

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ  
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ'Ա Լ Ե Դ Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսենկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-  
կոբյան, Հ. Ա. Մանեթյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,  
Ս. Գ. Մանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Յ. Վ. Միրզոյան, Ա. Բ. Նալ-  
բանյան (գլխ. խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,  
Ս. Ա. Ցեք-Շանեիյան (պատ. քարտուղար)

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартанян, Г. О. Григорян,  
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-  
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора),  
Ф. В. Мирзоян, А. Б. Налбандян (глав. редактор),  
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

*К 80-летию со дня рождения И. Л. КНУНЯНЦА*



*Дорогой ИВАН ЛЮДВИГОВИЧ!*

*Отделение химических наук АН Армянской ССР и редколлегия «Армянского химического журнала» сердечно поздравляют Вас с восьмидесятилетием.*

*Создание и плодотворная деятельность всемирно известной школы советских химиков-фтороргаников связаны с Вашим именем. Непреходящи Ваши достижения в области теоретической и синтетической органической химии, новых технологических процессов, физиологически активных соединений. Много сил и энергии Вы уделяете поддержке всего нового и перспективного. Ваша плодотворная деятельность снискала Вам всеобщее признание и уважение научной общественности. Ваши ученики, среди которых десятки докторов и сотни кандидатов наук, успешно работают во многих республиках, в том числе и в Армянской ССР.*

*Желаем Вам, дорогой Иван Людвигович, доброго здоровья и новых творческих успехов на благо советской химической науки.*

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+527.821

СИСТЕМА ПЕРСУЛЬФАТ—ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТ—МЕДЬ(II)—ИНИЦИАТОР РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р. М. АКОПЯН и А. М. КАИФАДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 IX 1984

Изучена кинетика полимеризации акриламида в водных растворах в интервале температур 15—35°, инициированной системой персульфат—диметиламиноэтилметакрилат—медь (II).

Установлено, что  $\text{Cu}^{2+}$  играет сложную роль. Хотя эффективная скорость полимеризации акриламида, инициированной системой персульфат—диметиламиноэтилметакрилат в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$  значительно увеличивается, константа скорости инициирования уменьшается. Предполагается, что этот факт может быть обусловлен возможностью участия в акте роста цепи комплексованного с  $\text{Cu(II)}$  макрорадикала, содержащего третичный азот.

Рис. 4, библиографические ссылки 6.

Водорастворимые полимеры привлекают внимание исследователей. Одна из причин—нетоксичность и доступность среды—воды.

Полиакриламид—пример водорастворимых полимеров. Получается он радикальной полимеризацией акриламида. В качестве инициатора полимеризации акриламида часто используется персульфат.

В ранних наших работах [1—4] было показано, что системы персульфат—третичные аминоспирты являются эффективными инициаторами полимеризации акриламида в водных растворах при комнатных температурах.

В работе [5] приведены данные по исследованию кинетики полимеризации акриламида, инициированной системой персульфат(Р)—диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМ). Для уменьшения концентрации ДМАЭМ возможно использование активаторов. Согласно работе [6], ионы меди (II) и серебра (I) катализируют реакции персульфат—амины. Следовательно, они могут катализировать реакцию между Р и ДМАЭМ.

Поэтому возник вопрос изучения кинетики полимеризации акриламида в водных растворах, инициированной системой персульфат—ДМАЭМ—медь (II).

Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Подробности очистки реагентов и методы определения скорости полимеризации акриламида (АА) приведены в [1—5].

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации АА в идентичных условиях в отсутствие и в присутствии меди (II), откуда

следует, что при 25° в присутствии  $[Cu^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  М скорость полимеризации акриламида увеличивается в 1,6 раза.

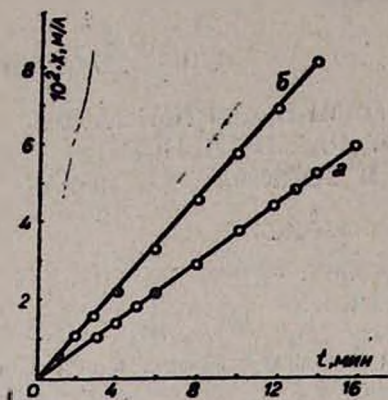


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации АА при условиях: а)  $[P]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[DMAЭМ]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[AA]_0 = 0,25$  М,  $t = 25^\circ C$ . б)  $[P]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[DMAЭМ]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  М,  $[AA]_0 = 0,25$  М,  $[Cu^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  М,  $t = 25^\circ C$ .

Из рис. 2, 3 следует, что скорость полимеризации ( $W_{пол}$ ) в стационарной области описывается классическим уравнением идеальной полимеризации

$$W_{пол} = k_{эф} [P]_0^{1/2} \cdot [\text{комплекс}]_0^{1/2} \cdot [AA]_0, \quad (1)$$

где  $[\text{комплекс}] = [Cu(DMAЭМ)_n]^{2+*}$

Таким образом, наличие  $Cu^{2+}$  не вносит изменений в макрокинетический закон полимеризации акриламида.

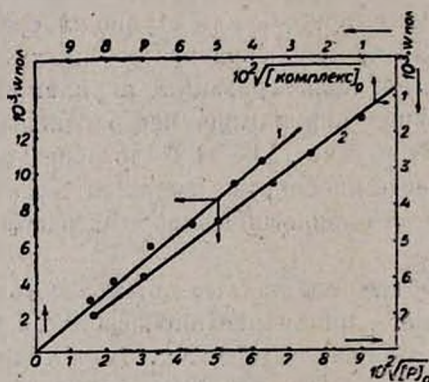


Рис. 2. Кинетические кривые влияния концентрации компонентов иницирующей системы на скорость полимеризации акриламида. 1) Влияние концентрации персульфата. Условия опытов:  $t = 25^\circ C$ ,  $[DMAЭМ]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[Cu^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  $[AA]_0 = 0,25$ ,  $[P]_0 = (0,25 - 4,00) \cdot 10^{-3}$  моль/л. 2) Влияние концентрации комплекса. Условия опытов:  $t = 25^\circ C$ ,  $[P]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  М,  $[AA]_0 = 0,25$  М,  $[DMAЭМ]_0 : [Cu^{2+}]_0 = 5:1$ ,  $[\text{комплекс}]_0 = (0,625 - 7,5) \cdot 10^{-3}$  М.

Если  $Cu^{2+}$  катализирует реакцию  $P + DMAЭМ$ , то он должен снижать энергию активации иницирования, а следовательно, и энергию активации суммарного процесса.

\* При добавлении DMAЭМ к водному, очень разбавленному раствору  $Cu^{2+}$  последний меняет окраску до темно-синего цвета. Состав комплекса пока не изучен, поэтому во всех опытах соблюдено соотношение  $[DMAЭМ]_0 : [Cu^{2+}]_0 = 5:1$ .

Энергия активации суммарного процесса рассчитывалась из температурной зависимости эффективной константы скорости ( $k_{эф}$ ).

$$k_{эф} = \frac{2,3}{[P]_0^{1/2} [\text{комплекс}]_0^{1/2}} \cdot \frac{\lg \frac{[AA]_0}{[AA]_0 - x}}{t} \quad (2)$$

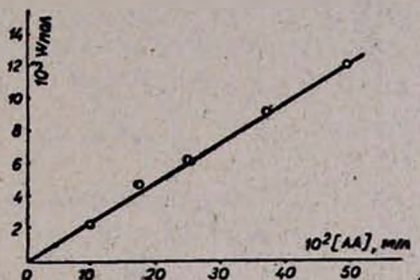
Опыты были проведены в интервале температур  $15 \div 35^\circ$ . Получено:

$$k_{эф} = (9,1 \pm 0,6) \cdot 10^8 \exp \left[ -\frac{8400 \pm 600}{RT} \right] \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (3)$$

(значение энергии активации выражено в ккал/моль). Согласно же работе [5], в отсутствие  $\text{Cu}^{2+}$

$$k_{эф}(\text{Cu}^{2+} \rightarrow 0) = 3,4 \cdot 10^{10} \exp(-13500/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Рис. 3. Кинетическая кривая влияния концентрации акриламида на скорость полимеризации. Условия опытов:  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $[P]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{ДМАЭМ}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  $[AA]_0 = (0,1-0,5) \text{ М}$ .



Хотя и  $k_{эф}/k_{эф}(\text{Cu}^{2+} \rightarrow 0) \cong 1,4$ , существенным здесь является то, что в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$  не только снижается значение эффективной энергии активации, но и уменьшается значение предэкспонента.

Ввиду того, что

$$k_{эф} = k_p \sqrt{\frac{k_{ин}}{k_{обр}}} \quad (5)$$

возникла необходимость определения скорости иницирования в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$  (определялась ингибиторным методом, ингибитор 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил  $[\text{RNO}\cdot]$ ).

Из рис. 4 следует применимость  $\text{RNO}\cdot$  в качестве ингибитора. Из рис. 4 следует, что

$$k_{ин} = \frac{[\text{RNO}]_0^{1/2}}{[P]_0 [\text{комплекс}]_0} = \frac{W_{ин}^{**}}{[P]_0 [\text{комплекс}]_0} \quad (6)$$

Рассчитав значения  $k_{ин}$  при нескольких температурах (интервал  $15-35^\circ$ ), получаем:

$$k_{ин} = (4,4 \pm 0,3) \cdot 10^{12} \exp \left( -\frac{+18600 \pm 650}{RT} \right) \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (7)$$

\*\*  $W_{ин}$  не зависит от  $[AA]_0$ , т. к. при изменении  $[AA]_0$  в интервале  $1,25-5,0 \text{ М}$  не наблюдается изменения периода индукции.

Согласно работе [5], в отсутствие  $\text{Cu}^{2+}$ .

$$k_{\text{ин}} = 1,6 \cdot 10^9 \exp(-13400/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (8)$$

При сопоставлении (7) и (8) получается, что в отсутствие  $\text{Cu}^{2+}$ , вопреки ожиданию, константа иницирования почти в 2 раза больше.

Исходя из соотношения

$$\frac{k_{\text{эф}}}{k_{\text{эф}}(\text{Cu}^{2+} \rightarrow 0)} = \frac{k_p/\sqrt{k_{\text{обp}}}}{(k_p/\sqrt{k_{\text{обp}}})_{\text{Cu}^{2+} \rightarrow 0}} \cdot \frac{\sqrt{k_{\text{ин}}}}{\sqrt{k_{\text{ин}}(\text{Cu}^{2+} \rightarrow 0)}}$$

получим:

$$\frac{k_p/\sqrt{k_{\text{обp}}}}{(k_p/\sqrt{k_{\text{обp}}})_{\text{Cu}^{2+} \rightarrow 0}} = \frac{k_{\text{эф}}}{k_{\text{эф}}(\text{Cu}^{2+} \rightarrow 0)} \sqrt{\frac{k_{\text{ин}}(\text{Cu}^{2+} \rightarrow 0)}{k_{\text{ин}}}} \cong 2 \quad (9)$$

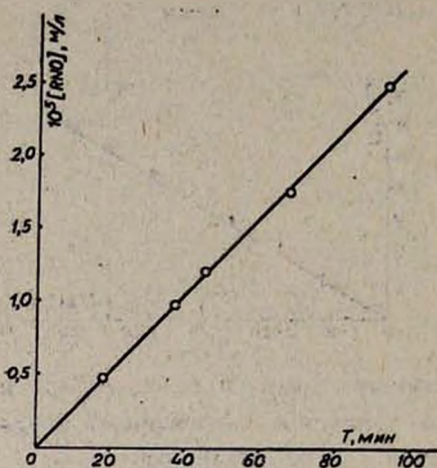


Рис. 4. Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора. Условия опытов:  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{P}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{ДМАЭМ}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 0,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{AA}]_0 = 0,25$ ,  $[\text{RNO}]_0 = (0,5 \div 2,5) \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

Специальными опытами показано, что в отсутствие ДМАЭМ  $\text{Cu}^{2+}$  практически не влияет на скорость иницирования полимеризации акриламида (инициатор—персульфат).

Таким образом,  $\text{Cu}^{2+}$  не может оказывать влияния на отношение  $k_p/\sqrt{k_{\text{обp}}}$ . По-видимому, различие в значениях  $k_p/\sqrt{k_{\text{обp}}}$  в отсутствие и в присутствии ионов меди следует приписать комплексу  $\text{Cu}(\text{II})$  с растущим радикалом.

Из-за большого избытка АА по сравнению с ДМАЭМ сополимер очень беден звеньями ДМАЭМ. В цепи макрорадикала нет связи  $\text{C}=\text{C}$ , но имеется диметиламиноэтильная группа ДМАЭМ, с которой комплексуется  $\text{Cu}(\text{II})$ . Такой макрорадикал, естественно, носит (+) заряд. Это может привести к уменьшению скорости обрыва из-за отталкивания двух одноименно заряженных радикалов, чем и можно объяснить некоторый рост общей скорости полимеризации.

ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ—ԴԻՄԵԹԻՈԱՄԻՆԱԷԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏ—Cu(II) ՀԱՄԱԿԱՐԳԸ  
ՈՐՊԵՍ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ  
ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՀԱՐՈՒՑԻՉ

Ռ. Մ. ՀԱԿՈՔԻԱՆ Ե Ա. Մ. ԿԱՅՖԱՋԻԱՆ

Զրային լուծույթում 15—35° շերմաստիճանային տիրույթում ռառամնա-  
սիրված է պերսուլֆատ-դիմեթիլամինաէթիլամետակրիլատ-Cu(II) համակար-  
գով հարուցված ակրիլամիդի պոլիմերացման կինետիկան:

Նույց է տրված, որ Cu(II)-ը բարդ դեր է խաղում: Չնայած այն բանին,  
որ Cu(II)-ի ներկայությամբ ռեակցիայի հարուցման արագությունն ավելի  
փոքր է, քան նրա բացակայությամբ, պոլիմերման գոմարային արագությունն  
ավելի մեծ է: Ենթադրվում է Cu(II)-ի հետ կոմպլեքսված ռադիկալի մասնակ-  
ցությունը շղթայի զարգացման ակտին:

THE SYSTEM PERSULPHATE—DIMETHYLAMINOETHYLMETH-  
ACRYLATE—Cu (II) AS AN INITIATOR FOR THE RADICAL  
POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS

R. M. HAKOPIAN and A. M. KAYFAJIAN

The kinetics of acrylamide polymerization initiated by the system per-  
sulphate—dimethylaminoethylmethacrylate—Cu (II) has been studied in an  
aqueous solution in the temperature range of 15—35°. It has been shown  
that the role played by Cu (II) is a complex one. In spite of the fact  
that the initiation reaction rate is the lower in presence of Cu (II), that in  
its absence, the overall rate of polymerization is higher. Apparently the  
macroradical complexed with Cu (II) participates in the chain propagation  
step.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Акопян Р. М., Бейлерян Н. М., Оганян И. М. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 4, с. 263.
2. Акопян Р. М., Бейлерян Н. М., Бояджян А. З. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 7, с. 522.
3. Акопян Р. М., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 5, с. 343.
4. Акопян Р. М., Бейлерян Н. М., Кайфаджян А. М. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 3, с. 139.
5. Акопян Р. М., Кайфаджян А. М. — Химия и хим. техн., 1985, вып. 3, с. 19.
6. Бейлерян Н. М. — Исследование кинетики реакций персульфат-амины в водных рас-  
творах. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ЕГУ, 1962, с. 15.

# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ ВОДНЫХ И ВОДНОМИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ АНИОНАКТИВНЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

Дж. Д. ГРИГОРЯН и Р. С. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 II 1984

Изучена зависимость удельной электропроводности и относительной вязкости систем третичные амины (триэтил—ТЭ, диэтилэтанол—ДЭЭол, этилдиэтанол—ЭДЭол, триэтанол—ТЭол амины)—вода (в присутствии и в отсутствие ПАВ) от состава системы и температуры. Установлено, что с ростом концентрации аминов изотермы электропроводности проходят через максимум, а вязкость увеличивается. С повышением температуры энергия активации электропроводности уменьшается. Полученные данные указывают на наличие специфического взаимодействия аминов с водой и ПАВ.

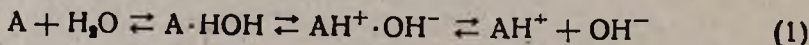
Рис. 4, табл. 1, библиографических ссылок 17.

Амины в совокупности с персульфатами применяются как инициаторы при эмульсионной полимеризации [1], и от взаимодействий амин-вода и амин-ПАВ зависят закономерности мицеллообразования, коллоидные свойства системы, стабильность и свойства латексных частиц, а следовательно, и механизм процесса полимеризации.

В данной работе методами электропроводности и вискозиметрии изучена система вода—амин (ТЭА, ДЭЭолА, ЭДЭолА, ТЭолА) в присутствии и в отсутствие ПАВ (додецилсульфонат натрия—ДДСН, пентадецилсульфонат натрия—ПДСН). ПАВ и амины очищались по методикам, описанным в [2, 3], электропроводность определялась согласно [4], а вязкость—с помощью вискозиметра Уббелюде. Для приготовления растворов применялась бидистиллированная вода с удельной электропроводностью  $\chi = 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$ . Измерения проводились при  $30 \pm 0,05^\circ$ . Погрешность определения энергии активации электропроводности  $\pm 1 \text{ кДж}$ .

Из рис. 1—3 видно, что кривые зависимости электропроводности от концентрации аминов проходят через максимум. Для системы ТЭА—вода максимальное значение  $\chi$  наблюдается при сравнительно высокой концентрации ТЭА [5].

Известно, что в водных растворах аминов имеется следующее равновесие:



Следовательно, с ростом концентрации амина в воде увеличивается число ионов—проводников тока. С другой стороны, известно [6], что амины, растворяясь в воде, меняют ее структуру, что, в свою очередь, может быть причиной изменения электропроводности [7, 8]. Однако

достаточно высокая концентрация ионов в водных растворах аминов (рис. 1, кр. 5 и [9]) дает основание утверждать, что в росте электропроводности структурные изменения системы имеют второстепенное значение.  $\chi$  зависит от природы амина (рис. 1—3); с ростом числа гидроксильных групп в молекуле основность амина уменьшается. Уменьшение же  $\chi$  после точки максимального значения во всех случаях можно объяснить как следствие: а) уменьшения диэлектрической проницаемости системы ( $\epsilon_{\text{амин}} < \epsilon_{\text{вода}}$ ) [10]) и, следовательно, степени диссоциации комплекса ( $\text{АН}^+ \text{ОН}^-$ ); б) увеличения вязкости системы (рис. 1, 3).

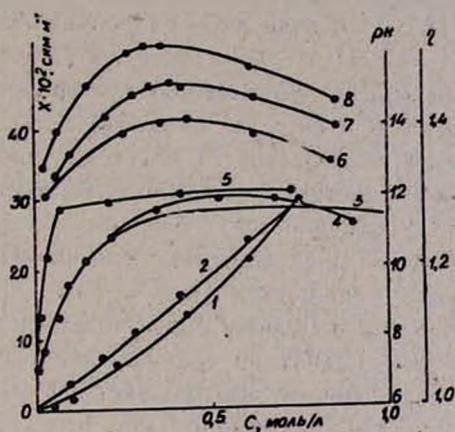


Рис. 1. Влияние концентрации ТЭА на вязкость (1, 2), удельную электропроводность (3, 4, 6—8) и pH среды (5), воды (2, 3) и водноицеллярных растворов ПДСН (1, 4, 5, 6, 8) и ДДСН (7); [ПДСН] =  $0,064 \cdot 10^{-2}$  (4);  $1,6 \cdot 10^{-2}$  (1, 6);  $3,2 \cdot 10^{-2}$  (5, 8). [ДДСН] =  $3,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

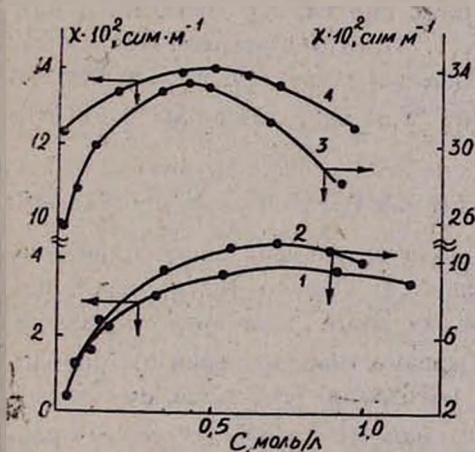


Рис. 2. Влияние концентраций ЭДЭоЛА (1, 4) и ДЭЭоЛА (2, 3) на удельную электропроводность воды (1, 2) и водного раствора ПДСН (3, 4); [ПДСН] =  $3,2 \cdot 10^{-2}$  (3) и  $1,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л (4).

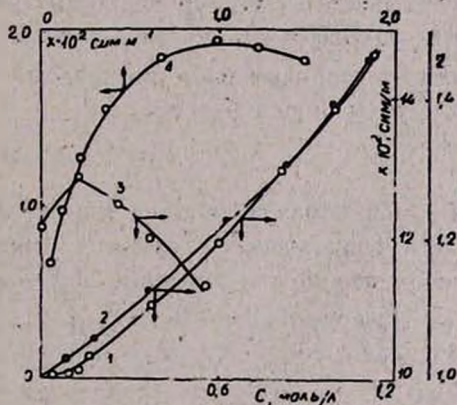
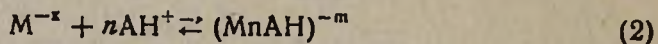


Рис. 3. Влияние концентрации ТЭоЛА на вязкость (1, 2) и удельную электропроводность (3, 4) воды (2, 4) и водного раствора ПДСН (1, 3); [ПДСН] =  $1,16 \cdot 10^{-2}$  (1) и  $3,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л (3).

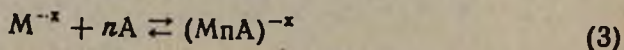
Из вышеизложенного следует, что появление максимума на изотермах электропроводности обусловлено противодействием нескольких факторов: увеличением концентрации ионов, уменьшением диэлектрической проницаемости и увеличением вязкости системы с ростом концентрации амина.

Закономерности изменения электропроводности системы амин—вода в присутствии ПАВ практически не меняются (рис. 1—3), с той лишь разницей, что в присутствии ПАВ электропроводность достигает своего максимального значения при сравнительно более низких концентрациях амина. При этом чем больше основность амина, тем больше разница в электропроводностях систем вода—амин и вода—амин—ПДСН. Молекулы ПДСН в воде диссоциированы. Поэтому с увеличением концентрации ПДСН  $\chi$  увеличивается (рис. 1).

Факторы, приводящие к уменьшению электропроводности системы амин—вода, действуют и в системе амин—вода—ПАВ. Так, уменьшение  $\chi$  будет влиять на равновесие (1) и степень диссоциации молекул ПДСН, и число ионов в системе уменьшится. Вязкость системы амин—вода—ПДСН также увеличивается с ростом концентрации аминов (рис. 1, 3). Следовательно,  $\chi$  системы вода—амин—ПАВ при некоторой концентрации аминов уменьшается (рис. 1—3). Перемещение точки максимального значения  $\chi$  в сторону более низких концентраций амина в системах вода—амин—ПДСН по сравнению с системой вода—амин свидетельствует о специфичном взаимодействии между молекулами амина и ПДСН. Нами было показано [11], что в водном и мицеллярном растворах ПДСН изученные амины распределяются в воде и мицеллах. Переход молекул амина из воды в мицеллу и отклонение кривой вязкости системы вода—амин—ПДСН к оси абсцисс указывают на более сильные взаимодействия между компонентами системы по сравнению с системой вода—амин (рис. 1—3). Максимальное отклонение наблюдается примерно при тех концентрациях аминов, где достигается максимальная электропроводность (рис. 1, 3). Это взаимодействие носит как гидрофобный, так и электростатический характер. Между отрицательно заряженными мицеллами ( $M^{-}$ ) и частицами ( $AN^{+}$ ) имеется следующее равновесие:



Размер образовавшегося комплекса больше размера мицелл, поэтому электропроводность системы уменьшается. Однако только некоторая часть амина ионизирована. Термодинамическая константа ионизации ТЭА в воде равна  $1,0 \cdot 10^{-3}$  [12]. Из полученных значений рН приблизительно можно оценить константу ионизации ТЭА в системе вода—ПДСН. Учитывая, что концентрации ионов  $AN^{+}$  и  $OH^{-}$  в системе равны, получим, что при концентрации амина  $0,1$  моль·ион/л концентрация  $AN^{+} \approx 1 \cdot 10^{-2}$  моль·ион/л. Из этого следует, что из 10 молекул ТЭА только одна ионизирована. Молекулы амина и аминоспиртов могут адсорбироваться на поверхности мицелл:



Кроме того, если молекулы амина сравнительно гидрофобны (в ряду ТЭолА-ТЭА гидрофобность увеличивается), то они будут входить в гидрофобный объем мицелл. Молекулы ТЭолА, в основном, будут находиться в поверхностном слое мицелл. Согласно уравнениям (2) и (3), в системе уменьшится концентрация ионов, а следовательно, уменьшится и электропроводность. Из этих равновесий следует также, что максимальное значение  $\chi$  в системе вода—амин—ПДСН должно зависеть от концентрации ПДСН, причем с ее увеличением  $\chi$  должна достичь максимального значения при более низких концентрациях амина, что находится в хорошем соответствии с экспериментом (рис. 1).

