

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Կ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Կ Ր Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-
կարյան, Հ. Ա. Մանուկյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ֆ. Վ. Միրզայան, Ա. Բ. Նալ-
բանյան (գլխ. խմբագրի), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Պետրոսյան (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. Мацюян (зам. глав. редактора),
Ф. В. Мирзоян, А. Б. Налбандян (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.571.3.+541.636.+547.592.2.

ТОРСИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ВРАЩЕНИЯ ФОРМИЛЬНОЙ И ТИОЛЬНОЙ ГРУПП В ЦИКЛОГЕКСЕНОВЫХ СИСТЕМАХ

А. В. МХИТАРЯН, Н. Ш. МАИЛЯН, В. Ф. МОРОЗОВ,
Ш. А. АИРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 VII 1985

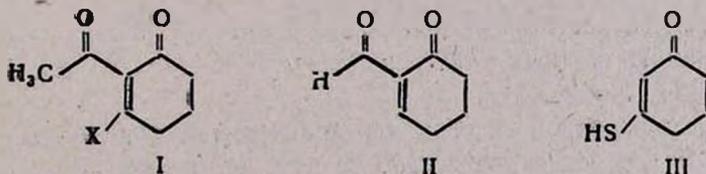
Предложено эмпирическое описание энергии внутреннего вращения вокруг связей С—С и С—S в замещенных циклогексенах. Параметры этих функций определены разложением в ряд Фурье до четвертой гармоники разности результатов квантовохимических расчетов энергий и расчетов конформационных энергий в рамках метода атом-атомных потенциалов 2-формилциклогексен-2-она-1 и 3-меркаптоциклогексен-2-она-1.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 11.

Для сравнительных оценок свойств многих молекул, в том числе их геометрии и конформационного поведения, наряду с полуэмпирическими методами квантовой химии широко используется метод атом-атомных потенциальных функций. Последний менее трудоемок, и его применение во многих случаях предпочтительнее. Торсионный потенциал вводится в схему конформационных расчетов с целью получения точных данных по конформационным энергиям. Обычно для сопряженных систем торсионный потенциал поворота вокруг одинарной связи представляют с помощью выражения $U_{пов.} = (U_0/2) \cdot (1 - \cos 2\varphi)$, а о величине барьера U_0 судят по каким-либо косвенным и не всегда надежным данным.

В интересующих нас системах I учет энергии сопряжения в рамках метода атом-атомных потенциалов связан с определенными трудностями и неоднозначностями, а в известной литературе по данному вопросу имеются разногласия [1—5].

В настоящей работе нашей задачей является подбор параметров торсионной энергии для вращения формильной и тиольной групп в соединениях II и III, соответственно.



X = SR, NR₂, OR, H, Cl, F

Подбор параметров торсионной энергии проводился по независимым данным из расчетов конформационной энергии квантовохимическими методами.

ческим методом и вклада в конформационную энергию невалентных и электростатических взаимодействий в методе атом-атомных потенциалов.

Соединение II было выбрано в качестве модельного для того, чтобы свести к минимуму ван-дер-ваальсовы взаимодействия между вращающейся группой и атомом водорода цикла. Расстояние Н...Н в транс-конформации формильной группы составляет 2,47 Å и близко к равновесному [6].

Опишем суть метода нахождения параметров торсионного потенциала. Пусть даны зависимости от конформационного угла φ полной энергии, полученной из квантовохимических расчетов $U_{\text{квх}}$ и энергий невалентных $U_{\text{нев}}$ и электростатических $U_{\text{элс}}$ взаимодействий, тогда

$$U_{\text{квх}}(\varphi) = U_{\text{нев}}(\varphi) + U_{\text{элс}}(\varphi) + \Delta U(\varphi), \quad (1)$$

где $\Delta U(\varphi)$ — разностная энергия, включающая в себя торсионную энергию $U_{\text{торс}}(\varphi)$.

$$\Delta U(\varphi) = U_{\text{квх}}(\varphi) - U_{\text{нев}}(\varphi) - U_{\text{элс}}(\varphi) \quad (2)$$

Поскольку предполагается, что $U_{\text{торс}}(\varphi)$ — четная и периодическая функция, то разложение $\Delta U(\varphi)$ в ряд Фурье дает:

$$\Delta U(\varphi) = A_0 + \sum_{m=1}^n A_m \cos m\varphi \quad (3)$$

Параметры Фурье-разложения находили из условия минимума функционала невязок F [7]:

$$F = \sum_{i=1}^N A_0 + \sum_{m=1}^n A_m \cos m\varphi_i - U_{\text{квх}}(\varphi_i) + U_{\text{нев}}(\varphi_i) + U_{\text{элс}}(\varphi_i) \quad (4)$$

где N — число расчетных точек, а $U_{\text{квх}}(\varphi_i)$, $U_{\text{нев}}(\varphi_i)$, $U_{\text{элс}}(\varphi_i)$ — вычисленные нами значения соответствующих энергий в точках φ_i .

Минимизацию функционала F проводили методом линеаризации при помощи программы FUMILI [8].

Учитывая, что $U(0) = A_0 + \sum_{m=1}^n A_m$, исключим постоянный член A_0 , не зависящий от конформации, из (3). Тогда получим:

$$U_{\text{торс}}(\varphi) = \Delta U(\varphi) - U(0) = \sum_{m=1}^n A_m (\cos m\varphi - 1) \quad (5)$$

Геометрические параметры кольца взяты из [9]. Углы с заместителями приняты равными 120°, $\angle \text{CSH} = 100^\circ$, $l(\text{C}-\text{S}) = 1,72 \text{ Å}$, $l(\text{S}-\text{H}) = 1,33 \text{ Å}$.

Расчет торсионной энергии для вращений вокруг связей С—С в II и С—S в III проведен по 22 и 26 точкам, соответственно, и ограничен четырьмя гармониками разложения в ряд Фурье. Расчеты с включением большего числа членов разложения показали на незначительность вклада остальных гармоник.

Невалентные взаимодействия рассматривались при помощи потенциала 6—12 в виде $U_{\text{нев}} = \epsilon[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6]$ с параметризацией, приведенной в таблице и со следующими комбинационными правилами [6, 10, 11]:

$$(r_0)_{ik} = [(r_0)_{il} + (r_0)_{kl}]/2 \quad \epsilon_{ik} = (\epsilon_{il} \cdot \epsilon_{kl})^{1/2}, \quad (6)$$

где r , ϵ , r_0 —межатомное расстояние, равновесная энергия и равновесное расстояние, соответственно.

Таблица
Параметры потенциальных кривых вида (6—12) для взаимодействия атомов

Взаимодействие атомов	r_0 , н.м.	ϵ , кДж/моль
C...C	0,372	0,419
H...H	0,245	0,427
O...O	0,300	1,256
S...S	0,390	1,633

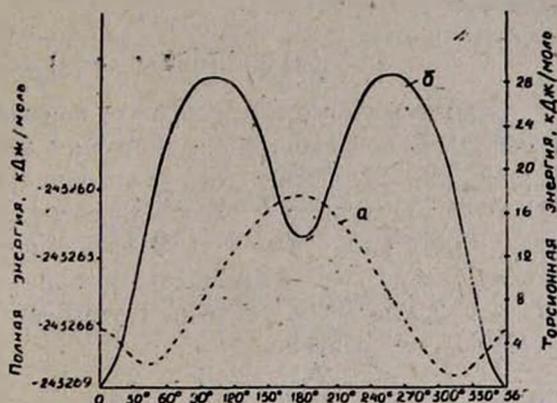


Рис. 1. Зависимости полной (а) и торсионной (б) энергий от угла вращения φ для соединения II.

Электростатическая энергия определялась кулоновским членом с эффективной диэлектрической проницаемостью, равной 4. Заряды на атомах взяты из наших квантовохимических расчетов.

Расчеты, проведенные методом ППДП/2, показали, что в соединении II две конформации с углами 45° и 320° (рис. 1) разделены барьером $7,62$ кДж/моль, причем максимуму энергии соответствует *s*-цис-ориентация. Отсчет угла φ проводился от *s*-транс-конформации.

Торсионный потенциал вращения формильной группы вокруг связи C—C в соединении II определяется выражением, в котором существенную роль играют первые два члена (значения всех коэффициентов указаны в кДж/моль).

$$U_{\text{торс}}(\varphi) = 6.07(1 - \cos \varphi) + 10.6(1 - \cos 2\varphi) + 0.69(1 - \cos 3\varphi) + 1.95(1 - \cos 4\varphi) \quad (7)$$

Из графика этой зависимости, приведенного на рис. 1, следует, что минимумы энергии соответствуют плоским формам. Причем энергетическая разность между *s*-транс и *s*-цис-формами составляет $13,52$ кДж/моль, а барьер, разделяющий эти формы, равен $27,96$ кДж/моль.

Для сравнения приведем данные по бутадieniu-1,3, торсионная энергия которого записывается в виде:

$$U_{\text{торс}}(\varphi) = 3.6(1 - \cos \varphi) + 11.85(1 - \cos 2\varphi) + 1.6(1 - \cos 3\varphi) \quad (8)$$

При этом *s*-транс-форма стабильнее *s*-цис-формы на $10,4$ кДж/моль, а барьер *s*-транс/*s*-цис-перехода составляет $30,3$ кДж/моль [1] (по другим данным, $9,5$ и $20,0$ кДж/моль, соответственно [2]).

Различие в стабильности *s-цис*- и *s-транс*- форм для соединения II и бутадиена-1,3, очевидно, связано с природой групп, участвующих в сопряжении. Тем не менее, функциональный вид и величины барьеров для обоих соединений сравнимы, что говорит в пользу переносимости полученного нами торсионного потенциала на широкий класс соединений типа I (табл.).

