ -երի դեպքում, որոնք բացատրվում են որպես Մաքսվել-Վադներյան բևեռացման հետևանք: Ֆազային անցումների ժամանակ  $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$  ( $T$ ,  $f$ ) կորերի վարքի ուսումնասիրումը թույլ է տալիս որոշակի եզրակացություններ անել այդ անցումների ժամանակ ստրուկտուրալ փոփոխությունների վերաբերյալ:

## ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND DIELECTRIC PROPERTIES OF CHOLESTERYL NONANOATE

S. S. SOUKIASSIAN

The temperature-frequency dependence of electroconductivity, dielectric permeability and the angle of dielectric loss of newly-prepared (not aged), samples of cholesteryl nonanoate in solid, liquid crystals and isotropic liquid states has been evaluated.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Kasabayashi, M. M. Labes, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 7, 395 (1969).
2. Ф. К. Горский, Н. М. Сакевич, ЖФХ, 45, 255 (1971).
3. J. Katsumi, J. Kotshi, J. Yoshio, Japan J. Appl. Phys., 13, 1471 (1974).
4. П. Адамский, А. Долик-Громец, М. Войцеховский, Кристаллогр., 19, 1239 (1974).

5. В. И. Боброя, в сб. «Жидкие кристаллы и их практическое применение», Иваново, 1976, стр. 63.
6. С. С. Сукиасян, С. А. Акопян, А. Ц. Саркисян, С. Э. Петросян, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 11, 72 (1976).
7. С. С. Сукиасян, Р. Л. Варданян, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 13, 230 (1978).
8. И. Адамчевский, Электрическая проводимость жидких диэлектриков, Изд. «Энергия», Л., 1972.

УДК 532.783

## ИЗМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ХОЛЕСТЕРИЛПЕЛАРГОНАТА ПРИ ЕГО СТАРЕНИИ И СТАБИЛИЗАЦИИ

С. С. СУКИАСЯН, Р. Л. ВАРДАНЯН, О. А. ДЖАНГИРЯН и В. М. ГАЛСТЯН

Горнское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 15 V 1981

Измерены температурно-частотные зависимости электрофизических параметров состарившихся и стабилизированных образцов холестерилпеларгоната (ХПел). Приводятся зависимости температур фазовых переходов и энтальпии плавления от глубины старения. Определена эффективность ряда антиоксидантов при стабилизации ХПел.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 12.

В последнее время вопросы старения и стабилизации ХЖК в связи с их широким применением в различных отраслях науки и техники стали первоочередными задачами, от успешного решения которых зависит эффективность и качество изделий, в которых ХЖК служат рабочим телом. Несмотря на это систематические исследования процессов старения и стабилизации в ХЖК практически отсутствуют. В [1—6] основное внимание уделено смещению максимума селективно отраженного света при фиксированной температуре ( $T$ ), а изменения структуры и состава вещества не изучены. Кроме этого, в литературе отсутствуют работы по изучению влияния старения на такие практически важные параметры как электропроводность ( $\sigma$ ), диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) и угол диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ).

В работах [7—9] методами диэлектрических и кинетических исследований, ДТА и фазовым анализом в ТК фазе показано, что основным физико-химическим процессом, приводящим к старению некоторых ХЖК, является поглощение  $O_2$  из воздуха. Однако точные корреляции между физическими параметрами ХЖК и количеством поглощенного  $O_2$  отсутствуют, что очень важно для стабилизации ХЖК.

Целью настоящей работы является исследование изменений электрофизических параметров ( $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $\operatorname{tg} \delta$ ), энтальпии плавления ( $\Delta H$ ) и температур фазовых переходов в ХПел в зависимости от количества поглощенного  $O_2$ . В работе изучена также стабилизирующая способность некоторых антиоксидантов.

Выбор ХПел обусловлен его широким применением, особенно в смесях.

## Экспериментальная часть

Применяемый для исследований ХПел многократно перекристаллизовывался из смеси бензол-этанол до получения постоянной т. пл. ( $80,5^\circ$ ).  $\epsilon$  и  $\lg \delta$  измерялись мостом типа ТР-9701,  $\sigma$  — мостом постоянного тока типа МОД-61М с расширенным пределом измерения. Система электродов—трехэлектродная, цилиндрическая из посеребренной меди, с расстоянием между электродами (толщина ЖК слоя) 1 мм. Подробности методики измерения электрофизических параметров описаны в [10]. Количество поглощенного кислорода (в объемах) измерялось на манометрической установке [11] и переводилось в весовые проценты по отношению к ХПел. С целью ускорения процесса старения образцы окислялись в чистом  $O_2$  при  $102^\circ$ . Для обеспечения достаточной растворимости  $O_2$  в расплаве ХПел реакционная масса в течение всего опыта встряхивалась. Образцы массой 2 г помещали в стеклянный реактор с подогреваемой рубашкой, нагревали до  $102^\circ$  и измеряли количество поглощенного  $O_2$  в зависимости от времени. После поглощения определенного количества  $O_2$  холестерилпеларгонатом измеряли его электрофизические и другие параметры.

Энтальпию плавления и температуры фазовых переходов определяли из кривых ДТА, полученных на дериватографе марки «Паулик-Паулик-Эрдей». Количество аморфной фазы определяли из рентгеновских дифрактограмм, снятых на дифрактометре «ДРОН-05» методом порошка.

## Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены кривые  $\sigma$ — $T$  для трех образцов ХПел: свежеприготовленного и с разными количествами поглощенного  $O_2$ . Температурно-частотные зависимости  $\epsilon$ ,  $\epsilon'$ ,  $\lg \delta$  ХПел обсуждались в [10], поэтому детальный анализ этих свойств здесь не приводится. Из кривых  $\sigma$ — $T$  следует, что по мере увеличения глубины окисления увеличивается абсолютная величина и энергия активации  $\sigma$ , т. е. увеличивается концентрация носителей зарядов и их масса за счет образования в системе продуктов окисления. У образца 3  $\sigma$  в ТК фазе на порядок и более больше, чем у образцов 1 и 2. Здесь не обнаруживается скачкообразное увеличение  $\sigma$  при т. пл. Как показали результаты фазового анализа в ТК фазе, проведенного с помощью рентгеновских дифрактограмм, это связано с увеличением аморфной фазы. В аморфных областях подвижность носителей зарядов почти такая же, как и в ИЖ фазе. Это приводит к линейной зависимости  $\lg \sigma$  от  $T$ , начиная от  $35^\circ$  и выше, что характерно для жидкостей с ионным механизмом проводимости. По этой же причине пики  $\sigma$  при плавлении постепенно уменьшаются и исчезают по мере увеличения степени окисления.

На рис. 2 приведены кривые  $\epsilon$ — $T$ , измеренные при  $f=10^4$  Гц для тех же образцов ХПел. Как видно из кривых, по мере увеличения степени старения (окисления) величина  $\epsilon$  увеличивается во всех фазах. Увеличение  $\epsilon$  полярного ХПел в твердокристаллическом (ТК) состоянии может означать только образование аморфной фазы. Полярные мо-

лекулы в аморфных областях могут участвовать в процессе ориентационной поляризации, что приводит к увеличению  $\epsilon$ . Увеличение  $\epsilon$  из-за поглощения  $O_2$  в ХЖК и ИЖ состояниях говорит о том, что продукты окисления, в частности перекись эфира, имеют больший постоянный дипольный момент ( $\mu$ ), чем молекула эфира. В этом легко убедиться, если учесть, что окисление эфира преимущественно идет у  $C_7$  или  $C_4$  с наименьшей энергией связи C-H.

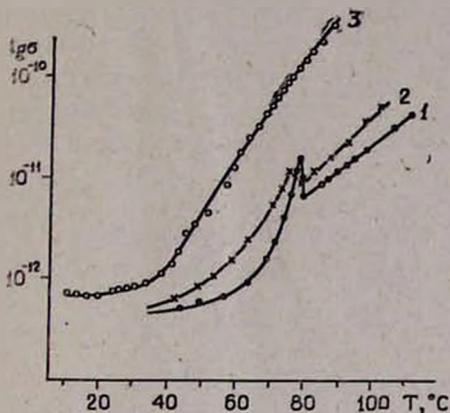


Рис. 1. Зависимость электропроводности ХПел от температуры: 1 — свежеприготовленный образец, 2 — количество поглощенного  $O_2$  — 5%, 3 — 16%.

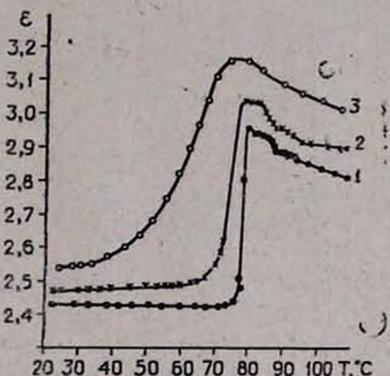


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ХПел при нагревании.  $f = 10$  кГц, 1 — свежеприготовленный образец, 2 — количество поглощенного  $O_2$  — 5%, 3 — 16%.

Дипольный момент группы  $COOH$  увеличивает суммарный  $\mu$  молекулы, поскольку известно, что  $\mu$  эфиров холестерина направлен приблизительно под прямым углом к длинной оси молекулы [12].

Из кривых  $\epsilon - T$  также видно, что с увеличением глубины окисления  $\epsilon$  в ТК состоянии все сильнее зависит от  $T$ . Это связано с активационным механизмом поляризации перекисных молекул эфира, функционирующих как дефекты в системе, что подтверждается поведением кривых  $tg \delta - T$  тех же образцов, также измеренных при  $f = 10$  кГц (рис. 3). Здесь в ТК состоянии по мере старения ХПел появляются дополнительные максимумы потерь (ДМП), которые имеют релаксационный характер. Отметим, что ДМП возникают почти у всех членов гомологического ряда эфиров холестерина [7, 8]. Амплитуда ДМП коррелирует со степенью окисления ХПел и этот эффект может быть использован для определения степени старения ХЖК в изделиях без их разборки. Положение максимума ДМП, в противоположность [7], не перемещается по температурной шкале при увеличении степени окисления. Это означает, что энергия активации и время релаксации процесса не меняются при увеличении количества продуктов окисления.

Частотные зависимости  $\epsilon$  и ДМП в ТК фазе при  $29^\circ$  и построенная на их основе диаграмма Коул-Коула показаны на рис. 4. Из кривой

видно, что в области максимальных потерь имеет место дисперсия  $\epsilon$ , причем уменьшение  $\epsilon$  вследствие дисперсии равно приросту  $\epsilon$  из-за окисления при данной  $T$ , т. е.  $\epsilon_{\text{д}}$  равна диэлектрической проницаемости ХПел в ТК состоянии. Форма диаграммы Коул-Коула представляет собой дуговой сегмент. Это означает, что имеется симметричный набор времен релаксации. Из экспериментальных кривых вычислены параметры ДМП. Энергия активации,  $\Delta U = 96 \text{ кДж/моль}$ , и время релаксации  $\tau_0 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ .

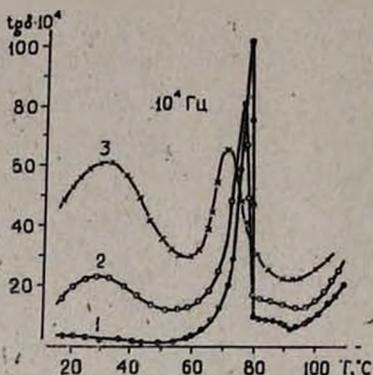


Рис. 3. Температурная зависимость угла диэлектрических потерь ХПел при нагревании.  $f = 10 \text{ кГц}$ , 1 — свежий приготовленный образец, 2 — количество поглощенного  $O_2$  — 5%, 3 — 16%.

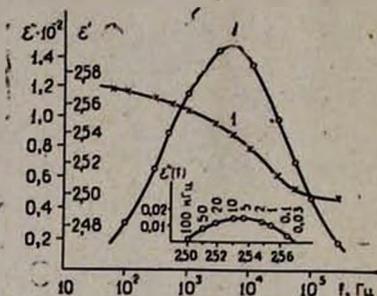


Рис. 4. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (1) и дополнительных максимумов потерь (2) ХПел (образ. 3).  $T = 29^\circ$ . В вставке — диаграмма Коул-Коула при тех же условиях.

Результаты измерений энтальпии плавления, температур фазовых переходов и электрофизических параметров приведены в таблице.

Таблица

$O_2$ , %	$T_{\text{пл}}$ , °C	$T_{\text{иж}}$ , °C	$T_{\text{хжк}}$ , °C	$T_{\text{сжк}}$ , °C	$T_{\text{кр}}$ , °C	$\Delta H$ , кал/г	$\sigma \cdot 10^{11}$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\alpha^\circ$	$\text{tg } \delta_m \cdot 10^4$
0	80	92	91,5	76	50	14,5	0,85	2,93	2,0
0,65	79	91	90,5	75,5	49	12,7	1,20	2,94	5,0
1,66	77	89	88,5	74	47	12,2	3,0	2,96	11,0
7,5	76	87	87	73	42	7,85	10,5	3,04	35,0
16,1	73	83	82,5	71	25	4,75	20,0	3,13	61,0
0**	80	92	91,5	76	50	14,5	1,1	2,95	2,5

\*  $\sigma$  и  $\alpha$  определены при  $85^\circ$ .

\*\* ХПел, выдержанный при  $102^\circ$  в течение 12 ч в присутствии  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$  фенил- $\alpha$ -нафтиламина.

В таблице приняты следующие обозначения:  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления,  $T_{\text{иж}}$  — температура перехода в изотропножидкую фазу,  $T_{\text{хжк}}$  — температура перехода из ИЖ фазы в ХЖК фазу,  $T_{\text{сжк}}$  — температура перехода из ХЖК фазы в СЖК фазу,  $T_{\text{кр}}$  — температура кристаллизации.

Как видим, по мере увеличения поглощенного  $O_2$  уменьшаются температуры фазовых переходов и энтальпия плавления. Последнее обстоятельство связано с увеличением количества аморфной фазы при вышеприведенных условиях.

С целью стабилизации ХПел были использованы стабилизаторы класса фенолов и ароматических аминов. Количество вводимых стабилизаторов не превышало 0,1% по весу. Эффективность стабилизаторов в отличие от [1—6] определялась по периоду индукции поглощения  $O_2$ , величине констант скоростей реакции радикалов с ингибиторами, а также изменению электрофизических параметров ХЖК.

Из использованных стабилизаторов наиболее активными оказались пирокатехин, 2,6-диметоксифенол, 4-гидроксифенил, 2,4,6-три-третбутилфенол, 4-третбутилгидрохинон, неозон А, неозон Д и дифениламин.

ԽՈՒՆՍՏԵՐԻԼՊԵԼԱՐԳՈՆԱՏԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ  
ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱ ԾԵՐԱՅՄԱՆ ԵՎ ԿԱՅՈՒՆԱՅՄԱՆ ԴԵՊՈՒՄ

Ս. Ս. ՍՈՒԿԻԱՍՅԱՆ, Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Օ. Ա. ԺԱՆԴԻՐՅԱՆ Ե Վ. Մ. ԳԱԼՍՅԱՆ

Զափվել են խոլեստերիլպելարգոնատի (ԽՊԵԼ) ծերացված և կայունացված նմուշների էլեկտրահաղորդականության ( $\sigma$ ), դիէլեկտրիկական թափանցելիության ( $\epsilon$ ) և դիէլեկտրիկական կորուստների անկյան ( $\text{tg } \delta$ ) շերմաստիճանային ( $\gamma$ ) և հաճախային ( $f$ ) կախվածությունները: Մերացումը բերում է  $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $\text{tg } \delta_m$ -ի գծային մեծացմանը կախված ծերացման աստիճանից և պինդ բյուրեղական ֆազում ունակասցիոն տիպի կորուստների լրացուցիչ մաքսիմալ առաջացմանը: Բերվում են նաև ֆազային անցումների շերմաստիճանների և հալման էնթալպիայի կախվածությունները ծերացման (օքսիդացման) խորությունից: Որոշվել են մի շարք հակաօքսիդիչների էֆեկտիվությունը ԽՊԵԼ-ի կայունացման դեպքում:

## ALTERATIONS IN CERTAIN PHYSICAL PARAMETERS OF CHOLESTERYL NONANOATE DURING ITS AGEING AND STABILIZATION

S. S. SOUKIASSIAN, R. L. VARDANIAN, O. A. JANGIRIAN  
and V. M. GALSTIAN

The temperature-frequency ( $T-f$ ) dependence of electroconductivity ( $\tau$ ), dielectric permeability ( $\epsilon$ ) and the angle of dielectric loss ( $\text{tg } \delta$ ) of aged and stabilized samples of cholesteryl nonanoate has been evaluated. Ageing leads to a linear increase in  $\tau$ ,  $\epsilon$ ,  $\text{tg } \delta$  values and to a qualitative alteration of the  $T-f$  dependence.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. C. Scala, G. D. Dixon, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 7, 443 (1969).
2. L. C. Scala, G. D. Dixon, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 10, 411 (1970).
3. G. D. Dixon, L. C. Scala, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 10, 327 (1970).
4. G. D. Dixon, L. C. Scala, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 10, 317 (1970).

5. И. И. Горина, И. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, Уч. зап. Ивановского гос. ун-та, № 128, 90 (1974).
6. И. Г. Чистяков, И. И. Горина, Л. Ю. Рубцов, Кристаллогр., 22, 334 (1977).
7. С. С. Сукиасян, Р. Л. Варданян, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 13, 230 (1978).
8. С. С. Сукиасян, В. М. Галстян, Р. Л. Варданян, К. А. Саркисян, Тезисы докл. I Всесоюзн. симп. по электр. свойствам ЖК, Душанбе, 1979, стр. 14.
9. Г. Э. Дингчян, Р. Л. Варданян, Б. Б. Ханукаев, М. А. Варданян, Арм. хим. ж., 30, 295 (1977).
10. С. С. Сукиасян, Арм. хим. ж., 35, 76 (1982).
11. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, ДАН СССР, 124, 883 (1959).
12. И. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, Межвуз. сб., 3—21, Иваново, 1976.

УДК 547.29+535.34

## ОБ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С. З. ХОДЖАБАГЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и Т. С. КУРТИКЯН

Горисское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 15 V 1981

Выявлены причины имеющихся в литературе разногласий относительно УФ спектров поглощения карбоновых кислот. Показано, что за слабые полосы поглощения в области 270—290 нм ответственны продукты окисления карбоновых кислот, и что в самих кислотах в этой области не наблюдается полосы  $n \rightarrow \pi^*$  перехода. Замеченные особенности указывают на возможность применения УФ спектроскопии в качестве аналитического метода выявления продуктов окисления в карбоновых кислотах.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Работа по исследованию электронных спектров поглощения насыщенных карбоновых кислот была инициирована противоречивостью данных, имеющихся в литературе по этому вопросу. Согласно одним авторам [1, 2], в отличие от альдегидов и кетонов карбонильная группа карбоновых кислот не поглощает в области 270—290 нм. Согласно другим [3, 4], поглощение, обусловленное  $n \rightarrow \pi^*$  переходом, в этой области имеется, но менее интенсивное. Третьи исследователи указывают на присутствие в этой области очень слабой полосы поглощения в виде плеча на фоне длинноволнового крыла полосы, лежащей в районе 200 нм ( $n \rightarrow \pi^*$  переход в карбонильной группе) [1] и высказывают предположение о принадлежности этой полосы запрещенному синглет-триплетному переходу [5].