На взаимодействие между компонентами, следовательно, и на структуру системы влияет также температура. Электропроводность, как известно, реагирует на структурные изменения растворов, причем зависимость  $\chi$  от температуры имеет экспоненциальный характер [13]. Для некоторых изученных нами систем зависимость  $\chi$ — $T$  приведена на рис. 4, для остальных систем зависимости аналогичны. С повышением  $T$  равновесие (1) смещается вправо, т. е. увеличивается число ионов. Одновременно увеличивается и ионная подвижность [13, 14]. Под действием этих факторов при повышении температуры электропроводность возрастает. Обработка полученных данных в координатах  $\lg \chi = f(1/T)$  приводит к их линеаризации, отсюда можно определить энергию активации электропроводности. На кривых этих зависимостей имеются три линейных отрезка. В таблице приведены соответствующие им интервалы температур и энергии активации. Как следует из данных таблицы, с повышением  $T$  энергия активации уменьшается. Поскольку энергия активации зависит от структуры жидкостей [15], то полученные данные объясняются изменением структуры раствора с температурой. Уменьшение энергии активации электропроводности растворов обусловлено разрушением структуры воды, облегчением движения ее молекул, усилением трансляционного движения их, что способствует образованию «дырок» в ее структуре, необходимых для передвижения ионов. В случае воды уменьшение энергии активации обусловлено облегчением процесса реориентации молекул [13]. Чем структурированнее вода, тем труднее происходит процесс реориентации и выше энергия активации. С повышением  $T$  разрушается структурированность воды, и энергия активации электропроводности как воды, так и водных растворов аминов и ПАВ уменьшаются (табл.). Данные по электропроводности находятся в хорошей корреляции со значениями энергии активации: чем меньше энергия активации, тем больше  $\chi$  системы. Полученные данные по температурной зависимости электропроводности еще раз свидетельствуют о наличии взаимодействий между компонентами изученных нами систем.

Существующие взаимодействия в системе вода—амин—ПАВ нельзя не учитывать при изучении реакции персульфат+амин в присутствии ПАВ, а также при эмульсионной полимеризации мономеров, инициированной системами персульфат—амин. Так, в эмульсионных полимеризационных системах с увеличением концентрации амина или эмульгатора амин будет перераспределяться между водой и адсорбционными слоя-

ми, и его количество на поверхности и в объеме капелек эмульсии или же в латексных частицах увеличивается. Вследствие этого, во-первых, уменьшится концентрация аминов в водной среде, где протекает акт иницирования с участием водорастворимых инициаторов [16], и, во-вторых, первичные или олигомерные радикалы, мигрирующие в очаг полимеризации при прохождении через адсорбционный слой, будут взаимодействовать с молекулами амина, что приведет к передаче цепи. Образуясь в гидрофобных зонах аминные радикалы, будучи не способными реиницировать полимерную цепь, будут обрывать ее. Весьма вероятно, что реакционноспособность аминов в мицеллах и адсорбционных слоях может отличаться от их реакционноспособности в воде.

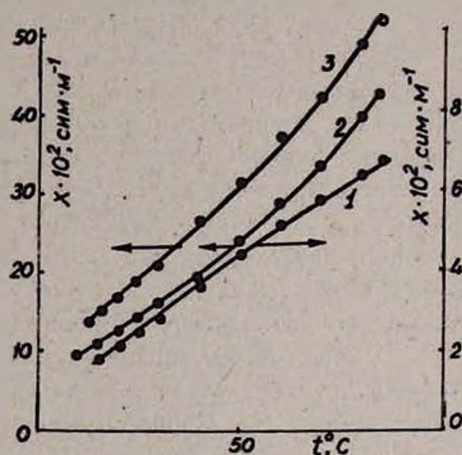


Рис. 4. Температурная зависимость удельной электропроводности систем: 1—ДЭЭола + Н<sub>2</sub>О; 2—ДДСН + Н<sub>2</sub>О; 3—ДДСН + ДЭЭола + Н<sub>2</sub>О. [ДЭЭола]=0,2, [ДДСН]=0,032 моль/л.

Таблица

Температурный интервал и энергия активации электропроводности.

[А]=0,2 моль/л, [ДДСН]=0,032 моль/л

| Система                               | Темп. инт., °С | $E$ , кДж/моль | Темп. инт., °С | $E$ , кДж/моль | Темп. инт., °С | $E$ , кДж/моль |
|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Н <sub>2</sub> О                      | 15—40          | 37,6           | 40—85          | 24,9           | —              | —              |
| Н <sub>2</sub> О + ТЭА                | 15—30          | 20,1           | 30—60          | 11,5           | 60—85          | 4,7            |
| Н <sub>2</sub> О + ДЭЭола             | 15—33          | 20,4           | 33—70          | 13,9           | 70—85          | 7,6            |
| Н <sub>2</sub> О + ЭДЭола             | 15—30          | 23,9           | 30—70          | 17,2           | 70—85          | 7,6            |
| Н <sub>2</sub> О + ТЭола              | 15—30          | 24,8           | 30—70          | 17,5           | 70—85          | 8,9            |
| Н <sub>2</sub> О + ДДСН               | 15—85          | 15,9           | —              | —              | —              | —              |
| Н <sub>2</sub> О + ДДСН +<br>+ ДЭЭола | 15—35          | 17,6           | 35—85          | 13,4           | —              | —              |

Взаимодействие аминов с поверхностью латексных частиц приводит к изменению их свойств и области применения [17]. Следовательно, с помощью взаимодействий вода—амин—ПАВ целенаправленно можно усилить или, наоборот, ослабить то или иное свойство латекса.

ԱՆԻՈՆԱԿՏԻՎ ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐՆԵՐԻ ԶՐԱՅԻՆ ԵՎ ԶՐԱՄԻՑԵԼԱՅԻՆ ԼՈՒՄԻՆԻՑԹՆԵՐԻ  
ԷԼԵԿՏՐԱԶՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆՆ ՈՒ ՄԱՄՈՒՑԻԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ  
ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՏՈՒԹՅԱՄԲ

Ձ. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ամիններ (տրիէթանոլ, էթիլդիէթանոլ, դիէթիլէթանոլ, տրիէթիլ)-շուր համակարգերի (ՄԱՆ-ի ներկայությամբ և բացակայությամբ) տեսակարար էլեկտրահաղորդականության և հարաբերական մածուցիկության կախումը համակարգի բաղադրությունից ու ջերմաստիճանից: Պոլյց է տրված, որ կախված ամինի կոնցենտրացիայից էլեկտրահաղորդականության իզոթերմներն անցնում են մաքսիմումով, իսկ մածուցիկությունն անընդհատ աճում է: Ջերմաստիճանի բարձրացումից էլեկտրահաղորդականության ակտիվացման էներգիան փոքրանում է: Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ ամինների և ջրի ու ՄԱՆ-ի միջև կա յուրահատուկ փոխազդեցություն:

THE ELECTROCONDUCTIVITY AND VISCOSITY OF AQUEOUS  
AND AQUEOUS MICELLAR SOLUTIONS OF ANIONACTIVE  
EMULSIFIERS IN PRESENCE OF SOME TERTIARY AMINES

J. D. GRIGORIAN and R. S. HAROUTYUNIAN

The dependence of the specific electroconductivity and relative viscosity of some water-amine systems on the temperature and composition of the system has been studied. It has been shown that the electroconductivity isotherms pass through a maximum, whereas the viscosity increases continuously. The activation energy of the electroconductivity decreases as the temperature rises. The data obtained show the presence of a specific interaction of amines with water and the emulsifier.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Синтетический каучук. Под ред. И. В. Гармонова. — Л., Химия, 1976, с. 137.
2. Неволин Ф. В. — ЖВХО, 1966, т. 11, № 4, с. 445.
3. Бейлерян Н. М., Григорян Дж. Д. — ВМС, 1974, т. 16Б, № 7, с. 540.
4. Маркарян Ш. А., Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Бейлерян Н. М. — Изв. вузов, хим. и хим. технология, Ереван, Изд. ЕГУ, 1985, т. 28, № 9, с. 18.
5. Голос С. Д., Игнатенко Е. И., Сергеев Ю. Я. — ЖПХ, 1972, т. 45, № 10, с. 2224.
6. Маркарян Ш. А., Петросян Дж. А., Бейлерян Н. М. — ЖСХ, 1978, т. 19, № 3, с. 460.
7. Крестов Г. А. — Термодинамика ионных процессов в растворах. М., Химия, 1973, с. 168.
8. Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М. — Колл. ж., 1982, т. 44, № 3, с. 534.
9. Брагинская Т. Г., Сибилев А. И. — ЖФХ, 1982, т. 56, № 8, с. 1929.
10. Справочник химика. Л., ГосНТИздхимлит, 1963, т. 1, с. 937, 950.
11. Арутюнян Р. С., Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 10, с. 607.
12. Лурье Ю. Ю. — Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1979, с. 327.
13. Эрбен-Груз Т. — Явления переноса в водных растворах. М., Мир, 1976, с. 388, 331.
14. Равдель А. А., Игнатенко Е. И. — ЖФХ, 1974, т. 48, № 7, с. 1794.
15. Horne R. A., Courant R. A. — J. Phys. Chem., 1961, vol. 68, № 5, p. 1258.
16. Бейлерян Н. М. — Acta polymerica, 1982, Bd. 33, № 5, с. 3.9.
17. Morawetz H. — Macromolecules, 1984, vol. 17, № 9, p. 1800.

## О ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ИЗМЕНЕНИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СТИМУЛИРУЮЩЕГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНЛАЦЕТАТА В МАССЕ

Г. Э. САФАРЯН, Л. Х. СИМОНЯН, Р. О. ЧАЛТЫКЯН,  
Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Г. А. КАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 II 1986

Изучена возможность регулирования молекулярных свойств поливинилацетата изменением физических параметров стимулирующего лазерного излучения при иницированной полимеризации в массе. Показано, что изменением частоты повторения импульсов лазерного излучения можно регулировать молекулярно-массовые распределения и разветвленность.

Рис. 3, библи. ссылок 9.

В процессах полимеризации для полного понимания механизма обрыва и передачи цепей необходимо изучение разветвленности макромолекул, молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений (ММР) полимеров.

В работе [1] при обработке кривых ММР показано, что для радикально-цепных процессов при  $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2,0$  получаются разветвленные полимеры. В работах [2—4] дается теоретическая связь между шириной ММР, разветвленностью и степенью конверсии полимеров.

В последние годы ведутся работы по стимулированию процессов полимеризации и регулированию молекулярных масс лазерным излучением [5—7]. Анализ данных работы [7], в которой стимулирование процесса иницированной полимеризации винилацетата (ВА) осуществлялось рубиновым лазером, показал, что ширина кривых ММР продуктов и их разветвленность довольно большие, но они зависят от мощности и дозы облучения. Так как вариации физических параметров излучения для рубинового лазера ограничены, в настоящей работе подробно изучены возможности регулирования ММР и разветвленности образцов ПВА при стимулировании иницированной полимеризации ВА азотным лазером, имеющим большие пределы изменения частоты повторения импульсов ( $1 \div 65$  Гц) и интенсивности излучения, при длительности импульса 5 нс и  $\lambda = 337,1$  нм. Мощность единичного импульса оставлялась равной 140 кВт. Используемый ВА очищался форполимеризацией и дальнейшей ректификационной перегонкой [8]. Скорость полимеризации изучалась dilatометрически. Степень конверсии по номеру доводилась до 3,5%. Используемый инициатор азокзобутиронитрил (АИБН) очищался 4-кратной перекристаллизацией из абсолютного метанола и осушался до постоянного веса при 20°. Во всех экспериментах концентрация АИБН сохранялась равной 0,042 моль/л, тем-

пература  $T=30^\circ$ . Кривые ММР образцов ПВА снимались на приборе ТОП-1 [7].

На кривых спектров ММР (рис. 1) видно, что при малых частотах повторения импульсов имеются два горба, один из которых слабо выражен, кроме того, кривые имеют длинный высокомолекулярный хвост. Анализ результатов говорит о том, что второй горб в области высоких молекулярных масс связан с термическим инициированием процесса, скорость которого при малых частотах повторения импульсов сравнима с общей скоростью процесса; при больших частотах общая скорость процесса намного больше скорости термического инициирования, и горб на кривых ММР исчезает.

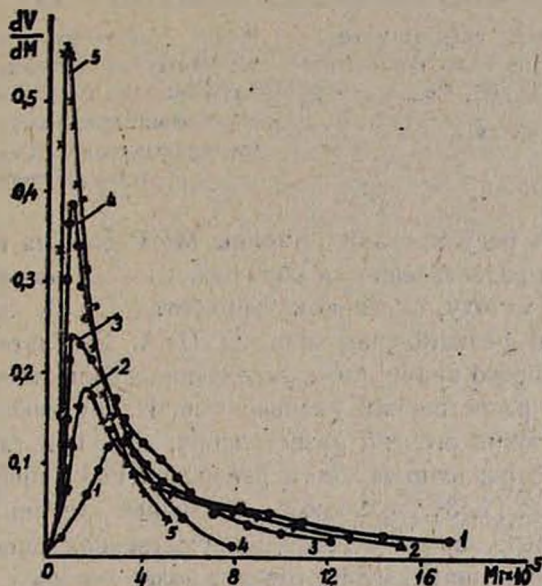


Рис. 1. Зависимость дифференциальных кривых ММР ПВА от периода повторения импульсов: 1—1,2 Гц ( $W_{\text{пол}} = 1,7 \cdot 10^{-1}$  моль/л·с), 2—5,0 Гц ( $W_{\text{пол}} = 2,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с), 3—15 Гц, ( $W_{\text{пол}} = 6,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с), 4—40 Гц ( $W_{\text{пол}} = 9,96 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с), 5—60 Гц ( $W_{\text{пол}} = 11,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с).

Скорость термической полимеризации  $W_{\text{терм}} = 0,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с.

Согласно [9], из кривых ММР были вычислены значения  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$ .  $\bar{M}_w$  было также определено измерением светорассеяния на фотогониодиффузомере „Fica-43000“ в ацетоне при комнатных температурах ( $dn/dc = 0,104$ ). Различие значений  $\bar{M}_w$ , определенных двумя способами, составляет  $5 \pm 10\%$ , что вполне допустимо.

На рис. 2 показаны зависимости средних молекулярных масс образцов ПВА от межимпульсного времени ( $T=1/\nu$ ), где  $\nu$ —частота следования импульсов.

Как видно из рис. 2, с увеличением частоты повторения импульсов распределение сужается (параметр  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  изменяется от 2,6 до 1,3), и в пределе получается полимер с достаточно узким ММР. Таким образом, изменением частоты повторения импульса можно добиться получе-

ния образцов полимеров с довольно узким распределением без применения вещественных добавок.

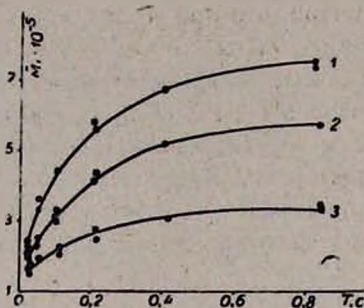


Рис. 2. Зависимость средних молекулярных масс от периода повторения импульсов: 1 — для  $\bar{M}_w$ , 2 — для  $\bar{M}$ , 3 — для  $\bar{M}_n$ .

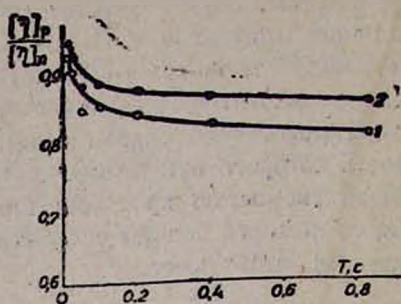


Рис. 3. Зависимость отношения характеристических вязкостей разветвленных образцов к линейным от периода повторения импульсов: 1 — для хорошего растворителя, 2 — для идеального (тета) растворителя.

Возможность регулирования ширины ММР должна приводить также к изменению разветвленности образцов. Исходя из экспериментальных данных, по методу, описанному в работах [2, 3], нами были вычислены степени разветвления образца ПВА. Результаты приведены на рис. 3, из которого видно, что с увеличением частоты повторения импульсов степень разветвления уменьшается. На рисунке не приведены абсолютные значения степени разветвления, т. к. при таких же значениях  $[\eta]_p/[\eta]_n$  по различным видам распределений, приведенным в цитируемых работах [2, 3], получаются различные степени разветвления.

Окончательный вопрос строгой количественной оценки числа узлов разветвления, на наш взгляд, требует более корректной оценки констант передачи цепи для каждого механизма передачи, поскольку только в этом случае можно говорить о надежности определения количественного значения степени разветвления. Тем не менее, качественная оценка зависимости степени разветвления от частоты повторения импульсов излучения свидетельствует в пользу того, что можно варьированием частоты и средней мощности излучения регулировать как ММР, так и степень разветвленности образцов ПВА.

ՀԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՄԱՆԱԿ  
ԽՔԱՆՈՂ ԼԱՁՆԵՐԱՅԻՆ ԶԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ  
ՓՈՓՈԽՄԱՄԲ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՀԱՅՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԿԱՐԳԱՎՈՐՄԱՆ ՀԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Գ. Է. ՍԱՅԱՐՅԱՆ, Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ռ. Հ. ԶԱԹԻԿՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Գ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է լազերային ճառագայթման ֆիզիկական պարամետրերի (իմպուլսների կրկնման հաճախության և ճառագայթման հզորության) ազդեցությունը ստացված պոլիվինիլացետատի մոլեկուլային զանգվածների:

մոլեկուլային-մասսային բաշխման և մակրոմոլեկուլների ճոշավորման աս-  
տիճանի վրա: Ցույց է տրված, որ այդ պարամետրերի փոփոխմամբ կարելի է  
փոփոխել ինչպես մոլեկուլային-մասսային բաշխումը, այնպես էլ ճոշավոր-  
ման աստիճանը:

# ON THE POSSIBILITY OF THE REGULATION OF THE MOLECULAR PROPERTIES OF POLYVINYLCETATE OBTAINED DURING THE INITIATED BULK POLYMERIZATION BY CHANGING THE PHYSICAL PARAMETERS OF THE LASER USED AS INITIATOR

G. E. SAFARIAN, L. Kh. SIMONIAN, R. H. CHALTIKIAN,  
N. M. BEYLERIAN and H. A. KAZARIAN

The effect of physical parameters (frequency of impulse repetition and power of radiation) of laser radiation on the molecular masses of polyvinylacetate obtained in the bulk polymerization, molecular mass distribution and on the degree of branching has been investigated. It has been shown that it is possible to change the molecular mass distribution, as well as the degree of branching by altering these parameters..

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Френкель С. Я. — Введение в стат. теорию полимеризации. М., Наука, 1965, с. 28.
2. Graessly W. W., Hartung R. D., Uy W. C. — J. Polym. Sci., 1969, A-2, vol. 27, № 11, p. 1919.
3. Graessly W. W., Mittauser H. M. — J. Polym. Sci., 1967, A-2, vol. 5, № 3, p. 431.
4. Таганов Н. Г. — ВМС, 1985, А 27, № 4, с. 732.
5. Пат. № 3 405045 (1969), США/Н. Hoskins — С. А. 1969, vol. 70, № 2, 4798j.
6. Александров А. П., Генкин В. Н., Китай М. С., Смирнова И. М., Соколов В. В. — Квант. электроника, 1977, т. 4, № 5, с. 976.
7. Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М., Симонян Л. Х., Сафарян Г. Э. — Межвуз. сб. науч. трудов, хим. и хим. технология, Ереван, 1983, вып. 2, с. 35.
8. Мелконян Р. Г. — Изучение влияния аминов и аминоспиртов на кинетику фотополимеризации винилацетата. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, Изд. ЕГУ, 1972.
9. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. — Справочник по химии полимеров, Киев, Наукова Думка, 1971, с. 343, 349.



## ЭКСТРАКЦИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛОМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА (III)

П. С. ШАМИРЯН, И. Н. ЛЕПЕШКОВ и Е. Е. ВИНОГРАДОВ

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова  
АН СССР, Москва

Поступило 9 IV 1986

Показано, что экстракция борной кислоты в основном определяется концентрацией сульфата железа (III) в водной фазе.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 6.

Быстрое развитие новой техники привело к резкому возрастанию потребности в борных соединениях, что, в свою очередь, обусловило поиск новых источников минерального сырья.

Одним из таких источников могут являться магнезиально-железистые бораты серии людвигита-вонсенита, наиболее распространенные в скарновых породах и образующие самостоятельные месторождения. В результате переработки такого сырья на железо представляется возможным извлекать бор из технологических отходов путем жидкостной экстракции.

Для проведения исследования с целью разработки технологического метода комплексного использования людвигитовых руд необходимо изучить процессы высаливания борной кислоты из железосодержащих водных растворов. В связи с этим изучение четырехкомпонентной экстракционной системы  $H_3BO_3-Fe_2(SO_4)_3-H_2O$ —2-этилгексанол представляет не только практический, но и теоретический интерес.

Полученные результаты должны пролить свет на воздействие катионов трехзарядного железа на процесс высаливания борной кислоты из водных растворов.

*Исходные вещества и методика эксперимента.* Были использованы борная кислота марки «х. ч.», девятиводный сульфат железа (III) марки «х. ч.», 2-этилгексанол с температурой кипения  $181-185^\circ$  и плотностью  $0,830-0,834 \text{ г/см}^3$  (ТУ-6—05—961—73).

Для изучения экстракции в данной системе были приготовлены водные растворы  $Fe_2(SO_4)_3$  необходимой концентрации. При определенных концентрациях  $Fe_2(SO_4)_3$  было приготовлено несколько образцов с различным содержанием борной кислоты, вплоть до насыщения. Приготовленные водные растворы (100 мл) помещали в сосуд для изучения растворимости и добавляли 100 мл 2-этилгексанола. Сосуды термостатировали при  $25 \pm 0,1^\circ$ . Скорость оборотов мешалки подбирали таким образом, чтобы обеспечить полное перемешивание фаз. При наличии только жидких фаз экстракционное равновесие достигалось с учетом температурного режима за 30 мин. При наличии твердой фазы установ-

ление экстракционного равновесия определялось равновесием твердой и жидкой фаз (до 2 сут.). После чего установление равновесия проведено химическим анализом проб растворов. Анализ органической и водной фаз на содержание борной кислоты проводился титрованием щелочью в присутствии маннита [1]. Концентрацию  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  определяли по содержанию ионов  $\text{Fe}^{3+}$  объемным трилонометрическим методом [2]. Ввиду того, что наличие железа является мешающим фактором при определении бора, для их разделения был использован метод катионирования с применением катионита КУ-2.

Отношение равновесной концентрации вещества в органической фазе к равновесной концентрации в водной фазе дает соответствующий коэффициент распределения (D).

### Результаты эксперимента

Полученные нами экспериментальные данные по изучению четырехкомпонентной экстракционной системы  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O—2-этилгексанол}$  при  $25^\circ$  представлены в таблице. На основании этих результатов была построена диаграмма четырехкомпонентной экстракционной системы по методу, предложенному в работе [3].