Поскольку в полученном нами выражении (7) существенный вклад вносят первые два члена, то для дальнейших расчетов будем использовать его в виде:

$$U_{\text{торс}}(\varphi) = 6.76(1 - \cos \varphi) + 10.6(1 - \cos 2\varphi) \quad (9)$$

Зависимость полной энергии от конформационного угла φ для соединения III показала, что минимумам энергии соответствуют плоские формы (рис. 2). Отсчет угла φ проводился от конформации, в которой SH-группа находится в плоскости сопряженной системы и атом H направлен в сторону атома O. Энергии при $\varphi=0$ и $\varphi=180^\circ$ отличаются незначительно (1,6 кДж/моль), а барьер, разделяющий эти формы, равен 15,2 кДж/моль (величина барьеров отсчитывалась от глобального минимума энергии).

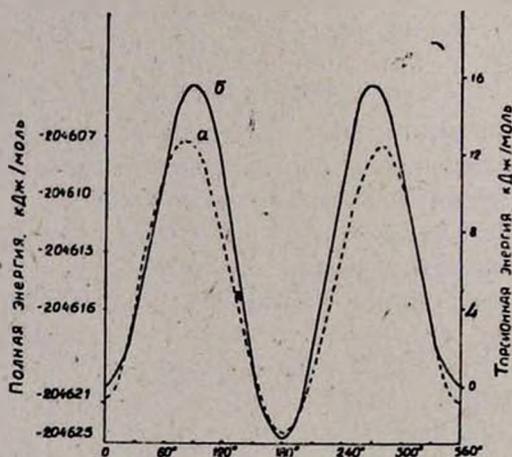


Рис. 2. Зависимость полной (а) и торсионной (б) энергий от угла вращения для соединения III.

Торсионный потенциал вращения группы SH в соединении III записывается в виде:

$$U_{\text{торс}}(\varphi) = -0.98(1 - \cos \varphi) + 8.52(1 - \cos 2\varphi) - 0.4(1 - \cos 3\varphi) - 0.34(1 - \cos 4\varphi) \quad (10)$$

График этой зависимости приведен на рис. 2. Разница в торсионных энергиях при $\varphi=0$ и $\varphi=180^\circ$ составляет 2,76 кДж/моль, а барьер, разделяющий эти конформации—15,78 кДж/моль. Как видно, основную роль играет второй член, а остальные члены влияют на относительную стабильность вышеуказанных конформаций и совсем незначительно на

величину барьера. Поэтому торсионный потенциал вращения группы SH можно ограничить двумя членами в виде:

$$U_{\text{торс}}(\varphi) = -1.38(1 - \cos \varphi) + 8.58(1 - \cos 2\varphi) \quad (11)$$

Полученные торсионные потенциалы в дальнейшем будут использованы нами в конформационных расчетах широкого класса структур типа 1, а также других соединений.

ՅՈՐՄԻԱՅԻՆ ԵՎ ԹԻՈՒԱՅԻՆ ԽՄԲԵՐԻ ՊՏՏՄԱՆ ՏՈՐՍԻՈՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼՆԵՐԸ ՑԻԿԼՈՂՆԵԲՍԵՆՈՆԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ

Ա. Վ. ՄԽԻՏԱՐՅԱՆ, Ե. Շ. ՄԱՅԻՍՅԱՆ, Վ. Ֆ. ՄՈՐՈԶՈՎ, Շ. Ա. ՀԱՅՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Առաջարկված են տեղակալված ցիկլոհեքսենոններում C—C և C—S կապերի շուրջը ներքին պտույտները նկարագրող էմպիրիկ պոտենցիալ ֆունկցիաներ:

Այդ ֆունկցիաների բնութագրական մեծությունները հաշվված են 2-ֆորմիլցիկլոհեքսեն-2-ոն-1-ի և 3-մերկապտոցիկլոհեքսեն-2-ոն-1-ի էներգիաների քվանտաքիմիական հաշվարկների և կոնֆորմացիոն էներգիաների ատոմ-ատոմ պոտենցիալներով հաշվարկների տարբերությունների վերլուծությամբ Ֆուրյեի շարքի (մինչև չորրորդ հարմոնիկա):

TORSION POTENTIALS OF ROTATION OF FORMYL AND THYOL GROUPS IN CYCLOHEXANE SYSTEMS

A. V. MKHITARIAN, N. Sh. MAILIAN, V. F. MOROZOV, Sh. A. HAYRIAN
and A. A. AVETISSIAN

Empirical potential functions describing the internal rotation around C—C and C—S bonds in substituted cyclohexenones have been proposed. The parameters of these functions have been determined by expansion in Fourier series up to the fourth harmonic of the difference in the results of quantum chemical energy calculations and those of conformational energies in the frame of 2-formylcyclohexene-2-one-1 and 3-mercaptocyclohexene-2-one-1 atom-atom potentials.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Correia L. A. — J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, № 2, p. 3851.
2. Дашевский В. Г. — Конформационный анализ органических молекул. М., Химия, 1982, с. 50.
3. Miller F. A., Fateley W. G., Witkowski R. E. — Spectrochim. Acta, 1967, vol. 23A, № 4, p. 891.
4. Zuccarello F., Millefiori S. — Can. J. Chem., 1976, vol. 54, № 2, p. 226.
5. Zahradnik P., Hzncltar P. — Coll., 1983, vol. 48, № 4, p. 1042.
6. Полозов Р. В. — Метод полуэмпирического силового поля в конформационном анализе биополимеров. М., Наука, 1981, с. 71.
7. Ильичева И. А., Дашевский В. Г. — Биофизика, 1976, т. 20, № 6, с. 961.

8. Соколов С. Н., Силин И. Н. — Нахождение минимумов функционалов невязок методом линеаризации. Препринт ОИЯИ, Д-810, Дубна, 1961.
9. Yamada Kazutoshi, Kohmoto Shigeo, Yamazaki Michio, Liad Hitorada — J. Fac. Eng. Chiba Univ., 1974, vol. 26, № 49, p. 125.
10. Розина К. А., Шендерович М. Д., Никифорович Г. В., Шерман С. А., Галактионов С. Г. — Сб. «Исследование плазмохимических процессов и плазменных устройств». ИТМО АН БССР, Минск, 1975, с. 118.
11. Mirskaya K. V. — Tetrah., 1973, vol. 29, № 5, p. 679.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 544—553 (1986 г.)

УДК 543.422.4+543.424.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АЛЛИЛФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Т. С. КУРТИҚЯН, Г. А. ПЕТРОСЯН, А. С. АЗИЗЯН и Э. С. АГАВЕЛЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

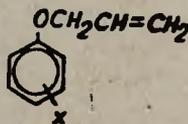
Поступило 30 IV 1985

Измерены спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света аллилфенилового эфира и ряда его монозамещенных производных. Проведено отнесение спектральных полос к нормальным колебаниям молекул. Обнаружен новый спектральный критерий выявления изомерной формы дизамещенных бензолов.

Рис. 3, табл. 4, библиографические ссылки 14.

В литературе отсутствуют работы, посвященные полному анализу колебательного спектра аллилфенилового эфира и его монозамещенных производных. Для некоторых арилэфиров обсуждалось влияние положения заместителя на частоту антисимметричных валентных колебаний эфирных связей и был обнаружен [1] некоторый ее рост для мета-замещенных изомеров. Поскольку аллиловые эфиры фенолов находят широкое применение в качестве различного рода пестицидов [2, 3], а также являются удобными исходными соединениями для синтеза разнообразных органических реактивов [4, 5], представлялось интересным детальное рассмотрение их колебательных спектров, полезное как в аналитических целях, так и в возможности обнаружения новых спектральных признаков идентификации изомерных форм.

Исследованные соединения являются бесцветными жидкостями



X = H, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-Br, 3-Br, 4-Br, 2-CH₃, 3-CH₃, 4-CH₃,
2-OCH₃, 3-OCH₃, 4-OCH₃

с содержанием основного вещества, определенном хроматографически, не менее 98%. ИК спектры измерялись на спектрофотометре UR-20 в виде раздавленной капли между пластинами из КВг. Коэффициенты экстинкции определялись из спектров, полученных в растворе CCl₄ в

стандартных кюветах толщиной 0,007 см. В пучке сравнения помещался растворитель. Коэффициенты экстинкции полос, попадающих в область интенсивного поглощения растворителя, оценивались исходя из соотношений интенсивностей полос в спектрах раздавленной капли. Спектры комбинационного рассеяния (КР) возбуждались гелий-неоновым лазером ($\lambda=6328 \text{ \AA}$) и снимались на спектрометре ДФС-24 с фотоэлектрической регистрацией спектра.