В качестве объектов исследования нами были взяты жирные кислоты общей формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{COOH}$  с  $n=8, 14, 16$  (каприновая, пальмитиновая и стеариновая). УФ спектры снимались на спектрофотометре СФ-16 в растворах изопропилового и этилового спиртов в спектральном диапазоне 230—330 нм. Готовились максимально концентрированные растворы, а измерения велись в кюветах значительной толщины (до 5 см). Измерялись УФ спектры как коммерческих образцов жирных кислот марки «ч.», так и образцов, дважды перекристаллизо-

ванных из спиртового раствора, либо подвергнутых перегонке в высоком вакууме.

Измерения УФ спектров коммерческих образцов жирных кислот показали, что у них в области 270—280 нм обычно присутствует слабый выступ в виде плеча полосы  $n-\sigma^*$  перехода карбонильной группы, максимум которой расположен в области 200 нм. Последовательная очистка этих образцов путем перекристаллизации из спиртового раствора приводила практически к полному исчезновению этой полосы (рис. 1, табл.). Поэтому можно было предположить, что полосы при 270—280 нм несут примесный характер. Для выяснения их природы были проведены следующие опыты. Образцы жирных кислот в расплавленном состоянии в течение 3 ч подвергались термообработке при 100—150° в различных условиях (в вакуумном сушильном шкафу при 10 тор, на воздухе, с барботированием воздуха). Из спектров, приведенных на рис. 2, видно, что

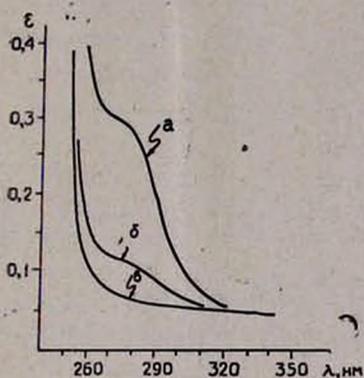


Рис. 1. УФ спектры поглощения каприновой кислоты: *a* — коммерческий образец марки „ч“, *б* — после перекристаллизации в изопропиловом спирте, *в* — после вторичной перекристаллизации.

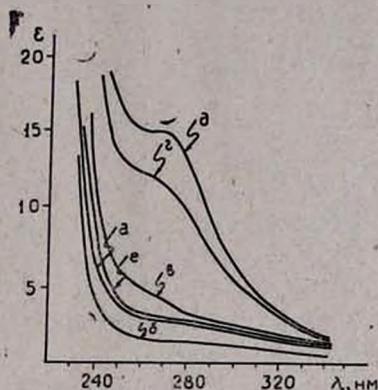


Рис. 2. УФ спектры образцов стеариновой кислоты: *a* — коммерческий, *б* — очищенный, *в* — подвергнутый термообработке в вакуумном сушильном шкафу, *г* — термообработанный на воздухе, *д* — термообработанный с барботажем воздуха, *е* — коммерческий, предварительно дегазированный, термообработанный в условиях высокого вакуума.

в области 270 нм в УФ спектре стеариновой кислоты появляется полоса поглощения, которая тем интенсивнее, чем больше доступ кислорода к образцу. Аналогичная картина наблюдается для всех исследованных кислот. Таким образом, были основания предполагать, что за отмеченные полосы ответственны продукты окисления углеводородной части жирных кислот. Дополнительным подтверждением этому явились опыты с аналогичной термообработкой образцов, однако в условиях высокого вакуума ( $10^{-4}$  тор) и предварительной дегазации. Как видно из рис. 2е, спектр такого образца по сравнению с исходным практически не претерпевает изменений.

Отметим, что вычисленные нами значения молярных коэффициентов экстинкции при 270 нм для очищенных образцов стеариновой кис-

лоты оказались существенно более низкими, чем приводимые в литературе [3]. Надо полагать, что возможной причиной расхождений в литературных данных является наличие в исследуемых образцах небольших количеств окисленных продуктов. Из возможных продуктов окисления — перекисей, кислот, спиртов, эфиров, альдегидов и кетонов — лишь последние два имеют полосу поглощения в этой области. Следовательно, при окислении жирных кислот, наряду с другими возможными продуктами окисления, можно констатировать образование альдегидов и (или) кетонов, интенсивность полосы  $n-\pi^*$  перехода у которых на порядок или два выше поглощения, наблюдаемого нами у карбоновых кислот. Так, в дипропилкетоне  $\epsilon = 27 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [2].

Таблица

Характеристика спектров поглощения коммерческих и очищенных образцов карбоновых кислот в области 270 нм

Кислота	$\lambda$ , нм	$\epsilon$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	
		коммерч. обр.	очищенный обр.
Стеариновая	260–280	3–2,5	1,5 — 1,35
Пальмитиновая	260–280	1,9–1,5	0,75 — 0,6
Каприновая	270–290	0,3–0,2	0,073–0,061

Исходя из вышесказанного выводы работ [3, 4] о наличии в спектрах карбоновых кислот в области 270 нм полосы поглощения  $n-\pi^*$  перехода нам кажутся неправомерными. Отметим, что если бы в отмеченных системах действительно имел место  $n-\pi^*$  переход в карбонильной группе, надо было ожидать слабое изменение  $\epsilon$  при переходе от высших членов гомологического ряда к низшим, как например, это имеет место для кетонов, у которых при переходе от дипропилкетона к ацетону  $\epsilon$  падает от 27 до 16 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. В нашем же случае при переходе от стеариновой ( $n=16$ ) к каприновой ( $n=8$ ) кислоте  $\epsilon$  падает от 1,41 до 0,065 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, а для низшего члена ряда — муравьиной кислоты — измеренные нами молярные коэффициенты экстинкции в области 270–290 нм составляют ничтожную величину порядка  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Таким образом, полученные нами данные указывают на отсутствие в спектрах карбоновых кислот в области 270 нм полосы  $n-\pi^*$  перехода и тем самым на различие в электронном строении карбонильного хромофора в карбоновых кислотах, альдегидах и кетонах.

Найденная закономерность в электронных спектрах может служить полезным индикатором для выяснения наличия в образцах жирных кислот продуктов окисления углеводородной цепи.

ԿԱՐՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԿԼԱՆՄԱՆ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ  
ՄՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ս. Չ. ԽՈՋԱԲԱԳՅԱՆ, Չ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ

Բացահայտված են կարբոնաթթուների կլանման էլեկտրոնային սպեկտրների վերաբերյալ գրականության մեջ գոյություն ունեցող տարաձայնությունները:

Նույց է տրված, որ 270—290 նմ մարզի թույլ կլանումները պատկանում են կարբոնաթթուների ածխաջրածնային շղթայի օքսիդացման արգասիքներին, իսկ իրենք՝ թթուներն այդ մարզում  $n-\pi^*$  անցմանը համապատասխան կլանում չունեն:

Նկատված առանձնահատկությունները հնարավորություն են տալիս էլեկտրոնային սպեկտրոսկոպիան օգտագործել որպես անալիտիկ մեթոդ ճարպաթթուներում օքսիդացման արգասիքների բացահայտման համար:

ABOUT THE ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF  
CARBOXYLIC ACIDS

S. Z. KHOJABAGIAN, Z. A. GRIGORIAN and T. S. KURTUKIAN

It has been shown that the weak absorption in the range of 270—290  $\mu\text{m}$  belongs to the oxidation products of the hydrocarbon chain in the carboxylic acids, while the latter have no absorption in this range which corresponds to the  $n-\pi^*$  transition. The UV spectroscopy may serve as an appropriate method for the determination of oxidation products in fatty acids.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Штерн, К. Тиммонс, Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии, Изд. «Мир», М., 1974, стр. 71.
2. Г. Ф. Большаков, В. С. Ватаго, Ф. Б. Агрест, Ультрафиолетовые спектры гетероорганических соединений, Изд. «Химия», Л., 1969, стр. 61.
3. Ю. П. Морозова, Спектроскопия. Методы и приложения, Изд. «Наука», М., 1969, стр. 89.
4. Ю. П. Морозова, Д. И. Калиненко, Вопросы молекулярной спектроскопии, Изд. «Наука», Новосибирск, 1974, стр. 219.
5. E.R. Caswell, G. M. Howard, T. H. Onisto, J. Org. Chem., 41, 3312 (1976).

УДК 541.124—128

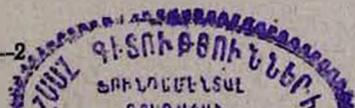
КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИНИЦИИРОВАННОГО  
ОКИСЛЕНИЯ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ХЛОРБЕНЗОЛЕ

Р.Л.ВАРДАНЯН, О. А. ДЖАНГИРЯН, Г. В. ПАРСЯН,  
С. С. СУКИАСЯН и Ж. А. МОВСИСЯН

Горисское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 15 V 1981

Изучены кинетические закономерности инициированного окисления стеариновой кислоты (СК). Обнаружено, что скорость ее окисления в хлорбензоле при  $T < 80^\circ \text{C}$



изменением концентрации СК достигает предельного значения и далее не меняется. Сделано предположение, что СК в хлорбензоле образует ассоциаты, не подвергающиеся окислению кислородом.

Рис. 4, библи. ссылок 10.

Продуктам термоокислительного превращения стеариновой кислоты посвящено много работ [1—4], однако в них практически отсутствуют данные о кинетических закономерностях ее низкотемпературного жидкофазного окисления. В настоящей работе изучены зависимости инициированного окисления СК от концентраций СК, инициатора и кислорода. Опыты по окислению проводили на манометрической установке при 75—90°. Инициатором служил азодинизобутиронитрил (АИБН), растворителем—хлорбензол. Константы скорости инициирования АИБН в окисляющейся СК определяли ингибиторным методом с использованием в качестве ингибитора  $\alpha$ -нафтола. СК и АИБН очищали 3-кратным пересаживанием из этилового спирта,  $\alpha$ -нафтол—вакуум-возгонкой. Критерием чистоты СК служила температура плавления, определяемая на дериватографе марки «Паулик», которая составляла 70,5° и хорошо совпадала с литературными данными [5].

На рис. 1 представлены зависимости скорости окисления СК от концентраций АИБН и кислорода. Как видно, в отличие от обычных примеров инициированного окисления углеводов [6], в случае СК не наблюдается насыщения скорости окисления от концентрации кислорода, а также зависимости скорости окисления от корня квадратного концентрации инициатора в изученном диапазоне концентраций. Первое связано с протеканием окисления СК в хлорбензоле в диффузионном режиме, о чем свидетельствует рост скорости окисления с увеличением интенсивности перемешивания реакционной смеси. Первый порядок скорости окисления от концентрации инициатора, по всей вероятности, является кажущимся и может быть объяснен по аналогии с [7, 8] участием первичных радикалов из инициатора в реакциях обрыва цепей.

Другой особенностью инициированного окисления СК является неподчинение общепринятому уравнению зависимости скорости окисления от концентраций СК и инициатора

$$W_0 = (k_2 k_6^{-1/2}) [RH] \sqrt{W_1}$$

где  $k_2$  и  $k_6$  — константы скорости реакций продолжения и обрыва цепей;  $[RH]$  — концентрация окисляемого вещества (в нашем случае СК);  $W_0$  и  $W_1$  — скорости реакций окисления и инициирования, соответственно. Как видно из рис. 3, при  $[СК] \geq 0,04$  моль/л и  $T = 80^\circ$   $W_0$  не меняется с изменением ее концентрации. Можно было предположить, что подобная зависимость связана с уменьшением константы скорости инициирования за счет уменьшения вероятности выхода радикалов из клетки в объем с увеличением  $[СК]$ . Для проверки методом ингибирования были измерены константы скорости инициирования ( $k_1$ ) АИБН в окисляющейся СК при различных ее концентрациях.  $k_1$  определяли по формуле

$$\tau = f [InH] / k_1 [I]$$

где  $\tau$ —период индукции окисления СК в присутствии ингибитора;  $f$ —стехиометрический коэффициент ингибирования в актах обрыва цепей;  $[I_{пН}]$  и  $[I]$ —соответственно концентрации ингибитора и инициатора. В расчетах для  $\alpha$ -нафтола принимали  $f=2$ . Из рис. 2 видно, что выполняется линейная зависимость  $\tau$  от концентрации  $I_{пН}$ , т. е. в условиях опытов все цепи обрываются на ингибиторе, и что период индукции окисления при одной и той же концентрации инициатора и ингибитора не зависит от  $[СК]$ . Это означает, что константа скорости иницирования, в свою очередь, не зависит от  $[СК]$  и при трех различных ее концентрациях равна  $k_i = (2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$  л/моль·с ( $T=80^\circ$ ). Следовательно, эффект насыщения скорости окисления от концентрации СК нельзя объяснить изменением скорости иницирования.

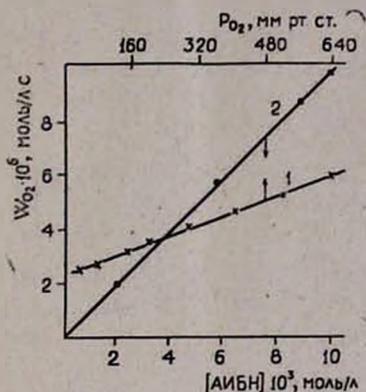


Рис. 1. Зависимость скорости окисления СК: 1 — от парциального давления кислорода в газовой фазе:  $[AIБН] = 1,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[СК] = 0,28$  моль/л,  $T = 80^\circ$  и 2 — от концентрации  $AIБН$ :  $[СК] = 0,1$  моль/л,  $T = 90^\circ$ .

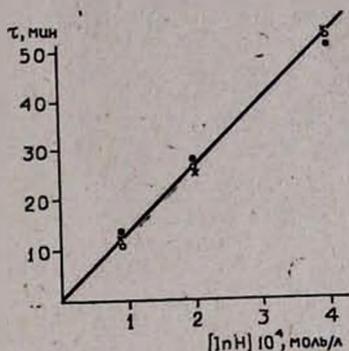


Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления СК от концентрации  $\alpha$ -нафтола.  $[AIБН] = 1,24 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $T = 80^\circ$ ,  $[СК] = \times - 0,035$ ,  $\bullet - 0,07$  и  $\circ - 0,14$  моль/л.

На рис. 3 представлены зависимости скорости окисления СК от ее концентрации при различных температурах, откуда следует, что при  $90^\circ$  в пределах до  $[СК] = 0,25$  моль/л выполняется линейная зависимость между  $1/W_{O_2}$  и  $1/[СК]$ , т. е. до насыщения скорость окисления от концентрации СК описывается эмпирической формулой

$$W_{O_2} = \frac{A[СК]}{B + C[СК]} \quad \text{или} \quad 1/W_{O_2} = C/A + \frac{B}{A}[СК]^{-1}$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  — постоянные величины для данной температуры и концентрации инициатора, и при  $90^\circ$  их отношения равны:  $A/B = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ,  $A/C = 1,25 \cdot 10^{-5}$  моль/л·с и  $B/C = 8,62 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Отношение  $A/C$  представляет собой предельное значение скорости окисления при данных температуре и концентрации инициатора.

Обнаруженные закономерности можно объяснить, предположив, что концентрированный раствор СК в хлорбензоле представляет собой структурированное состояние. В частности, молекулы СК в хлорбензоле мо-

гут образовывать отдельные ассоциаты (сольваты, мицеллы). Как известно [1], в СК окисление преимущественно идет в  $\alpha$ -положении относительно карбоксильной группы и, если образуются подобные ассоциаты, то  $\alpha$ -положение будет стерически затруднено для атаки пероксидными радикалами. В этом случае окислению будут подвергаться только несвязанные молекулы, концентрация которых не зависит от увеличения общей концентрации СК, поскольку добавление новых порций СК приведет к увеличению  $СК_{св.з.}$  из-за равновесия  $(СК)_{св.з.} \rightleftharpoons (СК)_{\text{асс.}}$ . Если это так, то при повышенных температурах одновременно с деструкцией существующих ассоциатов должна увеличиваться концентрация свободной стеариновой кислоты, т. е. насыщение скорости окисления с повышением температуры наступит при более высоких концентрациях СК, что и наблюдается на опыте (рис. 3). Это хорошо согласуется с работами Фукса [9, 10], где определены критические концентрации мицеллообразования СК при различных температурах и в различных средах.

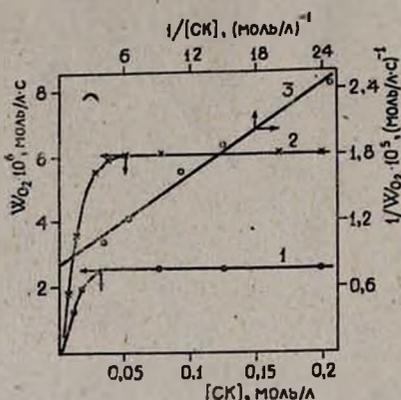


Рис. 3. Зависимость  $W_{O_2}$  СК от ее концентрации. 1 — [АИБН] =  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $T = 75^\circ$ ; 2 — [АИБН] =  $1.24 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $T = 80^\circ$ ; 3 — [АИБН] =  $6.2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T = 90^\circ$ .

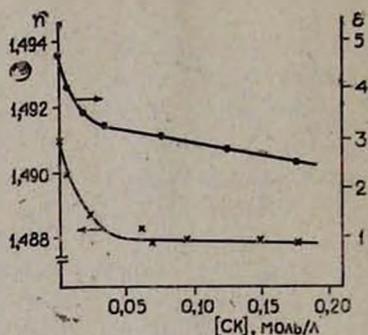


Рис. 4. Зависимость 1 — показателя преломления ( $T = 80^\circ$ ) и 2 — диэлектрической проницаемости ( $T = 70^\circ$ ) от концентрации СК.

В пользу образования ассоциатов свидетельствуют также исследования ряда физических параметров, описывающих свойства раствора СК в хлорбензоле. Так, например, на рис. 4 представлены зависимости показателя преломления (1) и диэлектрической проницаемости (2) от [СК]. Видно, что в обоих случаях на кривых обнаруживаются изломы в пределах  $[СК] = 0.03 \pm 0.01$  моль/л, т. е. при тех же концентрациях, когда  $W_{O_2}$  становится независимой от [СК] (рис. 3).

На основании полученных результатов можно предположить, что эффект насыщения скорости окисления СК в хлорбензоле обусловлен образованием ассоциатов (мицеллы, сольваты), которые не участвуют в реакции окисления кислородом.