*Таблица*

Распределение борной кислоты в четырехкомпонентной экстракционной системе  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O—2-этилгексанол}$  при  $25^\circ\text{C}$ .

| Равновесные концентрации, моль/л |                              |                        | Коэффициент<br>распределения<br>$D_{\text{B}_2\text{O}_3}$ |
|----------------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------|
| водная фаза                      |                              | органическая<br>фаза   |                                                            |
| $\text{B}_2\text{O}_3$           | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | $\text{B}_2\text{O}_3$ |                                                            |
| 0,112                            | 0,193                        | 0,049                  | 0,44                                                       |
| 0,222                            | 0,193                        | 0,101                  | 0,45                                                       |
| 0,336                            | 0,193                        | 0,148                  | 0,44                                                       |
| 0,079                            | 0,515                        | 0,049                  | 0,62                                                       |
| 0,180                            | 0,515                        | 0,110                  | 0,61                                                       |
| 0,286                            | 0,515                        | 0,165                  | 0,57                                                       |
| 0,328                            | 0,515                        | 0,175                  | 0,52                                                       |
| 0,351                            | 1,169                        | 0,045                  | 1,30                                                       |
| 0,101                            | 1,169                        | 0,141                  | 1,40                                                       |
| 0,185                            | 1,169                        | 0,219                  | 1,18                                                       |
| 0,203                            | 1,169                        | 0,219                  | 1,08                                                       |
| 0,057                            | 1,522                        | 0,019                  | 3,36                                                       |
| 0,121                            | 1,553                        | 0,356                  | 2,94                                                       |
| 0,027                            | 1,581                        | 0,097                  | 3,52                                                       |
| 0,012                            | 1,621                        | 0,045                  | 3,58                                                       |

На этой диаграмме (рис. 1) около точек состава водной фазы нанесены цифровые значения коэффициента распределения борной кисло-

ты. Сплошные линии, ограничивающие всю совокупность исследованных точек, являются линиями насыщения по одному из компонентов. Значения коэффициентов распределения по сульфату железа не приводятся в связи с тем, что переход железа в органическую фазу не наблюдается в пределах чувствительности трилометрического определения железа.

На основании полученных результатов можно сказать, что экстракция борной кислоты, в основном, определяется концентрацией  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в водной фазе, однако в области концентраций  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  0,5—1,6 моль/л в водной фазе по мере повышения концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  наблюдается заметное подавление экстракции.

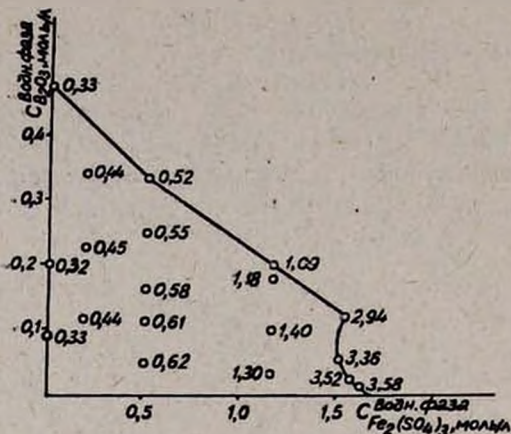


Рис. 1. Система  $\text{H}_3\text{BO}_3$ — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ —2-этилгексанол в прямоугольной системе координат

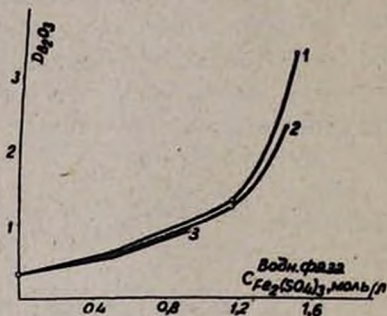


Рис. 2. Разрез системы  $\text{H}_3\text{BO}_3$ — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ —2-этилгексанол при постоянных значениях концентрации борной кислоты ( $D_{\text{B}_2\text{O}_3}$ ) в водной фазе:  $C_{\text{B}_2\text{O}_3}^{\text{водн.}} = 1 - 0,05$ , 2 — 0,15, 3 — 0,25 моль/л.

Следует отметить, что в растворах солей железа (III) присутствуют не только катионы  $\text{Fe}^{3+}$ , но и гидролизованные формы, такие как  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ;  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  [4]. Естественно, что их высаливающее действие на борную кислоту будет меньше действия  $\text{Fe}^{3+}$  в связи с уменьшением заряда и увеличением размеров ионов в результате гидролиза. С увеличением концентрации солей железа (III) в водном растворе происходит перераспределение между различными формами железа в сторону накопления полиядерных ионов, например:  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$  [5, 6]. Однако, как показывает эксперимент, на разрезах системы  $\text{H}_3\text{BO}_3$ — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ —2-этилгексанол при фиксированных значениях концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в водной фазе (рис. 2) не наблюдается изломов на кривых зависимости  $D = f(C_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}^{\text{водн. фазы}})$ .

ԲՈՐԱԲՔՎԻ ԿՈՐԶՈՒՄԸ ԵՐԿԱԹԻ (III) ՍՈՒԼՏԱՏԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐԻՑ  
2-ԷԹԻԼՀԵՔՍԱՆՈԼՈՎ

Գ. Ս. ՇԱՄԻՐՅԱՆ Ի. Ն. ԼԵՊԵՇԿՈՎ Է Ե. Ե. ՎԻՆՈՐԱԴՈՎ

Ցույց է տրված, որ բորաթթվի կորզումը հիմնականում որոշվում է շրային ֆազում երկաթի (III) սուլֆատի կոնցենտրացիայով:

EXTRACTION OF BORIC ACID WITH 2-ETHYLHEXANOL FROM  
AQUEOUS SOLUTIONS OF FERRIC SULPHATE

P. S. SHAMIRIAN, I. N. LEPESHKOV and Ye. Ye. VINOGRADOV

It has been shown that the extraction of boric acid is determined mainly by the concentration of ferric sulphate in the aqueous phase.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кешан А. Д. — Синтез боратов в водном растворе. Рига, Изд. АН Латв. ССР, 1955, с. 49.
2. Будяк Н. Ф., Зельцер Е. Ю., Шестакова Е. И. — Анализ магнитных сплавов. М., Металлургия, 1971 с. 27.
3. Николаев А. В., Курнакова А. Г., Яковлев Н. И. — ЖНХ, 1960, т. 5, № 6, с. 1832.
4. Якубов Х. М. — Применение оксидметрии к изучению комплексообразования. Душанбе, 1966, с. 35.
5. Perrin D. D. — J. Chem. Soc., 1959, № 4, p. 1710.
6. Schlyter K. — Kgl. tekn. høgskol handl., 1962, № 196. p. 1.

Армянский химический журнал, т. 39, № 8, стр. 489—507 (1986 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.512

ЭФФЕКТ АЛЬТЕРНАЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Л. П. ЗАЛУКАЕВ, С. И. АЛФЕРОВА и З. Н. ПАРНЕС

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

Поступило 7 I 1986

Рассмотрены примеры проявления эффекта альтернации в физико-химических константах органических соединений, спектральных характеристиках, реакционной способности и биологических свойствах органических молекул.

І. В в е д е н и е

В органических молекулах типа  $X(CH_2)_nY$ , где  $n=0, 1, 2, 3 \dots$ ,  $Y$ —функциональная группа, а  $X$ —атом или группа атомов, в частности углеводородный радикал, проявляется осцилляция какого-либо параметра по абсолютной величине в зависимости от четности или нечетности

числа метиленовых групп, разделяющих заместители X и Y (альтернация I рода), либо в чередовании больших и малых приращений параметра (альтернация II рода) [1].

Термин «эффект альтернации» введен в науку Арндтом и Эйстертом, а само явление известно в химии более ста лет. К настоящему времени отмечено его проявление в спектральных характеристиках органических соединений и константах скоростей реакции, в биологических свойствах и растворимости, в температурах плавления и каталитической активности. Такое широкое проявление эффекта альтернации указывает на то, что осцилляция параметров в зависимости от числа метиленовых звеньев в молекуле не частный случай, не отдельный пример, а явление, широко проявляющееся в самых разнообразных свойствах молекул.

Цель настоящего обзора—продемонстрировать наиболее яркие примеры проявления эффекта альтернации в органической химии и привлечь химиков к их обсуждению. При этом мы наибольшее внимание сосредоточили на примерах проявления альтернации в реакционной способности.

## II. Эффект альтернации в физико-химических характеристиках органических соединений

Альтернация в температурах плавления моно- и дикарбоновых кислот впервые была замечена Байером в 1877 г. Он писал: «При работе с нормальными членами ряда щавелевой кислоты мне бросилось в глаза, что в кажущемся беспорядке чисел, характеризующих температуры плавления, господствует крайне достопримечательная закономерность, согласно которой члены, содержащие четное число атомов углерода, показывают более высокую температуру плавления, нежели члены с нечетным числом углеродных атомов» [2]. Спустя пять лет Крафт указал на существование альтернации в температурах плавления нормальных парафинов [3]. В настоящее время установлено, что в ряду *n*-алканов от C<sub>9</sub> до C<sub>25</sub> инкременты температур плавления альтернируют при переходе от одного гомолога к следующему; наблюдается также аналогичное альтернирование температур перехода между двумя кристаллическими формами для гомологов, содержащих более 20 углеродных атомов [4].

Вскоре была обнаружена альтернация в температурах плавления амидов одно- и двухосновных кислот, дибромидов олефинов нормального строения и двупервичных гликолей [5, 6]. Некрасов обобщил имевшиеся данные по температурам плавления соединений различных гомологических серий, представил это графически и отметил, что «осцилляция температур плавления является общим свойством гомологических рядов» [1]. С ростом цепи осцилляции затухают. Данные Некрасова приведены на рис. 1.

Температуры плавления циклоалканов образуют характерную зигзагообразную линию [7, 8].

|    |                               |                               |    |                   |                   |
|----|-------------------------------|-------------------------------|----|-------------------|-------------------|
| 1  | CONH <sub>2</sub>             | CONH <sub>2</sub>             | 15 | NHNO <sub>2</sub> | NHNO <sub>2</sub> |
| 2  | COOH                          | COOH                          | 16 | J                 | COOH              |
| 3  | CH <sub>3</sub>               | CONH <sub>2</sub>             | 17 | Br                | COOH              |
| 4  | CH <sub>3</sub>               | COOH                          | 18 | COCH <sub>3</sub> | COCH <sub>3</sub> |
| 5  | CH <sub>3</sub>               | COCH <sub>3</sub>             | 19 | Cl                | COOH              |
| 6  | CH <sub>3</sub>               | OH                            | 20 | COCH <sub>3</sub> | COOH              |
| 7  | CH <sub>3</sub>               | NH <sub>2</sub>               | 21 | CN                | CN                |
| 8  | CH <sub>3</sub>               | CHO                           | 22 | CH <sub>3</sub>   | NHNO <sub>2</sub> |
| 9  | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | 23 | CH <sub>3</sub>   | CN                |
| 10 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 24 | Br                | Br                |
| 11 | J                             | J                             | 25 | CH <sub>3</sub>   | J                 |
| 12 | NH <sub>2</sub>               | NH <sub>2</sub>               | 26 | CH <sub>3</sub>   | Br                |
| 13 | OH                            | OH                            | 27 | CH <sub>3</sub>   | Cl                |
| 14 | CONCH <sub>3</sub>            | CONHCH <sub>3</sub>           |    |                   |                   |

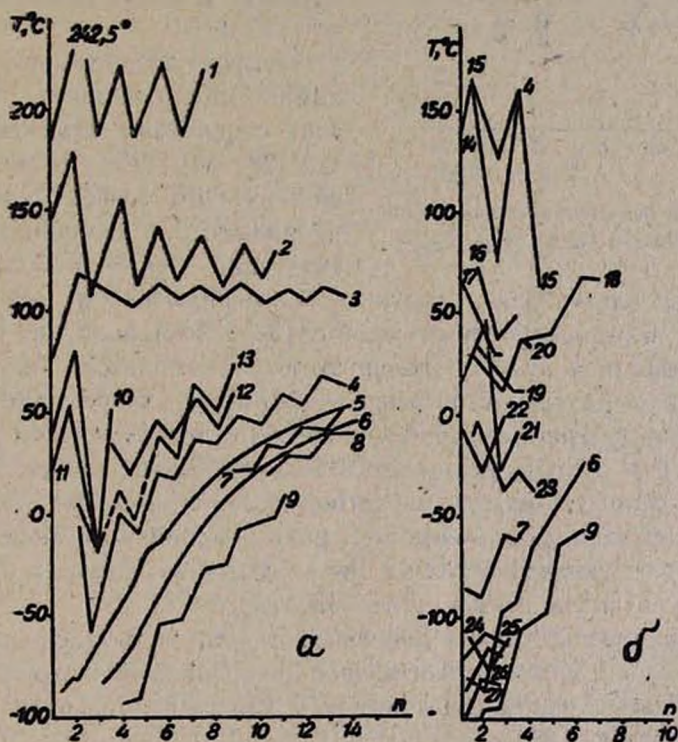


Рис. 1. Зависимость температур плавления от длины углеродной цепи некоторых гомологических серий типа  $X(CH_2)_nY$  [1].

Коршак с сотр. показали существование альтернации в значениях температур размягчения полиэфиров дикарбоновых кислот и некоторых полиметиленовых гликолей [9—16].

Для *n*- и *изо*-алканов отмечена альтернация температур кристаллизации [17—19].

Для *n*-алканов альтернируют значения криоскопических констант [20]. Для дикарбоновых кислот растворимость в воде выше для гомологов, имеющих нечетное число метиленовых звеньев, чем для гомологов с четным числом  $\text{CH}_2$ -групп [21].

Эффект альтернации в степени растворимости органических соединений отмечен в работах [22—25]. Установлено альтернирующее влияние числа атомов углерода в молекулах *n*-парафинов на величину характеристики свободной энергии растворения в неподвижной фазе при различных давлениях и времени удерживания в хроматографической колонке [26].

Альтернируют степени растворимости полиэфиров гексаметиленгликоля в этиловом спирте [27]. Характер альтернации представлен на рис. 2.

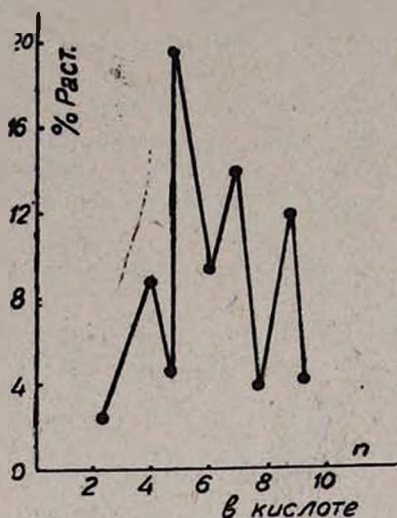


Рис. 2. Растворимость полиэфиров гексаметиленгликоля в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [27].

Эффект альтернации в физико-химических константах органических соединений отмечен в работах [28—30]. Для гомологических рядов (I—III) эффект альтернации проявляется в величинах энергии активации электропроводности [31].

Обнаружена альтернация в магнитной восприимчивости медных солей некоторых  $\alpha, \omega$ -дикарбоновых кислот [32]. Альтернируют магнитная восприимчивость и атомная поляризуемость комплексов бис-(*N*-алкилсалицилальдимин)никеля в бензоле, диоксане, хлороформе. Независимо от природы растворителя комплексы с четным числом метиленовых звеньев в алкильном заместителе дают более высокие значения атомной поляризуемости и магнитной восприимчивости [33].

Величины дипольных моментов ряда  $\alpha, \omega$ -дибромалканов, измеренные в бензоле, укладываются на две кривые в зависимости от четности-нечетности числа атомов углерода [34].

Альтернируют значения дипольных моментов метиленовых эфиров жирных кислот и диметиловых эфиров дикарбоновых кислот в диоксане [35]. Различаются дипольные моменты для гомологов ряда *n*-алканов при  $20^\circ$  в бензоле [36].

Известно проявление эффекта альтернации в значениях дипольных моментов эфиров холестерина [37, 38].

### III. Эффект альтернации в спектроскопических данных органических молекул

При изучении спектров ИК твердых дикарбоновых кислот установлено, что частоты в интервале от 800 до  $1000\text{ см}^{-1}$  альтернируют. Они выше для молекул, имеющих нечетное число атомов углерода [39].

В ИК спектрах *n*-алканов и *n*-карбоновых кислот также имеются различия между четными и нечетными членами рядов [40]. Для жидких *n*-алканов обнаружена альтернация в положении полосы полносимметричного валентного колебания  $\text{CH}_2$ -групп [41].

При изучении электронных спектров поглощения дефектоля, снятых в замороженных *n*-алканах, обнаружено наибольшее смещение максимума поглощения в случае *n*-алканов, содержащих нечетное число атомов углерода [42]. Установлено, что в спектрах фосфоресценции средняя высота метастабильного уровня дифенила в нечетных *n*-алканах, используемых в качестве растворителей, выше, чем в четных [43].

Методом тушения флуоресценции изучено внутримолекулярное взаимодействие в молекулах моно- и дикарбоновых кислот. С ростом числа метиленовых звеньев в молекуле тушащая способность алифатических кислот уменьшается, причем свойство это альтернирует при переходе от нечетных к четным гомологам [44].

Отмечена альтернация в значениях молярной экстинкции рядов  $\alpha, \alpha$ -дифенилалкенов и  $\alpha, \alpha, \omega$ -трифенилалкенов в зависимости от четности и нечетности числа атомов углерода в молекуле [45—47]. В УФ спектрах замещенных индандионов-1,3, снятых при 25° в хлороформе, обнаружено чередование интенсивности полос  $\pi-\pi^*$  и  $n-\pi^*$  переходов с  $\lambda=227$  и  $\lambda=330$  мμ [48].

Для γ-облученных *n*-алкилйодидов с четным числом атомов углерода наблюдаются более сложные спектры ЭПР, чем алкилйодидов с нечетным числом атомов углерода [49].

Альтернируют значения химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  некоторых циклических соединений в зависимости от размеров цикла [50, 51].

Измерен мультиплетный эффект в спин-решеточной релаксации для первых четырех членов гомологического ряда одноатомных спиртов с целью определения времени кросс-корреляции. По времени авто- и кросс-корреляции оценено время жизни метильной группы в положениях равновесия (рис. 3).

В спектрах ЯКР для ряда соединений  $\text{NaI}(\text{CH}_2)_n\text{NaI}$  в твердой фазе наблюдается осцилляция значений частоты  $\text{Cl}^{35}$  (ν) или частоты  $\text{Br}^{79}$  (ν) около некоторой средней величины. Начиная с  $n=4$ , частота  $\text{Cl}^{35}$  (ν) для четных гомологов больше, чем для нечетных гомологов [53].

Альтернирующая зависимость между значениями частоты ЯКР  $\text{Cl}^{35}$  (ν) и числом метиленовых звеньев получена для монохлорзамещенных алканов, дихлорангидридов алкан- $\alpha, \omega$ -дикарбоновых кислот, (хлорметил)алкиловых эфиров, алкил(*n*-хлорфенил)сульфидов и других рядов [54—58].

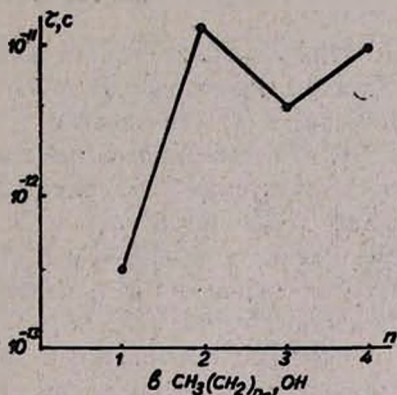


Рис. 3. Зависимость времени жизни  $\tau$ -группы  $\text{CH}_3$  в положениях равновесия от числа метиленовых звеньев в молекуле спирта [52].

Для серии дихлорангидридов алкан- $\alpha,\omega$ -дикарбоновых кислот  $\text{ClCO}(\text{CH}_2)_n\text{COCl}$  характер зависимости частоты ЯКР  $\text{Cl}^{35}$  ( $\nu^{77}$ ) от числа метиленовых звеньев аналогичен ряду  $\alpha,\omega$ -дихлоралканов. С увеличением  $n$  частота  $\nu^{77}$  резко понижается до  $n=4$ , а затем альтернирует.

Для гомологического ряда хлорметилалкиловых эфиров  $\text{ClCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  альтернация проявляется от  $n=0$  до  $n=9$ . Амплитуда альтернации затухает с  $n=5$ . Частота ЯКР  $\text{Cl}^{35}$  ( $\nu^{77}$ ) соединений ряда алкил( $n$ -хлорфенил)сульфидов  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$  при  $n=1-6$  линейно возрастает, а при  $n=7-12$  осциллирует около среднего значения  $\nu^{77}=34,95$  МГц. В ряду  $\text{ClGe}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{H}$  при четном значении  $n$  частота ЯКР  $\text{Cl}^{35}$  ( $\nu$ ) ниже, чем при соседних нечетных, как и в (хлорметил)алкиловых эфирах [59]. Альтернирование величин химических сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдается для атомов углерода в молекулах  $n$ -бутилциклогексил-1-адамантиламинов при их N-протонировании [60]. Альтернация наблюдалась также в спектрах ЯКР в [61].

#### IV. Эффект альтернации в физико-химических характеристиках жидкокристаллических систем

При изучении свойств жидких кристаллов обнаружен эффект альтернации, проявляющийся в самых различных физико-химических характеристиках этих систем.

На фазовой диаграмме жидким кристаллам соответствует область, характеризваемая температурой плавления, при которой твердые кристаллы переходят в жидкие, и температурой просветления, когда они превращаются в обычную изотропную жидкость. Альтернация в температурах плавления и просветления характерна для большинства гомологических серий [62—78].

Обобщая имеющиеся в литературе данные, можно сделать вывод, что практически во всех гомологических рядах имеет место четно-нечетная альтернация ширины мезофазы. Если в концевом заместителе содержится четное число атомов, то интервал мезофазы уже, чем у соседнего гомолога с нечетным числом атомов [79]. Форлендер, исследуя влияние заместителей типа R, OR, COOR (где  $\text{R}=\text{Alk}$ ) в различных гомологических рядах, установил:

1. Температуры нематико-изотропного перехода снижаются с ростом длины алкильной цепи. Снижение происходит с более или менее отчетливой альтернацией. С ростом длины алкильной цепи альтернация постепенно сглаживается.

2. Для очень длинных алкильных заместителей температуры изотропного перехода приближаются к  $80-120^\circ$ . Если температуры изотропного перехода первых членов гомологического ряда уже расположены в этой области или ниже ее, то они либо альтернируют только в пределах этой области, либо, альтернируя, возрастают, пока не достигнут этой области.

\* Здесь и далее алкильный заместитель можно представить как  $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ .

3. Аналогично зависят от длины алкильной цепи и тепловые характеристики фазовых переходов. Зависимость температуры нематико-изотропного перехода от алкильного заместителя и от анизотропии поляризуемости рассмотрена в работе [80].

Известно, что для жидких кристаллов характерна анизотропия оптических, электрических, магнитных и других свойств. Особые свойства жидких кристаллов обусловлены их внутренней молекулярной структурой. Для *n,n*-азооксифенолдиалкиловых эфиров, 4-*n*-алкил-4-цианобифенилов, 4-*n*-алкокси-4-цианобифенилов наблюдается альтернирующая зависимость диэлектрической анизотропии от числа атомов углерода в алкиле [81—83]. Альтернируют величины, связанные со степенью упорядоченности нематической фазы, энтальпия и энтропия фазовых переходов [84—86]. Отмечено альтернирование для 4,4-*n*-алкилазобензолов и 4-*n*-алкил-4-цианобифенилов анизотропии поляризуемости, а также характеристик, связанных с показателями преломления этих соединений [87, 88].

## V. Эффект альтернации в реакционной способности органических соединений

Эффект альтернации проявляется не только в физико-химических константах органических соединений, но и в реакционной способности большого числа гомологических серий. Альтернируют константы скоростей реакций, диссоциации и устойчивости комплексов, направление и выходы продуктов реакции.

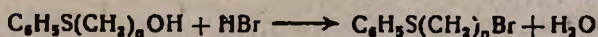
Эффект альтернации проявляется в константах устойчивости комплексов и константах равновесия. Так, константы устойчивости комплексов пикриновой кислоты с алкилбензолами, 1,1-дифенилалкенами, алкилнафталинами, 2-алкиларилиндандионами-1,3 альтернируют в зависимости от числа метиленовых звеньев в алкильном заместителе [89, 91].

В работе [92] отмечается, что осцилляция величин физических констант в зависимости от четности или нечетности числа атомов углерода в органических соединениях проявляется в самых разнообразных неожиданных случаях.