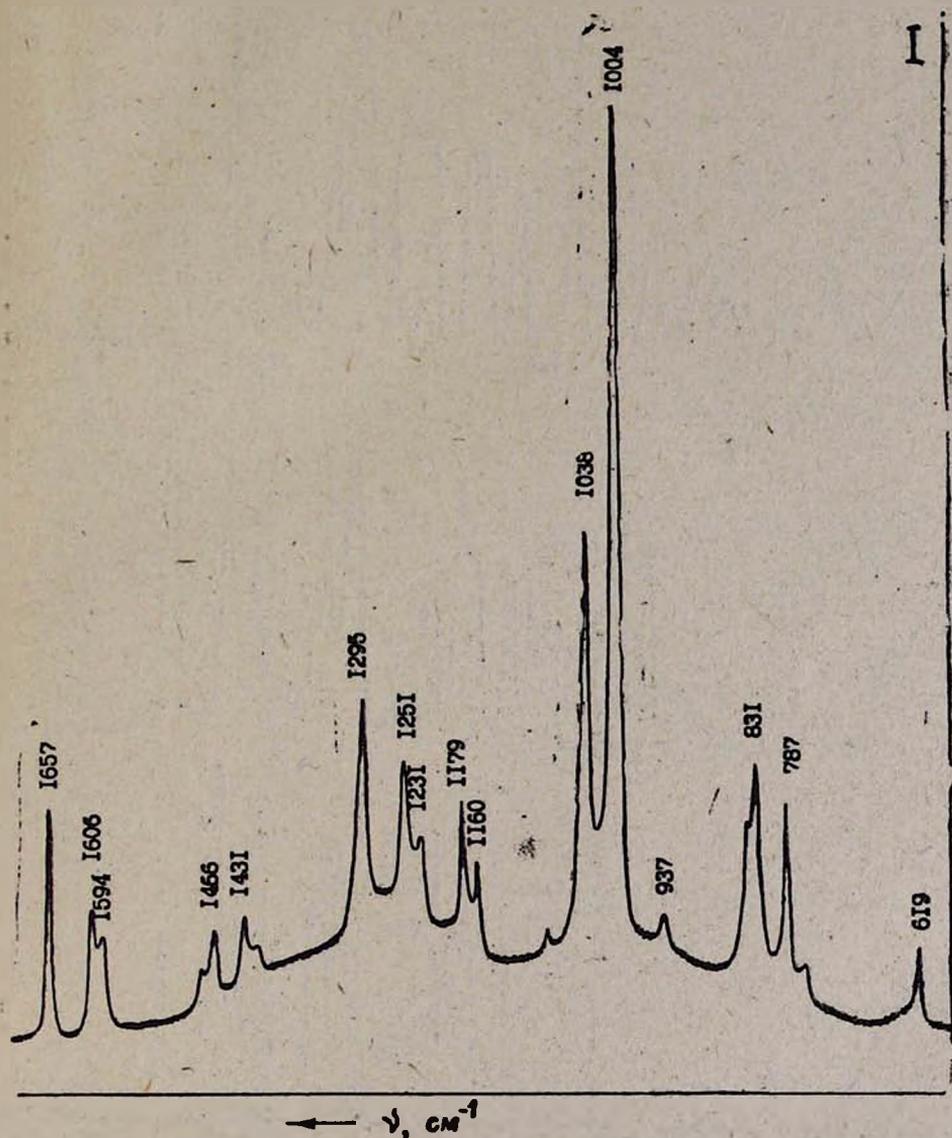


Рис. 1. КР спектр аллилфенилового эфира; 1 — интенсивность рассеянного излучения.

Анализ колебательного спектра аллилфенилового эфира показал, что полосы поглощения, ответственные за колебания фенильного фрагмента могут быть непротиворечивым образом интерпретированы на основании сопоставления со спектром простейшего монозамещенного бензола—толуола, спектр которого детально исследован [6, 7]. Плоские ко-

лебания бензольного фрагмента при этом с точностью до нескольких см^{-1} совпадают с соответствующими полосами толуола. Наибольшие отклонения от спектра толуола наблюдаются в области неплоских колебаний, лежащих в диапазоне $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$, однако и в этом случае преобладание спектров в смысле числа и относительной интенсивности полос заметна.

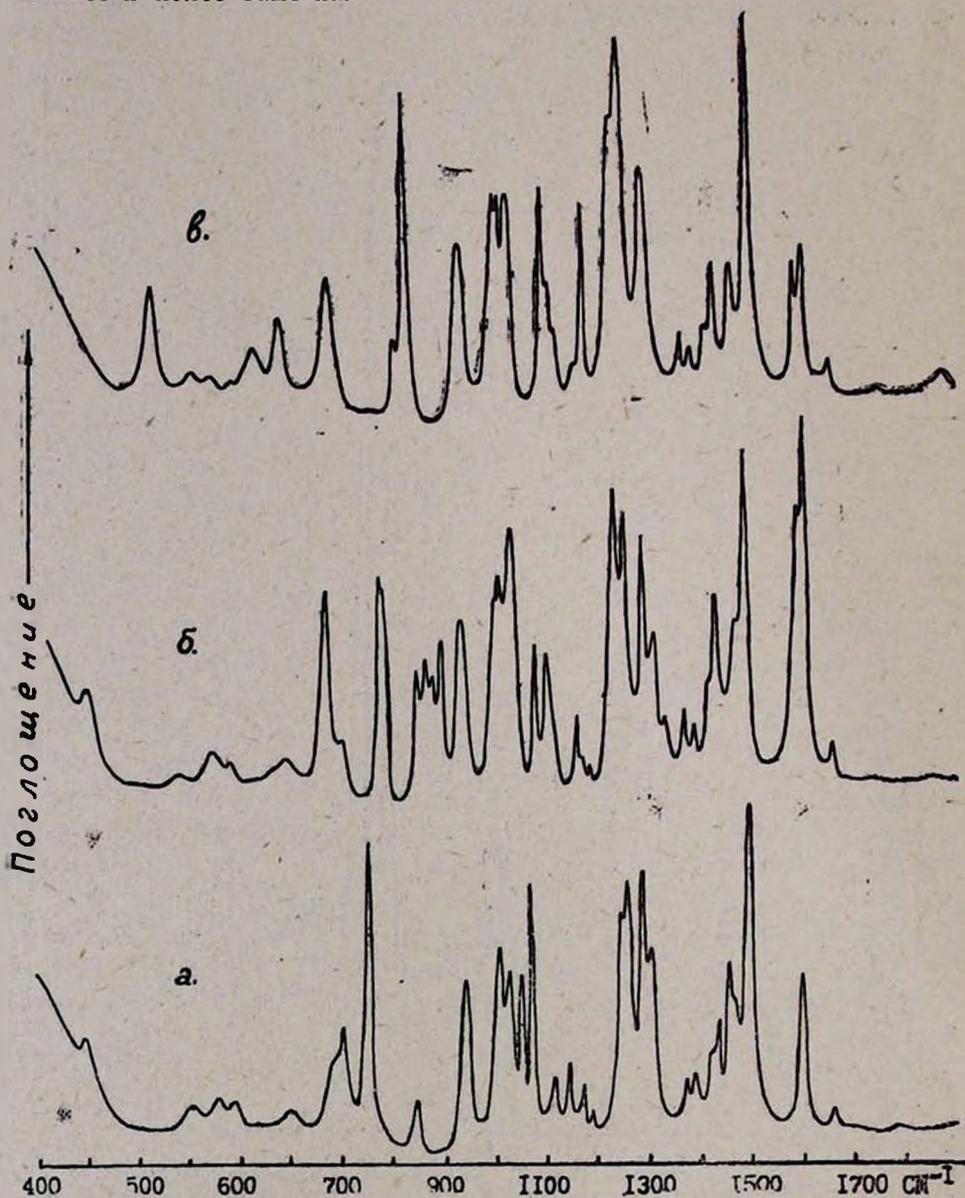


Рис. 2. ИК спектры хлорзамещенных аллилфениловых эфиров в *орто*- (а), *мета*- (б) и *пара*- (в) положениях.

Интерпретация полос, связанных с колебаниями фрагмента $\text{COCN}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, не встречает значительных трудностей. Колебания его слабо связаны с колебаниями остальной части молекулы и в пре-

Интерпретация колебательного спектра аллилфенилового эфира



ИК спектр, см ⁻¹	ν , моль ⁻¹ · л · см ⁻¹	КР	Форма колебания
		423	γ (C=C—C) аллильной группы
515	41		γ (CCC) кольца
575	24	575	β (CCH) двойной связи
		619	
650	14		ρ (CH), κ (CC) неплоское деформационное колебание монозамещенного бензольного кольца κ (CC), ρ (CH)
690	184		
757	360		β (CCH), Q (CC) плоское деформационное колебание угла CCH кольца, смешанное с валентным колебанием C=C связи
785	30	787	
838	41	831	ρ (CH) кольца
850 пл.			ρ (CH) кольца ρ (=CH ₂) неплоские деформационные колебания концевой двойной связи
890	32		
933	141	937	
995 пл.	66		χ (CCH)*, χ (=CH ₂)
1001	99	1004	γ (CCC) кольца
1012 пл.	71		Q (CC) кольца Q_s (C—O—C) симметричное валентное колебание эфирной группы
1030	75		
1042	177	1038	β (CCH), Q (CC) кольца
1088	45		β (CCH) кольца, β (OCH)
1160	41	1160	β (CCH) кольца, β (OCH)
1180	163	1179	β (CCH) кольца, β (OCH)
1230	259	1231	Q (CC) кольца
1250	465	1251	Q_{as} (C—O—C) асимметричное валентное колебание эфирных связей
1295	75	1295	β (C=C—H) двойной связи
1308	98		φ (CH ₂) веерные деформационные колебания—CH ₂ -
1341	25		
1369	29		
1390	14		
1418	33		
1432	66		
1467	66		
		1431	α (CH ₂) ножничное деформационное колебание
		1466	α (CH ₂) ножничное деформационное колебание
1501	362		Q (CC) кольца
1594	140	1595	β (CCH) кольца
1604	259	1606	β (CCH), Q (CC)
1659	18	1657	β (CCH), Q (CC)
2880	41	2882	Q (C=C)
2930	37	2932	Q_s (CH ₂)
2995	45	2996	Q_{as} (CH ₂)
2040	41	3033	Q_s (=CH ₂)
3052	45		Q (=CH)
3088	42	3081	Q (CH) кольца
			Q_{as} (=CH ₂)

* Крутильно-деформационное колебание, при котором два атома H и связь C—C при двойной связи движутся в одном направлении, а неконцевой атом H — в противоположном.

делах нескольких см^{-1} проявляются в спектрах всех исследованных соединений.

Колебательные спектры аллилфенилового эфира приведены в табл. 1 и на рис. 1. По поводу данных таблицы надо сделать несколько замечаний. Колебания, обозначенные греческими буквами, являются по форме деформационными, тогда как валентные колебания обозначены латинскими буквами. Фигурирующие в таблице значения ϵ представляют собой кажущиеся молярные коэффициенты экстинкции.

Расчет абсолютных интегральных интенсивностей полос поглощения для исследованных соединений, у которых наблюдается значительное перекрывание большинства полос, представляет значительные трудности и не входил в задачу нашего исследования.

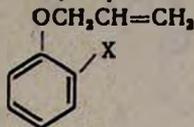
При переходе от аллилфенилового эфира к его монозамещенным в кольце производным общая картина спектра резко меняется. При этом, как показал анализ спектров этих соединений, природа заместителя X влияет на спектр незначительно, в то время как положение его в кольце существенно (рис. 2). Оказалось, что спектры замещенных в одинаковых положениях соединений весьма схожи. Это позволило свести спектральные данные по *орто*-, *мета*- и *пара*-изомерам в отдельные таблицы, соответственно 2, 3, 4. Интерпретация спектров основана на сопоставлении с данными по спектрам соответствующих ксилолов. Спектры исследованных соединений в областях нормальных колебаний бензольного кольца оказались схожими со спектрами *орто* [8, 9], *мета*-[10, 11] и *пара*-[12, 13] ксилолов.