ՍՏԵԱՐԻՆԱԹԹՎԻ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ  
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՔԼՈՐԲԵՆԶՈՂՈՒՄ

Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Օ. Ա. ՋԶԱՆԿԻՐՅԱՆ, Դ. Վ. ՓԱՐՍՅԱՆ,  
Ս. Ս. ՍՈՒԲԻԱՍՅԱՆ և Ժ. Ա. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ստերինաթթվի (ՍԹ) հարուցված օքսիդացման կինետիկական օրինաչափությունները: Ցույց է տրված, որ  $T \geq 80^\circ$  ՍԹ օքսիդացման արագությունը կախված վերջինիս կոնցենտրացիայից ունի հագեցման բնույթ: Ստացված փորձնական տվյալների հիման վրա կատարված է ենթադրություն, որ ՍԹ քլորբենզոլում զոյացնում է ասոցիատներ, որոնք թթվածնով չեն ենթարկվում օքսիդացման:

KINETIC INVESTIGATIONS OF STEARIC ACID INITIATED  
OXIDATION IN CHLOROBENZENE

R. L. VARDANIAN, O. A. JANGIRIAN, G. V. PARSIAN,  
S. S. SOUKIASSIAN and Zh. A. MOVSISSIAN

The kinetics of stearic acid (SA) liquid phase initiated oxidation has been investigated. It has been found that at  $t \leq 80^\circ\text{C}$  the oxidation rate of SA displays a saturated nature and is independent of the acid concentration. It has been concluded from experimental data that SA forms associates in chlorobenzene which undergo no oxidation by oxygen.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Добыш, И. Немеш, Р. Керепеш, ЖФХ, 40, 328 (1966).
2. Н. И. Мицкевич, В. А. Лашицкий, Б. В. Ерофеев, ДАН СССР, 11, 752 (1966).
3. Н. И. Мицкевич, Б. В. Ерофеев, В. А. Лашицкий, Нефтехим., 5, 381 (1965).
4. Н. И. Мицкевич, Е. Т. Денисов, В. Е. Агабеков, Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений, Изд. «Наука и техника», Минск, 1975, стр. 188.
5. Краткая химическая энциклопедия, М., 1965, стр. 1026.
6. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 20.
7. Գ. Յ. Ըինգչյան, Ր. Լ. Վարձանյան, Մ. Գ. Վարձանյան, Բ. Բ. Խանուկաև, Արմ. քիմ. յ., 20, 295 (1977).
8. Ր. Լ. Վարձանյան, Գ. Յ. Ըինգչյան, Բ. Բ. Խանուկաև, Ա. Տ. Վարձանյան, Կրկ. և կատ., 19, 72 (1978).
9. В. Т. Тихонов, Г. И. Фукс, Н. А. Кузнецова, Колл. ж., 34, 998 (1974).
10. Г. И. Фукс, В. Т. Тихонов, Колл. ж., 36, 931 (1976).

УДК 541.124—128

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ  
ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Р. Л. ВАРДАНЯН

Горьковское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 15 V 1981

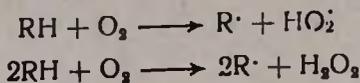
Изучены кинетические закономерности авто- и инициированного окисления холестерических жидких кристаллов (ХЖК). Обнаружено, что в окисляющемся ХЖК первич-

ные радикалы образуются по реакции  $2RH + O_2 \rightarrow 2R\cdot + H_2O_2$ . Сделано предположение, что в процессе термостарения ХЖК окисляется в первую очередь холестериноподобное кольцо.

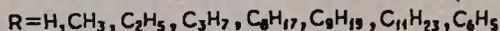
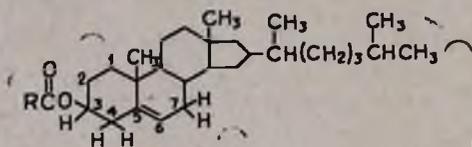
Рис. 6, табл. 2, библиографическая ссылка 10.

### АВТООКИСЛЕНИЕ

Наиболее вероятным путем зарождения радикалов в автоокисляющихся углеводородах является реакция с участием кислорода по би- или тримолекулярному механизму



Тримолекулярный механизм образования первичных радикалов в жидкой фазе впервые был предложен Денисовым [1] на основе теоретических соображений и позже экспериментально подтвержден на ряде углеводородов с энергией разрываемой С—Н связи  $Q_{C-H} \leq 370$  кДж/моль [2—5]. В окисляющихся ХЖК радикалы могут



образовываться в одном из положений 3, 4 и 7, где энергия С—Н связей составляют  $340 \pm 5$  кДж/моль [6], и тримолекулярный механизм по термодинамике ( $q_{03} = -100$  кДж/моль) выгоднее бимолекулярного ( $q_{02} = -138$  кДж/моль).

Механизм образования свободных радикалов изучали на примере холестерилпеларгоната (ХПел). Его окисление проводили в растворе хлорбензола в интервале  $75-115^\circ$ . Инициаторами служили азодизобутиронитрил (АИБН, до  $75^\circ$ ), перекись дикумила (ПК), ингибитором —  $\alpha$ -нафтол. Способ очистки реактивов и метод проведения опытов приведены в [7].

Константы скорости зарождения свободных радикалов ( $k_{i0}$ ) определяли как по начальной скорости окисления, так и по периоду индукции ингибированного окисления. Были сняты начальные зависимости скорости автоокисления от концентраций ХПел и кислорода, а также скорости зарождения радикалов от концентрации ингибитора. Из рис. 1 и 2 следует, что скорость окисления описывается выражением [8]

$$W_{O_2} = k_{i0}^{1/2} \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [RH]^2 \cdot [O_2]^{1/2}$$

а первичные радикалы образуются по тримолекулярному механизму



Значения  $k_2/\sqrt{k_6}$  определялись из инициированного окисления ХПел. В интервале  $91-115^\circ$  для  $k_2/\sqrt{k_6}$  получено

$$k_2/\sqrt{k_0} = 1,6 \cdot 10^7 \cdot \exp(-62600/RT) \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$$

В этом же температурном интервале для  $k_{10}$  получено

$$k_{10} = 2,75 \cdot 10^5 \exp(-72600/RT) \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$$

Из выражения  $k_{10}$  следует, что значения предэкспонента действительно соответствуют тримолекулярным реакциям [8]. Значение  $k_{10}$  определяли также в массе, изотропной (для 4 ХЖК) и холестерической (для холестерилбензоата) фаз. Опыты проводили в калориметре «Кальве-800». Критерием окисления являлось тепловыделение.  $k_{10}$  определяли по периоду индукции тепловыделения ингибированного окисления,  $W_{10}$  — согласно выражению

$$\tau = \frac{2[\ln H]_0}{W_{10}}$$

При определении  $W_{10}$  ( $k_{10}$ ) опыты проводили в условиях, когда все цепи обрывались на ингибиторе, т. е. выполнялась линейная зависимость  $\tau$  от концентрации ингибитора.

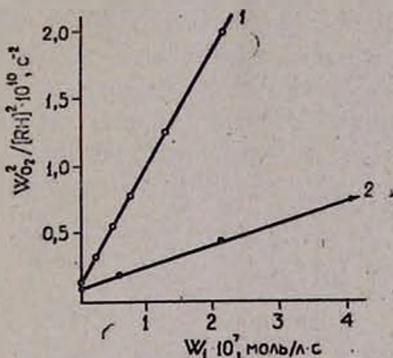


Рис. 1. Зависимость  $W_{O_2}^2/[RH]^2$  от  $W_1$  в окисляющемся ХПел. 1 — 100°,  $[RH] = 0,48$  моль/л. 2 — 91°,  $[RH] = 0,53$  моль/л, растворитель — хлорбензол.

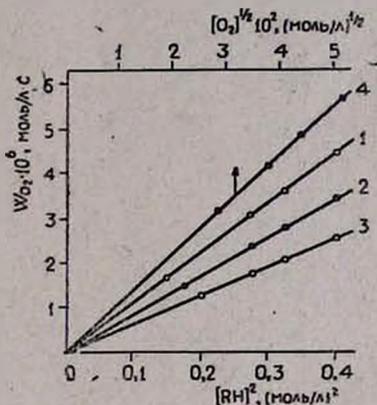


Рис. 2. Зависимость  $W_{O_2}$  от  $[RH]^2$ : 1 — 109,5°, 2 — 104,5°, 3 — 100° и  $W_{O_2}$  от  $[O_2]^{1/2}$  (4),  $[RH] = 0,63$  моль/л;  $T = 115^\circ$ , растворитель — хлорбензол.

Ввиду того, что опыты по тепловыделению при автоокислении проводились в массе, не было возможности определить порядок реакции по окисляющему субстрату, и предполагалось, что первичные радикалы образуются по бимолекулярному механизму. В этом случае

$$W_{10} = k_{10} [RH] [O_2]$$

Результаты расчета  $k_{10}$  приведены в табл. 1. Для сопоставления там же приведены значение  $k_{10}$  для изученных ХЖК при 115°. Из таблицы следует, что у исследованных веществ первичные радикалы зарождаются примерно с одинаковой скоростью. Кроме того, видно, что для ХПел предэкспонент и энергия активации близки к значениям, полученным при автоокислении в растворе хлорбензола, где обнаружено, что первичные радикалы образуются по тримолекулярному механизму. Сле-

довательно, можно полагать, что по тримолекулярному же механизму осуществляется зарождение радикалов в массе как в случае ХПел, так и в случае остальных изученных ХЖК веществ.

Таблица I

Значения энергий активаций и предэкспоненциальных множителей констант скоростей реакции  $RH + O_2$  для некоторых ХЖК

Вещество	Температурный интервал, °С	$E$ , кДж/моль	$A$ , л/моль·с	$k_{10} \times 10^6$ , л/моль·с при 115°
Пропионат	115—136	165	$1,55 \cdot 10^{16}$	4,9
Пеларгонат	115—136	88,6	$6,36 \cdot 10^6$	5,5
Лаурат	118—141	150	$3,4 \cdot 10^{14}$	2,1
Капринат	122—141	159	$3,55 \cdot 10^{15}$	1,77
Бензоат	150—165	127	$8,12 \cdot 10^{11}$	5,25
Пеларгонат в растворе	91—115	72,6	$2,75 \cdot 10^9$	42,6

Различия в значениях предэкспонентов и энергиях активации, по всей вероятности, объясняются компенсационным эффектом. Как видно из рис. 3, наблюдается хорошая корреляция между  $\lg A$  и энергией активации, откуда

$$\lg A = -3,2 + 0,115E.$$

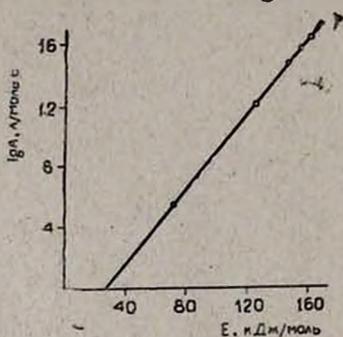


Рис. 3. Зависимость между  $\lg A$  и энергией активации для реакции зарождения радикалов в системе ХЖК +  $O_2$ . х — ХПел в растворе.

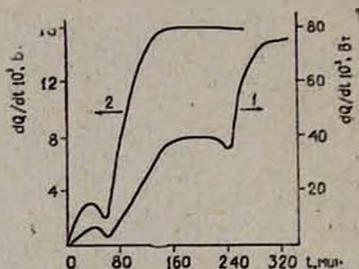


Рис. 4. Кинетические кривые тепловыделения при автоокислении одного грамма ХБ (1—147) и ХПр (2—111,7°).

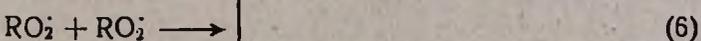
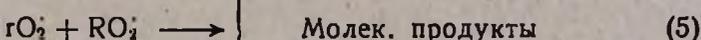
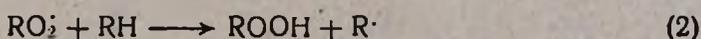
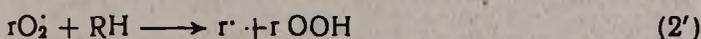
Константы скоростей реакций образования радикалов ХПел в растворе при 115° примерно на порядок больше, чем в массе. Это объясняется влиянием среды, в частности плотности, вязкости и т. д., при которых проводились исследования. Так, например, в [9] обнаружено, что скорость тепловыделения при автоокислении холестерилбензоата скачкообразно увеличивается при переходе из твердокристаллической фазы в холестерическую и изотропно-жидкую фазы. При этом переходе действительно наблюдается уменьшение плотности и вязкости среды. Этот результат нами подтвержден на примере холестерилпропионата. На рис. 4 представлены типичные кинетические кривые тепловыделения автоокисляющихся бензоата и пропионата. Видно, что в точках фазовых

переходов наблюдается быстрый рост тепловыделения (скорости окисления). Существующие минимумы на кривых связаны с эндотермическими процессами фазовых переходов (плавление и переход в изотропную жидкость).

### Иницированное окисление

При иницированном жидкофазном окислении холестерилформиата [7] обнаружено, что скорость окисления в первом приближении зависит от скорости иницирования в первой степени и от концентрации формиата в степени 0,5. Этот результат был подтвержден на примерах холестерина (X), холестерилацетата (XA), холестерилбутирата (XB) и ХПел. Как видно из рис. 5, зависимость скорости окисления от концентрации холестерина и его эфиров растет нелинейно, причем, когда  $[RH] \geq 0,15$  моль/л, кривая имеет как бы параболический характер (участок OA), а уже при  $[RH] > 0,15$  моль/л — линейный (участок AB). Нелинейность объясняется тем, что концентрация RH настолько мала, что не все первичные радикалы из инициатора АИБН ( $rO_2$ ) атакуют его и часть их расходуется в актах обрыва цепей. По мере роста концентрации RH доля радикалов  $rO_2$ , участвующих в реакциях продолжения цепей, увеличивается и, начиная с  $[RH] \geq 0,15$  моль/л, они практически не участвуют в реакциях обрыва цепей. Аналогичные результаты получены в [10], где изучалось иницированное окисление 2,4,4-триметилпентана, полиэтилена и полипропилена.

Согласно изложенному, механизм иницированного окисления при условии коротких цепей будет включать следующие реакции:



откуда с учетом общего газового баланса и предполагая, что  $k_3 = \sqrt{k_4 k_5}$ , для скорости окисления получим выражение

$$W_{O_2} = \frac{\frac{k_2'}{\sqrt{k_4}} [RH] \sqrt{W_i} + \frac{k_2' k_2}{k_3} [RH]^2}{\frac{k_2' [RH]}{\sqrt{W_i k_4}} + 1} + \frac{1 - \beta}{\beta} \times \frac{W_i}{2} \quad (1)$$

Если наши предположения верны, то полученные результаты должны описываться уравнением (1). Действительно, варьируя концентрацией RH, можно достичь неравенства  $k_2' [RH] \gg \sqrt{W_i k_4}$ , тогда

$$W_{O_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_0}} [RH] \sqrt{W_1} + \frac{\beta + 1}{2\beta} W_1 \quad (2)$$

откуда

$$W_{O_2}/\sqrt{W_1} = \frac{k_2}{\sqrt{k_0}} [RH] + \frac{\beta + 1}{2\beta} \sqrt{W_1} \quad (3)$$

или

$$W_{O_2}/W_1 = \frac{k_2}{\sqrt{k_0}} \frac{[RH]}{\sqrt{W_1}} + \frac{\beta + 1}{2\beta} \quad (3a)$$

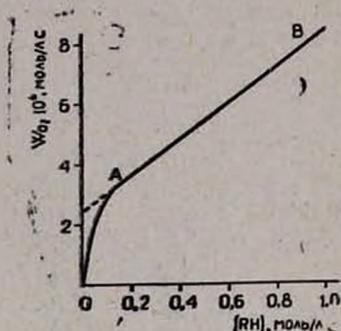


Рис. 5. Зависимость усредненной скорости окисления от концентрации холестерина и его эфиров при  $W_1 = 1,68 \cdot 10^{-6}$  моль/л·с,  $T = 75^\circ$ .

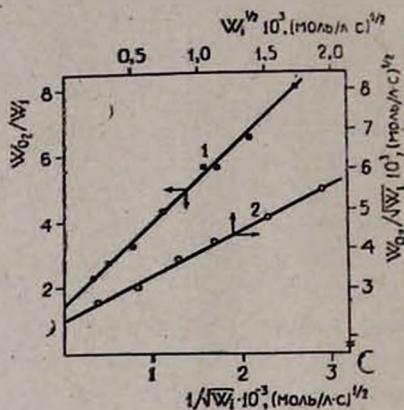


Рис. 6. Зависимость  $W_{O_2}/W_1$  от  $1/\sqrt{W_1}$  (1) и  $W_{O_2}/\sqrt{W_1}$  от  $\sqrt{W_1}$  (2) окисляющегося ХФ,  $[RH] = 0,48$  моль/л,  $T = 75^\circ$ , растворитель — хлорбензол.

Для наглядности на примере окисляющегося холестерилформиата на рис. 6 приводится спрямление в координатах  $W_{O_2}/\sqrt{W_1}$  от  $\sqrt{W_1}$  и  $W_{O_2}/W_1$  от  $1/\sqrt{W_1}$ . Линейная зависимость скорости окисления от

Таблица 2

Значения  $k_2/\sqrt{k_0}$  для холестерина и его эфиров при  $75^\circ$  в хлорбензоле ( $w_1 = 1,68 \cdot 10^{-6}$  моль/л·с)

Вещество	$k_2/\sqrt{k_0} \cdot 10^3$ (л/моль·с) <sup>1/2</sup>
Холестерин	5,36
Холестерилформиат	6,35
Холестериллацетат	4,45
Холестерилпропионат	3,40
Холестерилбутират	4,07
Холестерилпеларгонат	5,20

$k_2/\sqrt{k_0}$  изученных эфиров и холестерина приведены в табл. 2.

Как видим, холестерин и его эфиры имеют примерно одно и то же значение  $k_2/\sqrt{k_0}$ , т. е. кислотные остатки в соответствующих эфирах

концентрации всех использованных эфиров, описываемая уравнением (2), соответствует участку АВ на рис. 5, где отрезок от координаты  $W_{O_2}$  есть величина  $\frac{\beta + 1}{2\beta} \cdot W_1$ . Отсюда, учитывая, что в условиях наших опытов  $W_1 = 1,68 \cdot 10^{-6}$  моль/л·с, значение вероятности выхода радикалов в объем АИБН составит  $0,45 \pm 0,05$ . Вычисленные по уравнениям (2), (3) и (3a) значения  $\beta$  и  $k_2/\sqrt{k_0}$  хорошо совпадают. Значения

практически не влияют на их окисляемость. Эти результаты наводят на мысль, что окисление ХЖК идет в холестеринном кольце, возможно, в одном из  $\alpha$ -положений относительно двойной связи.

## ԽՈԼԵՍՏԵՐԻՆԱՑԻՆ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է խոլեստերինային հեղուկ բյուրեղների (ԽՀԲ) ինքնա- և հարուցված օքսիդացման կինետիկական օրինաչափությունները: Ցույց է տրված, որ օքսիդացվող ԽՀԲ առաջնային ռադիկալները գոյանում են ըստ  $2RH + O_2 \rightarrow R' + H_2O_2$  ռեակցիայի: Կատարված է ենթադրություն, որ ԽՀԲ թերմիկ ծերացման ժամանակ օքսիդացումը առաջին հերթին սկսվում է խոլեստերինային օղակից:

## THE OXIDATION MECHANISM OF CHOLESTEROL LIQUID CRYSTALS

R. L. VARDANIAN

The kinetics of cholesterol liquid crystal (CLC) auto and initiated oxidation has been investigated. It has been shown that free radical generation during CLC auto-oxidation is realized by the reaction  $2RH + O_2 \rightarrow 2R' + H_2O_2$ . Apparently the oxidation during the thermal ageing of CLC initially includes the cholesterol ring.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Т. Денисов, ДАН СССР, 130, 1055 (1960).
2. Е. Т. Денисов, ДАН СССР, 141, 130 (1961).
3. Е. Т. Денисов, Кин. и кат., 4, 53 (1963).
4. Р. Л. Варданян, И. Г. Верчер, Е. Т. Денисов, Кин. и кат., 14, 575 (1973).
5. Ю. И. Гудименко, В. Е. Агабеков, Н. И. Мицкевич, И. И. Корсаков, ДАН БССР, 21, 709 (1977).
6. Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков, Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений, Изд. «Наука и техника», Минск, 1975.
7. Г. Э. Дингчян, Н. С. Ханукаева, Р. Л. Варданян, Арм. хим. ж., 30, 644 (1977).
8. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 84.
9. Б. Б. Ханукаев, Р. Л. Варданян, Н. С. Ханукаева, в сб. «Химическая кинетика и катализ», Изд. «Наука», М., 1979, стр. 43.
10. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Кин. и кат., 14, 306 (1973).

## ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМЕ ЖИДКИИ КРИСТАЛЛ+НИТРОКСИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ

А. Э. ДИНГЧЯН, А. Ц. САРКИСЯН, Т. С. КУРТИКЯН и А. Л. МАНУКЯН  
Горисское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 15 V 1981

Методами ПМР и ИК спектроскопии исследована система жидкий кристалл+нитроксильный радикал. Показано, что между молекулами жидкого кристалла и радикала образуются комплексы, которыми и обусловлены изменения диэлектрических и вязкоупругих свойств жидкого кристалла при легировании его нитроксильным радикалом.

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

Электрооптические эффекты в нематических жидких кристаллах (НЖК) на сегодняшний день нашли широкое практическое применение в устройствах отображения и воспроизведения информации, в модуляторах света и других оптоэлектронных устройствах [1]. Известно [2], что основные характеристики этих эффектов определяются анизотропией и величиной электропроводности, диэлектрической проницаемости, вязкости и упругости жидких кристаллов.

В работах [3—5] получено, что легирование нематических жидких кристаллов нитроксильными радикалами приводит к существенному изменению величин параллельной  $\epsilon_{\parallel}$  и перпендикулярной  $\epsilon_{\perp}$  составляющих диэлектрической проницаемости, коэффициентов упругости  $K_{11}$  и вращательной вязкости  $\gamma_{11}$  НЖК, что, в свою очередь, соответственно меняет характеристики электрооптических эффектов. В работе [4] показано, что экспериментально обнаруженные изменения величин  $\epsilon$ ,  $K_{11}$  и  $\gamma_{11}$  трудно объяснить в рамках существующих теорий. Было сделано предположение, что эти изменения обусловлены комплексами, которые образуются между молекулами НЖК и радикала.

С целью экспериментального подтверждения этого предположения проведены исследования смеси *n*-метоксибензильден *n'*-*n*-бутиланилин + 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил (МББА + радикал) методами протоного магнитного резонанса (ПМР) и инфракрасной спектроскопии (ИК).

### Экспериментальная часть

Исследование ПМР высокого разрешения проводилось на спектрометре 60 МГц фирмы «Tesla». Для исключения возможного сольватирующего влияния растворителем для исследуемых объектов выбран четыреххлористый углерод. В качестве внутреннего стандарта использовался тетраметилсилан (ТМС).

ИК спектры образцов были измерены на спектрофотометре UR-20 в области 400—3800  $\text{см}^{-1}$ . Спектры радикала получены от образцов в виде таблеток с KBr и в растворе  $\text{CCl}_4$ , жидкого кристалла и смесей МББА+радикал с различным соотношением компонентов в тонком слое и растворе  $\text{CCl}_4$ .

Спектры ПМР жидкого кристалла МББА и смеси МББА+радикал в растворе  $CCl_4$  представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, при добавлении нитроксильного радикала происходит уширение и смещение резонансных линий протонов жидкого кристалла в сторону сильного поля. Зависимости парамагнитного сдвига  $\delta$  для резонансных линий 1, 2, 3 и 1', 2', 3' (рис. 1) от концентрации радикала приведены в таблице, из которой следует, что с увеличением концентрации радикала величина сдвига увеличивается.

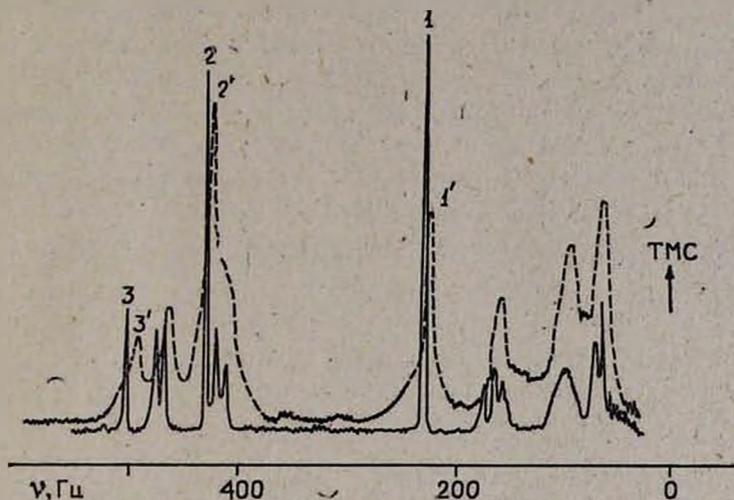


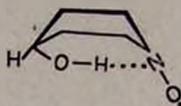
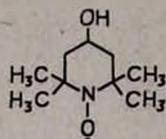
Рис. 1. ПМР спектры: — МББА в  $CCl_4$ , ---- системы МББА+радикал в  $CCl_4$  (при концентрации радикала 5 вес. %).

Аналогичные результаты получены при исследовании смесей нитроксильных радикалов и ряда органических веществ (амины, гидроксил- и галогенсодержащие соединения, соединения с кратными связями) в [6—8]. В этих работах строго показано, что уширение и смещение резонансных линий протонов лигандов обусловлено образованием короткоживущих комплексов (типа комплексов с водородной связью,  $\pi$ -комплексов и других донорно-акцепторных комплексов).

Следовательно, можно сделать вывод, что уширение и сдвиг линий ПМР МББА при легировании радикалом обусловлено образованием комплексов. Причем в нашем случае можно предположить, что происходит делокализация неспаренного электрона радикала на молекулярную орбиталь диамагнитного жидкого кристалла.

Исследование ИК спектров радикала в растворе  $CCl_4$  показало, что с разбавлением раствора интенсивность полосы  $\nu$  (ОН) свободной гидроксильной группы по отношению к интенсивности полосы  $\nu$  (ОН) водородно-связанной гидроксильной группы увеличивается (рис. 2а, б). Такую картину следовало ожидать, если водородная связь, реализующаяся в свободном радикале, носит межмолекулярный характер. Полученные данные свидетельствуют о неправомерности выводов, сделанных в [9], согласно которым, молекула радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила находится в основном в конформации «ванна» с вну-

тримолекулярной водородной связью между нитроксильным азотом и протоном гидроксила.



Исследование системы МББА+радикал ИК спектральным методом показало, что за исключением области валентных колебаний  $\nu$  (ОН) спектр указанной смеси представляет собой суммарный спектр отдельных компонентов. Такая картина наблюдается как в их механической смеси, так и в растворах  $\text{CCl}_4$  с различным соотношением компонентов. Полоса гидроксильной группы при  $3450 \text{ см}^{-1}$  в свободном радикале в спектре смеси МББА+радикал уширяется с появлением плеча полосы со стороны длинных волн. Эксперименты в  $\text{CCl}_4$  доказывают появление новой полосы, максимум которой расположен в области  $3380 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2 в).

Таблица  
Зависимость парамагнитного сдвига ПМР  
линий МББА от концентрации радикала

$\delta$ , Гц	С, %			
	0	2,5	5,0	7,5
$\delta_1$	0	3,0	7,0	14,0
$\delta_2$	0	8,0	12,0	14,0
$\delta_3$	0	2,0	7,0	17,0

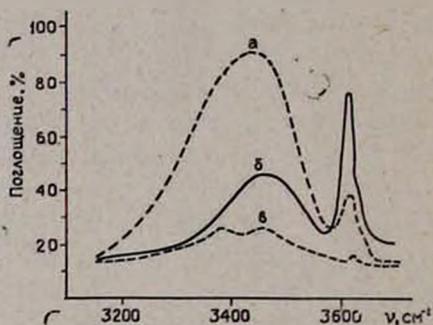


Рис. 2. ИК спектры: а, б — нитроксильного радикала в  $\text{CCl}_4$  при концентрации 0,5 и 0,05 моль/л, соответственно, в — системы МББА + радикал в  $\text{CCl}_4$  (соотношение ЖК:радикал, 5:1).

Полученные спектральные данные дают основание предположить, что между молекулами МББА и радикала имеет место взаимодействие, имеющее характер водородной связи между гидроксильной группой радикала и какой-либо протоно-акцепторной группой молекулы МББА. Энергия этого взаимодействия, по-видимому, превосходит энергию межмолекулярной водородной связи, реализуемой в самом радикале, если в качестве критерия прочности водородной связи брать величины сдвигов частот  $\Delta\nu$  (ОН) =  $\nu$  (ОН)<sub>своб.</sub> -  $\nu$  (ОН)<sub>связ.</sub>, равные 240 и 170  $\text{см}^{-1}$  для смеси МББА + радикал и радикала, соответственно (в радикале  $\nu$  (ОН)<sub>своб.</sub> = 3620  $\text{см}^{-1}$ ).

Таким образом, исследования ПМР и ИК спектров показали, что между молекулами жидкого кристалла и нитроксильного радикала в системе МББА+радикал образуются различного рода комплексы, которыми и обусловлены изменения диэлектрических и вязко-упругих свойств системы.

ՀԵՂՈՒԿ-ՐՅՈՒՐԵՂ + ՆԻՏՐՈՔՍԻԼ ՌԱԴԻԿԱԼ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ  
ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԳՈՅԱՑՈՒՄԸ

Ա. Է. ԴԻՆԳՅԱՆ, Ա. Յ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻՎՅԱՆ և Ա. Լ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

ՊՄՌ և ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով ուսումնասիրված է հեղուկ բյուրեղ + նիտրոքսիլ ազդիկալ սիստեմը: Ցույց է տրված, որ հեղուկ բյուրեղի և ազդիկալի մոլեկուլների միջև գոյանում են կոմպլեքսներ, որոնցով էլ պայմանավորված է հեղուկ բյուրեղի դիէլեկտրիկական, առաձգական և մածուցիկ հատկութունների փոփոխությունը, Էրբ նրան սովելացվում է նիտրոքսիլ ազդիկալ:

THE FORMATION OF COMPLEXES IN THE  
"LIQUID CRYSTAL + NITROXYL RADICAL" SYSTEMS

A. E. DINGCHIAN, A. Ts. SARKISSIAN, T. S. KURTUKIAN  
and A. L. MANUKIAN

"Liquid crystal (LC) + nitroxyl radical" systems have been investigated by the methods of NMR and IR spectroscopy. It has been shown that complexes are formed between LC and radical molecules, on which the changes in LC dielectric, viscosity and elastic properties depend when nitroxyl radicals are added.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Капустин, Экспериментальные исследования жидких кристаллов, Изд. «Наука», М., 1978.
2. Л. М. Блинов, Электро- и магнитооптика жидких кристаллов, Изд. «Наука», М., 1978.
3. А. Ц. Саркисян, А. Э. Дингчян, В. С. Галстян, ЖФХ, 52, 2030 (1978).
4. А. Ц. Саркисян, С. С. Аракелян, В. К. Мирзоян, А. Э. Дингчян, Жидкие кристаллы, Межвузовский сб., Иваново, 1977, 94.
5. А. Э. Дингчян, Кристаллогр., 23, 1090 (1978).
6. Н. А. Сысоева, А. Ц. Степанянц, А. Л. Бучаченко, ЖСХ, 9, 311 (1968).
7. Н. А. Сысоева, А. Л. Бучаченко, ЖСХ, 13, 42 (1972).
8. Н. А. Сысоева, А. Л. Бучаченко, ЖСХ, 13, 221 (1972).
9. Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 12, 2187 (1964).

УДК 536.7+541.10

АТЕРМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕМАТИЧЕСКОГО  
ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

Н. П. ТУМАНЯН и А. Г. ШАХАТУНИ

Горисское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 15 V 1981

Обобщением вероятностного метода Флори—Дж Марцио получено выражение для числа способов размещения частиц с дискретным распределением по ориентациям в кубической решетке. Показано, что результаты находятся в согласии с полученными по приближению полных звезд вириального разложения Рн и Гувера.

Вычислены параметры фазового перехода нематический жидкий кристалл—изотропная жидкость в зависимости от размеров элементарной ячейки решетки и осевого отношения частиц. Найдено, что нематическая фаза становится более стабильной при уменьшении размеров элементарной ячейки.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 8.

При молекулярно-статистическом исследовании термодинамических свойств жидкокристаллических систем с нематическим типом упорядоченности ряд существенных результатов получен с помощью решеточных моделей, где число возможных ориентаций частиц является конечным. Молекулы жидкого кристалла аппроксимируются линейной совокупностью  $r$  последовательных узлов [1—3] или плоскими пластинами, занимающими  $r \times w \times 1$  ячеек кубической решетки [4], где  $r$ —длина, а  $w$ —ширина пластинки. Вычисление конфигурационной свободной энергии системы производится на основе вероятностного метода оценки числа способов размещения ориентированных частиц в квазикристаллической решетке, развитого ранее Флори и Ди Марцио [5, 1].

В настоящей работе указанный метод применен для оценки числа конфигураций для случая, когда частицы, аппроксимируемые параллелепипедами, занимают  $r \times w \times w$  ячеек в кубической решетке.

Предположим, что кубическая решетка состоит из  $M$  ячеек. Допустим, что  $x = \sum_{i=1}^3 x_i$  частиц уже находятся в системе ( $x_i$ —число частиц, ориентированных по оси  $i$ ), и размещается  $x + 1$  частица в направлении  $i$ . Для первого сегмента имеется  $N_0 = M - r w^2 x$  свободных мест. Число способов  $v_i$  размещения  $x + 1$  частицы в направлении  $i$  равно [4]

$$v_i = \frac{g(\{x_{i+1}\}, x_i + 1)}{g(\{x_i\})} \approx \exp\left(\frac{\partial \ln g(\{x_i\})}{\partial x_i}\right) \approx N_0 P_i \quad (1)$$

где  $g(\{x_i\})$ —общее число способов размещения  $x$  частиц в решетке при условии, что  $x_1$  ориентировано по оси 1,  $x_2$ —по оси 2,  $x_3$ —по оси 3;  $P_i$ —вероятность того, что  $r w^2 - 1$  соседние ячейки, необходимые для размещения  $x + 1$  частицы в направлении  $i$ , были свободны. Чтобы величины  $v_i$  были самосогласованы, необходимо [4]

$$\frac{\partial \ln v_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \ln v_j}{\partial x_i} \quad (2)$$

Согласно [5], вероятность  $P_j$  того, что ячейка, примыкающая к свободной ячейке решетки, также свободна в выбранном направлении, равна

$$P_j = \frac{N_0}{N_0 + B_j} \quad (3)$$

где  $B_j$ —число сегментов, которые могут занять данную ячейку, при условии, что соседняя ячейка в направлении  $j$  свободна.

Каждая ячейка в решетке имеет 3 типа контактов с соседними ячейками (рис.). Контакты типа а) осуществляются в трех направлениях—1, 2

и 3, соответственно; типа б) — в шести направлениях, по два направления в плоскостях (1, 2), (1, 3) и (2, 3), соответственно; типа в) — возможны в четырех направлениях.

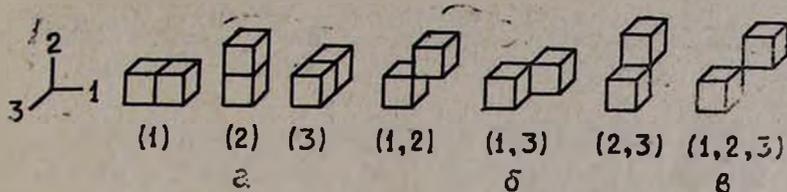


Рис. Возможные типы контактов оседних ячеек, имеющих общие: а — грань, б — ребро, в — вершину.

Величины  $B_j$  для указанных типов контактов будут соответственно равны:

$$\begin{aligned}
 B_1 &= x_1 w^2 + (x_2 + x_3) r w \\
 B_2 &= x_2 w^2 + (x_1 + x_3) r w \\
 B_3 &= x_3 w^2 + (x_1 + x_2) r w \\
 B_{12} &= (x_1 + x_2) w (r + w - 1) + x_3 r (2w - 1) \\
 B_{13} &= (x_1 + x_3) w (r + w - 1) + x_2 r (2w - 1) \\
 B_{23} &= (x_2 + x_3) w (r + w - 1) + x_1 r (2w - 1) \\
 B_{123} &= x [r w^2 - (r - 1) (w - 1)^2]
 \end{aligned} \tag{4}$$

Введение согласно [4] вероятностей  $P_{ij}$  подразумевает предварительное заполнение тех ячеек решетки, которые ограничивают стороны пластины, в то время как величины  $P_{ij}$  в настоящей работе вводятся таким образом, что размещение частицы не зависит от последовательности заполнения (необходимых) узлов по направлениям. К тому же получаемые величины  $\nu_i$  удовлетворяют условию (2). Произведение  $N_0 P_{ij}$  имеет смысл среднего числа свободных ячеек, у которых соседние ячейки в направлении  $(ij)$  свободны. Произведение же  $N_0 P_i P_j$  ( $i \neq j$ ) можно рассматривать как среднее число свободных ячеек, у которых свободны соседние ячейки в направлениях  $i$  и  $(ij)$ . Отношение же этих произведений

$$P_{ij}^* = \frac{N_0 P_i P_j}{N_0 P_{ij}} = \frac{P_i P_j}{P_{ij}} \tag{5}$$

можно идентифицировать как некую среднюю вероятность того, что данная ячейка свободна, при условии, что соседние ячейки в направлениях  $i$  и  $j$  свободны. Аналогичными рассуждениями получаем для  $P_{123}^*$  выражение

$$P_{123}^* = \frac{P_1 P_2 P_3 P_{123}}{P_{12} P_{23} P_{13}} \tag{6}$$

которое представляет собой вероятность того, что данная ячейка свободна, при условии, что соседние ячейки в направлениях 1, 2 и 3 свободны.

Используя уравнения (4—6) для величин  $\nu$  получим:

$$v_1 = N_0 (P_1)^{r-1} (P_2)^{\omega-1} (P_3)^{\omega-1} (P_{12}^*)^{(r-1)(\omega-1)} (P_{13}^*)^{(r-1)(\omega-1)} \times \\ \times (P_{23}^*)^{(\omega-1)^2} (P_{123}^*)^{(r-1)(\omega-1)^2} \quad (7)$$

$$v_1 = \frac{N_0^{r\omega^2} (N_0 + B_{12})^{\omega(r-1)(\omega-1)} (N_0 + B_{13})^{\omega(r-1)(\omega-1)} (N_0 + B_{23})^{r(\omega-1)^2}}{(N_0 + B_1)^{(r-1)\omega^2} (N_0 + B_2)^{(\omega-1)r\omega} (N_0 + B_3)^{(\omega-1)r\omega} (N_0 + B_{123})^{(r-1)(\omega-1)^2}}$$

$$v_2 = \frac{N_0^{r\omega^2} (N_0 + B_{12})^{\omega(r-1)(\omega-1)} (N_0 + B_{13})^{(\omega-1)^2 r} (N_0 + B_{23})^{\omega(r-1)(\omega-1)}}{(N_0 + B_1)^{(\omega-1)r\omega} (N_0 + B_2)^{(r-1)\omega^2} (N_0 + B_3)^{(\omega-1)^2 r} (N_0 + B_{123})^{(r-1)(\omega-1)^2}}$$

$$v_3 = \frac{N_0^{r\omega^2} (N_0 + B_{12})^{(\omega-1)^2 r} (N_0 + B_{13})^{\omega(r-1)(\omega-1)} (N_0 + B_{23})^{\omega(r-1)(\omega-1)}}{(N_0 + B_1)^{(\omega-1)r\omega} (N_0 + B_2)^{(\omega-1)r\omega} (N_0 + B_3)^{(r-1)\omega^2} (N_0 + B_{123})^{(r-1)(\omega-1)^2}}$$

Для пояснения (7) укажем, что  $N_0 (P_1)^{r-1}$  представляет собой среднее число свободных ячеек, для которых в направлении 1  $r-1$  ячеек свободны.  $N_0 (P_1)^{r-1} (P_2 P_3)^{\omega-1}$  — среднее число свободных ячеек, для которых свободны соседние  $r-1$  ячеек в направлении 1,  $\omega-1$  ячеек в направлениях 2 и 3 и т. д.