Еще в 1895 г. Меншуткин обратил внимание на то, что реакция бромистого аллила с членами гомологического ряда нормальных алифатических аминов в бензола при 100° с четными гомологами идет несколько быстрее, чем с нечетными [93].

Было найдено, что константы скорости реакции образования бромидов из оксисульфидов также зависят от четности и нечетности числа метиленовых групп [94].

Для оксисульфидов с четным числом метиленовых звеньев реакция идет с значительно большей скоростью, чем для нечетных гомологов вплоть до  $n=5$  (рис. 4).



Отмечено проявление альтернирующего эффекта в реакционной способности атома хлора в серии соединений  $A(CH_2)_nCl$  (где  $A$ —бензол или карбоксил) при действии йодистого калия [95].

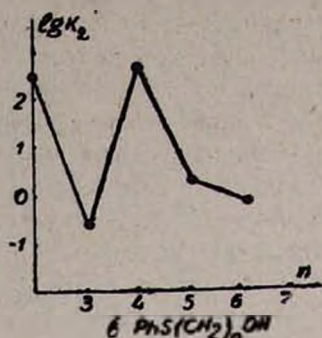
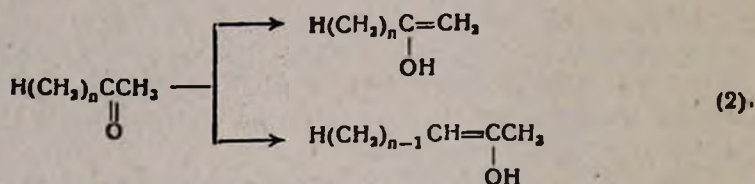


Рис. 4. Зависимость скорости реакции (1) от числа метиленовых звеньев в  $C_6H_5S(CH_2)_nOH$  [94].

Несомненный интерес представляют результаты изучения енолизации серии алифатических кетонов [96].



Характер зависимости скорости енолизации от числа метиленовых звеньев в молекуле одинаков для обеих реакций и представлен на рис. 5 и 6.

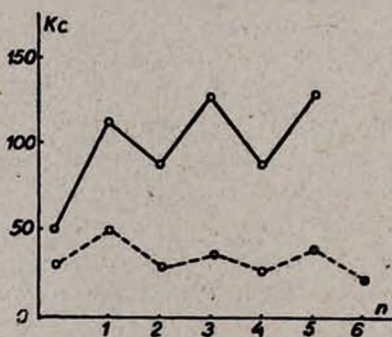


Рис. 5. Зависимость скорости образования енола от „n“ в серии  $H(CH_2)_nCOCH_3$  [96].

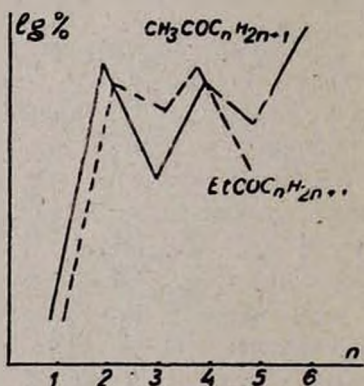
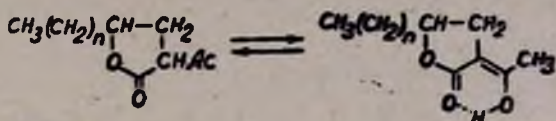


Рис. 6. Зависимость содержания енола от числа „n“ [96].

Аналогичная зависимость имеет место и при образовании йод- и бромпроизводных изученных кетонов [97].

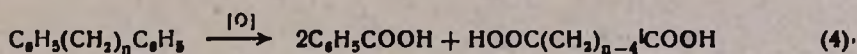
Число метиленовых групп в алкильном заместителе оказывает влияние на содержание енола в алкилацетилацетонах, растворенных в гексане [98].

Следует отметить, что даже удаленная алкильная группа в  $\gamma$ -алкил- $\alpha$ -ацето- $\gamma$ -бутиролактонах оказывает влияние на кетоенольную таутомерию, в зависимости от ее четности или нечетности [99].

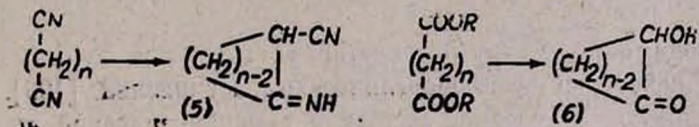


Медные хелаты, образуемые енольными формами четных лактонов, являются более эффективными катализаторами полимеризации стирола в массе [100].

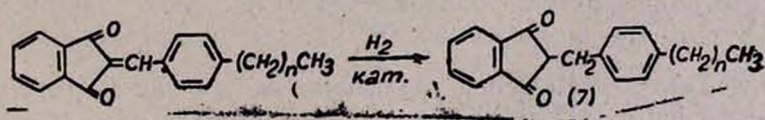
Установлено, что в реакции окисления  $\alpha,\omega$ -дифенилалканов кислородом воздуха нечетные члены гомологического ряда более устойчивы к окислению, чем соседние гомологи [101, 102]. Скорости окисления  $\alpha,\omega$ -дифенилалканов, энергии активации и компенсационно связанные с ними величины предэкспонентов показывают четкий альтернирующий эффект [103]. Следует отметить, что для ряда 1,1-дифенилалканов альтернация отсутствует.



В реакции циклизации динитрилов и диэфиров дикарбоновых кислот при  $n=11-20$  выходы циклических продуктов зависят от четности или нечетности числа метиленовых звеньев в исходных молекулах [104]. Выходы циклических продуктов выше для нечетных гомологов в обеих сериях соединений.



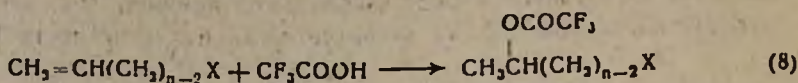
При каталитическом гидрировании 2- $n$ -алкилбензилидениндандионов-1,3 над скелетным никелем при 25° скорость реакции зависит от числа метиленовых звеньев в алкильном заместителе.



Константы скорости реакции (7) [105, 106]

| $n$                          | Н   | 0   | 1   | 2   | 3   |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\Delta V/\Delta t$ , мл/мин | 0,8 | 2,5 | 1,1 | 2,3 | 1,8 |
| $\Delta E$ , мВ              | 84  | 150 | 111 | 143 | 120 |

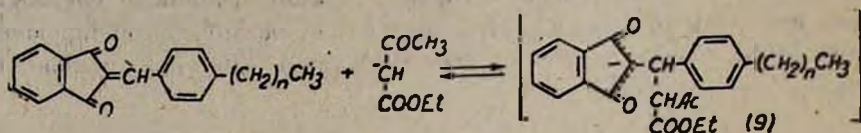
Альтернация в скоростях гидрирования 2-*n*-алкилбензилидениндандионов-1,3 проявляется при катализе Pd, Pt, Ro катализаторами [105, 106]. В реакции присоединения трифторуксусной кислоты к алкенам альтернируют константы скорости реакции [107].



Константы скорости реакции (8) [107]

| <i>n</i>                      | 1  | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
|-------------------------------|----|------|------|------|------|------|------|------|
| $K \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$ | 12 | 11,4 | 14,7 | 15,4 | 16,8 | 16,4 | 18,4 | 15,9 |

Для реакции присоединения ацетоуксусного эфира к *n*-алкилпроизводным 2-бензилидениндандиона-1,3 в присутствии пиридина альтернирует константа скорости прямой реакции [108].

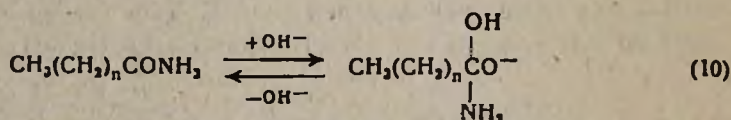


Константы скорости реакции (9) [108]

| <i>n</i>                                                             | 0  | 1  | 2  | 3  |
|----------------------------------------------------------------------|----|----|----|----|
| $K_1 \cdot 10^3, \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$<br>(прямая реакция) | 39 | 14 | 91 | 27 |

Отмечена альтернация в константах скоростей водно-щелочного гидролиза некоторых фосфорорганических соединений [109].

Установлено чередование низких и высоких значений параметров активации при водно-щелочном гидролизе амидов карбоновых кислот.



Скорость же реакции при удлинении цепочки или ее разветвлении понижалась [110, 111]. При введении фенильной группы в  $\alpha$ -положение алифатических амидов осциллируют параметры активации гидролиза [112].

Альтернируют энтальпии активации гидролиза ацетиламидов. Следует отметить, что альтернация для кислого и щелочного гидролиза носит противоположный характер [113].

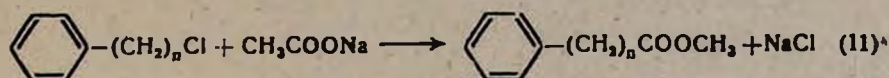
Энтальпии активации гидролиза ацетамидов  $\text{CH}_3\text{CONHR}$  [113]

| R в $\text{CH}_3\text{CONHR}$ | H    | $\text{CH}_3$ | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_3\text{H}_7$ | $\text{C}_4\text{H}_9$ |
|-------------------------------|------|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $\Delta H \neq \text{кисл.}$  | 22,0 | 20,6          | 22,1                   | 17,6                   | 22,0                   |
| $\Delta H \neq \text{щел.}$   | 13,3 | 16,6          | 16,1                   | 16,4                   | 15,4                   |

Исследован щелочной гидролиз моно- и диацильных производных 2-метил-4-анилино-1,2,3,4-тетрагидрохинолина. Установлена альтернативная констант скоростей и параметров активации этого процесса [114].

Отмечено влияние четности-нечетности числа атомов углерода в бромистых алкилах на константу гидролиза этих соединений [115].

Изучена кинетика взаимодействия  $\omega$ -хлоралкилбензолов с ацетатом натрия [116].



Вычислены значения энергии активации и значения энтропии, которые коррелируют с чередующимися константами скорости.

Энергия активации и энтропии для реакции (11) [116]

| n в $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ | 1     | 2     | 3     | 4     |
|----------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $E$ , ккал/моль                                    | 16,9  | 22,9  | 18,4  | 20,6  |
| $\Delta S$                                         | -26,7 | -20,4 | -30,8 | -25,4 |

Интересные данные получены при изучении фотохимической и термической *цис-транс*-изомеризации *n,n*-ди-*n*-алкилазобензолов [117]. Скорости изомеризации альтернируют в зависимости от числа метиленовых звеньев в алкильном заместителе. Скорость изомеризации определялась как отношение концентраций изомеров *транс/цис*.

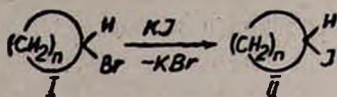
Для циклических соединений в некоторых случаях зависимость реакционной способности от размеров кольца носит четно-нечетный характер. Так, при изучении кето-енольного равновесия у эфиров цикланон-2-карбоновых кислот обнаружено, что выход енола зависит от величины кольца исходного эфира. Эфиры с четным числом атомов углерода в кольце имели больший процент содержания енольной формы [118].

Процентное содержание енола у эфиров цикланон-2-карбоновых кислот [118]

| Число атомов C в кольце | 5 | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 |
|-------------------------|---|----|----|----|----|----|----|
| % енола                 | 5 | 57 | 12 | 40 | 15 | 50 | 9  |

Измерения проводились методом потенциометрического титрования. Следует отметить, что эффект альтернации проявляется от  $n=5$  до  $n=11$  с высокой разницей между четными и нечетными гомологами.

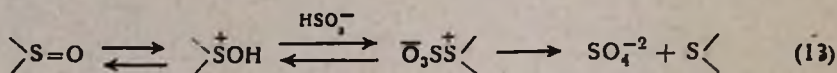
Подобно серии  $C_6H_5CO(CH_2)_nCl$  галоидпроизводные цикланов в реакции с йодистым калием в ацетоне при  $25^\circ$  дают альтернирующую зависимость констант скоростей реакции от числа метиленовых звеньев в цикле [119].



Константы скоростей реакции (12) [119]

| В соединении I                                | 4    | 5    | 6     | 7    | 8    |
|-----------------------------------------------|------|------|-------|------|------|
| $K \cdot 10^3, \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ | 0,01 | 2,1  | 0,013 | 1,3  | 0,4  |
| $E, \text{ кал/моль}$                         | 24,5 | 20,4 | 23,5  | 20,4 | 2,12 |

Изучено восстановление циклических сульфоксидов в соответствующие сульфиды под действием бисульфита натрия [120].



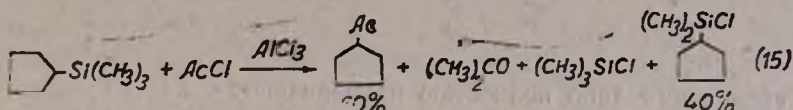
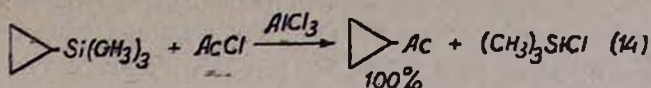
Результаты опытов показывают, что скорость восстановления альтернирует в зависимости от четности-нечетности числа атомов углерода в кольце. Процент восстановления через 60 мин составляет 18 и 16 для четырех и шестичленного кольца, соответственно. Сульфоксиды с пяти- и семичленными кольцами за то же время восстанавливались на 100 и 52%. В работе [121] отмечено, что равновесие 2-формилцикланов в гексане зависит от четности-нечетности углеродных атомов в цикле.

Для циклических карбоновых кислот показана альтернация в константах диссоциации [122].

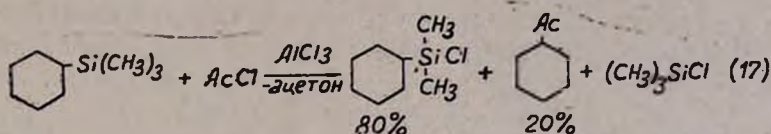
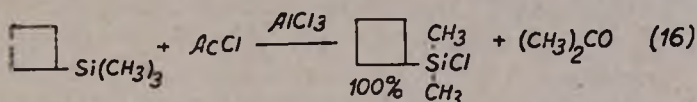
Константы диссоциации  $(CH_2)_{n-1}CH_2COOH$  [122]

| $n$    | 3                    | 4                    | 5                    | 6                    |
|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $pK_a$ | $1,49 \cdot 10^{-5}$ | $1,64 \cdot 10^{-5}$ | $1,03 \cdot 10^{-5}$ | $1,26 \cdot 10^{-5}$ |

Интересный пример альтернации приведен в работе [123]. В реакции между циклоалкилтриметилсианом и хлористым ацетилом в присутствии  $AlCl_3$  происходит разрыв связи  $Si-C$  с образованием кетона и хлорсилана. Разрываться может как связь  $CH_3-Si$ , так и связь циклоалкил-Si. Исследование показало, что при нечетном числе  $CH_2$ -групп в цикле рвется преимущественно ( $n=5$ ) или исключительно ( $n=3$ ) связь циклоалкил-Si с образованием циклоалкилкетонов.



При четном числе  $\text{CH}_2$ -групп рвется преимущественно ( $n=6$ ) или исключительно ( $n=4$ ) связь  $\text{CH}_3-\text{Si}$  с образованием ацетона.



Эта работа интересна тем, что эффект альтернации проявляется в направлении реакции, в то время как в рассмотренных ранее работах явление альтернации, проявляющееся в скоростях реакций, не приводит к изменению направления. Вместе с тем, при достаточно большой разнице в скоростях возможно изменение направления реакции в зависимости от четности-нечетности членов одного гомологического ряда.

В 1920 г. Фишер, изучая окисление парафинов кислородом воздуха в присутствии бикарбоната натрия как катализатора при  $170^\circ$ , обнаружил, что с высоким выходом образуются только кислоты с нечетным числом атомов углерода  $\text{C}_{13}$ ,  $\text{C}_{15}$ ,  $\text{C}_{17}$ ,  $\text{C}_{19}$ . По мнению автора, кислоты с четным числом атомов углерода более реакционноспособны и в данных условиях деструктивно окисляются и поэтому не накапливаются в продуктах реакции [124]. Установлено, что дикарбоновые кислоты с нечетным числом углеродных атомов разлагаются при более низких температурах, чем кислоты с четным числом атомов углерода [125] (рис. 7).

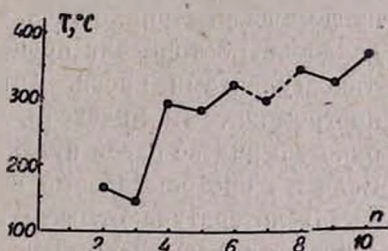
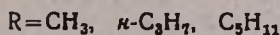


Рис. 7. Изменение температуры декарбоксилирования дикарбоновых кислот в зависимости от числа атомов углерода в кислоте [125].

При изучении реакционной способности 1-фталойл-2-*n*-алкилбензилциклопропанов было установлено, что эти соединения при нагревании в течение 10—30 мин при  $150^\circ$  ведут себя различно, в зависимости от четности-нечетности алкильного заместителя [126].



1-Фталоил-2-*n*-алкилбензилциклопропаны с  $R = CH_3, C_3H_7, C_5H_{11}$  в расплаве изомеризуются до 1-фталоил-3-*n*-алкилбензил-2-пропенов, в то время как их аналоги с  $R = H, C_2H_5, C_4H_9$  в этих условиях не изменяются. В тех случаях, когда нагревание проводится при  $180^\circ$  и выше, изомеризации подвергаются все члены гомологического ряда. Приведенный случай является пока уникальным, т. к. в найденных условиях соединения либо полностью изомеризуются, либо вовсе не изменяются в зависимости от четности или нечетности алкильного заместителя, расположенного далеко от реакционного центра.

Необходимо отметить, что при попытке провести опыт в растворе полярного или неполярного растворителя эффект альтернации полностью ликвидируется. Эти данные позволяют считать, что альтернация реакционной способности в этом случае обусловлена не строением молекулы, а коллективным эффектом молекул. Можно было предположить, что эффект этот связан с существованием жидкокристаллической фазы, тем более, что температуры плавления этих соединений также альтернируют:

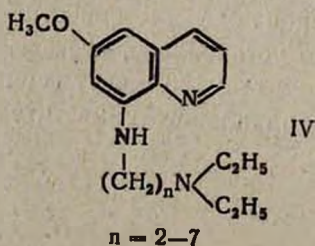
|                    |      |        |          |                     |                     |             |
|--------------------|------|--------|----------|---------------------|---------------------|-------------|
| Т. пл., $^\circ C$ | 99,5 | 62     | 79       | 64                  | 54                  | 51          |
| R                  | H    | $CH_3$ | $C_2H_5$ | <i>n</i> - $C_3H_7$ | <i>n</i> - $C_4H_9$ | $C_5H_{11}$ |

Однако исследование не установило жидкокристаллической структуры этих соединений.

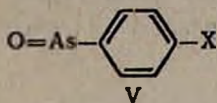
## VI. Эффект альтернации в биологической активности

Известно, что некоторые производные индандиона-1,3 проявляют анти-К-витаминную активность. Витамин К играет большую роль в процессе свертываемости крови в живом организме. Он стимулирует процесс свертывания крови, ее коагуляцию. Некоторые производные индандиона-1,3 тормозят процессы коагуляции крови, т. е. являются антикоагулянтами крови. Анти-К-витаминная активность определяется протромбиновым индексом, выраженным в процентах. Если протромбиновый индекс равен нулю, то вещество высокоактивно как коагулянт. Если же протромбиновый индекс равен 100%, то вещество неактивно.

В литературе отмечен эффект альтернации в анти-К-витаминной активности некоторых производных индандиона-1,3 [127, 128]. В работах [129, 130] показано, что антималярийная активность производных 6-метокси-8-аминохинолина альтернирует в зависимости от числа метиленовых звеньев. Антималярийная активность характеризуется терапевтическим индексом J, представляющим собой отношение максимально переносимой дозы к максимально лечебной.



Поведение карбоновых кислот различно в процессе метаболизма. При кровоизлиянии в печени карбоновые кислоты, содержащие четное число атомов углерода, распадаются до ацетона, а кислоты с нечетным числом атомов углерода не распадаются [131]. Альтернирует трипа-ноцидная активность соединений серии V [132].



X — остаток карбоновой кислоты

Изученный гомолитический ряд лактонов проявляет альтернирующую зависимость биокаталитического эффекта от числа метиленовых звеньев [100].

При рассмотрении экспериментальных данных проявления эффекта альтернации, естественно, возникает вопрос о природе этого явления.

В свое время существовали теории остаточной валентности, чередующейся потребности в средстве, теория альтернирующей полярности [133—136]. Однако эти теории были оставлены, т. к. не получили физического и химического обоснования. Наибольшее число работ связано с попытками объяснения эффекта альтернации в твердом состоянии [137].

Некрасов связывает эффект альтернации с существованием *цис*- и *транс*-изомерии, полагая при этом, что этот эффект должен проявляться в свойствах, связанных с твердым состоянием вещества [1]. Некоторое распространение получили взгляды, связывающие различия между членами гомологического ряда с гиперконъюгацией алкильных групп [138—141].

Ряд ученых полагает, что причиной существования эффекта являются различия во внутренней энергии гомологов [142, 143]. Китайгородский пишет: «Существуют различия физико-химических свойств между четными и нечетными парафинами». Мюллер правильно указал, что причина этого явления кроется в структуре самой цепи, имея в виду различную симметрию четных и нечетных молекул [144]. Основные положения «теории упаковки» сформулированы Китайгородским и его школой [144, 145, 147], а также в работах [146, 148]. Фешин и Воронков объясняют альтернацию в частотах ЯКР органических соединений геминальными взаимодействиями метиленовых групп в молекулах. По мнению этих авторов, отчетливое альтернирование тех или иных свойств наблюдается только в случае плоской зигзагообразной углеродной цепи- $(\text{CH}_2)_n$ -, реализующейся лишь в твердом состоянии [61, 149].

Залукаев полагает, что эффект альтернации связан только с различиями в энтропии между четными и нечетными членами гомологических рядов  $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$ . По мнению автора, у четных членов ряда  $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$  возможно перераспределение электронной плотности между связями таким образом, что они могут напоминать конъюгированные полиены. Эффект альтернации, по мнению автора, возможен лишь в надмолекулярных образованиях—сольватных ассоциатах, молекулярных комплексах, хемосорбатах, клатратах и, конечно, в кристаллическом состоянии [150].