Колебания аллилоксильной группы, а также фрагментов $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}-\text{Br}$, $\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ соответствующих молекул рассматривались отдельно и, как показал анализ спектров, отнесение полос удается провести по аддитивной схеме, что говорит о слабом колебательном взаимодействии указанных структурных фрагментов.

В ИК спектроскопии существуют два независимых критерия определения изомерной формы дизамещенных бензолов [14]. Один из них основан на числе и месте расположения полос неплоских деформационных колебаний $\rho(\text{CH})$, другой—на характеристичной для различных изомеров картине спектра в области обертонов колебаний, лежащих в области $1600-2000 \text{ см}^{-1}$. Первый из этих критериев полезен не во всех случаях, поскольку в области $650-850 \text{ см}^{-1}$ могут лежать и другие колебания, затрудняющие интерпретацию спектра. Так, в случае исследованных нами соединений такая ситуация имела место для хлорпроизводных, поскольку валентные колебания $\text{C}-\text{Cl}$ лежали именно в этой области. Что касается второго критерия, то он не очень практичен, поскольку требует повторного измерения со значительно большим количеством вещества на оптическом пути.

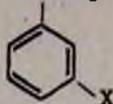
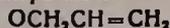
Анализ колебательных спектров большого числа дизамещенных бензолов позволил обнаружить новый признак выявления изомерной формы, основанный на резкой зависимости интенсивности полосы в области 1600 см^{-1} от местоположения заместителя. Как это видно из рис. 2 и данных табл. 2—4, полоса в области 1600 см^{-1} у *мета*-изомеров значительно интенсивнее, чем у *орто*- и *пара*-аналогов. Сказанное ил-

Интерпретация колебательного спектра орто-замещенных аллилфениловых эфиров



X=Cl			X=Br			X=CH ₃			X=OCH ₃			Форма колебания
ИКС	ε	КР	ИКС	ε	КР	ИКС	ε	КР	ИКС	ε	КР	
442	13		442	13		442	14					γ (C=C=C), ρ (CH), α (CC) γ (COC)
						500	13	508	465	14		
550	10		545	14		557	10		545	4		
575	10		575	21		570	14					
585	10	582	580	13		584	10		585	24	589	γ (CCC)
648	7					650	7		650	14		
			665	29	663							Q (CBr), Q (CC), γ (CCC) ρ (CH), α (CC)
680	32	688	677	52	676	715	51		695	14		
702	45	704										Q (CCl) ρ (CH), α (CC)
755	280		750	293		755	248	754	752	241	758	
						775	27	775	775	73	778	
840	29	842	838	14	837	845	11		850	21	844	ρ (CH)
875	28					875	14					
939	150		935	178	939	932	150	937	936	147	935	β (=CH ₂) χ (CCH), χ (=CH ₂)
						998						
1005	139	1005	1005	165	1005	1008	112	1005	1005	126	1005	γ (CCC) Q (CC)
1026	122		1024	147								
1050	124	1045	1040	257	1038	1035	138	1055	1035	218	1056	Q _s (C-O-C) β (CCH), Q (CC)
1070	254	1075	1058	211	1059	1060	97		1060	95		
1115	29	1108	1108	28								α (CCH) β (OCH), β (CCH), β (C=CH ₂) β (OCH) Q (C-C)
1142	44		1136	52		1130	181		1132	241		
1171	21		1170	28	1160	1170	21	1170	1165	21	1167	
						1200	117		1187	184		
						1232	215	1235	1232	313		Q (CC), Q _{as} (C-O-C)? Q _{as} (C-O-C)
1245	230	1234	1240	241	1241	1232	215	1235	1262	606	1260	
1258	246	1251	1257	249	1257	1250	487	1251	1295	96	1292	β (C=C-H) φ (CH ₂)
1286	215	126	1282	293	1295	1295	65	1297				
1301	97	1300	1300	177		1313	74					
									1335	78	1336	
1371	25	1365	1370	28		1368	28		1370	36		α (=CH ₂) α (CH ₂)
1391	21		1388	24		1388	36	1388	1390	14		
1419	40		1416	52		1415	37	1414	1418	40		
1431	74	1427	1430	87	1429	1430	83	1430	1430	73	1432	Q (CC), β (CCH), γ (CCC) α (CH ₂), (CH ₂) Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
1455	123		1450	153		1445	57		1448	64		
1465	92		1461	115		1468	117		1463	178	1464	
1493	405		1486	491		1500	341		1511	511	1506	Q (CC), β (CCH), γ (CCC) Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
1598	122	1587	1582	69	1582	1598	83	1599	1599	153	1602	
		1601	1593	125	1596	1610	97	1613				
1660	14	1655	1658	21	1656	1658	18	1657	1657	21	1657	Q (C=C) Q _s (CH ₂) Q _{as} (CH ₂ , CH ₂)
									2845	86	2847	
2885	32	2870	2880	40	2875	2875	49	2975	2878	40		Q _{as} (CH ₂) Q _{as} (CH ₂) Q _{as} (CH ₂)
2940	29		2935	32	2930	2930	65	2929	2920	64	2932	
							2960	49	2950	81		
3000	14		3000	21	2998	2995	40	2995	3012	56	3013	Q _s (=CH ₂) Q (=CH) Q (=CH) кольца. Q _{as} (=CH ₂)
3035	18	3025	3032	24	3027	3038	56	3032				
3085	36	3080	3080	40	3082	3089	40	3083	3078	52	3081	

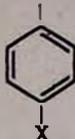
люстрируется графиком, приведенным на рис. 3. По оси ординат здесь приводится отношение коэффициентов экстинкции полос при 1600 и 1500 см⁻¹. Выбор такого параметра практичен тем, что не зависит от количества вещества на оптическом пути спектрофотометра (данные

Интерпретация колебательного спектра *мета*-замещенных аллилфениловых эфиров

X=Cl			X=Br			X=CH ₃			X=OCH ₃			Форма колебания
ИКС	α	КР	ИКС	α	КР	ИКС	α	КР	ИКС	α	КР	
448	15		443	23		448	20	442				γ (C—C=C)
									464	14	465	γ (COC)
540	8		540	8		544	14	532	551	10		
572	23	579	572	23	575	575	21		575	14		
645	8	648	640	8		650	17		648	7	638	γ (CCC)
685	176	690	684	150	685	695	178		683	294		ρ (CH), α (CC)
705	48	705										Q (CC)
												Q (CC), β (CCH)
		766			758	754	17	758			733	
											756	
775	163		772	163		777	204		770	218		β (CH)
848	94	842	842	84		850	24		852	125		
865	104		863	94		862	20					ρ (CH)
880	74		873	132	873	882	44					
897	127	895										
937	176	934	937	157		932	166	937	932	197		ρ (=CH ₂)
999	150		999	157		999	72		995	64		χ (CCH), χ (=CH ₂)
1011	163	996	1008	163	1003			1000	1005	101	1001	γ (CCC)
1035	237		1039	228	1035	1042	117		1052	249		Q _r (COC)
1080	104	1080	1072	84	1075	1092	13	1090	1090	60	1090	
1100	94	1104	1098	43		1105	20					
1164	46	1175	1165	51	1165	1166	256		1160	670	1163	β (OCH), β (CCH), β (C=CH ₂)
						1178	132	1180	1178	293		β (OCH)
									1209	455	1210	
1236	348	1237	1232	313	1234							
1255	324	1257	1251	262	1251	1266	300	1266	1271	293	1272	Q _{as} (C—O—C)
1290	228	1296	1290	190	1295	1295	184	1294	1293	266	1295	β (C=C—H)
1313	132		1312	126		1316	75					φ (CH ₂)
1332	56		1332	56		1335	31		1341	110	1343	
1371	52	1372	1371	66		1370	28		1370	60		
1391	31		1391	31		1388	21	1388	1390	29		
1419	70	1416				1417	39		1416	56		α (=CH ₂)
1432	160	1430	1430	163	1430	1430	84	1430	1431	110		α (CH ₂)
1470	126		1467	126		1465	102	1463	1461	211	1465	Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
									1475	184		α (CH ₂)
1487	418		1483	402		1497	204		1500	472		Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
1578	292	1590	1582	292	1581	1593	185	1591				Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
1604	533	1606	1599	418	1597	1609	205	1608	1606	511	1606	Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
1658	31	1656	1658	27	1655	1657	21	1656	1658	26	1657	Q (C=C)
									2848	92	2845	Q _s (CH ₂)
2880	48	2880	2880	43	2878	2878	59	2879	2880	52		Q _s (CH ₂ , CH ₂)
2935	39	2025	2935	39	2943	2932	75	2931	2930	36	2916	Q _{as} (CH ₂)
						2960	43		2951	52	2952	Q _{as} (CH ₂)
3000	23	2995	3000	23	2997	2997	39		3015	64		Q _s (=CH ₂)
3035	23	3030	3033	23	3027	3035	47	3025			3028	Q (=CH)
3085	31	3085	3080	31	3080	3051	43	3065				Q (=CH) кольца, Q _{as} (=CH ₂)
3098	39		3098	35		3097	31		3090	40	3090	Q _{as} (=CH ₂), Q (=CH) мольца

табл. 2—4 показывают на относительное постоянство ϵ_{1600} в ряду исследованных соединений). Из рис. 3 видно, что *мета*-изомеры по обнаруженному признаку легко отличимы от *орто*- и *пара*-изомеров. Различие между *орто*- и *пара*-изомерами менее бросающееся, хотя и в данном

Таблица 4.