Так как величины  $v_i$  удовлетворяют уравнению (2), общее число способов размещения  $Nr\omega^2$ -меров в кубической решетке при условии, что  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_3$  ориентированы по направлениям 1, 2 и 3, соответственно, можно вычислить по формуле

$$\ln g(\{N_i\}) = \int_0^{N_1} \ln [v_1(x_1)] dx_1 + \int_0^{N_2} \ln [v_2(N_1, x_2)] dx_2 + \dots \\ + \int_0^{N_3} \ln [v_3(N_1, N_2, x_3)] dx_3 \quad (8)$$

После подстановки значений  $v_i$  в (8) для  $g(\{N_i\})$  получим:

$$g(\{N_i\}) = \frac{(N_0 + B_1)! (N_0 + B_2)! (N_0 + B_3)! (N_0 + B_{123})!}{N_0! (N_0 + B_{12})! (N_0 + B_{13})! (N_0 + B_{23})!} = \quad (9) \\ = \frac{[M - (r-1)(\omega-1)^2 N]!}{[M - r\omega^2 N]!} \prod_{i=1}^3 \frac{[M - r\omega(\omega-1)N - \omega(r-\omega)N_i]!}{[M - \omega(r-1)(\omega-1)N - (\omega-1)(r-\omega)N_i]!} \quad (10)$$

Выражение (9) имеет весьма общий характер. Выбором соответствующих значений  $B_j$  и  $N_0$  его можно применить для описания многокомпонентных систем, состоящих из прямоугольных параллелепипедов различных размеров. Митра и Аллнэнт [6] в несколько ином виде получили это же выражение, используя приближение полных звезд вириального разложения Ри и Гувера [7]. В случае, когда  $\omega=1$ , выражение (10) переходит в формулу Ди Марцио [1].

С помощью (10) конфигурационная свободная энергия выражается следующим образом:

$$\frac{F_{\text{кофф}}}{KT} = -\ln \left[ \sum_{\{N_i\}} \frac{g(\{N_i\})}{\prod_{i=1}^s N_i!} (\Delta v)^N \right] = -\ln \left[ \sum_{\{N_i\}} G(\{N_i\}) (\Delta v)^N \right] \quad (11)$$

где  $K$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура;  $\Delta v$  — объем элементарной ячейки, а суммирование идет по всевозможным наборам  $\{N_i\}$ , удовлетворяющим условию  $N_1 + N_2 + N_3 = N$ .

$F_{\text{кофф}}$  рассчитывается путем замены суммы в выражении (11) ее максимальным членом

$$F_{\text{кофф}} \cong -KT \ln (G(\{\bar{N}_i\}) (\Delta v)^N) \quad (12)$$

где  $\bar{N}_i$  находят из условия

$$\frac{\partial \ln G(\{N_i\})}{\partial N_i} = 0 \quad (13)$$

При помощи выражений (10—13) вычислены некоторые параметры фазового перехода (ФП) нематический жидкий кристалл—изотропная жидкость (НЖК-ИЖ) в зависимости от размеров элементарной ячейки решетки ( $w$ ) и осевого отношения частиц  $\gamma = r/w$ , приведенных в табл. 1. Из таблицы видно, что уменьшение размеров элементарной ячейки (т. е. увеличение  $w$ ) равносильно увеличению анизотропного отталкивания, т. е. нематическая фаза становится стабильнее.

Таблица 1

Параметры ФП НЖК—ИЖ при различных значениях  $\gamma$  и  $w$ .  
 В таблицах  $S$  — параметр порядка,  $\Phi = Pv_0/kT$  — приведенное давление,  $P$  — давление,  $v_0$  — объем одной частицы,  $\Delta S$  — изменение энтропии,  $\bar{\rho} = (\rho_{\text{НЖК}} + \rho_{\text{ИЖ}})/2$  — приведенная плотность перехода и  $\Delta \rho$  изменение плотности при переходе

$\gamma$	$w$	$S$	$\Phi$	$\frac{\bar{\rho}}{\rho}$	$\frac{\Delta \rho}{\rho} \times 10^2$	$\frac{\Delta S}{NK}$
3	2	0,702	5,79	0,707	2,8	0,233
	3	0,691	4,94	0,597	3,0	0,251
	4	0,686	4,69	0,551	3,0	0,254
	5	0,682	4,58	0,526	2,9	0,254
4	1	0,761	5,48	0,891	2,5	0,156
	2	0,735	2,49	0,520	6,2	0,295
	3	0,723	2,25	0,447	5,8	0,294
	5	0,715	2,13	0,398	5,4	0,291
5	1	0,799	2,43	0,682	8,4	0,301
	2	0,760	1,51	0,411	9,1	0,335
	3	0,748	1,38	0,357	8,4	0,328
	5	0,738	1,31	0,319	7,8	0,319

В табл. 2 приведены параметры ФП для различных значений  $\gamma$  при бесконечном уменьшении размеров элементарной ячейки решетки, что равносильно переходу к непрерывному распределению центра масс частиц. Для сравнения приведены также соответствующие экспериментальные величины для  $n$ -азоксианизола (ПАА) [8].

Таблица 2

Параметры ФП НЖК—ИЖ при непрерывном распределении центра масс частиц в зависимости от осевого отношения  $\gamma$

$\gamma$	S	$\Phi$	$\frac{\Delta S}{NK}$	$\bar{\rho}$	$\frac{\Delta \rho}{\rho} \times 10^2$
0,1	0,635	0,32	0,266	0,126	9,8
0,2	0,524	1,02	0,171	0,249	4,1
0,3	0,463	2,59	0,128	0,369	1,8
0,4	0,429	6,27	0,107	0,485	0,8
0,5	0,414	15,73	0,099	0,593	0,4
5,0	0,730	1,22	0,311	0,276	7,0
4,5	0,719	1,53	0,298	0,304	5,9
5,0	0,705	2,00	0,283	0,339	4,8
3,5	0,690	2,79	0,268	0,383	3,7
3,0	0,673	4,30	0,252	0,439	2,6
2,5	0,653	7,83	0,235	0,514	1,5
2,0	0,629	10,58	0,217	0,617	0,7
ПАА	0,40	0,004	0,17	0,62	0,4

Видно, что для величин  $\Delta S/NK$  и  $\Delta \rho/\bar{\rho}$  получаются близкие к экспериментальным значения. Завышенные значения параметра порядка S являются следствием общего недостатка подобных моделей, связанного с дискретным распределением частиц по ориентациям, а для величины  $\Phi$ —следствием атермичности системы.

В предлагаемой модели при переходе к непрерывному распределению центра масс частиц ФП НЖК-ИЖ происходит при любых значениях  $\gamma \neq 1$ .

Другим преимуществом модели является ее применимость для описания нематического упорядочения частиц, аппроксимируемых пластинами, т. е. при  $\gamma < 1$  (табл. 2).

### ՆԵՄԱՏԻԿ ԼԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂԻ ԱԹԵՐՄԻԿ ՄՈՌԵԼ

Ն. Գ. ԹՈՒՄԱՆՅԱՆ և Ա. Գ. ՇԱՀԵԱԹՈՒՆԻ

Ֆլորի-Դի Մարցիոյի մեթոդի ընդհանրացմամբ խորհանարդային ցանցում ստացված է մասնիկների տեղաբաշխման հնարավոր ձևերի թիվը, եթե մասնիկները ունեն ընդհատ բաշխում ըստ ուղղությունների: Ցույց է տրված, որ Ֆլորի-Դի Մարցիոյի մեթոդը համապատասխանում է Ռի և Նուլերի վիրիալ վեբուլոմիթյան լրիվ աստղերի մոտավորությանը:

Հաշվված են նեմատիկ հեղուկ բյուրեղ-իզոտրոպ հեղուկ ֆազային անցման բնութագրերը ցանցի էլեմենտար բջջի շափսերից և մասնիկի առանցքների հարաբերությունից կախված: Ցույց է տրված, որ էլեմենտար բջջի շափսերը փոքրացնելիս նեմատիկ ֆազը դառնում է ավելի կայուն:

An expression for the number of packing ways of particles with a discrete distribution of orientations in the cubic lattice has been obtained by the generalization of the Flory-Di Marzio's method. The parameters of the phase transition of the nematic liquid crystal-isotropic liquid have been evaluated depending on the dimensions of the elementary cells and the ratio of the particle axes. It has been found that the nematic phase becomes more stable as the dimensions of the elementary cell are diminished.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. A. Di Marzio, J. Chem. Phys., 35, 658 (1961).
2. R. Alben, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 13, 193 (1971).
3. M. A. Cotter, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 35, 33 (1976).
4. C. S. Shih, R. Alben, J. Chem. Phys., 57, 3055 (1972).
5. P. J. Flory, Proc. Roy Soc., A234, 73 (1956).
6. S. K. Mitra, A. R. Allant, J. Phys., C12, 2261 (1979).
7. F. H. Ree, W. G. Hoover, J. Chem. Phys., 40 939 (1964).
8. M. A. Cotter, J. Chem. Phys., 66, 1098 (1977).

УДК 547.361 : 546.214 : 628.515 : 531.3

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРБУТЕНОЛА ОЗОНОМ  
В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Т. Ш. СЕВОЯН, Ж. И. АБРАМЯН и Дж. П. АВЕТИСЯН

Научно-производственное объединение «Наирят», Ереван

Поступило 25 XII 1980

Изучена кинетика окисления 3-хлор-2-бутен-1-ола (ХБОЛ) озоном в водной среде. Определены константы скорости реакции при различных температурах и энергия активации. Продуктами окисления являются уксусная и гликолевая кислоты,  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCl}$ . Расход озона на окисление 1 моля ХБОЛ составляет 1 моль.

Рис. 3, табл.1, библиограф. ссылок 6.

Озонирование является одним из наиболее эффективных методов очистки производственных сточных вод. Несмотря на это в литературе почти отсутствуют данные о кинетике реакции озона с различными органическими соединениями в водных средах.

Настоящее сообщение посвящено изучению кинетики реакции озона с водным раствором ХБОЛ, являющимся одним из основных компонентов загрязнений сточных вод производства дихлорбутадиена—сомономера, при получении хлоропреновых каучуков.

## Экспериментальная часть

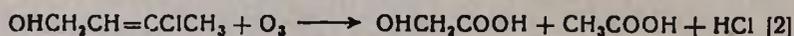
Озон получали при помощи генератора ЛГО-15. Хлорбутенол, синтезированный из 1,3-дихлор-2-бутена, использовали непосредственно после перегонки (т. кип. 157—158°/680 мм). Основное содержание 97% (ГЖХ).

Озонирование проводили в стеклянном реакторе барботажного типа, снабженном рубашкой для термостатирования и впаянным в нижнюю часть фильтром Шотта № 2. Озонированию подвергали 1 л водного раствора ХБОЛ (0,001—0,01 моль/л). Для достижения стационарного состава озонкислородной смеси в течение 15 мин после включения озонатора ее направляли в сбросную емкость, затем в реактор. Этот момент принимали за начало реакции. Удельная скорость подачи газовой смеси 0,01—0,015 л/с. Заранее был определен интервал скорости подачи газа, обеспечивающий проведение опытов в кинетической области. Скорость реакции определяли сравнением содержания озона в газовой смеси на входе и выходе из реактора. Анализ озона проводили йодометрически.

За ходом исчезновения ХБОЛ и образования уксусной кислоты следили хроматографически на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором. Количество гликолевой кислоты определяли взвешиванием после ее выделения из проозонированного раствора [1].

### Полученные результаты и их обсуждение

На рис. 1 изображена типичная кривая зависимости содержания озона в газовой смеси на выходе из реактора ( $[O_3]_r$ ) от времени (кр. 2). Концентрация озона в газовой смеси, входящей в реактор ( $[O_3]_0$ ), в течение всего опыта сохранялась практически постоянной, а концентрация ХБОЛ уменьшалась (кр. 3), что приводило к пропорциональному уменьшению общей скорости процесса и увеличению концентрации озона в газовой смеси, выходящей из реактора. Из рис. 1 видно, что в течение почти всего времени реакции  $[O_3]_r$  очень мала, и существенные изменения наблюдаются лишь вблизи полного расходования ХБОЛ. Площадь, ограниченная линией  $[O_3]_0$ , кр. 2 и осью ординат, эквивалентна количеству поглощенного озона. На ее основе определяли стехиометрические коэффициенты. На 1 моль ХБОЛ при его окислении в водной среде расходуется  $1 \pm 0,2$  моля озона. Этот факт говорит в пользу протекания реакции



без учета окисления продуктов, образовавшихся после расщепления промежуточного озонида.

Следует заметить, что зависимость  $[O_3]_r$  от времени (рис. 1) зависит от условий реакции (концентрации ХБОЛ и  $O_3$ ). В то время как при достаточно малых исходных концентрациях ХБОЛ расход озона на окисление продуктов расщепления озонида практически равняется нулю, при  $[ХБОЛ] > 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л окисление промежуточных продуктов становится заметным и наблюдается нарушение простого закона. В качестве примера на рис. 2 показаны кривые изменения концентраций ХБОЛ, уксусной и гликолевой кислот в зависимости от времени контакта исходного раствора с озон-кислородной смесью. Чтобы избежать наложения взаимодействия промежуточных продуктов с озоном на результат исследования первичной реакции, кинетику изучали по началь-

ным скоростям, определенным по  $[O_3]_r$  в первые 3—4 мин. Константу скорости ( $k$ ) вычисляли по формуле

$$k = \frac{W([O_3]_0 - [O_3]_r)}{a [ХБОЛ] [O_3]_r}$$

где  $W$  — удельная скорость подачи газовой смеси в реактор, л/с на л раствора;  $a$  — коэффициент Генри [2].

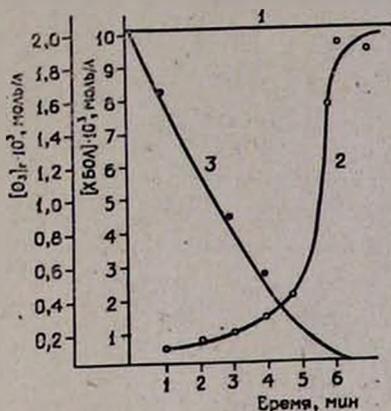


Рис. 1. Окисление хлорбутенола озонном в водном растворе,  $[ХБОЛ]=0,01$  моль/л,  $T=30^\circ$ . Концентрации: 1 — озона в газовой смеси на входе в реактор ( $[O_3]_0$ ), 2 — озона на выходе из реактора ( $[O_3]_r$ ), 3 — хлорбутенола.

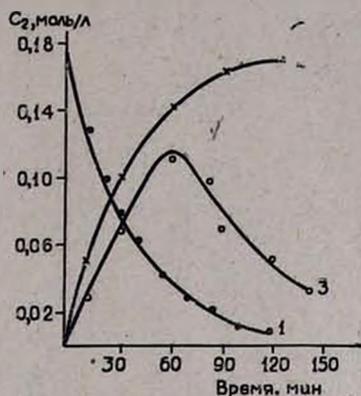
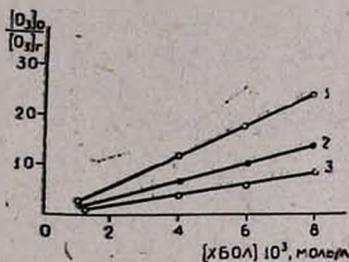


Рис. 2. Изменение концентрации хлорбутенола (кр. 1), уксусной (кр. 2) и гликолевой кислот (кр. 3) в зависимости от времени контакта с озонно-кислородной смесью ( $[ХБОЛ]_{исх} = 0,1$  моль/л,  $T=25^\circ$ ).

В работе [2] такой подход был применен для расчета  $k$  реакции озона с олефинами. В подтверждение справедливости применения уравнения скорости второго порядка для определения  $k$  производили графическое построение зависимости  $[O_3]_0/[O_3]_r$  от  $[ХБОЛ]$  (рис. 3).

Рис. 3. Зависимость  $\frac{[O_3]_0}{[O_3]_r} = f [ХБОЛ]$ .

1 — при  $30^\circ$ , 2 —  $15^\circ$ , 3 —  $0^\circ$ .



В таблице приведены значения константы скорости, полученные при различных температурах реакции.

Как видим, значения констант скорости окисления ХБОЛ озонном большие. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель составляют 32,24—34,75 кДж/моль и  $1,17 \cdot 10^8$  л/моль·с, соответственно.

Результаты наших исследований показали, что наличие хлора в молекуле 2-бутена резко снижает скорость окисления (константа скорости окисления 2-бутена в растворе  $CCl_4$  составляет 40 000 л/моль·с [2]), что согласуется с [2—4].

Полученные данные показывают, что ХБОЛ разрушается довольно быстро при контактировании с озоном. Хлор при этом отщепляется в виде  $Cl^-$  с образованием  $HCl$ . Другие продукты окисления ХБОЛ—уксусная и гликолевая кислоты, как известно, хорошо поддаются биоокислению [5]. Исходя из полученных результатов очистку сточных вод можно вести в условиях поглощения 1 моля озона на 1 моль ХБОЛ. Эти данные важны при определении технико-экономических показателей процесса.

Таблица

Константы скорости реакции озона с ХБОЛ  
 $([O_3]_0 = 1,98 - 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л, } W = 0,0125 \text{ л/с})$

$T, ^\circ C$	$a$	$[ХБОЛ] \cdot 10^{-3},$ МОЛЬ/Л	$[O_3] \cdot 10^{-4},$ МОЛЬ/Л	$k,$ Л/МОЛЬ·С
46	0,13	8,076	0,76	301,24
30	0,23	8,085	0,85	151,30
0	0,32	8,230	2,30	35,65
45	0,13	48,013	0,13	301,26
30	0,23	48,015	0,15	149,65
15	0,26	48,026	0,26	75,80
15	0,26	8,145	1,45	75,40
0	0,32	48,045	0,45	35,55

**ՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆՈԼԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ  
ՕՉՈՆՈՎ ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ**

Ք. Շ. ՍԵՎՈՅԱՆ, Ժ. Ի. ԱՐԱՂԱՄՅԱՆ և Զ. Փ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է 3-քլորբուտեն-2ոլ-1 օքսիդացման կինետիկան օզոնով ջրային միջավայրում:*

*Որոշված է ռեակցիայի արագության հաստատունը տարբեր ջերմաստիճաններում և ակտիվացման էներգիա:*

*1 մոլ քլորբուտենոլի օքսիդացման համար ծախսվում է 1 մոլ օզոն: Օքսիդացման վերջանյութերը հանդիսանում են քացախաթթուն և գլիկոլաթթուն:*

KINETICS OF CHLOROBUTENOL OXIDATION WITH  
OZONE IN AQUEOUS MEDIA

T. Sh. SEVOYAN, G. I. ABRAMIAN and J. P. AVETISSIAN

The oxidation kinetics of 3-chlorobutene-2-ol-1 with ozone in an aqueous medium has been studied. The activation energy and the rate constants have been measured at various reaction temperatures. One mole of ozone was consumed for the oxidation of one mole of chlorobutenol. Acetic, hydrochloric and glycolic acids have been identified as the oxidation products.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. И. Абрамян, Т. Ш. Севоян, Дж. П. Аветисян, Арм. хим. ж., 34, 247 (1981).
2. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями, Изд. «Наука», М., 1974.
3. D. G. Williamson, R. J. Cvetanovic, J. Am. Chem. Soc., 90, 4248 (1968).
4. K. Griesbaum, P. Hofmann, J. Am. Chem. Soc., 98, 2877 (1976).
5. ПДК вредных веществ в воздухе и воде, Изд. «Химия», Л., 1975, стр. 292.