Рассмотрение известных случаев проявления альтернации показывает, что это явление зафиксировано в самых разнообразных свойствах соединений, в том числе химических свойствах. Особый интерес, по нашему мнению, вызывают реакции, которые в определенных условиях идут либо не идут в зависимости от четности-нечетности числа атомов углерода в заместителе. В настоящее время известна только одна такая реакция, но можно надеяться, что их число будет расти.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Некрасов Б. В. — ЖРФХО, 1928, т. 60, № 1, с. 19.
2. Bayer A. — Chem. Ber., 1877, Bd. 15, № 10, S. 1286.
3. Kraft F. — Chem. Ber., 1882, Bd. 15, № 12, S. 1711.
4. Общая органическая химия./Ред. Кочетков Н. К. — М., Химия, 1983, т. 1, с. 73.
5. Горбов А. И. — ЖРФХО, 1898, т. 30, № 3, с. 336.
6. Соломин В. А. — ЖРФХО, 1898, т. 30, № 8, с. 819.
7. Kaarsermaker S. — Coors J. Res. trav. chim., 1952, vol. 71, p. 261.
8. Химический энциклопедический словарь. М., Советская энциклопедия, 1983.
9. Коршак В. В., Виноградова С. В. — Изв. АН СССР, ОХН, 1963, № 6, с. 1121.
10. Коршак В. В., Виноградова С. В., Беляков В. М. — Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 8, с. 1000.
11. Коршак В. В., Виноградова С. В. — ДАН СССР, 1953, т. 89, к. 1017.
12. Коршак В. В., Виноградова С. В., Власова Е. С. — ДАН СССР, 1954, т. 94, с. 61.
13. Коршак В. В., Виноградова С. В., Беляков В. М. — Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 6, с. 737.
14. Коршак В. В., Виноградова С. В. — Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 6, с. 746.
15. Виноградова С. В. — Исследование в области гетероцепных полиэфиров. Автореферат на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М., ИХЭОС, 1959.
16. Коршак В. В., Виноградова С. В., Власова Е. С. — Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 6, с. 1097.
17. Price R. C., Perry S. G. — Indian, J. Chem., 1968, vol. 23, p. 744.
18. Петров А. А. — Химия алканов. М., Наука, 1974, с. 14, 27.
19. Патрикеев Г. А. — ЖФХ, 1979, т. 53, № 11, с. 2980.
20. Тиличев М. Д., Пешков В. П., Юганова С. А. — ЖОХ, 1951, т. 21, с. 1229.
21. Фрейдлиг Г. Н. — Аليفатические дикарбоновые кислоты. М., Химия, 1978, с. 9.
22. Blach O. — Z. phys. Chem., 1905, Bd. 50, S. 43.
23. Breusch F. L., Ulusooy E. — Fette Seifen Anstrich, 1964, Bd. 66, S. 1.
24. Залукаев Л. П., Барсукова Л. Г., Алферова С. И. — Деп. ОНИИТЭХим № 791, ХП-Д80 от 11. 08. 80, Черкассы.
25. Залукаев Л. П., Коптева Н. И., Фролова В. В. — Деп. ОНИИТЭХим № 46, ХП-Д80 от 8.01.80, Черкассы.
26. Вигдергауз М. С., Сёмкин В. И. — ЖФХ, 1972, т. 46, № 4, с. 948.
27. Коршак В. В., Виноградова С. В., Власова Е. С. — Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 6, с. 1089.
28. Prelog V. — Bull. soc. chim. France, 1960, p. 1433.
29. Kaufmann N. P. — Analyse der Fette und Fettprodukte, Berlin, 1958, S. 305.
30. Тернер Р. Б. — Сб. «Теоретическая органическая химия». М., Химия, 1960, с. 253.
31. Залукаев Л. П., Воронков М. Г., Анохина И. К., Виенковская Д. Т., Пономарева Л. Ф., Михайлова Т. И., Можжев Г. М., Колкунова Г. С. — ДАН СССР, 1977, т. 233, № 1, с. 117.
32. Asai O., Kishita M., Kubo M. — J. Phys. Chem., 1959, vol. 63, p. 96.
33. Sacconi L., Paoletti P., Del Reg. — J. Am. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 4062.
34. Внутреннее вращение молекул./Ред. Орвилл-Томаса В. Д. — М., Мир, 1977, с. 44.

35. Камрадзис А. Г., Лиепинь Я. Р., Янковска И. С., Страдынь Я. П. — Изв. АН Латв. ССР, Сер. хим., 1977, № 1, с. 69.
36. Gieseler G., Plitz E. — Chem. Ber., 1962, Bd. 95, №. 1, S. 96.
37. Geopalakrishna C. V. S. S. V., Harahadh C., Murty C. R. K. — Trans. Faraday Soc., 1967, vol. 63, №. 8, p. 1953.
38. Chandra S., Bahadur B. — J. chim. phys. et phys. chim. biol., 1973, vol. 70, №. 4, p. 605.
39. Wehrli M., Fichter R. — Helv. Phys. Acta, 1941, vol. 14, p. 189.
40. Беллами Л. — Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М., Химия, 1971, с. 38, 45, 247.
41. Кольрауш К. — Спектры комбинационного рассеивания. М., ИЛ, 1952, с. 186.
42. Худяков Л. П., Шереметьев Г. Д. — Сб. «Спектроскопия. Методы и применение». М., Наука, 1973, с. 242.
43. Тепляков П. А., Трусов В. В. — Изв. вузов, сер. физ., 1965, т. 3, с. 69.
44. Антипова Л. А., Фофонова Р. П., Морозова Ю. П. — Изв. вузов, сер. физ., 1973, № 11, с. 126.
45. Залукаев Л. П., Воробьева Р. П., Шмырева Ж. В., Олейникова Т. А. — ЖОХ, 1974, т. 44, № 5, с. 1141.
46. Шмырева Ж. В. — Новые данные по эффекту альтернации. Автореферат на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Воронеж, ВГУ, 1972.
47. Jouling A., Brini M. — Bull. soc. chim. France, 1964, №. 4, p. 693.
48. Залукаев Л. П., Воробьева Р. П., Олейникова Т. А., Шмырева Ж. В. — ЖПС, 1973, т. 19, с. 750.
49. Egland R. J., Ogren P. J., Willard J. E. — J. Phys. Chem., 1971, vol. 75, p. 467.
50. Petersen P. E. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 4180.
51. Fritz H., Logemann E., Schill G., Winkler T. — Chem. Ber., 1976, Bd. 109, S. 1258.
52. Дараган В. А. — ДАН СССР, 1977, т. 232, с. 114.
53. Сёмин Г. К. — ДАН СССР, 1964, т. 158, с. 1169.
54. Воронков М. Г., Гиллер С. А., Гончарова И. Н., Миронова Л. И., Фешин В. П. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1969, № 2, с. 250.
55. Воронков М. Г., Фешин В. П., Попова Э. П. — ТЭХ, 1971, т. 7, с. 40.
56. Воронков М. Г., Фешин В. П. — ТЭХ, 1971, т. 7, с. 444.
57. Воронков М. Г., Фешин В. П., Никольская А. Н., Никитин П. А., Левакова Е. П., Берестенников И. И., Волков А. Н. — ДАН СССР, 1973, т. 212, с. 618.
58. Фешин В. П., Воронков М. Г., Алиев И. А., Шахгельдиев М. А., Кулиев А. М., Романенко Л. С. — ЖОрХ, 1975, т. 12, с. 1040.
59. Фешин В. П., Воронков М. Г., Зуева Г. Я., Романенко Л. С., Липатова Г. В. — ДАН СССР, 1972, т. 232, с. 1370.
60. Фешин В. П., Хамаганова Л. Д., Воронков М. Г., Ясман Я. Б., Курамышин Р. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 569.
61. Фешин В. П., Хамаганова Л. Д., Воронков М. Г., Дубинская Э. Н., Комаров В. Г., Ясман Я. Б., Курамышин Р. А. — ЖОХ, 1982, т. 52, с. 1401.
62. Elser W., Pohlman J. L. W., Boyd P. R. — In Liquid Crystal. 3, Part. 2, London, 1972, p. 619.
63. Dave J. S., Kurlan G. — Indian J. Chem., 1973, vol. 11, №. 8, p. 833.
64. Pink D. A. — J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, № 6, p. 2533.
65. Van Meter J. P., Seidel A. K. — J. Org. Chem., 1975, vol. 40, p. 2998.
66. Gray C. W., Mosley A. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. 11, 1976, p. 97.
67. Kresse H., Lücke K. H., Schmidt P., Demus D. — Z. phys. Chem. (DDR), 1977, Bd. 258, № 4, S. 785.
68. Болотин Б. М., Чернова Н. И., Зерюкина Л. С., Титова Н. В., Петрова Г. С. — Сб. «Жидкие кристаллы», Иваново, 1977, с. 113.
69. Ratna B. R., Shashidhar R. — J. Mol. Cryst. and Liq. Crystal., 1977, vol. 42 p. 185.
70. Yamamoto R., Ishihara S., Hayakawa S., Morimoto K. — Phys. Lett., 1977, vol. 40, №. 5, p. 414.

71. *Byron D. J., Lacey D., Wilson R. C.* — J. Mol. Cryst. and Liq. Crystal, 1978, vol. 45, p. 265.
72. *Болотин Б. М., Лосева М. В., Жданов С. Н.* — Жидкие кристаллы. М., Химия, 1979, с. 9.
73. *Sadashiva B. K.* — J. Mol. Cryst. and Liq. Crystal., 1979, vol. 53, p. 253.
74. *Dave J. S., Kurlan G., Patel N., R.* — Indian J. Chem., 1980, vol. A19, p. 1161.
75. *Thaker N. N., Trivedi K. N.* — Indian J. Chem., 1981, vol. A20, d. 291.
76. *Maler W., Saupe A.* — Z. Naturforsch., 1957, Bd. 12a, № 8, S. 668.
77. *Maler W., Saupe A.* — Z. Naturforsch., 1959, Bd. 14a, S. 882.
78. *Wlygand C., Gabler R.* — J. pract. Chem., 1938, Bd. 151, S. 215.
79. Жидкие кристаллы./Ред. Жданов С. И. — М., Химия, 1979, с. 151.
80. *Takatsu H., Takeuchi K., Sato H.* — J. Mol. Cryst. and Liq. Crystal., 1983, vol. 100, p. 345.
81. *Kast W.* — Angew. Chem., 1955, vol. 67, p. 592.
82. *Yamamoto R., Ishihara S., Hayakawa S., Morimoto K.* — Phys. Lett., 1978, vol. A 69, № 4, p. 276.
83. *Lalanne J. R., Lemaire B., Rouch J., Vaucamps C., Proutiere A.* — J. Chem. Phys., 1980, vol. 73, № 4, p. 1927.
84. *Plies A. Ruben D. J., Allison S.* — Phys. Rev. Lett., 1974, vol. 33, № 17, p. 1002.
85. *Лобастова С. А., Сонин А. С., Чувыров А. Н.* — Кристаллография, 1978, т. 23, № 2, с. 327.
86. *Jeu W. H. de, van der Veen J., Goossens W. J. A.* — Solid State Commun., 1973, vol. 12, p. 405.
87. *Parnelx J. P., Chapoton A.* — Acta phys. pol. 1978, vol. A54, № 5, p. 667.
88. *Karat P. P., Madhusudana N. V.* — J. Mol. Cryst. and Liq. Crystal., 1976, vol. 36, № 1—2, p. 51.
89. *Залукаев Л. П., Шмырева Ж. В., Воробьева Р. П.* — Сб. «Электроника и химия в кардиологии». Воронеж, ВГУ, т. 61, вып. 4, с. 170.
90. *Залукаев Л. П., Шмырева Ж. В., Воробьева Р. П.* — ЖОХ, 1972, т. 42, с. 414.
91. *Anderson H. D., Hammick D. L.* — J. Chem. Soc., 1950, p. 1089.
92. *Комаров В. А.* — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 3683.
93. *Миншуткин Н. А.* — ЖРФХО, 1895, т. 27, с. 142.
94. *Bennett G. M., Mosses A. N.* — J. Chem. Soc., 1931, p. 2956.
95. *Conant J. B., Kirner W. R.* — J. Am. Chem. Soc., 1924, vol. 46, p. 232.
96. *Cardwell H. M. E., Kilner A. E. H.* — J. Chem. Soc., 1951, p. 2430.
97. *Gero A.* — J. Org. Chem., 1954, vol. 19, p. 1980.
98. *Залукаев Л. П., Пономарева Л. Ф., Можаяв Г. М.* — Деп. ВИНТИ, № 2119—75.
99. *Залукаев Л. П., Пономарев Ф. Г., Пономарева Л. Ф.* — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 983.
100. *Залукаев Л. П., Пономарева Л. Ф., Викин Б. П., Воробьева Р. П., Завражнов В. И., Мацинковский Е. В., Охремчик С. А.* — Изв. вузов, сер. хим. технол., 1975, т. 18, с. 1846.
101. *Эвентова М. С., Борисов П. П., Чистякова М. В.* — Вестн. МГУ, 1955, № 8, с. 77.
102. *Эвентова, М. С., Борисов П. П., Чистякова М. В.* — Вестн. МГУ, сер. физ.-хим., 1957, № 3, с. 185.
103. *Кузнецов П. М., Иванов П. Г.* — Сб. Труды Ставропольского пединститута. Ставрополь, 1957, т. 11, с. 167.
104. *Прелог В.* — Перспективы развития органической химия. М. ИЛ, 1959, с. 8.
105. *Залукаев Л. П., Анохина И. К., Миттов О. Н., Ермолаева М. Г.* — ДАН СССР, т. 215, с. 103.
106. *Залукаев Л. П., Фасман А. Б., Анохина И. К., Миттов О. Н., Горохов А. П.* — ДАН СССР, 1975, тт. 221, с. 1089.
107. *Peterson P. E., Casey C., Tao E. V. P., Agtarap A., Thompson G.* — J. Am Chem. Soc., vol. 87, p. 5164.
108. *Анохина И. К.* — Электронные эффекты алкильных групп. Автореферат на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Воронеж, ВГУ, 1968.
109. *Розенгарт Е. В., Година Е. И., Годовиков Н. Н.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, № 8, с. 1370.

110. Bolton P. D., Jackson G. L. — Aust. J. Chem., 1971, vol. 24, p. 969.
111. Залукаев Л. П. — ЖОрХ, 1976, т. 7, с. 1600.
112. Zavolani D., Coci F. — Chem. Oil. and Romania, 1967, № 4, p. 37.
113. Yamana T., Mizikami Y., Tsuji A., Yasuda Y., Masuda K. — Chem. Pharm. Bull., 1972, vol. 20, p. 881.
114. Филипов А. И. — Щелочной гидролиз и некоторые физико-химические свойства амидов тетрагидрохинолинового ряда. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Воронеж, ВГУ, 1978.
115. Bennett G. M., Reynolds F. M. — J. Chem. Soc., 1935, p. 131.
116. Okamoto K., Kita T., Shingu H. — Bull. Chem. Japan, 1967, vol. 40, p. 1908.
117. Афанасьев С. В. — Обменные взаимодействия *цис-транс*-изомеризации азобензолов. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Воронеж, ВГУ, 1975.
118. Schwarzenbach G., Zimmermann M., Prelog V. — Helv. Chim. Acta, 1951, vol. 44, p. 1954.
119. Fierens P., Verschelden P. — Bull. Soc. chim. Belges, 1952, vol. 61, p. 427, p. 609.
120. Johnson C. R., Bacon C. C., Rigau J. J. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 919.
121. Строение и таутомерные превращения  $\beta$ -декарбонильных соединений. Рига, Зинатне, 1977, с. 140.
122. Kortüm J., Vogel W., Andrussov K. — Pure Appl. Chem., 1961, vol. 1, p. 190.
123. Grignon-Dubois M., Dunogues J., Calas R. — Canad. J. Chem., 1980, vol. 58, p. 291.
124. Fischer F., Schnelder W. — Chem. Ber., 1920, Bd. 53, s. 922.
125. Коршак В. В., Рогожин С. В. — Изв. АН СССР, ОХН, 1952, с. 531.
126. Аяферова С. И., Кудряцева Г. А., Залукаев Л. П., Парнес З. И. — ЖОрХ, 1982, т. 18, с. 1261.
127. Залукаев Л. П. — Обменные взаимодействия в органической химии. Воронеж, ВГУ, 1974.
128. Залукаев Л. П., Анохина И. К., Аверьякова И. А. — ДАН СССР, 1968, т. 181, с. 103.
129. Магидсон О. Ю. — ЖОХ, 1934, т. 4, с. 253.
130. Магидсон О. Ю. — ЖОХ, 1935, т. 5, с. 1506.
131. Карер П. — Курс органической химии. М., Госхимиздат, 1962, с. 242.
132. Иоффе Н. — Очерки изысканий химикотерапевтических веществ. Л., 1948, с. 38.
133. Flärschelm B. — Chem. Ber., 1906, Bd. 39, s. 2015.
134. Cuy E. J. — J. Am. Chem. Soc., 1910, vol. 42, p. 503.
135. Falk K. G., Nelson J. M. — J. Am. Chem. Soc., 1910; vol. 32, p. 1637.
136. Lucas H. J., Jameson A. Y. — J. Am. Chem. Soc., 1924, vol. 46, p. 2475.
137. Уэструм Э., Мак-Каллаф Д. — Физика и химия твердого состояния органических соединений. М., Мир, 1967, с. 64.
138. Mulliken R. S., Rieke C. A., Brown W. G. — J. Am. Chem. Soc., 1941, vol. 63, p. 41.
139. Morrison J. D., Robertson J. M. — J. Chem. Soc., 1949, p. 980, 987, 1001.
140. Дьюар М. Дж. С. — Сверхпроводимость. М., Мир, 1965.
141. Cardwell H. M. E., Kilner A. E. H. — J. Chem. Soc., 1951, p. 2430.
142. Никифоров В. К., Корольков И. И. — ЖОХ, 1937, т. 7, с. 2139.
143. Обрешинов И. В. — Ж. экспер. теор. физики, 1949, т. 19, с. 396.
144. Китайгородский А. И. — Молекулярные кристаллы. М., Наука, 1971, с. 61.
145. Китайгородский А. И., Мнюх Ю. В., Нечитайло Н. А. — Кристаллография, 1958, т. 3, с. 298.
146. Мнюх Ю. В. — ЖСХ, 1960, т. 1, с. 3, 370.
147. Китайгородский А. И., Мнюх Ю. В. — ДАН СССР, 1958, т. 121, с. 291.
148. Sydon E. — Acta Chem. Scand., 1955, vol. 9, p. 1685.
149. Фешин В. П., Воронков М. Г. — ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 1166.
150. Залукаев Л. П. — Деп. ОНИИТЭХим, № 236°0, Д-80 от 29. 3. 80, Черкассы.

## НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Г. Б. АЙВАЗЯН, С. М. АЙРАПЕТЯН, А. К. БАДАЛЯН,  
Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 XI 1985

Описан новый метод полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя путем предварительной химической модификации наполнителя полимером, набухающим в мономере основного полимера. Изучены некоторые закономерности процесса.

Рис. 2, библиограф. ссылок 2.

Создание полимерных композитов, наполненных доступными дисперсными наполнителями и обладающих повышенными эксплуатационными свойствами, в настоящее время, когда остро стоит проблема нефти и газа—основного сырья полимеров—является актуальной задачей. Традиционный метод механического смешения полимера и наполнителя имеет ряд недостатков. Сравнительно простой метод—полимеризационное наполнение, заключающееся в полимеризации мономеров в присутствии наполнителей, не всегда гарантирует равномерное распределение наполнителя. Последнее достижение в этом направлении—полимеризационное наполнение с закреплением катализатора или инициатора на поверхности наполнителя, благодаря чему полимеризация инициируется с поверхности твердой фазы и образующийся полимер получается химически связанным с наполнителем. Метод обеспечивает равномерное распределение наполнителя, при этом легко регулировать толщину полимерного слоя и частоту прививки [1, 2].

Нашими исследованиями показана возможность нового метода полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя. Локализация мономера в зоне поверхности наполнителя осуществляется предварительной химической прививкой на наполнителе полимера, набухающего в мономере основного полимера. При добавлении мономера, содержащего маслорастворимый инициатор, к водной дисперсии модифицированного указанным методом наполнителя происходит его поглощение путем набухания привитого на наполнителе полимерного слоя. Таким образом, до начала полимеризации мономер бывает полностью и равномерно локализован в зоне поверхности наполнителя. При повышении температуры мономер полимеризуется, равномерно покрывая наполнитель. Весь процесс проводится в одном реакторе, аналогичен микроблочной полимеризации и прост в осуществлении.

Идея практически осуществлена на примере наполнения полистирола мелом. В качестве набухающего полимера, химически связанного с мелом, были использованы карбоксилатный полихлоропрен, выпускае-

мый промышленностью, или лабораторные образцы с различным содержанием карбоксильных групп. К водной дисперсии мела при перемешивании добавляется сополимерный латекс полихлоропрен-метакриловая кислота. Кислотные группы, реагируют с карбонатом кальция, латексные частицы химически прививаются к мелу, вследствие чего латекс коагулируется, покрывая полимерным слоем поверхность наполнителя. После просветления дисперсии модифицированный мел отмывается от эмульгатора, содержавшегося в латексе, и к его водной дисперсии добавляется мономерный стирол, содержащий пероксид бензоила. После кратковременного перемешивания мономер полностью поглощается модификатором мела; не локализованных на поверхности наполнителя свободных стирольных капель не наблюдается. Для предотвращения слипания частиц при полимеризации добавляется небольшое количество немодифицированного мела в качестве стабилизатора. При перемешивании температура повышается до  $80^{\circ}$ , стирол полимеризуется, обволакивая равномерным слоем полимера мел. По завершении процесса готовый продукт осаждается, его фильтруют, промывают и сушат. Полистирол от наполнителя не отслаивается. Состав композита определяли путем растворения мела в соляной кислоте. Образцы для анализа взяты из разных участков композита с усреднением полученных данных. Незначительный разброс результатов анализа свидетельствует о равномерности распределения мела в композите.

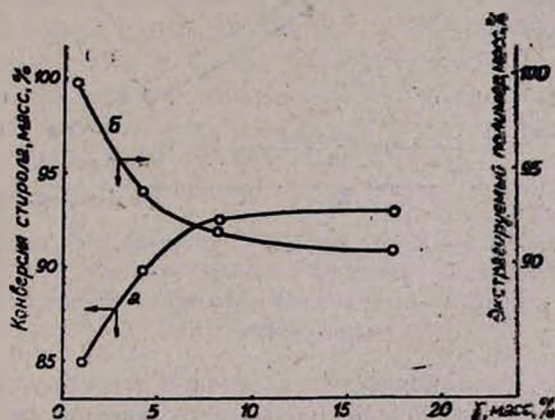


Рис. 1. Зависимость конверсии стирола (а) и количества экстрагируемого полимера (б) от степени модификации мела. Модификатор — карбоксилатный полихлоропрен, содержащий 2 масс. % метакриловой кислоты. Соотношение стирол: мел 50:50, [ПБ]=2 масс. % от стирола, температура полимеризации  $80^{\circ}\text{C}$ , продолжительность процесса 7 ч.

Исследована зависимость конверсии стирола от некоторых параметров процесса — степени модификации мела, соотношения стирол: наполнитель и количества стабилизатора — немодифицированного мела, а также зависимость растворимости полимерной части композита от степени модификации наполнителя.

Как показали эксперименты, конверсия стирола растет, а экстрагируемая часть полимера в композите уменьшается с увеличением сте-

пени модификации наполнителя—количества карбоксилатного полихлоропрена, посаженного на мел (рис. 1). Увеличение конверсии стирола с увеличением степени модификации мела можно объяснить повышением вязкости в зоне поверхности наполнителя, а увеличение неэкстрагируемой части полимера—увеличением соотношения полихлоропрен:стирол как за счет абсолютного увеличения количества полихлоропрена, так и уменьшения количества мономерного стирола, связанного с повышением конверсии. Для объяснения совпадающего за пределами кривых необходимы дополнительные исследования.

Увеличение соотношения стирол: суммарный мел (с учетом количества модифицированного и немодифицированного стабилизирующего мела), вызывающее одновременное уменьшение суммарного количества мела и доли модифицирующего наполнителя полихлоропрена, приводит к плавному уменьшению конверсии (рис. 2, кр. а). К тому же приводит и увеличение содержания стабилизирующего мела при постоянном соотношении стирол: суммарный  $\text{CaCO}_3$  (рис. 2, кр. б).

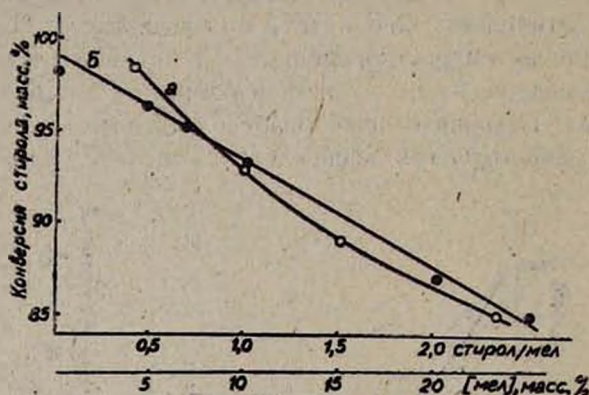


Рис. 2. Зависимость конверсии стирола от соотношения стирол: суммарный мел (а, при постоянном количестве стабилизирующего мела 10 масс. % от стирола) и от количества стабилизирующего мела (б, соотношение стирол: суммарный мел 50:50).

Полученные закономерности показывают возможности разработанного метода, который позволяет, варьируя соотношением исходных компонентов, получать композиты с заданным количественным составом. Заменой основного и модифицирующего полимеров, а также наполнителя можно варьировать также качественным составом и свойствами получаемых композитов.