Интерпретация колебательного спектра пара-замещенных аллилфениловых эфиров
 $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 

X=Cl			X=Br			X=CH ₃			X=OCH ₃			Форма колебания
ИКС	ν	КР	ИКС	ν	КР	ИКС	ν	КР	ИКС	ν	КР	
524	96		521	101		525	78		526	21		γ (COC)?, ρ (CH)
555	14		552	11		541	21					
			602	59								Q (CBr) γ (CCC)
630	36		634	11	633	628	7		630	14		
642	51	642	648	7	650	648	7	650	650	11	645	Q (CC), Q (CBr), γ (CCC) Q (CCl)
			670	42	670							
						784	763	21	765	720	21	714
810	40	807	810	50					758	178	760	ρ (CH), α (CC)
830	375	832	829	262	828	832	148	828	840	264	838	
						861	21	858			850	ρ (=CH ₂) χ (CCH), χ (=CH ₁)
935	159	935	937	170	937	935	138	939	936	166	937	
1005	171	1006	998	120	997	995	65		995	75		γ (CCC) Q _s (COC) Q _s (COC)
1015	153	1016	1008	197	1011	1006	96	1007	1003	133	1008	
1030	184		1030	204		1037	148		1035	185		Q (CC), β (CCH)
									1048	415		
1100	190	1102	1080	157	1082	1118	51					β (OCH) β (OCH), β (CCH) Q _{as} (COC)?, Q (CC) Q _{as} (COC)
1112	91		1110	46		1118	52		1116	98		
1122	40		1121	46		1128	40					β (C=C-H)
						1161	21		1160	20	1175	
1178	178	1180	1178	218	1178	1184	171	1192	1187	155	1194	Q _{as} (COC) Q _{as} (COC)
1235	345		1235	425		1230	250	1222	1224	445		
1251	554	1253	1250	583	1251	1248	455	1250	1240	810	1247	α (=CH ₂) α (CH ₂) Q (CC), β (CCH), γ (CCC) α (CH ₃) Q (CC), β (CCH), γ (CCC) Q (CC), β (CCH), γ (CCC) Q (C=C) Q _s (CH ₂) Q _s (CH ₂ , CH ₃) Q _{as} (CH ₂ , CH ₃) Q _{as} (CH ₂) Q _s (=CH ₂) Q (=CH) Q (=CH) кольца, Q _{as} (=CH ₂) Q _{as} (=CH ₂), Q (=CH) кольца
						1270	136		1265	103	1268	
1294	198	1295	1290	243	1293	1296	120	1298	1295	98	1298	
1370	36		1366	38		1370	36		1370	39		
1391	21		1390	26		1388	23	1389	1390	21		
1415	36		1410	38		1415	40	1415	1415	52		
1430	96		1430	101	1430	1432	78	1433	1432	107	1430	
1469	91		1465	101		1465	64		1452	112		
									1471	166	1462	
1500	636		1495	592		1520	511		1518	538		
1579	91		1585	128	1586	1595	52	1596	1600	35	1597	
1604	105	1606	1597	91	1597	1621	91	1622	1620	17	1620	
1659	21	1659	1656	26	1657	1658	24	1657	1656	24	1653	
									2845	117	2840	
2885	40	2882	2880	46	2883	2875	73	2875	2870	59		
2930	36		2930	42	2925	2932	96	2932	2920	102	2942	
									2945	102	2942	
2998	21	2998	2998	26	2993	2998	48	2998	3012	75	3017	
3032	17	3033	3033	22	3028	3042	64	3031	3060	35		
			3083	3080	3081	3075	29	3080	3089	28	3083	
3095	28		3096	38		3095	28		3097	28		

случае интервалы значений $\left(\frac{\epsilon_{1600}}{\epsilon_{1500}}\right)_0 = 0,25-0,3$ и $\left(\frac{\epsilon_{1600}}{\epsilon_{1500}}\right)_n = 0,08-0,17$ не перекрываются.

Обнаруженная закономерность не связана с присутствием кислородного атома, осуществляющего p-π-сопряжение с бензольным коль-

цом, поскольку аналогичная картина, как показал анализ литературных данных, имеет место и у соответствующих ксилолов. Наблюдаемое явление носит, по-видимому, общий характер и, учитывая высокую характеристичность полос в области $1470-1640 \text{ см}^{-1}$ для соединений, содержащих бензольное кольцо, может служить полезным критерием, помогающим идентификации изомеров.

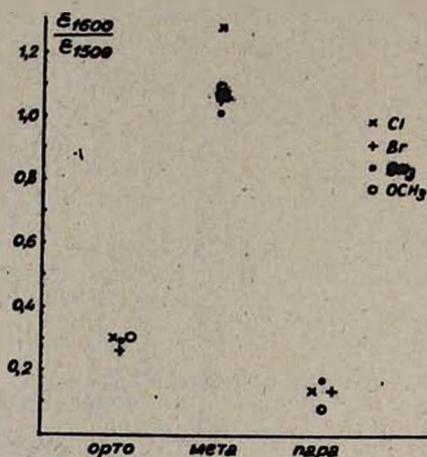


Рис. 3. Соотношение коэффициентов экстинкции ИК полос поглощения в области 1600 и 1500 см^{-1} в зависимости от положения заместителя.

ՄԵԿ ՏԵՂԱԿԱԿԱՄ ԱՐԻՆՅԵՆԻԱՅԻՆ ԵՔԵՐՆԵՐԻ ՏԱՏԱՆՈՂԱԿԱՆ ՍՊԵԿՏՐԵՐԸ

Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ, Հ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԱԶԻԶՅԱՆ և Է. Ս. ԱԳԱՎԵԼՅԱՆ

Զափված են ալիլֆենիլային եթերի և նրա օրթո-, մետա- և պարա-տեղակալված ածանցյալների տատանողական սպեկտրերը: Կատարված է կլանման լորտային ճնշման տակ, երբ բնական զազ: օդ հարաբերությունը եղել է 3:1-տեղակալված բենզոլների իզոմեր ձևի բացահայտման նոր սպեկտրաը շափանիշ:

THE VIBRATIONAL SPECTRA OF MONOSUBSTITUTED ALLYLPHENYL ETHERS

T. S. KURTUKIAN, H. H. PETROSSIAN, A. S. AZIZIAN and E. S. AGHAVELIAN

The vibrational spectra (IR and Raman) of allylphenyl ether and its monosubstituted ortho, meta and para derivatives have been measured. The absorption bands have been assigned to the normal vibrations of molecules. A new spectral model for the determination of isomeric forms of disubstituted benzene has been found.

1. Colthup N. B. — J. Am. Opt. Soc., 1950, vol. 40. p. 397.
2. Пат. 1.553.407 (1969); Фр./Rips R., Derappe C. — С. А., 1970, vol. 72, p. 66613.
3. Пат. 17.013 (1967) Яп./Tnaka T., Kitakata, Nagai Y. — С. А., 1868, vol. 68. p. 95560.
4. Пат. 6 921.217 (1969) Яп./Kumanotani, Tanaka K. — С. А., 1970, vol. 72, p. 56510.
5. Пат. 3.422.062 (1962) США/Segal Ch., Faurote Ph. — С. А., 1969, vol. 70, p. 58641.
6. Ковнер М. А., Снегирев Б. Н. — Опт. и спектр., 1960, т. 9, с. 170.
7. Перегудов Г. В., Ковнер М. А. — Опт. и спектр., сб. 2, Молекулярная спектроскопия, 1963, с. 155.
8. Ковнер М. А., Богомолов А. М. — Опт. и спектр., 1959, т. 7, с. 751.
9. Богомолов А. М. — Опыт и спектр., 1961, т. 10, с. 322.
10. Ковнер М. А., Богомолов А. М. — Опт. и спектр., 1958, т. 4, с. 301.
11. Снегирев Б. Н. — Опт. и спектр., сб. 2, Молекулярная спектроскопия, 1963, с. 104.
12. Богомолов А. М. — Опт. и спектр., 1962, т. 12, с. 186.
13. Снегирев Б. Н. — Опт. и спектр., 1962, т. 12, с. 696.
14. Наканиси К. — Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., Мир, 1965, с. 32.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 553—557 (1986г.)

УДК 541.1+542.943+547.211+542.945.27

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ ХАЛЬКОПИРИТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

В. Р. БАГДАСАРЯН, О. М. НИАЗЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 XII 1984

Изучены закономерности превращения халькопирита под воздействием цепной газофазной реакции окисления природного газа при $T=973\text{K}$ и соотношения природного газа и воздуха 5:1.

Установлено, что продуктами реакции являются H_2S , CS_2 и SO_2 , выходы которых зависят от интенсивности протекания цепной газофазной реакции и меняются с изменением диаметра реактора, а также времени контакта газофазной реакции.

Рис. 3, табл. 1, бвбл. ссылок 4.

В работах [1—3] показано, что цепная реакция окисления природного газа при контактировании с твердофазными неорганическими соединениями—сульфидами металлов—вызывает их превращения. В этих условиях с заметными скоростями протекают реакции десульфуризации. На примере халькопирита было установлено, что в начале процесса наблюдается выделение SO_2 , выход которого резко падает во времени, затем в продуктах реакции обнаруживается сероводород. Далее выделение SO_2 прекращается, и процесс протекает с образованием только H_2S .

В настоящей работе изучалось влияние диаметра реактора, времени контакта газофазной реакции, массы концентрата на интенсивность цепной газофазной реакции превращения халькопирита в сложном со-



пряженном процессе. Эксперименты проводились, как и в работах [1—3], в проточных условиях при атмосферном давлении и $T=973\text{K}$, в кварцевом реакторе с диаметром $d=40\text{ мм}$. Установка и методика опытов подробно описаны в [2]. В качестве сульфида использовался порошкообразный халькопирит—медный концентрат. Соотношение природного газа к воздуху во всех опытах было постоянным—3 : 1.

Опыты проводились с разными навесками халькопирита—0,5; 1 и 2 г, помещаемыми в кварцевые лодочки разных длин—3,3; 6,6 см. Разделение H_2S и SO_2 проводилось хроматографическим методом [2]. CS_2 анализировался на колонке $l=3\text{ м}$, $d=4\text{ мм}$, заполненной реоплексом 400. Скорость газа-носителя (гелия) составляла $20\text{ см}^3/\text{мин}$. Температура колонки 323K . Детектирование осуществлялось с помощью катарометра.