УДК 546.59+543.25+688.8

## ОСНОВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ КАК АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

### V. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА (III) ТЕТРАМЕТИЛТИОНИНОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и Г. Г. ДАРВИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 XII 1980

Методом амперометрического титрования исследовано взаимодействие золота (III) с тетраметилтионином (ТМТ). Титрование можно проводить в 0,1 *н* хлориде натрия или соляной кислоте как по катодному току золота (III) и ТМТ при +0,2 В, так и по току окисления реагента при +1,6 В. Оптимальными условиями определения  $1 \cdot 10^{-3}$  —  $1,7 \cdot 10^{-5}$  М растворов золота являются 0,1 *н* NaCl и 0,1 *н* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Найдено стехиометрическое отношение золота (III) к ТМТ, равное 1 : 1. Изучено влияние посторонних ионов. Метод применен к анализу золотосодержащей руды.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 2.

Тетраметилтионин (ТМТ), как и другие органические красители, успешно применяется в экстракционно-абсорбциометрическом анализе для определения микрограммовых количеств золота. Литературные данные о применении ТМТ как титрующего раствора в осадительном титровании золота (III) амперометрическим методом отсутствуют. Данное исследование проведено с целью расширения возможности применения ТМТ как титрующего реагента для амперометрического определения золота (III), основанного на реакции осадкообразования.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Запасной раствор ТМТ готовили согласно методике [1], раствор золота (III)—растворением навески  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 0,1 *н* хлориде натрия. Амперометрическое титрование золота (III) проводили на собранной установке с применением платинового микроэлектрода. Электродом сравнения служил ртутно-кадмиевый электрод. Титрование проводили при комнатной температуре.

С целью выбора подходящего потенциала, обуславливающего диффузионный ток, изучены вольт-амперные характеристики участвующих в реакции компонентов  $[\text{AuNaI}_4]^-$  и ТМТ на различных фонах. Данные исследования, приведенные на рис. 1, сняты на фоне 0,1 *н* NaCl и 0,1 *н*

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. И. Абрамян, Т. Ш. Севоян, Дж. П. Аветисян, Арм. хим. ж., 34, 247 (1981).
2. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями, Изд. «Наука», М., 1974.
3. D. G. Williamson, R. J. Cvetanovic, J. Am. Chem. Soc., 90, 4248 (1968).
4. K. Griesbaum, P. Hofmann, J. Am. Chem. Soc., 98, 2877 (1976).
5. ПДК вредных веществ в воздухе и воде, Изд. «Химия», Л., 1975, стр. 292.

УДК 546.59+543.25+688.8

## ОСНОВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ КАК АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

### V. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА (III) ТЕТРАМЕТИЛТИОНИНОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и Г. Г. ДАРВИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 XII 1980

Методом амперометрического титрования исследовано взаимодействие золота (III) с тетраметилтионином (ТМТ). Титрование можно проводить в 0,1 *n* хлориде натрия или соляной кислоте как по катодному току золота (III) и ТМТ при +0,2 В, так и по току окисления реагента при +1,6 В. Оптимальными условиями определения  $1 \cdot 10^{-3}$  —  $1,7 \cdot 10^{-5}$  М растворов золота являются 0,1 *n* NaCl и 0,1 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Найдено стехиометрическое отношение золота (III) к ТМТ, равное 1 : 1. Изучено влияние посторонних ионов. Метод применен к анализу золотосодержащей руды.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 2.

Тетраметилтионин (ТМТ), как и другие органические красители, успешно применяется в экстракционно-абсорбциометрическом анализе для определения микрограммовых количеств золота. Литературные данные о применении ТМТ как титрующего раствора в осадительном титровании золота (III) амперометрическим методом отсутствуют. Данное исследование проведено с целью расширения возможности применения ТМТ как титрующего реагента для амперометрического определения золота (III), основанного на реакции осадкообразования.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Запасной раствор ТМТ готовили согласно методике [1], раствор золота (III)—растворением навески  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 0,1 *n* хлориде натрия. Амперометрическое титрование золота (III) проводили на собранной установке с применением платинового микроэлектрода. Электродом сравнения служил ртутно-кадмиевый электрод. Титрование проводили при комнатной температуре.

С целью выбора подходящего потенциала, обуславливающего диффузионный ток, изучены вольт-амперные характеристики участвующих в реакции компонентов  $[\text{AuNaI}_4]^-$  и ТМТ на различных фонах. Данные исследования, приведенные на рис. 1, сняты на фоне 0,1 *n* NaCl и 0,1 *n*

$H_2SO_4$ . Как видно из вольт-амперных кривых (рис. 1), ТМТ дает электродную реакцию как в катодной области при потенциале  $0—+0,4$  В, так и в анодной области при потенциале  $+1,4—1,6$  В. Золото (III) восстанавливается при  $+0,7—0$  В. В дальнейшем титрование проводили при потенциале  $+0,2$  В по току восстановления золота (III) и ТМТ, а также при  $+1,6$  В по анодному току окисления ТМТ. Аналогичные данные получают и в солянокислой среде. В сернокислой среде в присутствии бромидных ионов титрование возможно только по катодному току  $[AuBr_4]^-$  и ТМТ. По анодному току титрование проводить невозможно, т. к. анодную реакцию обуславливают также бромид-ионы [2].

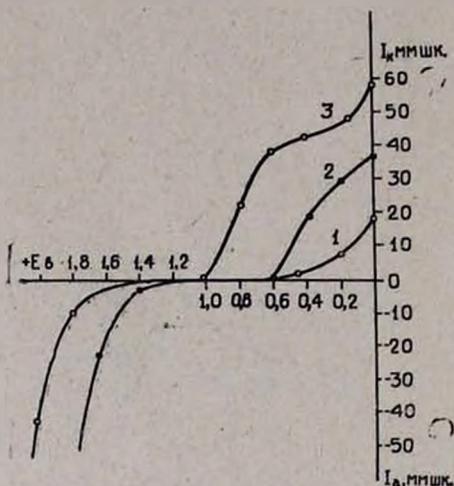


Рис. 1. Вольт-амперные кривые: 1 — фона ( $0,1$  н  $H_2SO_4$  и  $0,1$  н  $NaCl$ ), 2 —  $4 \cdot 10^{-4}$  М ТМТ и 3 —  $4 \cdot 10^{-4}$  М  $HAuCl_4$  на фоне  $0,1$  н  $H_2SO_4$  и  $0,1$  н  $NaCl$ .

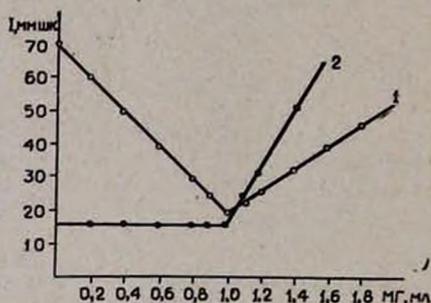
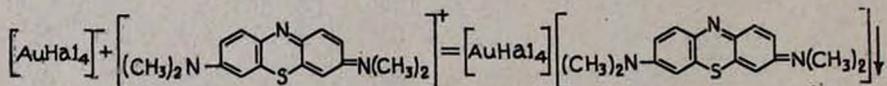


Рис. 2. Кривые амперометрического титрования  $1,0$  мл  $9,7 \cdot 10^{-3}$  М золота (III)  $1 \cdot 10^{-2}$  М ТМТ на фоне  $0,1$  н  $HCl$  при:  $+0,2$  В (1) и  $+1,6$  В (2).

Реакционноспособной формой является анионный галогенидный комплекс золота. Результаты титрования  $1,0$  мл  $9,7 \cdot 10^{-3}$  М золота (III) при кислотности  $0,1$  н  $HCl$  и потенциалах  $+0,2$  и  $+1,6$  В, приведенные на рис. 2, показывают, что эквивалентная точка при титровании как в катодной, так и в анодной областях отмечается четким перегибом кривой, соответствующим мольному соотношению золота (III): ТМТ = 1 : 1. Соответственно этому реакцию между галогенидными комплексами золота (III) и ТМТ можно представить уравнением:



Аналогичные данные получают в интервале кислотности по соляной, серной и азотной кислотам (в присутствии  $0,1$  н бромиды или  $0,1$  н хлорида) от рН 3,2 до 5 н.

Для обеспечения оптимальной концентрации хлорид- и бромид-ионов, необходимых для образования соответствующих комплексов золота (III), изучено также влияние концентрации анионов  $Cl^-$  и  $Br^-$  в серно-

и азотнокислой средах (0,1 н) и установлено, что оптимальной концентрацией для  $\text{Cl}^-$ -ионов являются 0,1—4,0 н, для  $\text{Br}^-$ -ионов 0,04—1,0 н растворы.

Прямая пропорциональность между концентрацией золота (III) и диффузионным током наблюдается в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-5}$  ( $Sr=0,0079$ )— $1,7 \cdot 10^{-5}$  ( $Sr=0,0126$ ) М растворов на фоне 0,1 н NaCl и 0,1 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Титрование золота (III) ниже  $1,7 \cdot 10^{-5}$  М растворов неосуществимо из-за недостаточной скорости реакции.

Для выяснения воспроизводимости метода произведена математическая обработка результатов титрования (табл. 1).

Таблица 1  
Воспроизводимость результатов определения золота (III) ТМТ ( $\rho=0,95$ ,  $n=5$ ,  $V=25$  мл)

Введено Au, мг/мл	Найдено Au, мг/мл	S
0,00470	0,004766	0,00005774
0,0687	0,0685	0,0002
0,30570	0,30568	0,002453

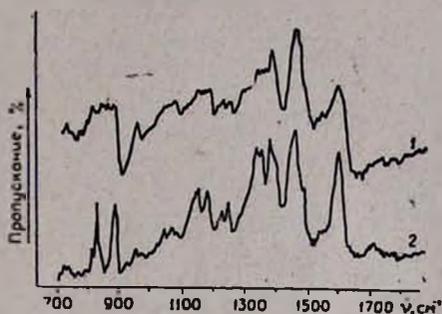


Рис. 3. ИК спектры: 1 — ТМТ, 2 — продукта взаимодействия ацидокомплекса золота с ТМТ.

Для выяснения характера связи в образующемся соединении были изучены ИК спектры соединения, полученного в оптимальных условиях титрования, и ТМТ. Чистота осадка была обеспечена промыванием до получения бесцветных промывных вод и до отрицательной реакции на галогенид-ионы. ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в вазелине в виде крепленного слоя. Данные приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, спектры ТМТ и конечного продукта идентичны, что говорит об электростатическом характере связи между анионным комплексом золота (III) и катионом ТМТ.

Для выяснения избирательности амперометрического титрования золота (III) ТМТ изучено также поведение некоторых ионов, обычно сопутствующих золоту (III). Определению золота (III) мешают платина и палладий. Определению  $1,9 \cdot 10^{-4}$  М золота (III) не мешают тысячекратные количества селена (IV), теллура (IV), кобальта, никеля и цинка. В присутствии железа (III) и меди (II), способных восстанавливаться на платиновом электроде, амперометрическое титрование необходимо проводить в хлоридной среде при +1,4 В по анодному току ТМТ.

Правильность метода проверена на искусственных смесях, в качестве которых была применена полиметаллическая руда (табл. 2).

Предлагаемый метод апробирован на золотосодержащей руде. С этой целью навеску в 10 г растворяли в соляной кислоте с последующим добавлением азотной кислоты. После отделения нерастворимого остатка раствор денитрировали, несколько раз обрабатывая соляной кислотой

в присутствии 0,1 г хлористого натрия, для предотвращения восстановления золота (III) и выпаривали на водяной бане до влажных солей. Соли растворяли в 0,1 н соляной кислоте, доводили до метки 50 мл в мерной колбе и 1—2 мл аликвоты титровали при +1,4 В ТМТ (титр ТМТ рекомендуется устанавливать по стандартному раствору золота (III)). Найдено золота 91,3 г/т при содержании его 88,6 г/т (ошибка—3,0 %).

Таблица 2

Правильность результатов анализа  
(метод добавок,  $n=5$ ,  $V=25$ ,  $p=0,95$ )

Введено Au, мг/мл	Найдено Au С, мг/мл	S	$\bar{C} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$
0,07642	0,07878	0,001578	0,07678 $\pm$ 0,001956
0,06114	0,06042	0,000771	0,06042 $\pm$ 0,000957
0,04585	0,04428	0,000861	0,04428 $\pm$ 0,001069
0,03057	0,029935	0,001649	0,029935 $\pm$ 0,002623
0,01528	0,01544	0,000331	0,01544 $\pm$ 0,000411

**ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԸ  
ՈՐՊԵՍ ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐ**

V. ՈՍԿՈՒ (III) ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՑՅՏՐԱՄԵԹՐԻԹԻՈՆԻՆՈՎ

Ե. Ն. ՂՈՎՍԵՓՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ

Հետազոտված է Au (III)-ի փոխազդեցությունը տետրամեթիլթիոնին հետ, որոշված է փոխազդեցության ստեխիոմետրիան: Տիտրումը կարելի է իրականացնել ինչպես ըստ Au (III)-ի և ռեագենտի կատոդային հոսանքի, այնպես էլ ըստ տետրամեթիլթիոնինի անոդային հոսանքի:

Հաստատված են Au (III)-ի և տետրամեթիլթիոնինի ամպերաչափական որոշման օպտիմալ պայմանները:

Ուսումնասիրված է կողմնակի իոնների ազդեցությունը:

**BASIC ORGANIC DIES AS AMPEROMETRIC REAGENTS**

**V. AN AMPEROMETRIC DETERMINATION OF GOLD WITH  
TETRAMETHYLTHIONE**

E. N. OVSEPIAN, G. N. SHAPOSHNICOVA and G. G. DARBINIAN

The interaction of Au (III) with tetramethylthione has been investigated and its stekhiometry determined. The titration may be carried out according to Au (III) and reagent cathode current, as well as tetramethylthione anode current. The optimal amperometric determination conditions of Au (III) and tetramethylthione have been established. The influence of foreign ions has been investigated.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Е. Е. Овсебян, Л. Л. Мехалян, Арм. хим. ж., 20, 18 (1976).  
2. О. А. Сонгина, Амперометрическое титрование, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 367.

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### СЛX. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГАЛОГЕНОВ С 1,4-БИС- ТРИАЛКИЛАММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ 2,3-НЕПРЕДЕЛЬНУЮ ОБЩУЮ ГРУППУ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Ф. С. КИНОЯН, Т. А. СААКЯН и А. Т. БАБАЯН

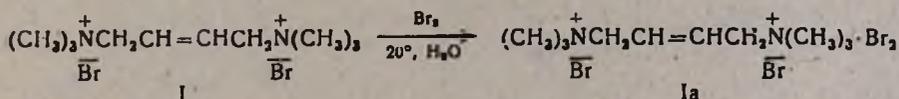
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 V 1981

Показано, что 1,4-бис-триалкиламмониевые соли с 2-бутениленовой, 2-бутениленовой, 2-метил-2-бутениленовой и 2-хлор-2-бутениленовой общей группой при взаимодействии с бромом и йодом образуют устойчивые молекулярные  $\pi$ -комплексы, которые можно отнести к типу «внешних комплексов» [1].

Табл. 1, библиограф. ссылки 9.

Гидрохлорид 1,4-бис-диметиламино-2-бутена легко хлорируется с образованием гидрохлорида 1,4-бис-диметиламино-2,3-дихлорбутана [2]. В аналогичных условиях при бромировании 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендибромида [1] нами вместо ожидаемого продукта присоединения был получен комплекс 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендибромид—бром (1/1)\* (Ia) [3].



Полученный комплекс устойчив при хранении и нагревании до температуры плавления.

Учитывая тот факт, что в соли I имеются три центра комплексообразования, можно было ожидать изменения состава комплекса при взаимодействии соли I с большим избытком брома. Но даже при 6-кратном избытке брома образуется тот же комплекс состава соль: бром—1 : 1. Комплекс не растворяется в воде и этаноле, растворяется в ацетоне и ацетонитриле. При продолжительном стоянии растворов (более 2 ч) или при их нагревании до 50° наблюдается разложение комплекса, с выпадением в осадок исходной ЧАС. Это доказывается идентичностью ИК, УФ и ПМР спектров и отсутствием депрессии температуры плавления смеси исходной и регенерированной солей.

Дальнейшие исследования показали, что аналогичные комплексы (IIa—VIa) состава ЧАС—бром (1/1) образуют и 1,4-бис-триметиламмоний-2-метил-2-бутен-(II), 1,4-бис-пиридиний-2-бутен-(III), 1,4-бис-триметиламмоний-2-метил-2-бутен-(IV), 1,4-бис-триметиламмоний-2-хлор-2-бутен-(V) дибромиды и 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутиндийодид (VI). Оказалось также, что при взаимодействии ЧАС I—III с 5% спиртовым раствором йода образуются комплексы ЧАС—йод (1/1) Ib—IIIb, сходные по своим свойствам с комплексами брома. Выходы во всех случаях почти количественные. Данные приведены в таблице.

\* Номенклатура комплексов приводится согласно [4].

Изучение полученных комплексов ИК и УФ методами дает нам основание предполагать, что в описанных случаях образуются комплексы не типа «полигалогенидов» [5], а  $\pi$ -комплексы за счет непредельной группы ЧАС. Об этом свидетельствуют следующие факты.

В ИК спектрах комплексов Ia, IIa, IVa, Va, Ib, IIb нет полосы поглощения двойной связи ( $C=C$ ), характерной для исходных ЧАС, в области  $1610-1630\text{ см}^{-1}$ . Согласно [6], у  $\pi$ -комплексов полоса, характерная для двойной связи, может сместиться и наложиться на деформационные колебания  $CH_3$ - и  $CH_2$ -групп в области  $1365-1460\text{ см}^{-1}$  или же отсутствовать [7]. Наряду с этим в спектрах четко проявляются характерные деформационные и валентные колебания *транс*-двойной связи ( $\delta\text{ CH}=\text{}$ ) в областях  $970$  [8] (комплексы Ia, Va, Ib),  $810$  (комплексы IIa, б, IVa) и ( $\nu\text{ CH}=\text{}$ )  $3020\text{ см}^{-1}$ . В ИК спектрах комплексов IIIa, б полоса поглощения в области  $1632\text{ см}^{-1}$ , имеющаяся в исходной соли III, смещается и проявляется в области  $1620\text{ см}^{-1}$ . Наличие этой полосы, по всей вероятности, связано с присутствием в молекулах этих комплексов пиридиниевого кольца.

Далее, в УФ спектрах комплексов появляются характерные для  $\pi$ -комплексов новые полосы поглощения [для комплексов брома в области  $255-275\text{ м.м}$ , а для комплексов йода, кроме УФ области ( $295\text{ м.м}$ ), и в видимой области ( $365\text{ м.м}$ )]. Спектральные данные приведены в таблице.