## ՆՈՐ ՄՈՏԵՑՈՒՄ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՍՏԵՂՄԱՆԸ

Գ. Բ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Կ. ԲԱԴՄԱՆ, Լ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Մշակված է պոլիմերիզացիոն լցոնավորման նոր եղանակ՝ մոնոմերի տեղափակմամբ լցոնի մակերևույթի գոտում: Այդ իրականացվում է լցոնի վրա մի պոլիմերի քիմիական պատվաստմամբ, որն ուղղում է հիմնական պոլիմերի մոնոմերում: Նշված եղանակով վերափոխված լցոնի ըրային դիսպեր-

սիային խուլալուծ հարուցիչ պարունակող մոնոմեր ավելացնելիս տեղի է ունենում նրա կլանումը լցոնի վրա, պատվաստված պոլիմերային շերտի ուղեցման ճանապարհով, Այսպիսով պոլիմերացումն սկսելուց առաջ մոնոմերը լրիվ և հավասարաչափ տեղափակված է լինում լցոնի մակերևույթի գոտում: Զերմաստիճանը բարձրացնելիս մոնոմերը պոլիմերվում է, հավասարաչափ ծածկելով լցոնը:

Մտահղացումը գործնականորեն իրականացված է կավճով պոլիստիրոլը լցոնավորման օրինակի վրա: Որպես վերափոխիչ օգտագործվել է կարբոկսիլատային պոլիբլորոպրեն:

## A NEW APPROACH TO THE CREATION OF MONOMER COMPOSITES

G. B. AYVAZIAN, S. M. HAYRAPETIAN, A. K. BADALIAN,  
L. A. HAKOPIAN and S. G. MATSOYAN

A new method for polymerization filling has been proposed consisting in localizing the monomer in the filler's surface region, realized by a chemical inoculation of a polymer which swells in the monomer of the main polymer, thus the monomer being completely and evenly distributed in the surface region before starting polymerization. On raising the temperature the monomer polymerizes covering the filler evenly. This conception has been realized by filling polystyrene with chalk carboxylate polychloroprene has been used as a transformer. It has been shown that an increase in the transformation degree increases the conversion of styrene, while the polymer in the composite decreases (fig. 1). An increase in the styrene/chalk ratio as well as in the amount of the stabilizing chalk brings to a lowering in styrene conversion (fig. 2).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 763379 (1980), СССР/ Констандов Л. А., Ениколопов Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшенова Л. А., Гаврилов Ю. А., Кудинова О. И., Мяклакова Т. А., Акопян Л. А., Брикенштейн Х.-М. А. — Бюлл. изобр. 1980, № 34.
2. Иванчев С. С. — Радикальная полимеризация, Л., Химия, 1985.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 8, стр. 511—516 (1986 г.)*

УДК 547.772

## СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ 1-ВИНИЛ-3-МЕТИЛ- и 1-ВИНИЛ-5-МЕТИЛПИРАЗОЛОВ

О. С. АТТАРЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН, Г. В. АСПАТЯН, Г. А. ПАНОСЯН,  
Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

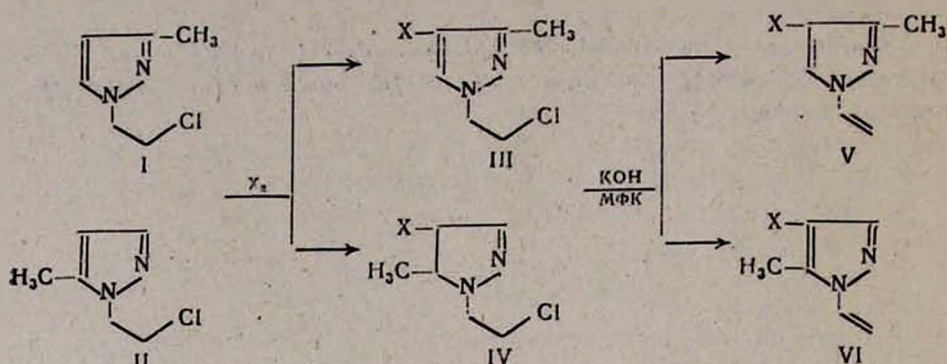
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 III 1985

Изучена реакция дегидрохлорирования изомерных 4-галогензамещенных (хлор, бром, йод) 1-(β-хлорэтил)-3-метил- и 1-(β-хлорэтил)-5-метилпиразолов в двухфазной каталитической системе. Исследованы закономерности полимеризации полученных мономеров и изучены свойства образующихся полимеров.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 8.

В продолжение исследований по синтезу и полимеризации винилпиразолов [1—3] в настоящей работе предложен синтез и изучена способность к полимеризации 4-галогензамещенных 1-винил-3-метил(V)- и 1-винил-5-метилпиразолов(VI). Синтез последних осуществляли по схеме:



X = Cl (а), Br (б), J (в).

Индивидуальные изомеры I и II были выделены фракционированием их смеси, получаемой алкилированием 3(5)-метилпиразола дихлорэтаном [4]. Отнесение изомеров сделано на основании данных спектров ПМР по значениям химических сдвигов кольцевых протонов и метильной группы в  $\text{CCl}_4$  и бензоле [5], а также продуктов дегидрохлорирования в известные винилпиразолы (при  $X = \text{H}$ ) [6]. Электрофильным замещением ядер I и II в положениях 4 хлором, бромом и иодом получены соответствующие 4-галогензамещенные пиразолы III и IV с хорошими выходами.

Известно, что переход от 1-(β-хлорэтил)пиразолов к 1-винилпиразолам обычно осуществляют с помощью спиртовых растворов щелочей [1, 2]. Несмотря на высокие выходы продуктов в препаративном отношении метод неудобен. Наше исследование показало, что дегидрохлорирование III и IV можно с успехом осуществить в условиях межфазного катализа, с использованием триэтилбензиламмоний хлорида (ТЭБАХ) как катализатора фазового переноса в системе бензол—вода.

В ИК спектрах винилпиразолов V—VI а-в имеются интенсивная полоса поглощения при 1640, соответствующая колебаниям винильной группы, поглощения в областях 1540, 1525, 1520 пиразольного кольца Va-в, для VIa-в смещаются до 1560, 1550, 1530  $\text{см}^{-1}$ .

Исследование полимеризации 4-галогензамещенных винилпиразолов проводили в растворе толуола в присутствии радикального инициатора—динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК) методом ГЖХ. На рисунке приведены кинетические кривые полимеризации, из которых видно, что по скорости полимеризации мономеры заметно отличаются и в зависимости от природы галогена образуют ряд  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ . S-образный характер кинетических кривых указывает на наличие ингибирующей примеси, каковой может быть, в частности, остаточный кислород воздуха [2]. Интересно отметить также, что на скорость полимеризации довольно сильно влияет положение метильной группы в кольце.

Более активными являются изомеры VIa-в, что согласуется с данными работы [7].

Полное отсутствие в ИК спектрах полимеров полос поглощения винильной группы и неизменность поглощений пиразольных колец свидетельствуют о протекании полимеризации с разрывом двойных связей. Полимеры галогензамещенных пиразолов представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в ароматических углеводородах, спиртах, ацетоне, хлорированных углеводородах, но не растворимые в петролейном эфире и воде. Характеристические вязкости ( $\eta$ ) и температуры размягчения полученных полимеров приведены в табл. 1.



Рис. Кинетические кривые зависимости глубины превращения от продолжительности полимеризации; 1 — VIa, 2 — VIб, 3 — Va, 4 — Vб, 5 — VIв, 6 — Vв.

Таблица 1

Свойства галогенсодержащих поливинилпиразолов, полученных из растворов в толуоле при 70°, концентрация мономеров 1 моль/л, ДАК 0,01 моль/л

| Полимер | $[\eta]$ в бензоле при 20°, дл/г | Т. разм., °С |
|---------|----------------------------------|--------------|
| Va      | 0,38                             | 165—195      |
| VIa     | 0,34                             | 180—210      |
| Vб      | 0,35                             | 165—195      |
| VIб     | 0,27                             | 180—210      |
| Vв      | 0,19                             | 180—210      |
| VIв     | 0,13                             | 200—210      |

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» (60 МГц) в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$ , внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры получены на спектрометре UR-20 (тонкий слой). ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД, колонка 1,5 м × 3 мм, заполненная инертном AW-HMD (0,20—0,25 мм), пропитанным 10% карбовакса 20 М. Скорость газ-носителя (гелий) 50 мл/мин. Характеристические вязкости определены в бензоле при  $20 \pm 0,05^\circ$  в вискозиметре Уббелодде. Инициатор ДАК дважды перекристаллизован из этанола.

1-(β-Хлорэтил)-3-метил и 1-(β-хлорэтил)-5-метилпиразолы I, II. Для разделения смеси изомеров использовали ректификационную колонку длиной 30 см, диаметром 4 см, заполненную металлической насадкой, температура верха колонны 91—92°, температура куба 142—145°, давление 11 мм, R=4 (флегмовое число). В куб загружали 110 г смеси изомеров (соотношение 60 : 40). После разделения получено:

а) 50,5 г I с т. кип. 91—92°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4980,  $d_4^{20}$  1,1000 (чистота 98,7% по ГЖХ). Спектры ПМР в  $\text{CCl}_4$ , δ, м. д.: 2,23 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,20 м (2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 3,81 м (2H,  $\text{NCH}_3$ ), 5,93 д (1H, 4-H,  $J=2,0$  Гц), 7,28 д (1H, 5-H) в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , δ, м. д.: 2,21 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,4—4,0 м (4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 5,87 д (1H, 4-H,  $J=2,0$  Гц), сигнал протона в положении 5 закрыт интенсивным сигналом растворителя.

б) 40 г II с т. кип.  $61^{\circ}/1$  мм,  $n_D^{20}$  1,5030,  $d_4^{20}$  1,1094 (чистота 99,1% по ГЖХ). Спектр ПМР в  $CCl_4$ ,  $\delta$ , м.  $\delta$ : 2,19 с (3H,  $CH_3$ ), 4,22 м (2H,  $CH_2Cl$ ), 3,77 м (2H,  $NCH_2$ ), 5,91 д (1H, 4-H,  $J=2,0$  Гц), 7,25 д (1H, 3-H); в  $C_6H_6$ ,  $\delta$ , м.  $\delta$ : 1,93 с (3H,  $CH_3$ ), 3,4—4,0 м (4H,  $CH_2CH_2Cl$ ), 5,9 д (1H, 4-H,  $J=2,0$  Гц), сигнал протона в положении 3 закрыт интенсивным сигналом растворителя.

1-( $\beta$ -Хлорэтил)-3-метил-4-хлорпиразол IIIa. К смеси 14,4 г (0,1 моля) I в 30 мл уксусной кислоты и 10 мл соляной кислоты прибавляли 35 мл 30% перекиси водорода. На следующий день органический слой отделяли и промывали водой, экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт нейтрализовали раствором карбоната натрия, сушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 16,8 г (94%) IIIa, т. кип.  $78^{\circ}/1$  мм, который при стоянии кристаллизуется, т. пл.  $40^{\circ}$ . Найдено %: N 15,53.  $C_6H_8Cl_2N_2$ . Вычислено %: N 15,64. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1530 (кольцо). Аналогично получен 1-( $\beta$ -хлорэтил)-5-метил-4-хлорпиразол (IVa). Выход 15,9 г (89%), т. кип.  $87^{\circ}/1$  мм, т. пл.  $47^{\circ}$ . Найдено %: N 15,64.  $C_6H_8Cl_2N_2$ . Вычислено %: N 15,64. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1540 (кольцо).

1-( $\beta$ -Хлорэтил)-3-метил-4-бромпиразол IIIб. К смеси 7,2 г (0,05 моля) I, 10 г ацетата натрия и 35 мл воды прибавляли 3 мл брома в 5 мл уксусной кислоты. Выделившийся органический слой экстрагировали эфиром, нейтрализовали карбонатом натрия, сушили сульфатом магния. После удаления эфира, остаток перегоняли в вакууме. Получено 9,3 г (83%) IIIб с т. кип.  $93-96^{\circ}/1$  мм, который при стоянии кристаллизуется, т. пл.  $49^{\circ}$  (из гексана). Найдено %: N 12,43.  $C_6H_8BrClN_2$ . Вычислено %: N 12,53. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1520 (кольцо).

Аналогично получен 1-( $\beta$ -хлорэтил)-5-метил-4-бромпиразол IVб. Выход 9,2 г (82%), т. кип.  $98-100^{\circ}/1$  мм, т. пл.  $61^{\circ}$  (из гексана). Найдено %: N 12,50.  $C_6H_8BrClN_2$ . Вычислено %: N 12,53. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1530 (кольцо).

1-( $\beta$ -Хлорэтил)-3-метил-4-иодпиразол IIIв. К раствору 14,4 г (0,1 моля) I в 30 мл абс. бензола при перемешивании и охлаждении ледяной водой по порциям добавляли 23 г желтой окиси ртути и 25,3 г йода, после 3-часового перемешивания смесь отфильтровывали, фильтрат промывали тиосульфатом натрия, сушили сульфатом магния и упаривали. Получено 20,2 г (75%) IIIв, т. пл.  $65^{\circ}$  (из гексана). Найдено %: N 10,24.  $C_6H_8ClIN_2$ . Вычислено %: N 10,35. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1515 (кольцо).

Аналогично получен 1-( $\beta$ -хлорэтил)-5-метил-4-иодпиразол IVв. Выход 18,9 г (70%), т. пл.  $68^{\circ}$  (из гексана). Найдено %: N 10,29.  $C_6H_8ClIN_2$ . Вычислено %: N 10,35. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1525 (кольцо).

Общая методика дегидрохлорирования I—IV. К раствору 0,1 моля I—IV в 50 мл бензола прибавляют 5 мл воды, 11,2 г (0,2 моля) едкого кали и 1,2 г (0,0052 моля) ТЭБАХ. Смесь интенсивно перемешивают при  $75^{\circ}$  2 ч, после этого добавляют еще 5,6 г (0,1 моля) едкого кали и продолжают перемешивание еще 1,5 ч. Реакционную смесь промывают 20 мл воды, экстрагируют трижды эфиром (50×50×50 мл), сушат

над сульфатом магния и разгоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические свойства N-винилпиразолов (V и VI)

| Соединение | X  | Выход, % | Т. кип., °C/мм | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | % N      |           |
|------------|----|----------|----------------|------------|------------|----------|-----------|
|            |    |          |                |            |            | найденно | вычислено |
| V          | H  | 80       | 155/680        | 1,5150     | 0,9680     | —        | —         |
| V          | Cl | 77       | 52—53,5        | 1,5280     | 1,1526     | 19,23    | 19,60     |
| V          | Br | 85       | 52—53,3        | 1,5550     | 1,4653     | 14,96    | 14,97     |
| V          | I  | 80       | 78—80,2        | 1,5980     | 1,7063     | 11,90    | 11,96     |
| VI         | H  | 84       | 158/680        | 1,5200     | 0,9900     | —        | —         |
| VI         | Cl | 76       | 62—63,5        | 1,5320     | 1,1587     | 19,22    | 19,60     |
| VI         | Br | 77       | 68—70,2        | 1,5590     | 1,4720     | 14,93    | 14,97     |
| VI         | I  | 86       | 88—89,2        | 1,6000     | 1,7216     | 11,93    | 11,96     |

**Полимеризация.** Полимеризацию проводят в толстостенном стеклянном цилиндрическом сосуде с герметичной резиновой пробкой. После дегазации реакционных смесей многократным замораживанием и размораживанием в вакууме 1 мм рт ст реакционный сосуд выдерживают в термостате при  $70 \pm 0,1^\circ$ . Через определенные промежутки времени пробы смеси анализируют на содержание остаточных мономеров методом ГЖХ согласно методике [8]. Концентрацию непрореагировавших мономеров определяют измерением площадей пиков на хроматограммах. Полимеры выделяют из растворов в толуоле 2-кратным осаждением в петролейном эфире, сушат при  $55^\circ/10$  мм.

#### 4-ՀԱԼՈԳԵՆՏԵՆՆԱԿԱՎԱԿԱՆ 1-ՎԻՆԻԼ-3-ՄԵԹԻԼ- եւ 1-ՎԻՆԻԼ-5-ՄԵԹԻԼ- ՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ եւ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Հ. Ս. ԱՔԱՐՅԱՆ, Գ. Ս. ԷԼԻԱԶՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱՏՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ,  
Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4-հալոգենտեղակաված (քլոր, բրոմ, յոդ)իզոմերային 1-(β-քլորէթիլ)-3-մեթիլ- և 1-(β-քլորէթիլ)-5-մեթիլպիրազոլների դեհիդրոքլորացումը երկֆազ կատալիտիկ համակարգում: Ուսումնասիրված են նաև ստացված մոնոմերների պոլիմերացման օրինաչափությունը և պոլիմերների որոշ հատկությունները:

#### SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 4-HALOGENSUBSTITUTED 1-VINYL-3-METHYL AND 1-VINYL-5-METHYLPYRAZOLES

H. S. ATTARIAN, G. A. ELIAZIAN, G. V. HASRATIAN, G. A. PANOSSIAN,  
E. G. DARBINIAN and S. G. MATSOYAN

The dehydrochlorination reaction of isomeric 4-halogen-substituted (chlorine, bromine, iodine) 1-(β-chloroethyl)-3-methyl and 1-(β-chloro-

ethyl)-5-methylpyrozoles in two-phase catalytic systems has been studied. Polymerization regularities, as well as certain properties of the obtained monomers have been investigated.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дарбинян Э. Г., Элиазян Г. А., Абрамян Т. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 9, с. 796.
2. Дарбинян Э. Г., Митарджян Ю. Б., Мацоян С. Г. — Пром. Армении, 1972, № 5, с. 16.
3. Аттарян О. С., Асратян Г. В., Элиазян Г. А., Дарбинян Э. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 414.
4. Авт. свид. 1135743 (1985) СССР/Дарбинян Э. Г., Аттарян О. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Мацоян С. Г. — Бюлл. изобр. 1985, № 3.
5. Bertrand M., Elguero J., Jaculer R., Le Gras J. — С. г., 1966, vol. 262, p. 782.
6. Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 3, с. 153.
7. Карамзина Л. В., Починок В. Я., Гураш Г. В., Анищенко Г. Н., Муший Р. Я. Серая В. И. — Укр. хим. ж., 1976, т. 42, № 8, с. 850.
8. Макаров К. А., Воробьев Л. Н., Николаев А. Н., Сюда Е. — ВМС, 1968, Б10, № 10, с. 757.

Армянский химический журнал, т. 39, № 8, стр. 516—520, (1986 г.)

УДК 547.333.

## СИНТЕЗ ПРОПАРГИЛОВЫХ И БУТИНИЛОВЫХ АМИНОВ РЕАКЦИЕЙ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

К. А. КУРГИНЯН, С. В. АРАКЕЛОВА и А. Е. КАЛАЙДЖЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

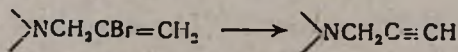
Поступило 13 II 1986

Предложен метод получения пропаргиловых и бутиниловых аминов дегидрогалогенированием соответствующих 2-бром-2-пропениловых и 3-хлор-2-бутениловых аминов водными растворами гидроокисей натрия или калия в условиях межфазного катализа. Исследовано влияние температуры, концентрации основания и катализатора на скорость реакции.

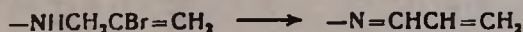
Рис. 3, табл. 3, библиограф. ссылки 16.

Пропаргиловые и бутиниловые амины представляют большой интерес благодаря комплексу химических и физиологических свойств. Они в основном получают реакцией Манниха, аминированием галоид-ацетиленов и дегидрогалогенированием галоидалкениламинов [1]. Последний метод, на наш взгляд, представляет наибольший интерес в связи с доступностью исходных продуктов. Этому методу посвящен ряд интересных работ.

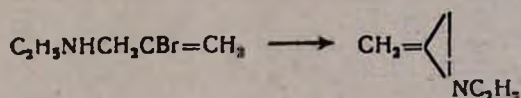
Так, Полардом и Парсцелем дегидробромированием диалкил-2-бромаллиламинов амидом натрия в жидком аммиаке [2] или в минеральном масле [3] были получены диалкилпропаргиламины.



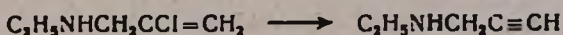
Вторичные пропаргиламины этим путем авторам не удалось получить. Дегидрогалогенирование вторичных N-(2-бромаллил)аминов, по их утверждению, приводит к иминам.



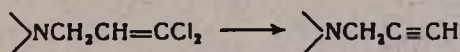
Впоследствии Бутини и Робертсом была показана ошибочность этих данных. Ими установлено, что реакция этил-2-бромаллиламина с амидом натрия в жидком аммиаке приводит к N-этилметиленазирдину [4, 5].



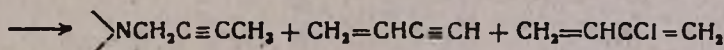
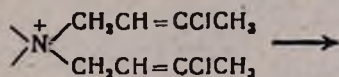
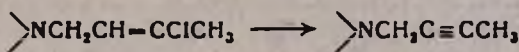
Показано, что этилпропаргиламин можно получить при обработке N-(2-хлораллил)этиламина амидом калия в жидком аммиаке.



Известен также способ получения пропаргиламинов взаимодействием диалкил (3,3-дихлорпропенил)аминов с натрием в абсолютном эфире [6].

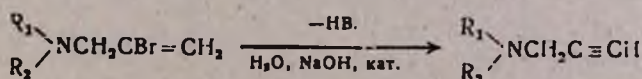


2-Бутиниловые амины в основном получены Бабаян с сотр. либо дегидрохлорированием 3-хлор-2-бутениламинов спиртовыми растворами едкого кали, либо водно-щелочным расщеплением четвертичных аммониевых солей, содержащих 3-хлор-2-бутениловые группы [7, 8].



Из приведенных литературных данных видно, что почти все описанные способы элиминирования имеют ряд существенных недостатков. К ним следует отнести применение зачастую безводных органических растворителей с использованием высокочувствительных к влаге и огнеопасных щелочных металлов, их алкоголятов, амидов, жидкого аммиака и т. д.

Нами разработан простой метод получения пропаргиламинов, основанный на дегидрогалогенировании 2-бром-2-пропениловых аминов 50% водным раствором гидроокиси натрия или калия в условиях межфазного катализа. Этим путем с высокими выходами получен ряд третичных пропаргиламинов (табл. 1).



Синтез пропаргильных аминов  $R_1R_2NCH_2C\equiv CH$  из бромпропениловых аминов

Таблица 1

| $R_1$                                                                               | $R_2$            | Выход, % | Т. кип.,<br>°C/мм | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Найдено, % |       |       | Вычислено, % |       |       | Условия эксперимента       |                 | Литература |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------|-------------------|------------|------------|------------|-------|-------|--------------|-------|-------|----------------------------|-----------------|------------|
|                                                                                     |                  |          |                   |            |            | C          | H     | N     | C            | H     | N     | продолжительность опыта, ч | температура, °C |            |
| $CH_3$                                                                              | $CH_3$           | 95; 72*  | 85—86             | 1,4250     | 0,7730     | 71,8       | 11,2  | 16,8  | 72,29        | 10,84 | 16,86 | 1; 2*                      | 100             | 1          |
| $C_2H_5$                                                                            | $C_2H_5$         | 99; 75*  | 121—122           | 1,4312     | 0,7900     | 74,17      | 11,71 | 12,79 | 75,68        | 11,7  | 12,61 | 1; 2,5*                    | 110             | 1          |
| $C_4H_9$                                                                            | $C_4H_9$         | 98       |                   | 1,4410     | 0,8624     | 78,91      | 12,62 | 8,52  | 79,04        | 12,58 | 8,38  | 1                          | 110             | 14         |
| $\begin{array}{c} CH_2CH_2 \\ \diagdown \\ CH_2 \\ \diagup \\ CH_2CH_2 \end{array}$ |                  | 98       | 100—102/104       | 1,4700     | 0,8858     | 78,42      | 10,80 | 12,68 | 78,05        | 10,57 | 11,13 | 0,75                       | 110             | 14, 15     |
| $\begin{array}{c} CH_2CH_2 \\   \\ CH_2CH_2 \end{array}$                            |                  | 91       | 72—76/85          | 1,4632     | 0,8792     | 77,45      | 10,19 | 13,06 | 77,01        | 10,01 | 12,44 | 0,75                       | 110             | 15         |
| $\begin{array}{c} CH_2CH_2 \\   \\ O \\   \\ CH_2CH_2 \end{array}$                  |                  | 72       | 77—78/20          | 1,4661     | 0,9377     | 67,2       | 8,8   | 11,2  | 68,02        | 9,5   | 11,2  | 0,75                       | 110             | 15         |
| $C_6H_5CH_2$                                                                        | H                | 88; 82*  | 103—104/7         | 1,5365     | 0,9793     | 82,9       | 7,72  | 10,10 | 82,76        | 7,59  | 9,66  | 0,75                       | 100             |            |
| $C_6H_5$                                                                            | H                | 85; 79*  | 102—103/5         | 1,5693     | 1,0117     | 81,3       | 6,7   | 11,3  | 82,4         | 6,9   | 10,7  | 0,75                       | 80              | 16         |
| $n\text{-}CH_2C_6H_4$                                                               | H                | 50       | 118,8             | 1,5406     | 0,9292     | 83,01      | 8,18  | 10,9  | 82,15        | 8,22  | 9,59  | 1,25                       | 80              |            |
| $C_6H_{11}$                                                                         | H                | 91       | 79—80/4—5         | 2,4796     | 0,9112     | 79,89      | 10,33 | 11,69 | 78,8         | 10,9  | 10,2  | 6                          | 80              | 12         |
| $CH_3$                                                                              | $CH_2C\equiv CH$ | 73       | 73—71/75          | 0,4581     | 0,8619     | 75,11      | 8,6   | 14,13 | 78,5         | 8,4   | 13,08 | 3                          | 80              |            |
| $C_6H_5CH_2$                                                                        | $CH_3$           | 91; 85*  | 58—62/4—5         | 1,5199     | 1,0291     |            |       |       |              |       |       | 0,25; 0,5*                 | 115             | 9          |
| $C_4H_9$                                                                            | H                | 97       | 54—56/33          | 1,4380     |            |            |       |       |              |       |       | 2                          | 100             | 12         |

\* Исходный продукт  $R_1R_2NCH_2CCl=CH_2$

Среди полученных аминов особый интерес представляет метилбензилпропаргиламин (паргилин), обладающий широким спектром фармакологических свойств. Предлагаемый нами способ получения паргилина, по сравнению с известным в литературе способом, заключающимся во взаимодействии метилбензиламина с формалином и ацетиленом [9], технологически более удобен, экономически выгоден, безопасен и обеспечивает высокий выход (94%).