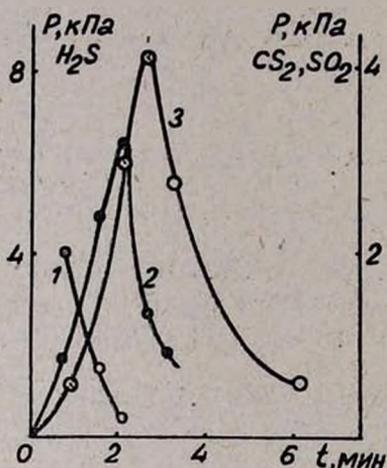


Рис. 1. Зависимость концентраций SO_2 (1), CS_2 (2) и H_2S (3) в газе от продолжительности опыта в реакторе диаметром $d=40\text{ мм}$, при $t_k=32,5\text{ с}$, $m=0,5\text{ г}$, $l=3,3\text{ см}$.

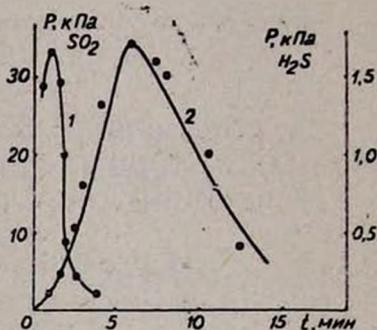


Рис. 2. Зависимость концентраций SO_2 (1), H_2S (2) в газе от продолжительности опыта в реакторе диаметром $d=20\text{ мм}$, при $t_k=32,5\text{ с}$, массе концентрата $m=0,5\text{ г}$, длине лодочки $l=3,3\text{ см}$.

На рис. 1 проведены кривые накопления продуктов в зависимости от продолжительности опыта в реакторе с большим диаметром $d=40\text{ мм}$ при тех же условиях, что и в реакторе с малым диаметром ($t_k=32,5\text{ с}$, $m=0,5\text{ г}$) [2]. В продуктах реакции обнаружен новый серусодержащий продукт CS_2 . Кривая накопления этого соединения меняется аналогично кривой накопления H_2S (рис. 1). Эти результаты сопоставлялись с данными, полученными в реакторе с $d=20\text{ мм}$ (рис. 2), в котором ранее [2] подробно изучалась кинетика процесса. Сравнивая данные, представленные на рис. 1 и 2, видим, что при переходе от реактора с диаметром $d=20\text{ мм}$ к реактору с диаметром $d=40\text{ мм}$ максимальная концентрация H_2S увеличивается в 5 раз, выход SO_2 при $t=1\text{ мин}$ уменьшается в ~ 16 раз и сокращается время, в течение которого наблюдается выделение этого продукта. Выход SO_2 по ходу превращения

непрерывно падает. В общей сложности с увеличением диаметра сосуда эффективность превращения халькопирита с образованием H_2S усиливается и уменьшается образование SO_2 . Исходя из того, что с увеличением диаметра реактора эффективность протекания цепной реакции должна увеличиваться [4], т. е. должна возрастать концентрация радикалов, то естественно, что образование H_2S и CS_2 , обусловленное протеканием цепной газофазной реакции, также увеличивается. Опыты, проведенные в указанных двух реакторах в отсутствие халькопирита, показывают, что цепная реакция окисления природного газа действительно ускоряется в реакторе с большим диаметром при прочих равных условиях. С переходом к реактору с большим диаметром увеличиваются расходы кислорода и углеводородов, содержащихся в природном газе. Таким образом, в соответствии с общими положениями теории цепных газофазных реакций [4] увеличение диаметра реактора приводит к интенсификации процесса. К изменению концентрации радикалов, а значит, и к изменению эффективности превращения сульфидов металлов должно приводить также изменение времени контакта газового потока t_k . В зависимости от t_k в системе будут реализовываться разные глубины превращения, а следовательно, и разные концентрации радикалов. В связи с этим подробно изучалась зависимость выхода серосодержащих продуктов от времени контакта. Масса навески по-прежнему составляла 0,5 г. Данные, полученные при $t_k = 32,5; 52,5$ и 70 с, приводятся на рис. 3. Из этих данных следует, что максимальная концентрация H_2S меняется в зависимости от t_k . Наибольшее значение достигается при $t_k \sim 50$ с.

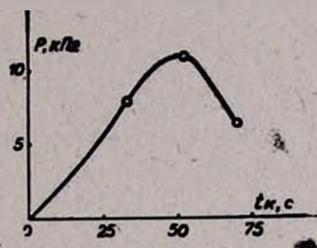


Рис. 3. Зависимость максимальной концентрации H_2S от времени контакта.

Таблица

Выход продуктов при различных параметрах

Масса концентрата, $m, г$	Длина лодочки, $l, см$	Время контакта, $t_k, с$	Максимальные концентрации продуктов реакции				
			$d_1 = 20 мм$		$d_2 = 40 мм$		
			$SO_2, кПа$	$H_2S, кПа$	$SO_2, кПа$	$H_2S, кПа$	$CS_2, кПа$
0,5	3,3	32,5	33,2	1,7	3,2	8,3	1,8
0,5	3,3	52,5	—	—	1,9	11,0	4,7
0,5	3,3	70,0	—	—	2,0	6,5	4,0
1,0	6,6	52,5	—	—	2,5	17,3	6,5
2,0	6,6	52,5	—	—	4,6	32,7	8,5

Менее интенсивные превращения наблюдаются при меньших и больших временах контакта. Закономерности накопления продуктов в реакторе диаметром $d = 40 мм$ изучались также при различных навесках халькопирита — $m = 1$ и $2 г$. При этом порошкообразный халькопирит был засыпан в лодочку длиной $l = 6,6 см$. В обоих случаях в продуктах реакции обнаружены все 3 серосодержащих сое-

динения (H_2S , CS_2 , SO_2). Как следует из данных таблицы, при увеличении навески концентрата, независимо от распределения его по длине лодочки, наблюдается увеличение выхода H_2S пропорционально массе сульфида. Выходы CS_2 и SO_2 меняются слабее.

Таким образом, полученные результаты наряду с данными работ [1—3] показывают, что под воздействием цепной газофазной реакции окисления природного газа протекает сопряженный процесс превращения халькопирита с образованием серосодержащих продуктов— SO_2 , H_2S , CS_2 . Интенсивность и направление этого сложного процесса зависят от таких параметров, как диаметр реакционного сосуда и время контакта, которыми определяется интенсивность цепных газофазных реакций.

ԲՆԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՇՂԹԱՑԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ ԽԱԼԿՈՊԻՐԻՏԻ ՓՈՆԵՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Ռ. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ծծումբ պարունակող միացութիւնների ելքերի փոփոխության օրինաչափութիւնները բնական գազի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի ազդեցության տակ պինդ անօրգանական միացության՝ խալկոպիրիտի փոխարկման ժամանակ:

Պրոցեսն ուսումնասիրված է 973 K-ում շղթային պայմաններում մթնոլորտային ճնշման տակ, երբ բնական գազ: օդ հարաբերութիւնը եղել է 3:1: Հաստատված է, որ ռեակցիայի արգասիքներն են H_2S , CS_2 և SO_2 :

Ցույց է տրված, որ ռեակցիոն անոթի տրամագծի մեծացումը բերում է խալկոպիրիտի փոխարկմանը H_2S -ի առաջացման ուղղութիւնով H_2S -ի ելքը մեծանում է խալկոպիրիտի զանգվածի մեծացմանը զուգընթաց:

Ցույց է տրված նաև, որ պրոցեսի ինտենսիվութիւնը կախված է շղթայական ռեակցիան բնութագրող այնպիսի մեծութիւններից, ինչպիսիք են հպման ժամանակամիջոցը և փորձանոթի տրամագիծը:

REGULARITIES IN THE TRANSFORMATION OF CHALCOPYRITE UNDER THE INFLUENCE OF CHAIN REACTIONS IN NATURAL GAS OXIDATION

V. R. BAGHDASSARIAN, O. M. NIAZIAN and A. A. MANTASHIAN

Changes in the yields of sulphur-containing products have been investigated in the process of gasphase oxidative chain reaction of natural gas proceeding in presence of solid chalcopirite. The process has been studied under flow conditions, at atmospheric pressure, and T-973 K in case of a gaseous mixture having a ratio of natural gas to air equal to 3:1. Gaseous desulphurization products such as SO_2 , H_2S and CS_2 have been also detected during the reaction.

It has been shown that the conversion of chalcopirite into H_2S becomes more effective, whereas that to SO_2 is weaker as the diameter of the reactor is increased. The greater the mass of chalcopirite, the

higher the yield of H_2S . It has been established that the intensity of the process depends upon such chain reaction characteristics as the time of contact and the diameter of the reactor.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Манташян А. А., Ниазян О. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 523.
2. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 3.
3. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 73.
4. Семенов Н. Н. — Цепные реакции. Ленинград, Госхимтехиздат, 1934, с. 44.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 557—563 (1986 г.)

УДК 541.132

ЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ В ПРИСУТСТВИИ ПАРОВ ВОДЫ

П. П. МХИТАРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 18 IX 1985

Изучена электропроводность газов NH_3 , CO_2 , SO_2 , NO_2 и HCl в присутствии и в отсутствие паров воды. Показано, что электропроводность смеси газов и паров воды на много порядков выше, чем электропроводность отдельных компонентов. Электропроводность этих газов в отсутствие паров воды, за исключением аммиака, практически равна нулю. Сделан вывод о том, что увеличение электропроводности является следствием электролитической диссоциации в газовой фазе при взаимодействии газа с парами воды. Полученные результаты могут быть использованы для понимания отдельных вопросов атмосферной химии.

Рис. 4, табл. 7, библиографические ссылки 3.

Несмотря на то, что известен ряд путей образования ионов в газовой среде [1], тем не менее в литературе не рассматриваются пути ионизации молекул в газовой фазе в присутствии паров воды, за счет электролитической диссоциации.

Лишь в работе [2] была высказана гипотеза о возможности такой ионизации.

В настоящей работе поставлена цель экспериментально установить эту возможность на примере таких газов, как HCl , SO_2 , NO_2 , NH_3 и их смеси. Известно, что наиболее часто встречающиеся случаи выбросов промышленных газов в атмосферу сопряжены с углекислым газом, окислами серы и азота, аммиаком и др.