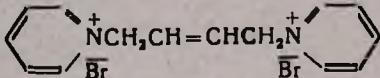
ИК спектроскопические исследования соли VI и комплекса VIa не дают информации о строении комплекса, но поглощения в УФ спектре в областях  $255$  и  $370\text{ м.м}$ , вместо  $230\text{ м.м}$  в исходной соли, и тот факт, что 6-кратный избыток брома не приводит к изменению состава комплекса, дают нам основание предполагать, что и в случае соли VI образуется  $\pi$ -комплекс за счет непредельной связи ЧАС.

### Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20. Брикетты с КВг, ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer R-12 В» с рабочей частотой  $60\text{ Мгц}$ . Хим. сдвиги приведены в шкале относительно сигнала ТМС, использованного в качестве внутреннего стандарта. УФ спектры снимались на приборе «Specord UV-VIS». Растворитель для исходных аммониевых солей—вода, для комплексов—ацетонитрил.

*Образование комплекса 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендибромид-бром (I/1) (Ia).* К водному раствору  $3,32\text{ г}$  ( $0,01$  моля) соли I при  $20^\circ$  прикапывалось  $1,6\text{ г}$  ( $0,1$  моля) брома. Наблюдалось выпадение краснокирпичных кристаллов. Через  $0,5$  ч осевшая соль фильтровалась, многократно промывалась водой и сушилась. Получено  $4,5\text{ г}$  ( $92\%$ ) комплекса Ia. Т. пл.  $126-127^\circ$ . При нагревании ацетонового или ацетонитрильного раствора Ia до  $50^\circ$  или же при стоянии этих растворов при комнатной температуре более  $2$  ч наблюдалось разложение комплекса с выпадением в осадок исходной соли I. ИК и УФ спектры исходной и регенерированной солей идентичны. ПМР спектры соли I и регенерированной соли,  $\delta$ , м. д.: ( $CH_3$ )<sub>3</sub>N  $3,21$  (с);  $CH_2$   $4,15$  (м),  $CH=\text{}$   $6,5$  (м). Смешанная проба этих солей не дает депрессии температуры плавления.

## Комплексы галогенов с 1,4-бис-аммониевыми солями

Соединение	Исходная соль				Соединение	Комплекс							
	структурная формула	т. пл., °C	ИКC, см <sup>-1</sup>	УФС, нм		галоген	т. пл., °C	найдено, %		вычислено %		ИКC, см <sup>-1</sup>	УФС, нм
								N	Br	N	Br		
I	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$	287	973, 1610, 3017	205	Ia	Br <sub>2</sub>	126—127	5,58	66,16	5,69	65,05	972, (-)*, 3015	275
					Iб	I <sub>2</sub>	168—169	4,90	—	4,77	—	970, (-)*, 3022	295, 365
II	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{Br}^-$	194	810, 1628	205	IIa	Br <sub>2</sub>	51—52	4,74	53,86	4,74	54,23	795, (-)*, 792, (-)*	275
					IIб	I <sub>2</sub>	109—110	4,06	—	4,09	—	792, (-)*	295, 365
III		182	955, 1578, 1632, 3060, 3080	260	IIIa	Br <sub>2</sub>	111—112	4,90	66,11	5,26	65,15	960, 1570, 1620, 3060, 3080	278
					IIIб	I <sub>2</sub>	98—99	4,17	—	4,47	—	955, 1575, 1620, 3055, 3080	295, 365
IV	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$	161	810, 1625, 3020	205	IVa	Br <sub>2</sub>	56—57	5,22	63,45	5,53	63,24	810, (-)*, 3018	275
V	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$	197—198	972, 1620, 3025	205	Va	Br <sub>2</sub>	76—77	5,35	—	5,31	—	968, (-)*, 3020	278
VI	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$	295—296	C≡C не обнаружено	232	VIa	Br <sub>2</sub>	142—143	4,85	—	4,79	—	C≡C не обнаружено	255, 370

\* В ИК спектрах поглощения в области 1610—1620 см<sup>-1</sup> не обнаружены.

При повторении опыта в соотношении соль : бром—1 : 6 получен тот же комплекс с т. пл. 126—127°, не дающий депрессии температуры плавления в смеси с ранее полученным комплексом Ia.

Комплексы IIa—VIa получены аналогично. Для получения комплексов йода к спиртовому раствору солей I—III прикапывалось эквимольное количество 5% спиртового раствора йода. Во всех случаях получены комплексы состава ЧАС—галоген (1/1). Выходы почти количественные (92—95%). Данные приведены в таблице.

Как и в случае комплекса Ia, при нагревании ацетоновых или ацетонитрильных растворов до 50° или при их стоянии более 2 ч наблюдается разложение комплексов IIa—VIa и Iб—IIIб с выпадением в осадок исходных аммониевых солей, что доказывалось идентичностью ИК и УФ спектров и отсутствием депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ  
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLX. 2,3-ՉԱԿԵՑԱԾ ԿՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ 1,4-ԲԻՍ-ՏՐԻԱԿԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ  
ԱՂԵՐԻ ՄՈՒԵԿՈՒՅԱՐ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ՝ ՀԱՎՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Կ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐԻԱՆ, Յ. Ս. ԲԻՆՅԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ճուլց է տրված, որ 2-բուտիլիլենային, 2-բուտենիլենային, 2-մեթիլ-2-բուտենիլենային և 2-բլոր-2-բուտենիլենային ընդհանուր խումբ պարունակող 1,4-բիս-տրիակիլամոնիումային աղերը բրոմի և յոդի հետ փոխազդելիս առաջացնում են կայուն մոլեկուլյար π-կոմպլեքսներ ամոնիումային աղի շհադեցած կապի հաշվին:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES  
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLX. MOLECULAR COMPLEXES OF 1,4-*bis*-TRIALKYLAMMONIUM  
SALTS CONTAINING 2,3-UNSATURATED COMMON GROUPS WITH HALOGENS

A. Kh. GYULNAZARIAN, F. S. KINOYAN, T. A. SAHAKIAN  
and A. T. BABAYAN

It has been shown that 1,4-*bis*-trialkylammonium salts containing 2,3-unsaturated common groups on interaction with bromine and iodine form stable π-complexes at the expence of the unsaturated bond of the ammonium salt.

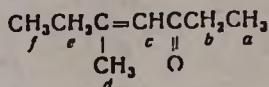
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. S. Mulliken, J. Phys. Chem., 56, 801 (1952).
2. М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, М. Ж. Овакимян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 493 (1965).
3. А. Х. Гюльманзарян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 76 (1981).
4. «Номенклатурные правила ИЮПАК по химии», т. 2, полутом 2, ВИНТИ, М., 1979, стр. 843.
5. Краткая химическая энциклопедия, т. II, Изд. «Советская энциклопедия», М., 1963, стр. 657.



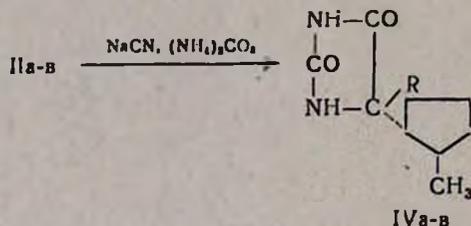
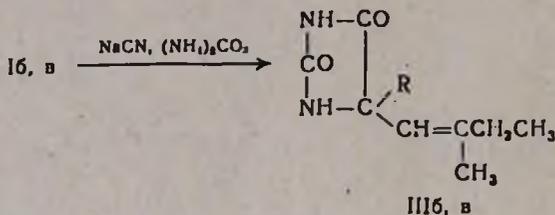
Строение ненасыщенных кетонов установлено на основании данных ИК и ПМР спектров.

ПМР спектр снят для соединения



Параллельно образующийся при реакции 2-метил-2-метилбициклопентил индивидуально нами выделялся в эквимольных количествах, соответствующих выходу  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного кетона. Константы его совпали с литературными данными [5], а строение подтверждено данными ПМР спектра.

Осуществлено превращение кетонов Ia-в в гидантоины IIIa-в, а кетонов IIa-в—в гидантоины IVa-в [6].



Образование гидантонного кольца подтверждено данными ИК спектров.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, ТСХ осуществлена на тонком незакрепленном слое окиси алюминия II ст. активности в системе растворителей диоксан: диэтиловый эфир, 1:1 (проявление парами йода), спектры ПМР записаны на «Perkin-Elmer R-20B» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний эталон ГМДС.

Индивидуальность продуктов контролировалась ГЖХ на приборе ЛХМ-72. Размер колонки 2000×4 мм, наполнитель—хромосорб G, пропитанный силиконовым E-301—5%. Детектор по теплопроводности. Термостатирование при 120°.  $V_{\text{He}}$ —65 мл/мин.

Алкил-2-метил-1-бутенилкетоны (Ia-в) (табл. 1). В четырехрубусную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещалось 100 мл циклогексана, 10,2 г (0,15 моля) свежеперегнанного изопрена и 0,25 моля хлорангидрида карбоновой кислоты. Содержимое колбы охлаждалось смесью соли и льда до  $-15^{\circ}$ — $-10^{\circ}$  и при непрерывном перемешивании малыми порциями прибавлялось 60 г (0,45 моля) безводного хлористого алюми-

ния с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала отмеченный температурный интервал. Через 3—4 ч температура с помощью водяной бани доводилась до 50—60° и при этой температуре смесь нагревалась 8—10 ч до полного прекращения выделения хлористого водорода. Реакционная смесь обрабатывалась смесью соляной кислоты и льда, масляный слой отделялся, водный экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки соединялись с основным слоем, который промывался раствором соды, водой, высушивался над безводным сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегонялся при нормальном давлении на колонке с дефлегматором (табл. 1). В ИК спектре Ia-в не обнаруживаются характерные для концевой винильной группы полосы валентных колебаний при 1645—1640  $см^{-1}$  и появляются полосы сопряженной двойной связи 1620  $см^{-1}$  и карбонильной группы при 1685  $см^{-1}$ . ПМР спектр гептен-4-она-2,  $\delta$ , м. д.: 6 кв ( $H_c$ ,  $J=1,5$  Гц), 2,4 квд ( $H_b$  и  $H_z$ ), 2,05 д ( $H_a$ ,  $J=1,5$  Гц) и 1 т ( $H_d$  и  $H_f$ ). Гексен-3-он-2 дал с гипойодидом характерную для метилкетонов йодоформную реакцию [7]. Физико-химические константы параллельно выделенных IIa-в приведены в табл. 2. Кетонная группа в Ia-в и IIa-в идентифицировалась получением желтых кристаллических 2,4-динитрофенилгидразонов.

Таблица 1

## Алкил-2-метил-1-бутенилкетоны (Ia-в)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/760 мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Вычислено, %		Найдено, %		Т. пл. 2,4-ДНФГ, °C
						С	Н	С	Н	
а	CH <sub>3</sub>	34	166	0,8751	1,4388	75,00	10,71	75,36	10,41	83
б	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	33	168	0,8707	1,4395	76,19	11,11	76,00	10,85	101
в	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	34	172	0,8664	1,4460	77,14	11,41	77,50	11,85	—

Таблица 2

## Алкил-2-метилциклопентилкетоны (IIa-в)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/760 мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Вычислено, %		Найдено, %		Т. пл. 2,4-ДНФГ, °C
						С	Н	С	Н	
а	CH <sub>3</sub>	8	193	0,9052	1,4430	76,18	11,11	75,67	10,56	98
б	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6	198	0,8835	1,4460	77,14	11,41	77,43	11,03	86
в	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	9	202	0,8894	1,4490	77,92	11,68	78,37	11,85	—

5,5-Дизамещенные гидантоины (IIIб, в и IVa-в) (табл. 3 и 4). К 50 мл 50% водно-спиртового раствора 0,02 моля алкил-2-метил-1-бутенилкетона (либо IIa-в) добавлялось 0,04 моля цианистого натрия и 0,08 моля углекислого аммония. Смесь при непрерывном перемешивании нагревалась на водяной бане 2—3 ч. Выпавший осадок отфильтровывался на фильтре Шотта, многократно промывался теплой водой, переكري-

сталлизовывался из 50% спиртового раствора. В ИК спектре IIIб, в обнаружены интенсивные полосы—NHCONH группы при 1730—1710  $\text{см}^{-1}$ , а для гидантоинов IVа-в—при 1780—1740  $\text{см}^{-1}$ . Гидантоины IIIб и IIIв дали по одному пятну с  $R_f$  0,76 и 0,78, а IVа и IVб—с  $R_f$  0,37 и 0,50, соответственно.

Таблица 3

5-Алкил-5-( $\beta$ -метилбутен-1-ил)гидантоины (IIIб, в)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Вычислено, %			Найдено, %		
				C	H	N	C	H	N
б	$\text{C}_2\text{H}_5$	35	210	61,22	8,18	14,29	61,32	7,61	14,28
в	$\text{C}_3\text{H}_7$	37	180	62,86	8,57	13,33	60,98	9,13	13,59

Таблица 4

5-Алкил-5-(2-метилциклопентил)гидантоины (IVа-в)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Вычислено, %			Найдено, %		
				C	H	N	C	H	N
а	$\text{CH}_3$	45	188	61,22	8,25	14,64	61,70	8,79	14,35
б	$\text{C}_2\text{H}_5$	41	166	62,86	8,57	13,35	63,54	8,79	13,65
в	$\text{C}_3\text{H}_7$	46	180	64,28	8,93	12,59	64,31	9,47	13,73

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՆՀԻԴՐՈՒԿՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄԸ ԻԶՊՈՐԵՆԻ ՀԵՏ:  $\alpha, \beta$ -ՉԱԿԵՑԱԾ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Իզոպրենի փոխազդմամբ կարրոնաթթուների քլորանհիդրիդների հետ անշուր ալլումինիումի քլորիդի ներկայությամբ ցիկլոհեքսանի միջավայրում իրրև հիմնական արգասիքներ ստացվել են ալկիլ-2-մեթիլ-1-բուտենիլկետոնները՝ որոշակի քանակությամբ ալկիլ-2-մեթիլցիկլոպենտիլկետոնների հետ միասին:

Ստացված կետոնները վեր են ածվել համապատասխան գիրանտոինների:

CONDENSATION OF ORGANIC ACID CHLORIDES WITH ISOPRENE. SOME TRANSFORMATIONS OF  $\alpha, \beta$ -UNSATURATED KETONES

L. A. KHACHATRIAN, A. J. MARKOSSIAN and M. T. DANGIAN

Alkyl-2-methyl-1-butenylketones have been obtained as the main reaction products together with a certain quantity of alkyl-2-methylcyclopentylketones by the interaction of isoprene with organic acid chlorides in presence of dry aluminum chloride in a cyclohexane medium.

The ketones thus obtained were then converted into the corresponding hydantoinis.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Химия непредельных соединений, вып. 1, под ред. С. Г. Мацояна, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1979, стр. 7.
2. *Melhuil Vang, Masayoshi Ando, Kahel Takase*, *Tetrah. Lett.*, 1971, 3529; *D. Plouin, R. Glenatet, R. Hellmann*, *Ann. Chim.*, 2 (4), 191 (1967).
3. *M. Julla, M. Maumy*, *Bull. Soc. Chim.*, 1969, 2415.
4. *C. Nenitzescu, E. Cloranesu*, *Ber.*, 69, 1820 (1936).
5. С. А., 63, 1223d (1965).
6. *Ellnor Ware*, *Chem. Rev.*, 46, 403 (1950).
7. *Губен-Вейль*, *Методы органической химии*, т. 2, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 944.

УДК 547.269.351+547.852

### РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЕНОЛИЗИРУЮЩУЮСЯ КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

#### VIII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ С СУЛЬФОХЛОРИДАМИ

Г. А. ГАЛОЯН, С. Г. АГБАЛЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

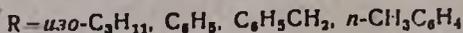
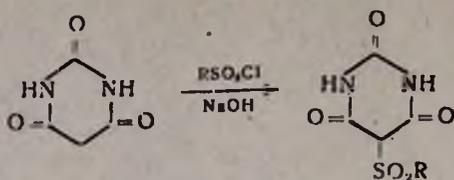
Поступило 5 XI 1981

Показано, что реакция барбитуровой кислоты с хлорангидридами сульфокислот в щелочной среде приводит к образованию С-сульфозамещенных барбитуровой кислоты. Табл. 1, библиографических ссылок 9.

В предыдущих сообщениях [1] нами было показано, что при взаимодействии сульфохлоридов с некоторыми гетероциклическими соединениями, содержащими одну или две енолизирующиеся карбонильные группы, в щелочной среде образуются эфиры сульфокислот.

В настоящей работе представлены результаты исследований по взаимодействию хлорангидридов сульфокислот с барбитуровой кислотой в присутствии щелочи. Исследованиями ПМР спектров было показано, что барбитуровая кислота в диметилсульфоксиде, в водных растворах и в кристаллическом состоянии существует в триоксоформе [2]. В щелочной среде барбитуровая кислота в зависимости от природы реагирующего алкилгалогенида алкилируется по атому азота или по 5-С-атому. Ацилирование барбитуровой кислоты уксусным ангидридом и ангидридом бензойной кислоты также приводит к образованию 5-ацилбарбитуровых кислот [3—6].

По аналогии с ацилированием барбитуровой кислоты ангидридами карбоновых кислот [3, 4] можно было ожидать, что при взаимодействии последней с хлорангидридами сульфокислот образуются 5-сульфопроизводные. Нами реакция проводилась в водно-щелочной (10% NaOH) среде при нагревании.



В ИК спектрах полученных сульфонов наблюдается сохранение интенсивных полос поглощения, характерных для всех трех карбонильных (1767, 1705 и 1650  $\text{см}^{-1}$ ) и двух NH групп барбитуровой кислоты (3430, 3480  $\text{см}^{-1}$ ).

В УФ спектрах как барбитуровой кислоты, так и ее моносulфопроизводного имеются максимумы поглощения при 255 и 230 нм, что также говорит в пользу С-алкилирования.

Подтверждением образования С-замещенного продукта является также тот факт, что синтезированное бензолсульфопроизводное барбитуровой кислоты не подвергается щелочному омылению.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сульфопроизводных сняты на спектрофотометре UR-20. Образцы готовились в вазелиновом масле.

*Взаимодействие барбитуровой кислоты с бензолсульфохлоридом.* Смесь 3,6 г (0,02 моля) бензолсульфохлорида и 2,6 г (0,02 моля) барбитуровой кислоты [8] в 20 мл 10% водного раствора едкого натра нагревали в колбе с обратным холодильником при температуре кипения в течение 10 ч. Затем реакционную смесь подкисляли до pH 7, осадок отфильтровывали, промывали горячей водой и перекристаллизовывали из спирта.

В аналогичных условиях получены производные барбитуровой кислоты с толуол-, п-хлорбензол-, бензил- и изо-амилсульфохлоридами [9] (табл.).

Таблица

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
				N	S	N	S
I	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	55	210–212	10,68	12,21	10,34	11,85
II	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	45	275–276	10,45	11,94	10,65	11,75
III	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	40	230–232	10,00	10,38	9,60	10,75
IV	п-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	40	195–197	9,89	11,30	9,60	10,75

Все синтезированные соединения представляют собой светло-розовые кристаллические вещества, стойкие к воздействию воздуха и не растворимые в большинстве органических растворителей.