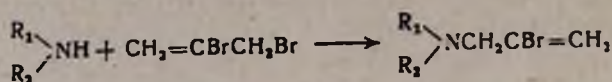
Таблица 2

Галоидаллиловые и галоидбутениловые амины

| Соединение                                                                                         | Выход, % | Т. кип., °C/мм | $n_D^{20}$ | Вычислено, % |      | Найдено, % |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------------|------------|--------------|------|------------|------|
|                                                                                                    |          |                |            | Hal          | N    | Hal        | N    |
| $(C_2H_5)_2NCH_2CBr=CH_2$                                                                          | 94       | 71—73/40       | 1,4681     | 41,67        | 7,29 | 41,88      | 7,16 |
| $(CH_3)_2NCH_2CBr=CH_2$                                                                            | 85       | 61—62/93       | 1,4672     | 48,78        | 8,54 | 49,04      | 8,40 |
| $(C_4H_9)_2NCH_2CBr=CH_2$                                                                          | 42       | 98—105/10      | 1,4690     | 30,77        | 5,39 | 31,25      | 5,12 |
|  $NCH_2CBr=CH_2$   | 90       | 117/45         | 1,5011     | 39,20        | 6,86 | 39,32      | 6,60 |
|  $NCH_2CBr=CH_2$   | 84       | 95/40          | 1,5023     | 42,10        | 7,37 | 42,26      | 7,30 |
|  $NCH_2CBr=CH_2$   | 87       | 124—126/57     | 1,5055     | 38,83        | 6,80 | 39,02      | 6,52 |
| $C_6H_5CH_2NHCH_2CBr=CH_2$                                                                         | 62       | 122—125/6      | 1,5592     | 35,40        | 6,19 | 35,5       | 6,10 |
| $C_6H_5NHCH_2CBr=CH_2$                                                                             | 67       | 140—142/10     | 1,5952     | 37,74        | 6,60 | 37,92      | 6,40 |
| $n-H_7CC_6H_4NHCH_2CBr=CH_2$                                                                       | 40       | 140—142/5      | 1,5846     | 35,4         | 6,19 | 35,45      | 6,12 |
| $C_6H_{11}NHCH_2CBr=CH_2$                                                                          | 92       | 95—97/3        | 1,5082     | 36,7         | 6,42 | 36,85      | 6,36 |
| $C_4H_9NHCH_2CBr=CH_2$                                                                             | 62       | 92/35          | 1,4741     | 41,68        | 7,29 | 41,75      | 7,10 |
| $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ C_6H_5CH_2NCH_2CBr=CH_2 \end{array}$                                | 95       | 110—112/5      | 1,5428     | 33,33        | 5,83 | 33,50      | 5,81 |
| $CH_3N(CH_2CBr=CH_2)_2$                                                                            | 55       | 98/8           | 1,5220     | 59,48        | 5,20 | 59,60      | 5,12 |
| $C_6H_5NHCH_2CH=CClCH_3$                                                                           | 63       | 160/52         | 1,5690     | 19,56        | 7,71 | 19,67      | 7,70 |
| $C_6H_5CH_2NHCH_2CH=CClCH_3$                                                                       | 66       | 130/3          | 1,6426     | 18,16        | 7,16 | 18,30      | 7,11 |
| $C_6H_{11}NHCH_2CH=CClCH_3$                                                                        | 75       | 130/10         | 1,4914     | 18,93        | 7,47 | 19,13      | 7,36 |
| $n-CH_3C_6H_4NHCH_2CH=CClCH_3$                                                                     | 71       | 152—153/7      | 1,5621     | 18,16        | 7,16 | 18,20      | 7,11 |
| $H_3CN(CH_2CH=CClCH_3)_2$                                                                          | 50       | 103—104/5      | 1,4882     | 34,14        | 6,73 | 34,5       | 6,52 |
| $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ C_6H_5CH_2NCH_2CH=CClCH_3 \end{array}$                              | 71       | 115—116/3—4    | 1,5245     | 16,95        | 6,68 | 17,02      | 6,55 |
| $C_6H_5CH_2NHCH_2CCl=CH_2$                                                                         | 78       | 115—117/7      | 1,5402     | 19,56        | 7,71 | 19,6       | 7,62 |
| $(C_6H_5)_2NCH_2CCl=CH_2$                                                                          | 90       | 72—74/60       | 1,4452     | 24,06        | 9,49 | 24,52      | 9,30 |
|  $NCH_2CCl=CH_2$ | 94       | 105—106/70     | 1,4785     | 22,25        | 8,78 | 22,32      | 8,55 |

Пропаргиламины нами были получены также из соответствующих хлорсодержащих аминов, однако выходы целевых продуктов в этом случае значительно ниже.

Исходные бромаллиламины получены взаимодействием соответствующих вторичных аминов с бромаллилбромидом.

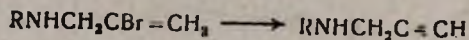


Константы продуктов реакции приведены в табл. 2. Чистота по ГЖХ 99%. Структура их подтверждена данными элементного анализа и ИК спектроскопии. В ИК спектрах всех соединений имеется полоса поглощения, характерная для концевой винильной ( $C=CH_2$ ) группы при  $1645\text{ см}^{-1}$ .

Изучение кинетики дегидробромирования диэтилбромаллиламина показало, что скорость образования третичных пропаргиламинов в значительной степени зависит от концентрации и структуры катализатора—четвертичной аммониевой соли (ЧАС), температуры реакции, концентрации щелочи и др. факторов. Исследования показали, что наибольшую каталитическую активность в этой реакции проявляют ЧАС, содержащие длинноцепочные алкильные радикалы—хлорид диметилалкил ( $C_{10}$ — $C_{13}$ ) бензиламмония (катамин АБ) и бромид триметилцетиламмония. Хлорид триэтилбензиламмония, зарекомендовавший себя как превосходный катализатор, в данном случае неактивен. Следует отметить, что реакция дегидробромирования в отсутствие катализатора вообще не идет.

Установлено, что третичные пропаргиламины получают с наилучшими выходами при использовании 50% растворов гидроокисей натрия или калия при температуре реакционной среды  $100^\circ$ . При этом, как видно из кинетических данных, приведенных на рис. 1, скорость реакции дегидробромирования в 50% растворе едкого калия в 2 раза больше, чем в растворе едкого натра той же концентрации. Небезынтересно отметить, что на такой же порядок различаются коэффициенты активности  $OH^-$  ионов в насыщенных растворах КОН и NaOH, равные 55,4 и 33,7, соответственно [10]. Эти данные дают основание предположить, что реакцию элиминирования в условиях межфазного катализа вызывают непосредственно  $OH^-$  ионы, находящиеся в водной фазе, а не аммониевое основание, перешедшее из водной фазы в органическую, т. к. скорость элиминирования в этом случае не должна была зависеть от способа генерирования аммониевого основания.

Интересные результаты были получены при синтезе вторичных пропаргиловых аминов. Было показано, что на ход реакции существенное влияние оказывают заместитель у атома азота в бромаллиламине и температура реакции. Так, бензил-, циклогексил- и бутилбромаллиламины легко дегидробромируются, образуя с высокими выходами соответствующие вторичные пропаргиламины.



Данные приводятся в табл. 1.

При дегидробромировании же фенилбромаллиламина в качестве конечных продуктов реакции неожиданным образом были выделены анилин и пропионовая кислота.

Хроматографический контроль, а также кинетические исследования этой реакции (рис. 2) показывают, что дегидробромирование фенилбромаллиламина в фенилпропаргиламин протекает довольно быстро при 100° и заканчивается за 15 мин. Образовавшийся фенилпропаргиламин в реакционной среде, как видно из рис. 2, распадается на анилин и пропионовую кислоту.

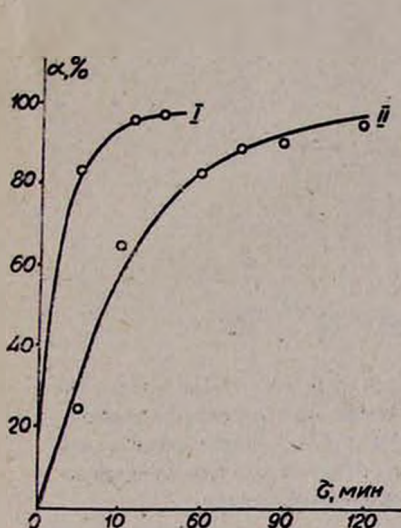
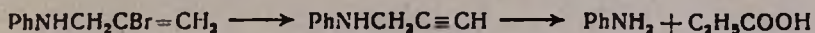


Рис. 1. Зависимость степени превращения диэтилбромаллилового амина в пропаргиловый амин от времени при использовании в качестве основания NaOH или КОН. Т — 100°С, диэтилбромаллиламин — 19,2 г (0,1 моля), катамин АБ 2 г, Н<sub>2</sub>О — 40 г. I — 85% КОН 66 г (1 моль), II — NaOH 40 г (1 моль).

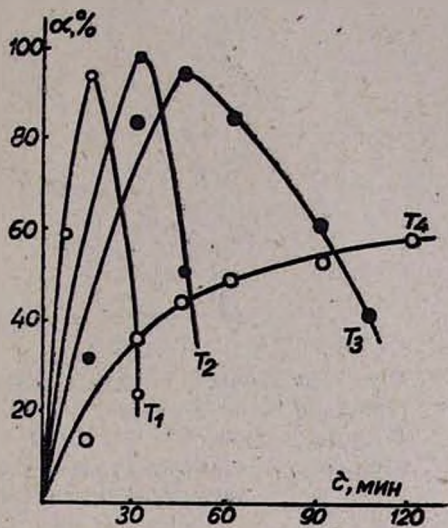


Рис. 2. Зависимость степени накопления и распада фенилпропаргилового амина от времени. Фенилбромаллиламин — 21,2 г (0,1 моля), катамин АБ — 8 г, NaOH — 80 г (2 моля), Н<sub>2</sub>О — 80 г. Т<sub>1</sub> — 100°, Т<sub>2</sub> — 90°, Т<sub>3</sub> — 80°, Т<sub>4</sub> — 60°.

При понижении температуры реакции скорость распада значительно уменьшается. Полученные данные позволяют остановить реакцию на стадии образования фенилпропаргиламина и получить его с достаточно хорошим выходом.

Среди продуктов реакции нам не удалось обнаружить и следов алениламина, что объясняется его чрезвычайной лабильностью [11]. Легкость изомеризации фенилпропаргиламина, по-видимому, можно объяснить влиянием электроноакцепторной фенильной группы на протонную подвижность α-водородных атомов. В пользу этого предположения свидетельствуют также данные, полученные нами при дегидробромировании *n*-толилбромаллиламина, приводящем в основном к *n*-толилпропаргиламину. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что введение метильной группы в *пара*-положение фенильного кольца заметно подавляет протонизацию α-водородных атомов. Об этом говорят также кинетические данные. Как видно из рис. 3, *n*-толилпро-

паргиламин по сравнению с фенилпропаргиламином довольно устойчив и прототропной изомеризации подвергается значительно труднее.

Образование анилина и пропионовой кислоты из фенилбромаллиламина можно представить протекающим по схеме, включающей в себя двойную прототропную изомеризацию промежуточно образовавшегося

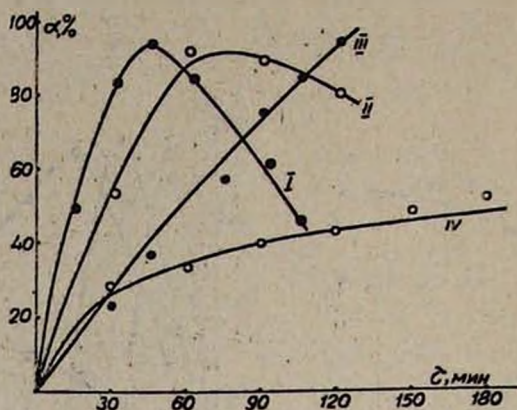
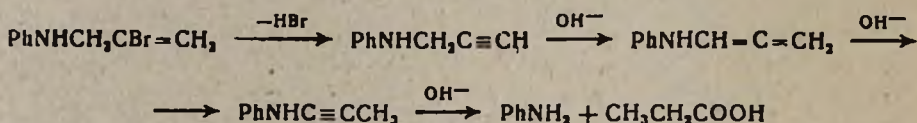


Рис. 3. Зависимость степени накопления и распада вторичных пропаргиловых аминов от времени.  $T = 80^\circ\text{C}$ , вторичный бромаллиловый амин — 0,1 моля, каталин АВ—8 г,  $\text{NaOH}$  — 80 г (2 моля). I — фенилбромаллиловый амин, II — толуендибромаллиловый амин, III — бензилбромаллиловый амин, IV — циклогексилбромаллиловый амин.

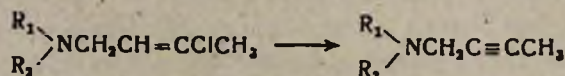
в результате дегидробромирования фенилпропаргиламина в аллениламин и инамин, разлагающийся в условиях реакции на конечные продукты.



Аналогичные превращения рассмотрены в работе Бен-Ифраима [12].

Попытки получить первичный пропаргиламин дегидробромированием бромаллиламина не увенчались успехом.

Разработанный нами способ успешно был применен для получения ряда вторичных и третичных 2-бутиниловых аминов дегидрохлорированием соответствующих 3-хлор-2-бутиниловых аминов, полученных известным путем [13—17].



Данные приводятся в табл. 3.

Интересно отметить, что в отличие от фенилпропаргиламина фенилбутиниламин в условиях реакции при высоких температурах устойчив и не подвергается прототропной изомеризации.

Таблица 3

Бутиниловые амины  $R_1R_2NCH_2C\equiv CCH_3$ 

| $R_1$                 | $R_2$               | Выход, % | Т. кип.,<br>°C/мм | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Найдено, % |      |       | Вычислено, % |       |       | Условия реакции               |                    |
|-----------------------|---------------------|----------|-------------------|------------|------------|------------|------|-------|--------------|-------|-------|-------------------------------|--------------------|
|                       |                     |          |                   |            |            | С          | Н    | N     | С            | Н     | N     | длительность<br>нагревания, ч | температура,<br>°C |
| $C_6H_5CH_2$          | H                   | 76       | 118—119/5         | 1,5237     | 0,9441     | 82,22      | 8,4  | 10,2  | 83,00        | 8,20  | 8,80  | 4                             | 100                |
| $C_6H_5$              | H                   | 90       | 125—126/5         | 1,5643     | 1,0051     | 83,07      | 7,79 | 10,00 | 82,76        | 7,59  | 9,68  | 1                             | 100                |
| $n\text{-}CH_3C_6H_4$ | H                   | 88       | 128—130/3         | 1,5530     |            | 81,32      | 8,70 | 10,08 | 83,00        | 8,2   | 8,8   | 1,5                           | 100                |
| $C_6H_{11}$           | H                   | 89       | 105—106/12        | 0,4840     | 0,89       | 82,41      | 9,69 | 10,3  | 79,5         | 11,25 | 9,3   | 2,5                           | 80                 |
| $CH_3$                | $H_3CC\equiv CCH_3$ | 96       | 91—92/15          | 1,4773     | 0,8788     | 76,5       | 9,53 | 12,05 | 80,00        | 9,63  | 10,37 | 4                             | 80                 |

## Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на приборе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности. Колонка—ПЭГ 10%, хромосорб W, длина колонки 2 м.

ИК спектры регистрировались на приборе UR-20, ПМР—на «Vari-an T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

В спектрах ПМР ( $\delta$ , м. д.) полученных соединений присутствуют сигналы в областях 3,33 д (2Н,  $\text{NCH}_2$ , 2,7 Гц), 2,46 к (4Н,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ , 7,2 Гц), 2,05 т (1Н,  $\equiv\text{CH}$ ), 1,00 т (6Н,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), характерные для диэтилпропаргиламина; 6,4—7,3 м (5Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3,65 м (3Н, NH и  $\text{NCH}_2$ ), 2,00 т (1Н,  $\equiv\text{CH}$ , 1,5 Гц), характерные для фенилпропаргиламина; 7,20 м (5Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3,72 с (2Н,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3,20 д (2Н,  $\text{NCH}_2\text{C}\equiv$ , 2,6 Гц), 2,06 т (1Н,  $\equiv\text{CH}$ , 2,6 Гц), 1,23 м (1Н, NH) характерные для бензилпропаргиламина; 3,13 д (2Н,  $\text{NCH}_2$ , 2,6 Гц), 2,7 м (1Н,  $\text{NHC}_6\text{H}_{11}$ ), 2,09 т (1Н,  $\equiv\text{CH}$ , 2,6 Гц), 1,1—1,9 м (1Н,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) и NH), характерные для циклогексилпропаргиламина; 6,4—7,3 м (5Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3,65 м (3Н, NH и  $\text{NCH}_2$ ), 1,63 т (3Н,  $\equiv\text{CCH}_2$ , 2,3 Гц), характерные для фенилбутиниламина; 3,23 к (2Н,  $\text{NCH}_2$ , 2,4 Гц), 1,73 т (3Н,  $\equiv\text{CCH}_2$ ), 0,9—1,8 м (12Н,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$  и NH), характерные для циклогексилбутиниламина; 7,23 м (5Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3,72 м (2Н,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3,23 к (2Н,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv$ , 2,3 Гц), 1,72 т (3Н,  $\equiv\text{CCH}_2$ , 2,3 Гц), 1,35 м (1Н, NH), характерные для бензилбутиниламина; 3,12 к (4Н,  $\text{NCH}_2$ , 2,3 Гц), 2,17 с (3Н,  $\text{NCH}_2$ ), 1,75 т (6Н,  $\equiv\text{CCH}_2$ , 2,3 Гц), характерные для метилдибутиниламина; 3,27 д (4Н,  $\text{NCH}_2$ , 2,4 Гц), 2,26 с (3Н, NH), 2,16 т (2Н,  $\equiv\text{CH}$ , 2,4 Гц), характерные для метилдипропаргиламина; 7,25 т (5Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3,48 с (2Н,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ), 3,18 д (2Н,  $\equiv\text{CCH}_2$ , 2,4 Гц), 2,22 с (3Н,  $\text{NCH}_2$ ), 2,10 т (1Н,  $\equiv\text{CH}$ , 2,4 Гц), характерные для метилбензилпропаргиламина.

**Бромаллиловые амины.** К 1,5 моля амина добавляют 0,5 моля бромаллилбромид. Смесь оставляют на 24 ч, затем промывают горячей водой, охлаждают, экстрагируют эфиром и разгоняют.

Константы и выходы полученных бромаллиловых аминов приведены в табл. 2.

**Хлорбутениловые амины.** Аналогично к 1,5 моля амина добавляют 0,5 моля 1,3-дихлор-2-бутена. Константы и выходы полученных хлорбутениловых аминов приведены в табл. 2.

**Пропаргиловые амины.** К перемешиваемой смеси 2 молей едкого натра, 80 г воды и 8 г 50% раствора катамина АБ добавляют 0,1 моля бромаллилового амина, затем нагревают и после соответствующей обработки, зависящей от природы получаемого амина, выделяют продукт. Диметил-, диэтил-, дибутил- и пирролидинпропаргиловые амины получают разгонкой реакционной смеси, пиперидин-, морфолин-, циклогексилпропаргиловые и метилдипропаргиловые амины—методом пароотгонки, а бензил-, фенил-, N-толуидил пропаргиловые амины—экстракцией эфиром.

**Бутиниловые амины.** К смеси 2 молей едкого натра, 80 г воды и 8 г 50% раствора катамина АБ добавляют 0,1 моля 2-хлорбутениламина, нагревают и извлекают продукт из смеси. Методом пароотгонки из-

влекают фенил-, циклогексилбутиниловые и метилдибутиниловые амины. Эфиром экстрагируют бензил-, N-толуидилбутиниловые амины.

Константы продуктов и условия реакции приведены в табл. 3.

*Взаимодействие фенилпропаргиламина со щелочью.* К смеси 2 молей едкого натра, 80 г воды и 8 г катамина АБ добавляют 0,1 моля фенилбромаллиламина. Смесь нагревают 2 ч при 100°. Пароотгонкой выделяют 3 г (32%) анилина. Чистота по ГЖХ 99%. Т. кип. 184°,  $n_D^{20}$  1,5863,  $d_4^{20}$  1,022.

*Взаимодействие толуидилпропаргиламина со щелочью.* К смеси 2 молей едкого натра, 80 г воды и 8 г катамина АБ добавляют 0,1 моля толуидилбромаллиламина. Смесь нагревают 2 ч при 80°. Получают смесь, состоящую из N-толуидилпропаргиламина (85%) и толуидина (15%) (по ГЖХ). Продукты идентифицированы сравнением с заводом известными образцами.

**ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԵՎ ԲՈՒՏԻՆԻԼԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ  
ՊՈԿՄԱՆ, ԴԵԱԿՅԻԱՅԻ ՄԻՋՈՑՈՎ ՄԻՋՅԱԶԱՅԻՆ  
ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՆԻԱՆ, Ս. Վ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ Ե Ա. Ե. ԿԱԼԱՅՋԻԱՆ

Առաջարկված է պրոպարգիլային և բուտինիլային ամինների ստացման եղանակ համապատասխան 2-բրոմ-2-պրոպենիլ-և 3-քլոր-2-բուտենիլամինների դեհիդրոհալոգենացմամբ իատիրումի կամ կալիումի հիդրօքսիդի 50 % ջրային լուծույթներով կատալիզի պայմաններում: Ուսումնասիրված է նաև չերմաստիճանի, հիմքի և կատալիզատորի կոնցենտրացիաների ազդեցությունը ռեակցիայի արագության վրա:

**SYNTHESIS OF PROPARGYL AND BUTYNYL AMINES BY THE  
ELIMINATION REACTION UNDER CONDITIONS OF INTERPHASE  
TRANSFER CATALYSIS**

K. A. KURGHINIAN, S. V. ARAKELOVA and A. Ye. KALAIJIAN

A method for the preparation of propargyl and butynyl amines has been proposed by dehydrohalogenation of the corresponding 2-bromo-2-propenyl and 3-chloro-2-butenyl amines in 50% aqueous solution of sodium or potassium hydroxide in the presence of interphase transfer catalysts. The influence of temperature, as well as of concentration of both base and catalyst on the reaction rate has been investigated.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Фишер Л. Б. — Усп. хим., 1958, т. 27, вып. 5, с. 589.
2. Pollard C. B., Purcell — J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, № 6, p. 2925.
3. Campbell H. N., Fatora T. C., Campbell B. K. — J. Org. Chem., 1952, vol. 17, № 8, p. 1141.
4. Botilini A. T., Roberts J. D., — J. Am. Chem. Soc., 1957, vol. 79, № 6, p. 1462.
5. Ettlinger G., Kennedy F. — Chem. Ind. 1956, № 1, p. 166.