Опыты проводились при 20—25° и атмосферном давлении на установке, схематически изображенной на рис. 1.

Установка получала питание от блока УИП-1 (1) с постоянным напряжением в пределах 0—600 В. Электрический ток, обусловленный ионной проводимостью газов, усиливался с помощью усилителя (2) и

регистрировался универсальным вольтметром В7-16 (3). В качестве усилителя использовался универсальный усилитель У5-9, обеспечивающий коэффициент усиления тока K до 10^{13} . Использовались круглые платиновые электроды (4) с поверхностью 10 см^2 . Межэлектродное расстояние составляло 5 мм . Во избежание проявления «краевого эффекта» края электродов изолировались. Электроды были помещены в сосуд, изготовленный из органического стекла (5). Для исключения влияния внешних электромагнитных полей вокруг сосуда с электродами устанавливался металлический экран (6). Испытуемый газ пропусклся в межэлектродное пространство через трубку (7).

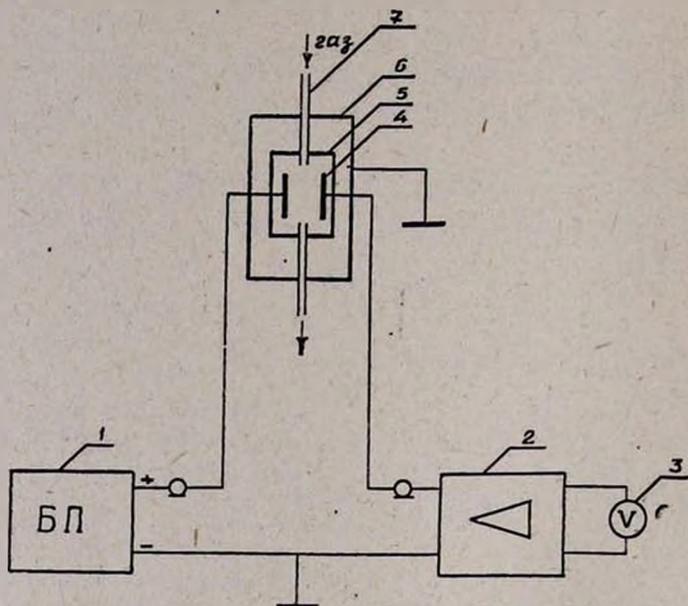


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения электропроводности газов.

Изучались предварительно осушенные газы CO_2 , SO_2 , HCl , NH_3 , а также NO_2 , полученная в лаборатории химическим путем.

Газы пропускались через установку и производилась оценка электропроводности среды путем измерения тока. Измерялись электропроводность каждого газа в отдельности, электропроводность паров воды (влажного воздуха), а также электропроводность каждого из газов в смеси с парами воды. Смесь газов с парами воды получалась путем пропускания газов через барботер, заполненный водой, либо смешением потоков с влажным воздухом.

Все измерения проводились в установившемся газовом потоке и стационарном режиме вольт-амперных характеристик. Чувствительность измерений по силе тока составляла 10^{-13} А . Напряжение в отдельных опытах менялось в пределах от 0 до 600 В .

Во всех изученных случаях электропроводность газов, паров воды и воздуха в отдельности были значительно ниже, чем электропроводность смеси.

При пропускании воздуха через установку в диапазоне от 0 до 600 В не удалось зарегистрировать фиксируемые приборами токи. В случае влажного воздуха токи находятся на грани чувствительности измерений, поэтому вольт-амперные характеристики изучить не удалось.

В смеси газов с парами воды при тех же напряжениях фиксируются токи силой от 10^{-13} до $8 \cdot 10^{-6}$ А.

Определение электропроводности углекислого газа (CO_2)

Из баллона углекислый газ со скоростью 100 мл/мин пропускался через ловушку с концентрированной серной кислотой. Высушенный газ поступал в систему. При повышении напряжения от 0 до 400 В при усилении $K=10^{13}$ ток не фиксируется.

Если же CO_2 пропускать с той же скоростью через воду, то при напряжении выше 200 В наблюдается прохождение тока силой 10^{-13} А и выше. Данные вольт-амперной характеристики приводятся в табл. 1 и на рис. 2 (кр. 1).

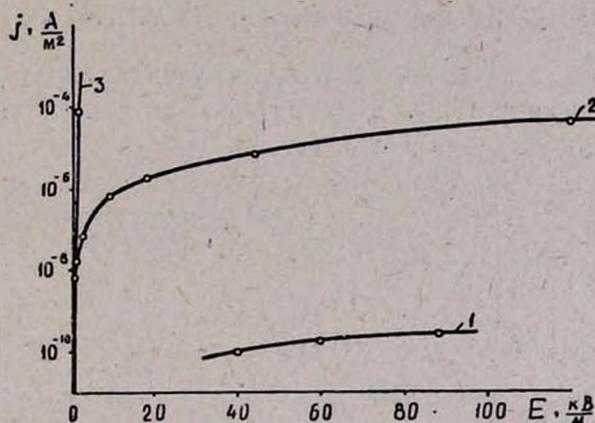


Рис. 2. Зависимость плотности тока (J) от напряженности (E) в присутствии паров воды: 1 — углекислого газа, 2 — аммиака, 3 — смеси углекислого газа и аммиака.

Определение электропроводности аммиака

Газообразный аммиак из баллона вводился в систему со скоростью 100 мл/мин и измерялась электропроводность. Данные вольт-амперной характеристики приводятся в табл. 2 и на рис. 2 (кр. 2).

Таблица 1

Напряженность электрического поля, E , кВ/м	Плотность тока, J , А/м²
40	10^{-10}
60	$2,4 \cdot 10^{-10}$
88	$4 \cdot 10^{-10}$

Таблица 2

E , кВ/м	J , А/м²
0,8	$8 \cdot 10^{-9}$
1,2	$2 \cdot 10^{-8}$
2,4	$8 \cdot 10^{-8}$
9	$8 \cdot 10^{-7}$
18	$2 \cdot 10^{-6}$
44	$8 \cdot 10^{-6}$
120	$6 \cdot 10^{-5}$

При пропускании аммиака через насыщенный аммиаком водный раствор проводимость увеличивается вдвое.

Электропроводность системы аммиак—углекислый газ

Проводимость системы, состоящей из аммиака и углекислого газа, измерить не удалось, т. к. электроды моментально покрываются карбонатом аммония и проводимость сильно ухудшается.

Электропроводность системы аммиак—углекислый газ—вода

Равные объемы аммиака и углекислого газа (пропущенного через воду) вводили в систему для измерения электропроводности. При напряженности поля $1,2 \text{ кВ/м}$ плотность тока достигала $8 \cdot 10^{-5} \text{ А/м}^2$, затем падала вследствие осаждения на электродах карбоната аммония. Полученные данные представлены на рис. 2 (кр. 3).

Определение электропроводности оксидов азота

Оксиды азота (в основном NO_2) получали взаимодействием 55% HNO_3 со стружками меди. Данные вольт-амперной характеристики приводятся в табл. 3 и на рис. 3. (кр. 1).

Таблица 3

$E, \text{ кВ/м}$	$J, \text{ А/м}^2$
0,6	$8 \cdot 10^{-9}$
1,4	$2 \cdot 10^{-8}$
8	$8 \cdot 10^{-8}$
48	$8 \cdot 10^{-7}$

Таблица 4

$E, \text{ кВ/м}$	$J, \text{ А/м}^2$
1	$8 \cdot 10^{-7}$
3	$2 \cdot 10^{-6}$
12	$8 \cdot 10^{-6}$
80	$8 \cdot 10^{-5}$

При введении в систему воздуха проводимость возрастает на порядок. Проводимость еще больше возрастает при введении в систему воздуха, насыщенного парами воды. Полученные данные отражены в табл. 4 и на рис. 3 (кр. 2).

Определение электропроводности хлористого водорода

Хлористый водород был получен воздействием на твердый NaCl концентрированной H_2SO_4 . Измерение электропроводности при усилении $K=10^{13}$ показало отсутствие тока.

При добавлении к HCl влажного воздуха наблюдалось появление проводимости, достигающей больших значений. Данные приводятся в табл. 5 и на рис. 4 (кр. 1).

Определение электропроводности смеси NH_3 и HCl

В систему вводились одновременно NH_3 (продуванием воздуха через 25% водный раствор NH_3) и HCl (продуванием воздуха через 36% водный раствор HCl). При напряженности $0,8 \text{ кВ/м}$ проводимость си-

стемы резко повышается до $2 \cdot 10^{-3}$ А/м². Однако со временем наблюдается постепенное уменьшение проводимости вследствие выделения на электродах хлорида аммония. Полученные данные представлены на рис. 4 (кр. 2).

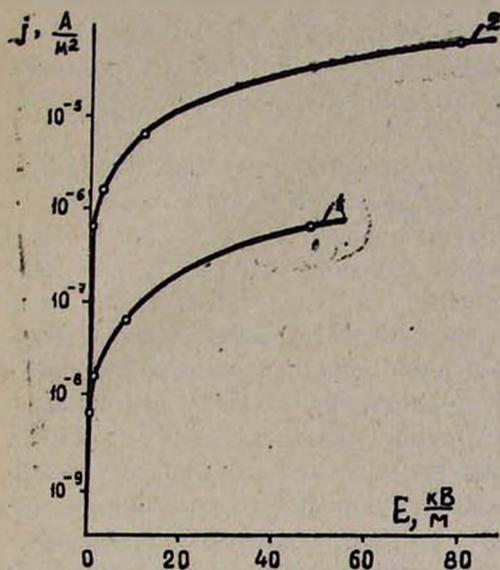


Рис. 3. Зависимость плотности тока от напряженности в случае оксида азота (IV): 1 — при малой концентрации паров воды, 2 — при насыщении парами воды.