ԷՆՈԼԱՑՎՈՂ ԿԱՐՔՈՆԻԼ ԵՄՔԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻԿ  
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

VIII. ԲԱՐՔԻՏՈՒՐԱԹՔՎԻ ԵՎ ՍՈՒԼՖՈՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՏՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Գ. Ա. ԴԱԼՈՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ և Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ

*Ցույց է տրված, որ բարբիտուրաթթվի և սուլֆոթիոնների քլորանհիդրիդների փոխազդեցությունից առաջանում են բարբիտուրաթթվի 5-սուլֆոածանցյալները:*

REACTIONS OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS, CONTAINING  
ENOLIZABLE CARBONYL GROUPS

VIII. INTERACTION BETWEEN BARBITURIC ACID AND SULPHOCHLORIDES

G. A. GALOYAN, S. G. AGBALIAN and G. T. ESSAYAN

It has been shown that the interaction barbituric acid with sulphochlorides in an alkaline environment leads to the formation of 5-sulphoderivatives of barbituric acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Ա. Գալոյան, Ս. Գ. Ագբալյան, Գ. Թ. Եսայան, *Հ. Բ. Եսայան*, *Արմ. քիմ. թ.*, 20, 531 (1967); 21, 515 (1968); 22, 334 (1969).
2. Բ. Կ. Լեւոնյան, Փ. Կ. Վելիչկո, *Սով. քիմ.*, 29, 929 (1969).
3. H. Biltz, H. Wittke, *Ber.*, 54, 1035 (1921).
4. H. Biltz, T. Kohler, *Ber.*, 56, 2482 (1923).
5. H. C. Вульфсон, Բ. Բ. Զուրին, *ՋՕՄ*, 29, 3677 (1959).
6. Ю. Н. Шейнкер, Ю. И. Пожеранцев, *ՋՖՄ*, 30, 79 (1956).
7. Ю. Н. Шейнкер, Ю. И. Пожеранцев, *ՋՖՄ*, 33, 1819 (1959).
8. W. Pfelelderer, E. Nabel, *Ann.*, 631, 168 (1960).
9. T. B. Johnson, J. B. Douglases, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2548 (1939).

УДК 660.1.022 : 543.5

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГРАНУЛЯЦИИ ШИХТЫ  
ЛИСТОВОГО СТЕКЛА НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО  
СЫРЬЯ «ЕРЕВАНИТ—25»

IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ШИХТ

Ր. Մ. ԿԻՐԱԿՕՅԱՆ, Ա. Շ. ԵՎՈՐԿՅԱՆ և Մ. Տ. ՄՈՎՏԵՏՅԱՆ

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VII 1981

Рентгенографическим, термографическим, электронно-микроскопическим методами исследованы шихты листового стекла на основе синтетического сырья «Ереванит-25».

Установлено, что при применении интенсивного перемешивания в приготовлении шихт происходит низкотемпературное силикатообразование и частичное стеклообразование.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Ранее [1] нами были установлены оптимальные параметры приготовления гранулированных шихт.

В данной работе сделана попытка установить возможное химическое взаимодействие компонентов при приготовлении шихт, а также выявить роль перемешивания в этом процессе. Приготовление шихты осуществлялось путем ручного и механического перемешивания. При ручном способе компоненты по рецепту засыпались в специальную металлическую ванну и смешивались вручную. Приготовление шихты механическим перемешиванием осуществлялось в лабораторном двухвалковом смесителе емкостью 40 л, с наружным обогревом, числом оборотов в минуту вращающихся навстречу друг другу валиков 130 и 52.

Условия приготовления шихты ручным и механическим перемешиванием приведены в таблице.

Таблица

Условия приготовления шихты

Способ перемешивания	Количество приготовленной шихты, кг	Температура перемешивания, °С	Продолжительность перемешивания, мин	Удельная поверхность шихты, м <sup>2</sup> /г
Ручной	20	70—80	15	9,5
Механический	20	70—80	15	13,5

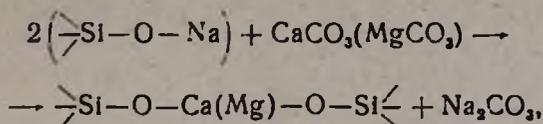
После ручного перемешивания шихта оставалась в сыпучем состоянии, а после механического превращалась в тестообразную текучую массу. Текучесть полученных шихт в основном объясняется выделением кристаллической воды за счет разложения гидросиликатов и деэтиводной соды. В дальнейшем образующиеся силикаты поглощают воду, и шихта вновь затвердевает [2].

Установлено, что шихта с влажностью 29—30% хорошо гранулируется, образуя твердые и прочные гранулы без введения каких-либо связующих материалов. Полученные шихты до грануляции исследовали методами дериватографии (ОД-102), рентгенофазового анализа (ДРОН-1,5) и электронной микроскопии (УЭМВ-100В).

Кривые ДТА шихты ручного и механического перемешивания получались неодинаковыми. Качественно отличаются между собой также их рентгенограммы (рис. 1, кр. 6,7): шихта механического перемешивания показывает почти полную аморфность, ручного—дсвольню интенсивные рефлексы, принадлежащие исходным компонентам. Вероятно, при интенсивном перемешивании образуется ряд гидросиликатов преимущественно аморфного характера. Предполагается, что образуются натриевый, кальциевый, магниевый и алюминиевый гидросиликаты.

Как было указано ранее [3], «Ереванит-25» представляет собой тонкодисперсную гомогенную смесь на макромолекулярном уровне деэтиводной соды с аморфным кремнеземом. Сода частично с кремнеземистым полимером находится в ионосвязанной форме [4]. Такая форма связи на поверхности скелета кремнезема обеспечивает высокую хи-

мическую активность содокремнеземистого материала. Благодаря этому «Ереванит-25» взаимодействует с природным доломитом по реакции



и можно предполагать, что интенсивное перемешивание приведет к частичному низкотемпературному образованию стекловидной фазы. Чтобы иметь возможность исследовать ереванит и шихты при более высокой чувствительности термоанализатора, их обезвоживали при 300°. Дериватограммы предварительно высушенных шихт и «Ереванита-25» приведены на рис. 2. Уменьшение веса «Ереванита-25» протекало в интервалах 30—110, 110—300, 300—460, 460—598, 598—826° (по DTG), при этом уменьшение веса в первых трех стадиях сопровождается поглощением энергии (эндотермия при 115, 140, 418°), а в последних—ее выделением (экзотермии при 590 и 730°).

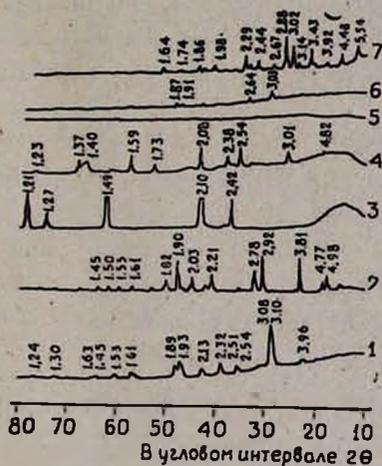


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: 1—4 — компоненты шихты, 5 — «Ереванит-25», 6 — шихта механического перемешивания, 7 — ручного перемешивания.

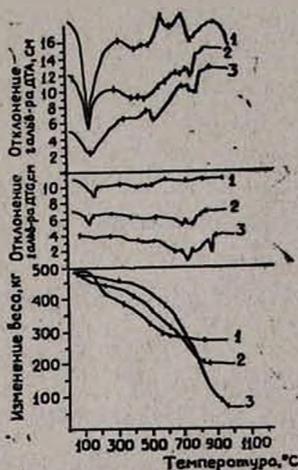
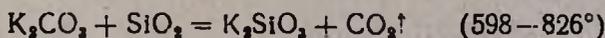
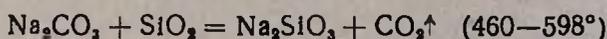


Рис. 2. Дериватограммы предварительно высушенных шихт и «Ереванита-25» при 300°. 1 — «Ереванит-25», 2 — шихта ручного перемешивания, 3 — шихта механического перемешивания.

Можно полагать, что эндотермические стадии отвечают выделению свободной влаги (I стадия) и разложению кристаллогидратов, экзотермические — реакциям силикатообразования, протекающим в твердой фазе согласно уравнениям:



Уменьшение веса в последней стадии (15 мг) хорошо согласуется с расчетным (14,3 мг), что свидетельствует о правильности сделанного выше предположения о природе этой стадии. Однако в предыдущей

стадии уменьшение веса (38 мг) почти в 5 раз меньше расчетного (177,8 мг). Причиной этого могло быть протекание силикатообразования при более низких температурах. Действительно, химический анализ исходного влажного «Ереванита-25» показал наличие  $\text{CO}_2$ , отмечающее марке материала (25%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), что свидетельствует об образовании значительной части силикатов в предварительно высушенном ереваните в процессе сушки при низких температурах.

Процессы, протекающие в шихтах, во многом обусловлены превращениями в «Ереваните-25». Однако другие компоненты, особенно доломит, несколько изменяют дериватограммы шихт по сравнению с ереванитом. Различие же между кривыми шихт ручного и механического перемешивания, вероятно, объясняется различной степенью их гомогенности.

Действительно, шихта ручного перемешивания неоднородна: наблюдаются довольно обширные участки с разнородной структурой. Шихта же механического перемешивания весьма однородна. На микрофотографии на фоне аморфной матрицы, представленной, вероятно, гидросиликатами Na, Ca, Mg и Al в форме круглых выделений диаметром 2 мкм и состоящей из частиц размером 50—100 нм и более, проявляются кристаллические образования, по-видимому, обусловленные химическими неоднородностями в шихте. Дисперсность аморфной матрицы составляет 0,5—3 мкм.

Низкотемпературное силикатообразование и частичное стеклообразование приводит к снижению температуры варки стекла и повышению производительности стекловаренной печи [5].

ՍԻՆԹԵՏԻԿ ՀՈՒՄՔԻ՝ «ԵՐԵՎԱՆԻՏ—25»-Ի ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ  
ՍՏԱՑՎԱԾ ԹԵՐԹԱՎՈՐ ԱՊԱԿՈՒ ԲՈՎԱԽԱՌՆՈՒՐԴԻ  
ՀԱՏԻԿԱՎՈՐՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

IV. ԲՈՎԱԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿՈ-ԹԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ռ. Մ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Ա. Ց. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Մ. Ս. ՄՈՎՍԵՏՅԱՆ

Ֆիզիկո-քիմիական մեթոդներով՝ ռենտգենոգրաֆիկ, թերմոգրաֆիկ, էլեկտրոն-միկրոսկոպիկ, ուսումնասիրված են «Երևանիտ—25»-ի հիման վրա պատրաստված թերթավոր ապակու բովախառնուրդները:

Հաստատված է, որ բովախառնուրդների պատրաստման ժամանակ ինտենսիվ խառնման դեպքում տեղի է ունենում ցածր ջերմաստիճանային և մասնակի ապակեգոյացում:

A METHOD FOR THE TREATMENT OF GRANULATED SHEET  
GLASS CHARGE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

IV. A PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF SHEET GLASS CHARGES

R. M. KIRAKOSSIAN, A. Ts. GUEVORKIAN and M. S. MOVSESSIAN

The sheet glass charges prepared on the basis of "Yerevanite-25" have been investigated by several physico-chemical methods (roentgeno-

graphy, thermography, electron microscopy). Low-temperature silicate formation and partial glass formation has been found to take place during the preparation of glass charges in the case of intensive mixing.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. М. Киракосян, М. С. Мовсесян, Арм. хим. ж., 34, 1017 (1981).
2. М. С. Мовсесян, П. С. Шамирян, Арм. хим. ж., 34, 115 (1981).
3. М. С. Мовсесян, М. Е. Манукян, Э. М. Сорокина, Стекло и керамика, 1979.
4. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, Арм. хим. ж., 27, 458 (1974).
5. Р. М. Киракосян, М. С. Мовсесян, Арм. хим. ж., 34, (1981).

УДК 547.314.2:361.2

### ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ $\alpha$ -ХЛОРОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ КРАУН-ЭФИРОВ

С. М. МИРАКЯН, Н. М. ДАВТЯН, Э. М. АРАКЕЛЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН  
и А. А. АХНАЗАРЯН

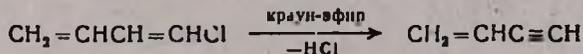
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван  
Ереванский государственный университет

Поступило 15 VII 1981

В продолжение исследований по дегидрохлорированию с использованием катализаторов межфазного переноса [1] интересно было изучить реакцию дегидрохлорирования хлоропрена в присутствии краун-эфиров. Известно всего лишь несколько работ по изучению реакции дегидрохлорирования в присутствии краун-эфиров [2, 3].

Были опробованы следующие краун-эфиры: 2,7-диэтил-9,12,15,18-тетраокса-4-ен-циклооктадекан-1,8-дион (I), 2,7-дипропил-9,12,15,18-тетраокса-4-ен-циклооктадекан-1,8-дион (II), 2,7-дипропил-9,12,15,18-тетраокса-4-хлор-4-ен-циклооктадекан-1,8-дион (III), 1,2,8,9-ди(3,6-диоксопиридазо)-1,2,8,9-тетрааза-5,12,15-триоксациклогептадекан (IV), 1,7,10,13,16,19-гекса-4-тиадифура [2,1,5-а,и, 2,1,5-ф,к]циклогенайюза-9,20-дион (V), дибензо-[18]-краун-6 (VI), 18-краун-6 (VII) и 15-краун-5 (VIII).

Дегидрохлорирование осуществлено гидроокисью и бутилатом калия в трет-бутиловом спирте:



Показано, что отщепление хлористого водорода от  $\alpha$ -хлоропрена происходит гладко при 80—85° и соотношении  $\alpha$ -хлоропрена и КОН 1:2 (табл. 1).

Как видно из таблицы, классические краун-эфиры V—VIII в отличие от полиэфиров I—V, значительно ускоряют реакцию элиминирования.

*Таблица 1*  
 Дегидрохлорирование  $\alpha$ -хлоропрена  
 гидроокисью калия в *трет*-бутиловом  
 спирте в присутствии различных  
 краун-эфиров

Краун-эфир	Время дости- жения 90% конверсии исходного, ч	Выход МВА, %
—	3,5	86
I	3,5	74
II	2,5	61
III	3	61
IV	3	80
V	3,5	80
VI	2	80
VII	1,5	74
VIII	1	60

Из других опробованных растворителей наиболее подходящим оказался изобутиловый спирт (табл. 2).

Из приведенных данных следует, что краун-эфиры VII и VIII в изобутиловом спирте увеличивают выход целевого продукта. При переходе от гидроокиси калия к *трет*-бутилату калия в присутствии краун-эфиров изменений не наблюдается (табл. 3).

*Таблица 2*  
 Дегидрохлорирование  $\alpha$ -хлоропрена  
 гидроокисью калия в изобутиловом  
 спирте в присутствии краун-эфиров

Краун-эфир	Время дости- жения 90% конверсии исходного, ч	Выход МВА, %
—	4	67
VI	3	68
VII	3,5	80
VIII	3,5	80

*Таблица 3*  
 Дегидрохлорирование  $\alpha$ -хлоропрена  
*трет*-бутилатором калия в *трет*-бу-  
 тиловом спирте в присутствии  
 краун-эфиров

Краун-эфир	Время дости- жения 90% конверсии исходного, ч	Выход МВА, %
—	2,5	80
VI	2,5	86
VII	3	80
VIII	3,5	80

### Экспериментальная часть

$\alpha$ -Хлоропрен получен из 1,4-дихлорбутена-2 по [1]. Т. кип. 68°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4718. Полиэфиры I—III синтезированы по [4], IV, V— [5, 6]. Используются краун-эфиры VI—VIII марки «ч».

*Дегидрохлорирование  $\alpha$ -хлоропрена гидроокисью калия (трет-бутилатором калия) в трет-бутиловом спирте.* К смеси 25 мл *трет*-бутилового спирта и 5,6 г (0,1 моля) порошкообразного едкого кали (трет-бутила-та калия, полученного из 3,9 г калия и 50 мл *трет*-бутилового спирта) при 80° и интенсивном перемешивании в течение 15 мин добавлялось

4,45 г (0,05 моля) стабилизированного неозном Д  $\alpha$ -хлоропрена. Смесь перемешивалась от 1—4 ч. МВА конденсировался в ловушке, охлажденной до  $-60^\circ$ .

При применении краун-эфиров к реакционной смеси прибавлялось 0,001 моля соответствующего краун-эфира. Аналогично были проведены и опыты в изобутиловом спирте (табл. 1—3).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).
2. E. V. Dehmlow, M. Lissel, Lieb. Ann. Chem., 1, 1—13 (1980).
3. A. Bortsch Richard, Cho Bong Rae, J. Org. Chem., 45, 4057 (1980).
4. Fransch Klaus, Vögtle Fritz, Tetrah. Lett., 1977, 2573.
5. С. А. Вартамян, Т. Р. Акопян, Е. Г. Пароникян, Г. М. Пароникян, Арм. хим. ж., 34, 64 (1981).
6. С. А. Вартамян, Т. Р. Акопян, Е. Г. Пароникян, Ф. А. Авакимян, Арм. хим. ж., 32, 19 (1979).

УДК 547.314.2:361.2

## ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

### VI. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

С. М. МИРАКЯН, Н. М. ДАВТЯН, Э. М. АРАКЕЛЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 15 VII 1981

Ранее нами разработан способ получения винилацетилена (МВА) дегидрохлорированием моно-1,3-бутадиенов раствором гидроокиси калия в изобутиловом спирте при  $80-95^\circ$ .

В данной статье та же реакция осуществлена дегидрохлорированием  $\alpha$ -хлоропрена водным раствором щелочи с применением катализатора межфазного переноса—катамина АБ (диметилалкилбензиламмоний хлорид) (табл. 1). Оказалось, что наилучший выход получается при действии на  $\alpha$ -хлоропрен 50% водного раствора едкого кали при соотношении компонентов  $\alpha$ -ХП/КОН 1:4, температуре реакции  $90-95^\circ$ , продолжительности 4—5 ч.

Значительное уменьшение выхода винилацетилена наблюдается при переходе к гидроокиси натрия (табл. 2).

Применяемый в реакции катализатор—катамин АБ, можно использовать многократно.

### Экспериментальная часть

$\alpha$ -Хлоропрен получен по [1]. Смесь 11,2 мл воды, 11,2 г порошкообразного едкого кали и 8 г катамина АБ при перемешивании нагрева-

лась при 90—95°. В течение 15 мин прикапывались стабилизированные неозоном «Д» 4,45 г  $\alpha$ -хлоропрена. Смесь нагревалась еще 4 ч. Выделившийся винилацетилен конденсировался в ловушке, охлажденной до —60°. Выход 92,3%. Винилацетилен идентифицировался по ГЖХ.

Таблица 1

Дегидрохлорирование  $\alpha$ -хлоропрена водным раствором гидроокиси калия в присутствии катамина АБ

Концентрация щелочи, %	Кол-во исходных, моли		Кол-во катамина, г	Продолжительность реакции, ч	Выход, %
	$\alpha$ -ХП	КОН			
50	0,05	0,1	8	4,5	74
50	0,05	0,15	8	4,5	74
50	0,05	0,2	8	4	92
50	0,05	0,2	4	6	80
50	0,05	0,2	8*	6	80
40	0,05	0,2	8	4	80
20	0,05	0,2	8	6	61

\* Использован отработанный катамин.

Таблица 2

Дегидрохлорирование  $\alpha$ -хлоропрена водным раствором гидроокиси натрия в присутствии катамина АБ

Концентрация щелочи, %	Кол-во исходных, моли		Кол-во катамина, г	Продолжительность реакции, ч	Выход, %
	$\alpha$ -ХП	NaOH			
20	0,05	0,2	8	5	55
40	0,05	0,2	8	6	61,5
50	0,05	0,2	8	5	74

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).