6. Давтян Н. М. — К вопросу минерализации ковалентно связанного хлора в четвертичных аммониевых соединениях. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1970, 88 с.
7. Бабалян А. Т., Вартанян Н. Т., Зурабов И. Я. — ЖОХ, 1955, т. 25, № 8, с. 1610.
8. Бабалян А. Т., Зурабов И. Я. — ЖОХ., 1955, т. 25, № 13, с. 2445.
9. Пат. 70085 (1969), ГДР/Wiederwill H., Jassmann E. — РЖХ, 1970, 27Н232П;
10. Микулин Г. И. — Вопросы физической химии растворов электролитов., Л., Химия, 1968, с. 361.
11. Шостаковский М. Ф., Атавин А. С., Дмитриева Н. Т., Трофимов Б. А. — ЖОрХ., 1969, т. 5, № 10, с. 1739.
12. Ben Efraim D. A. — Tetrah., 1973, vol. 29, № 24, p: 4111—4125.
13. Терзян А. Г. — Синтез моно и ди-(диалкилвинило)-ацетиленовых  $\gamma$ -гликолей. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван. Химический институт АН Арм.ССР, 1951, 69 с.
14. Верещагин Л. И., Бузилова С. Р., Большедворская Р. А., Кирилова Л. Г. — ЖОрХ., 1976, т. 12, № 6, с. 1165.
15. Пат. 2830048 (1958), США/Biel John H. — РЖХ, 1960, 2178П.
16. Геворкян С. Б., Харатян В. Т., Гавалян В. Б., Акопян Л. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 4, с. 265.
17. Бабалян А. Т., Гамбарян Н. П. — Изв. АН Арм.ССР, 1950, т. 3, № 6, с. 563.

Армянский химический журнал, т. 39, № 8, стр. 526—528 (1986 г.)

#### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124+532.783

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЗОМОРФНЫХ (ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ) ВЕЩЕСТВ С ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА В БЕНЗОЛЕ

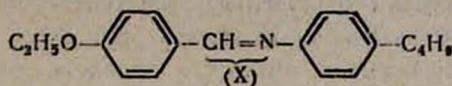
Р. П. МЕЛИКСЕТАН, Л. А. КАЗАРЯН и С. А. АКОПЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 IV 1985

Механизму реакций, протекающих между перекисями и аминами, посвящено немало работ [1—12], однако интерес к этим системам не ослабевает в связи с тем, что они являются эффективными и своеобразными инициаторами радикальной полимеризации и стабилизаторами [13]. По этим соображениям определенный интерес может представить взаимодействие азотсодержащих мезоморфных веществ (МВ) с перекисями. МВ—вещества, в определенных температурных областях образующие жидкокристаллическую текстуру [14]. Молекулы этих соединений обладают некоторыми структурными особенностями, а именно, они имеют сильно вытянутую форму и жесткость, определенный интервал отношений длин молекул к ширинам (оптимальное 5—10) [15]. Такая специфика структуры азотсодержащих МВ, реагирующих с органическими перекисями, может сделать реакционный центр стерически доступным из-за отсутствия свободных вращений относительно оси центральной группировки. С другой стороны, в настоящее время синтезировано много МВ с различными заместителями в  $\rho$ ,  $\rho'$  положениях при

неизменяющейся центральной группировке. Это дает возможность провести систематическое изучение влияния концевых заместителей на реакционную способность реагирующей группы в молекулах МВ. В качестве МВ нами выбрано одно из простейших азотсодержащих мезоморфных соединений—*п*-этоксипбензилиденбутиланилин (ЭББА).



Отмеченная часть (X) молекулы представляет собой жесткий стержень, в пределах которого отсутствует вращение или сгибание. Нами изучен вопрос наличия химического взаимодействия ЭББА с перекисью бензоила в бензоле.

Известные способы нодометрического определения перекиси бензоила (ПБ) при этом неприменимы из-за окрашивания реакционной среды и невозможности точной фиксации эквивалентной точки перехода при титровании в присутствии крахмала. Исходя из этого была сделана попытка проследить за ходом реакции с помощью спектрофотометрического метода. Из спектров, снятых на спектрометре СФ-26, следует, что максимумы поглощений в видимой области исходных веществ и продуктов реакции сильно смещены (рис. 1). Это однозначно свидетельствует о химической реакции между ЭББА и ПБ. За ходом накопления продукта следили на длине волны максимума поглощения продукта ( $\lambda=500$  нм рис. 2).

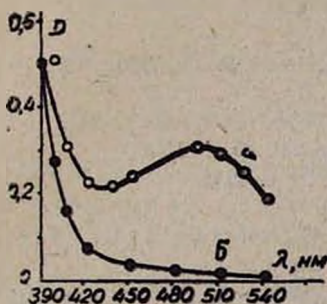


Рис. 1. Зависимости оптических плотностей ЭББА (а) и продуктов ЭББА + ПБ (б) от длины волны.

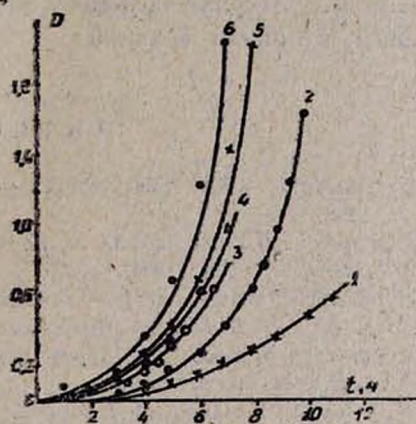


Рис. 2. Зависимость оптической плотности продуктов реакции от времени.  $\lambda=500$  нм,  $T=50^\circ$ ,  $[\text{ПБ}]=0,01\text{М}$ . Концентрации ЭББА (М): 1—0,025, 2—0,05, 3—0,1, 4—0,125, 5—0,15, 6—0,175.

За ходом реакции следили также с помощью колебательных спектров в области  $400-4000\text{ см}^{-1}$ , снятых на спектрофотометре «Specord 1Р-75».

ИК спектры перекиси бензоила в бензоле снимались в кювете толщиной 0,033 мм при концентрациях 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 М без компенса-

нии. Было показано, что в 0,1М растворе при упомянутой толщине кюветы характеристические частоты перекиси еще не достигают насыщения (максимума).

Аналогичным образом было показано, что у ЭББА насыщение не происходит до концентрации 1 М. Поэтому исследовалась реакционная смесь с эквимоллярным соотношением реагентов, а именно,  $[ПБ] = [ЭББА] = 0,3$  М. Реакция проводилась при 20° в течение 477 ч. В спектрах реакционной смеси, снятых с определенной периодичностью, зарегистрированы изменения интенсивностей характеристических поглощений ПБ и ЭББА. Появляются новые полосы поглощения, интенсивность которых со временем растет. Эти факты получили обобщение в таблице.

Таблица

| $\nu, \text{см}^{-1}$   | 1780—1760        | 1220        | 1000        | 1240            | 1430     | 1560—1620     | 1695          |
|-------------------------|------------------|-------------|-------------|-----------------|----------|---------------|---------------|
| Вещество                | ПБ               | ПБ          | ПБ          | ЭББА            | ЭББА     | ЭББА          | продукт       |
| Отнесение               | Ag—CO—<br>OO—OC— | неясно      | —O—O—       | Ag—N            | неясно   | —C=N          | неясно        |
| Изменение интенсивности | уменьшается      | уменьшается | уменьшается | мало изменяется | исчезает | не изменяется | увеличивается |

Правильное отнесение каждой полосы поглощения к определенным связям в молекулах исходных веществ и продуктов даст возможность выявить механизм реакции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Gambarian S.* — Ber., 1909, vol. 42, p. 4003; 1925, vol. 58, p. 1175; 1927, vol. 60, p. 390.
2. *Гамбарян С. П., Чалтыкян О. А., Бабаян А. Т.* — Изв. АН АрмССР, 1931, с. 265.
3. *De Paolini I.* — Ber., 1894, vol; 27, p. 3264; 1900, vol. 33, p. 1569.
4. *Сыркин Я. К., Моисеев И. И.* — Усп. хим., 1960, т. 29, с. 425.
5. *Bord. W. B.* — J. Pol. Sci., 1956, vol. 22, p. 181.
6. *Horner L. Schwenk E.* — Angew. Chem., 1949, vol. 61, p. 411, Ann. 1950, vol. 606, p. 69.
7. *Чалтыкян О. А.* — Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., АН СССР, 1955, с. 54.
8. *O'Driscoll K. F., Ardle S. Mc.* — J. Pol. Sci., 1959, vol. 40, p. 537.
9. *O'Driscoll K. F., Ricchezza B. N.* — Makr. Chem., 1961, vol. 47, p. 15.
10. *O'Driscoll K. F., Shmidt J. F.* — J. Pol. Sci., 1960, vol. 45, p. 189.
11. *Чалтыкян О. А., Акопян С. А., Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О.* — ДАН АрмССР, 1972, т. 54, с. 161.
12. *Бейлерян Н. М.* — Системы амин—перекись как источники свободных радикалов и своеобразные инициаторы радикальной полимеризации. Дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1974.
13. *Фойгт И.* — Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, пер. с нем. Л., Химия, 1972, с. 229.
14. *Усольцева В. А., Чистяков Н. Г.* — Усп. хим., 1963, т. 32, с. 1128.
15. *Чистяков Н. Г.* — Жидкие кристаллы. М., 1966, с. 12.

## НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИПРОПАРГИЛОВОГО ЭФИРА

К. А. КУРГИНЯН, А. Е. КАЛАЙДЖЯН и С. В. АРАКЕЛОВА

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

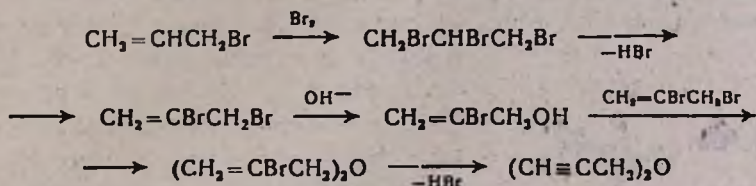
Поступило 5 II 1985

В последнее время пропаргилловые эфиры (ПЭ) привлекают внимание в связи с широким спектром полезных свойств: они проявляют биологическую активность, способствуют торможению коррозии, содействуют флотации редких металлов и повышают энергоемкость ракетных топлив [1].

В этом отношении определенный интерес представляет также дипропаргилловый эфир (ДПЭ).

Известные методы синтеза ДПЭ алкилированием пропаргиллового спирта пропаргилбромидом в ДМСО [2] и дегидрогалогенированием 2,3-дибромпропилового эфира амидом натрия [3] многостадийны и связаны с применением различных органических растворителей, металлического натрия, жидкого аммиака.

Нами разработан однореакторный способ получения ДПЭ из аллилбромидов. Этот процесс включает в себя пять последовательных реакций, которые благодаря применению фазового катализа осуществляются в одном реакторе без выделения и очистки промежуточных соединений. Выход продукта 75%.



При проведении синтеза необходимо точное соблюдение температурного режима на каждой стадии и особенно на последней, т. к. повышение температуры приводит к осмолению ДПЭ и значительному снижению его выхода. ДПЭ из реакционной смеси выделяется пароотгонкой. Чистота полученного таким путем продукта по ГЖХ 98%.

В этих процессах полностью исключены органические растворители и такие обычные приемы, как экстракция, вакуумная перегонка.

### Экспериментальная часть

Чистота продуктов проверялась методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-72, колонка 2 м, носитель—хромосорб-В, пропитанный 7% ПЭГА, температура 130°.

**Получение дипропаргиллового эфира.** К 60 г (0,5 моля) свежеперегнанного аллилбромидов добавляют по каплям 80 г (0,5 моля) брома. Образование стойкой красной окраски реакционной смеси свидетель-

ствует об окончании реакции. Затем добавляют раствор 48 г (1,2 моля) NaOH в 240 мл воды, 4 г триэтилбензиламмонийхлорида и перемешивают 4 ч при 70°. К полученной смеси добавляют 200 г (5 молей) NaOH, 3 г стабилизатора НГ-22—46 и 3 г триэтилбензиламмоний хлорида. Смесь перемешивают 2 ч при 95—100°. Пароотгонкой при 110—115° выделяют продукт с водой, отделяют от воды, сушат  $MgSO_4$ . Получают 17,6 г (75%) ДПЭ 98% чистоты. Т. кип.—118°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4452,  $d_4^{20}$  0,9356 [1].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Караев С. Ф., Гараева М. Б. — Усп. хим., 1980, т. 49, вып. 9, с. 1774.
2. Вартанян Р. С., Казарян Ж. В., Кучеров В. Ф. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 4, с. 295.
3. Marszak J. — Compt. Rend., 1952, vol. 235, p. 252.

Армянский химический журнал, т. 39, № 8, стр. 530—531 (1986 г.)

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 64 1.64.182.4/6

### НЕСФЕРИЧЕСКИЕ АГРЕГАТЫ В БЕЗЭМУЛЬГАТОРНЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ ПОЛИСТИРОЛА

На электронно-микроскопических фотоснимках безэмульгаторных латексных частиц, полученных при полимеризации стирола в двухфазной статической системе мономер—0,2% водный раствор  $K_2S_2O_8$ , помимо сферических частиц (рис. А), нами обнаружены агрегаты, напоминающие дендриты (рис. Б, В). Можно предположить, что такие агрегаты образуются вследствие анизотропии поверхности дисперсных частиц (рис. Б). Другой причиной возникновения дендритов может служить кристаллизация низкомолекулярных продуктов радикальных реакций, протекающих в водном растворе персульфата калия, насыщенном стиролом. В последнем случае латексные частицы могут выполнять роль подложки (рис. В) для возникновения и роста кристаллов из алкилароматических сульфатов (или бисульфатов), содержащих 1—2 остатка молекулы стирола.

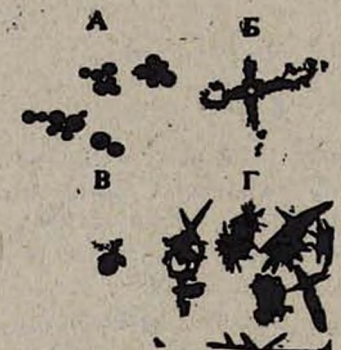


Рис. А, Б, В — в конечном латексе (ув.  $\times 16000$ ). Г — частицы латекса после 4 ч полимеризации и последующего изотермического испарения воды (ув.  $\times 16000$ ).

В пользу последнего предположения говорит фотоснимок безэмульгаторных латексных частиц (рис. Г), полученных за 4 ч полимеризации, при 50° с последующим испарением воды из водной фазы в изотермических условиях при 30° в кристаллизацион-

ном аппарате, описанном в [1]. Перед испарением воды водная фаза отделялась от мономерной.

Полученные результаты дают основание считать, что пренебрежение участием продуктов квадратичного обрыва радикальных реакций в процессе генерации зародышей полимерной фазы является серьезным упущением в теории гомогенного частицеобразования [2], разработанной для описания фазообразования в водной фазе при полимеризации гидрофобных мономеров в гетерогенных и микрогетерогенных системах мономер—вода.

В. Г. БОЯДЖЯН  
А. В. ГУКАСЯН  
Л. С. АБРААМЯН  
А. А. ОГАНЕСЯН  
С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VI 1986

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Оганесян А. А., Атанесян А. К. — Препринт ПЛРФ-78—20. Ид. ЕГУ, Ереван, 1978.
2. Hansen F. K., Ugelstad J. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, vol. 16, № 8, p. 1953.

**Ֆիզիկական Բիմիա**

- Հակոբյան Ռ. Մ., Կալֆայան Ա. Մ. — *Պերուլֆառ—գիմեթիլամինաէթիլմետալ-  
րիլառ—Cu (II) համակարգը որպէս ջրային լուծույթում ալիլիամիդի առ-  
գեկալային պոլիմերման հաբուցիչ* . . . . . 471
- Գրիգորյան Զ. Դ., Հարությանյան Ռ. Ս. — *Անիոնակտիվ էմուլզատորների ջրային  
և ջրամիցելային լուծույթների էլեկտրահաղորդականութունն ու մածու-  
ցիկութիւնը մի քանի երբորդային ամինների ներկայութեամբ* . . . . . 476
- Սաֆարյան Գ. Է., Սիմոնյան Լ. Խ., Զալիկյան Ռ. Հ., Բեյլերյան Ն. Մ., Ղա-  
զարյան Գ. Ա. — *Ջանդգատում զինիլացետատի հաբուցված պոլիմերացման  
մամանակ իթանոզ լազերային ճառագայթման ֆիզիկական պարամետ-  
րերի փոփոխմամբ պոլիզինիլացետատի մալիկուլային հաակութիւնների  
կարգավորման հնարավորութեան մասին* . . . . . 483

**Անօրգանական Բիմիա**

- Շամիրյան Գ. Ա., Լեպելշկով Ի. Ն., Վինոգրադով Ե. Ե. — *Բորաթթվի կորզումը  
երկթի (III) սուլֆատի ջրային լուծույթներից 2-էթիլհեքսանոլով* . . . 486

**Օրգանական Բիմիա**

- Զալուկան Լ. Գ., Ալֆերովա Յ. Ի., Պառնես Զ. Ն. — *Ալտերնացիայի էֆեկտը որ-  
դանական քիմիայում* . . . . . 489
- Այվազյան Գ. Բ., Հայրապետյան Ս. Մ., Բաղդայան Ա. Կ., Հակոբյան Լ. Ա., Մա-  
ցոյան Ս. Գ. — *Նոս մասեցում պոլիմերային կոմպոզիտների ստեղծմանը* 568
- Արքարյան Հ. Ա., Էլիազյան Գ. Ա., Հասրաթյան Գ. Վ., Փանոսյան Հ. Ա., Դար-  
բիցյան Է. Գ. Մացոյան Ս. Գ. — *4-Հալոգենատակազակված 1-զինիլ-3-մե-  
թիլ- և 2-զինիլ-3-մեթիլ-պիրազոլների սինթեզը և պոլիմերացումը* . . . 511
- Կուրդիցյան Կ. Ա., Առաքելովա Ս. Վ., Կալայջյան Ա. Ե. — *Պրոպագանդային և բու-  
տիկային ամինների սինթեզը պոլիման սեակցիայի միջոցով միջֆազային  
կոտակիդի պայմաններում* . . . . . 516

**Կարն Խաղաղութան**

- Մելիքսերյան Ռ. Գ., Ղազարյան Լ. Ա., Հակոբյան Ս. Ա. — *Մեզոմորֆային (հե-  
զուկ բյուրեղային) նյութերի փոխազդեցութիւնը բենզոլիի պերօքսիդի  
հետ բենզոլում* . . . . . 526
- Կուրդիցյան Կ. Ա., Կալայջյան Ա. Ե., Առաքելովա Ս. Վ. — *Դիպրոպալազիլային  
երթերի ստացման նոր եղանակ* . . . . . 529

**Նամակներ Խմբագրութեանը**

- Բայաջյան Վ. Հ., Ղուկասյան Ա. Վ., Աբրահամյան Լ. Ս., Հովհաննիսյան Ա. Ա.,  
Մացոյան Ս. Գ. — *Ոչ սֆերիկ ազդեցականների պոլիստիրոլի էմուլզատոր  
չպարունաէոզ ջրային զինպերսեաներում* . . . . . 590

# СОДЕРЖАНИЕ

Стр..

## Физическая химия

- Акопян Р. М., Кайфаджян А. М.* — Система персульфат—диметиламино-этилметакрилат—медь (II)—инициатор радикальной полимеризации акрилаида в водных растворах . . . . . 471
- Григорян Дж. Д., Арутюнян Р. С.* — Электропроводность и вязкость водных и воднодисперсных растворов анионноактивных эмульгаторов в присутствии некоторых третичных аминов . . . . . 476
- Сафарян Г. Э., Симонян Л. Х., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М., Казарян Г. А.* — О возможности регулирования молекулярных свойств поливинилацетата изменением физических параметров стимулирующего лазерного излучения при инициированной полимеризации винилацетата в массе . . . . . 482

## Неорганическая химия

- Шамирян П. С., Лепешков И. Н., Виноградов Е. Е.* — Экстракция борной кислоты 2-этилгексаноном из водных растворов сульфата железа (III) . . . . . 486

## Органическая химия

- Залукаев Л. П., Алферова С. И., Парнес З. Н.* — Эффект альтервации в органической химии . . . . . 489
- Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Бадалян А. К., Акопян Л. А., Мацюян С. Г.* — Новый подход к созданию полимерных композитов . . . . . 508
- Аттарян О. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Пяносян Г. А., Дарбинян Э. Г., Мацюян С. Г.* — Синтез и полимеризация 4-галогензамещенных 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метилпиразолов . . . . . 511
- Кургинян К. А., Аракелова С. В., Калайджян А. Е.* — Синтез пропаргиловых и бутиниловых аминов реакцией элиминирования в условиях межфазного катализа . . . . . 516

## Краткие сообщения

- Меликсетян Р. П., Казарян Л. А., Акопян С. А.* — Взаимодействие мезоморфных (жидкокристаллических) веществ с перекисью бензонла в бензоле . . . . . 526
- Кургинян К. А., Калайджян А. Е., Аракелова С. В.* — Новый способ получения дипропаргилового эфира . . . . . 529

## Письма в редакцию

- Бояджян В. Г., Гукасян А. В., Абраамян Л. С., Оганесян А. А., Мацюян С. Г.* — Несферические агрегаты в безэмульгаторных водных дисперсиях полистирола . . . . . 530

# CONTENTS

## Physical Chemistry

- Hakopian R. M., Kayfajlan A. M.* — The System Persulphate—Dimethylaminoethylmethacrylate—Cu(II) as an Initiator for the Radical Polymerization of Acrylamide in Aqueous Solutions . . . . . 471
- Grigorian J. D., Haroutyunian R. S.* — The Electroconductivity and Viscosity of Aqueous and Aqueous Micellar Solutions of Anionactive Emulsifiers in Presence of Some Tertiary Amines . . . . . 476
- Safarian G. E., Simonian L. Kh., Chaltikian R. H., Beylerian N. M., Kazarian H. A.* — On the Possibility of the Regulation of the Molecular Properties of Polyvinylacetate Obtained During the Initiated Bulk Polymerization by Changing the Physical Parameters of the Laser Used as Initiator . . . . . 482

## Inorganic Chemistry

- Shamirian P. S., Lepeshkov I. N., Vinogradov Ye. Ye.* — Extraction of Boric Acid with 2-Ethylhexanol from Aqueous Solutions of Ferric Sulphate . . . . . 486

## Organic Chemistry

- Zalukayev L. P., Alferova C. I., Parnes Z. N.* — The Effect of Alternation in Organic Chemistry . . . . . 489
- Ayvaizian G. B., Hayrapettian S. M., Badallan A. K., Hakopian L. A., Matsoyan S. G.* — A New Approach to the Creation of Monomer Composites . . . . . 508
- Attarian O. S., Ellazian G. A., Hasratian G. V., Panossian G. A., Darbinian E. G., Matsoyan S. G.* — Synthesis and Polymerization of 4-Halogen-Substituted 1-Vinyl-3-methyl and 1-Vinyl-5-methylpyrazoles . . . . . 511
- Kurghinian K. A., Arakelova S. V., Kalafjan A. Ye.* — Synthesis of Propargyl and Butynyl Amines by the Elimination Reaction Under Conditions of Interphase Transfer Catalysis . . . . . 516

## Short Communications

- Meliksetian R. P., Kazarian L. H., Hakopian S. A.* — Interaction of Mesomorphic(Liquid-Crystalline)substances with Benzoyl Peroxide in Benzene . . . . . 526
- Kourghinian K. A., Kalayjian A. Ye., Arakelova S. V.* — A One-Reactor Method for the Preparation of Dipropargyl Ether . . . . . 529

## Letters of the Editor

- Boyajian V. G., Ghukassian A. V., Abrahamian L. S., Hovhannessian A. A., Matsyan S. G.* — Non-Spherical Aggregates in Aqueous Dispersions Containing no Polystyrene Emulsifiers . . . . . 530