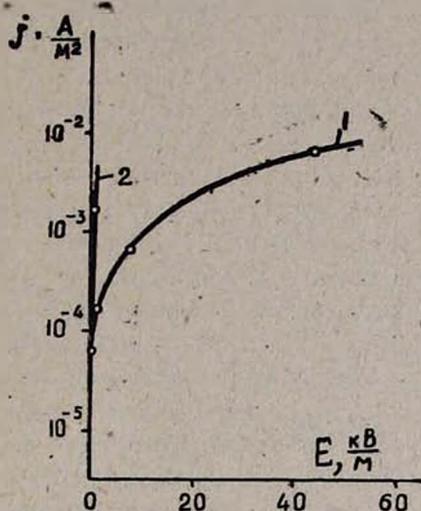


Рис. 4. Зависимость плотности тока от напряженности в присутствии паров воды: 1 — хлористого водорода, 2 — смеси аммиака и хлористого водорода.

Определение электропроводности SO₂ газа

При измерении электропроводности SO₂ использовались электроды из нержавеющей стали, покрытые хромом. Замена электродов в этом случае вызвана каталитическим окислением платиной SO₂ в SO₃. Это обстоятельство мешало получению стабильных данных.

Таблица 5

$E, \text{кВ/м}$	$J, \text{А/м}^2$
0,4	$8 \cdot 10^{-5}$
1,4	$2 \cdot 10^{-4}$
8	$8 \cdot 10^{-4}$
44	$8 \cdot 10^{-3}$

Таблица 6

$E, \text{кВ/м}$	$J, \text{А/м}^2$
0,4	$8 \cdot 10^{-9}$
1,6	$8 \cdot 10^{-8}$
6,4	$2 \cdot 10^{-7}$
24	$8 \cdot 10^{-7}$
80	$8 \cdot 10^{-6}$

Таблица 7

$E, \text{кВ/м}$	$J, \text{А/м}^2$
0,4	$8 \cdot 10^{-9}$
2	$8 \cdot 10^{-8}$
7,2	$2 \cdot 10^{-7}$
24	$8 \cdot 10^{-7}$
80	$8 \cdot 10^{-6}$

Как показывают опыты, в сухом виде SO₂ не проводит тока. Проводимость появляется при пропускании SO₂ через воду. Результаты измерений приведены в табл. 6.

Аналогичные результаты получены при пропускании через насыщенный водный раствор SO₂ воздуха с той же скоростью с введением

газовой струи в систему для измерения электропроводности. Данные приведены в табл. 7.

Таким образом, изучение электропроводности газов показывает, что в условиях проведенных экспериментов сухие газы практически не имеют электропроводности, в то время как в увлажненном состоянии их электропроводность резко возрастает, достигая 10^{-2} А/м².

Сильное повышение электропроводности среды в этом случае можно объяснить электролитической диссоциацией изученных соединений в присутствии паров воды.

Как было отмечено, измерения показывают, что электропроводность системы при больших концентрациях электролитов в газовой фазе в основном зависит от концентрации паров воды.

Обнаружен эффект усиления электропроводности при использовании смеси аммиака с летучими кислотами или кислотными оксидами в присутствии паров воды. Так, электропроводность смесей NH₃ и CO₂ в присутствии паров воды на 6—7 порядков больше, чем электропроводность CO₂, и на 3—4 порядка больше электропроводности аммиака.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что электролитическая диссоциация в газах может протекать следующим образом. Кислотные оксиды, ассоциируясь и соединяясь с молекулами воды, находящимися в газовой фазе, образуют соответствующие кислоты. Молекулы кислот взаимодействуют с молекулами воды (диполь-дипольное взаимодействие), что приводит к увеличению поляризации их молекул.

Столкновение таких комплексов с частицами, имеющими большую энергию, может привести к расщеплению комплекса с образованием катиона H₃O⁺ и аниона кислотного остатка R⁻.

При малых концентрациях молекул воды в газе может происходить более эффективная рекомбинация образовавшихся ионов. В газах коэффициент рекомбинации равен $1,6 \cdot 10^{-6}$ см³/с и поэтому общее количество ионов в газовой фазе может быть небольшим. При относительно большой концентрации молекул воды и низкой температуре будет усиливаться процесс гидратации ионов (ион-дипольное взаимодействие), что приведет к образованию устойчивых комплексных аэроионов.

При рассмотрении устойчивости комплексного иона следует обратить внимание также на следующее обстоятельство. Известно, что сильные электролиты в водной среде диссоциируют полностью. В сильных электролитах, например, в 30% растворе соляной кислоты или в 45% растворе азотной кислоты, на гидратацию каждого иона приходится в среднем две молекулы воды. Каждый ион, окруженный двумя молекулами воды, переходит в устойчивое состояние, и между ними рекомбинации почти не происходит. Так как ион-дипольное взаимодействие более сильно, чем диполь-дипольное, то в насыщенных влажных газах молекулы воды скорее соединяются с ионами, чем между собой. Следовательно, в насыщенных влажных газах ионы будут находиться в гидратированном состоянии. Из литературы [3] известно, что для 5% комплексного аэроиона H₃O⁺ (H₂O)_n n=2, для 65% n=3 и для 21% n=4.

Как уже было отмечено, в водных растворах сильных электролитов $n=2$.

Из сравнения приведенных данных вытекает, что между гидратированными комплексными аэроионами рекомбинация также происходит слабо.

Результаты исследований могут найти применение в различных областях науки, техники, промышленности и, в частности, для понимания и управления атмосферной химией и атмосферными явлениями.

ԳԱԶ ՅԱԶՈՒՄ ԶՐԱՑԻՆ ԳՈՒՈՐԴԻՆՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻԿ ԴԻՍՈՑԻԱՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹԸ

Գ. Գ. ՄԽԻՏԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են հետևյալ գազերի՝ NH_3 , CO_2 , SO_2 , NO_2 , HCl էլեկտրահաղորդականությունը ջրային գոլորշիների բացակայության և առկայության պայմաններում: Փորձով հաստատվել է, որ նշված գազերի էլեկտրահաղորդականությունը, բացառությամբ ամոնիակի, ջրային գոլորշիների բացակայության դեպքում հավասար է զրոյի, իսկ ջրային գոլորշիների առկայությամբ ունի բավական բարձր արժեք:

Արված է եզրակացություն այն մասին, որ էլեկտրահաղորդականության մեծացումն արդյունք է գազ ֆազում նշված գազերի և ջրային գոլորշիների փոխազդեցության ժամանակ էլեկտրոլիտիկ դիսոցման: Ստացված արդյունքները կարող են նպաստել մթնոլորտային երևույթները բացատրելուն:

THE PHENOMENON OF ELECTROLYTIC DISSOCIATION IN THE GAS PHASE IN PRESENCE OF WATER VAPOURS

P. P. MKHITARIAN

The electroconductivities of NH_3 , CO_2 , SO_2 , NO_2 and HCl gases have been studied in presence and absence of water vapours. It has been shown that the electroconductivity of a mixture of gas with water vapours is by many orders higher than that of the separate components. The electroconductivity of the gases besides ammonia, is practically zero, in the absence of water vapours. On the basis of these data a conclusion has been made that the rise in the electroconductivity is the result of an electrolytic dissociation in the gas phase due to the interaction of the gas with water vapours. The results obtained maybe of use in the explanation of certain problems concerning atmosphere chemistry.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Энгель А. — Ионизированные газы. М., Физматгиз, 1959, с. 61.
2. Мхитарян П. П. — Изв. АН АрмССР. Науки о Земле, 1978, т. 31, ч 2, с. 69.
3. Смирнов В. В. — Вопросы атмосферного электричества. М., Гидрометеоиздат, 1980, с. 3.

ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ СТЕКЛУЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЫ

В. П. ПЕТРОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 IV 1984

Рассмотрен механизм активации кинетических элементов стеклующейся системы. Уточнена формула энергии активации. Разработан способ определения энтропии системы.

Рис. 5, библиографические ссылки 7.

Экспериментальные исследования температурного изменения коэффициента вязкости η стеклующихся систем показали что η принимает большие значения в температурном интервале, близком к температуре стеклования образца T_c . Вместе с тем, в области высоких температур, лежащих выше температуры T_p перехода вещества в расплав, наблюдается линейная зависимость $\ln \eta$ от $1/T$. Такая закономерность температурного изменения $\ln \eta$ позволяет оценить энергию активации кинетических элементов жидкого состояния вещества. Величины этой энергии U , а также T_c и T_p являются параметрами вещества. С их помощью можно характеризовать физические состояния исследуемой системы. Разработка способа оценки энтропии стеклующейся системы посредством указанных параметров является задачей настоящей работы.

Для решения поставленной задачи необходимо было изучить механизм активации кинетических элементов вещества.

Каждая частица конденсированной фазы вещества связана определенными силами межмолекулярного взаимодействия с каким-либо его локальным объемом. Вокруг равновесного положения она совершает колебательные движения. Выход частицы из него ограничен потенциальным барьером U : причем $U > kT$.

В веществе переходные явления могут возникать за счет флуктуации тепловой энергии [1—3]. Для определения вероятности активации кинетического элемента вещества условно выделим такой элемент, который наделен усредненными по всем подобным элементам параметрами. Пусть $dW(\Delta E)$ — вероятность возникновения в локальной области выделенного объема тепловой энергии ΔE , тогда

$$dW(\Delta E) = A \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{kT}\right) d(\Delta E), \quad (1)$$

где A — нормирующий множитель, а $\Delta\Phi$ — работа перевода частицы из начального (равновесного) положения в промежуточное («возбужденное») состояние. Схема такого процесса показана на рис. 1.

Величина $\Delta\Phi$ определяется условием:

$$\Delta\Phi = \Delta E - T\Delta S + p\Delta V, \quad (2)$$

где ΔS и ΔV — флуктуации энтропии и объема выделенной подсистемы. Если принять, что активация кинетического элемента происходит без изменения локального объема, занимаемого кинетическим элементом, то $\Delta V = 0$ и

$$\Delta\Phi = \Delta E - T\Delta S \quad (3)$$

Величина флуктуации энтропии ΔS зависит от ΔE . Полагая, что

$$\Delta S \cong \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_v \Delta E + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_v \Delta^2 E, \quad (4)$$

а также учитывая условия:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_v = \frac{1}{T} \quad (5)$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_v = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_v = -\frac{N_A}{T^2 C_{v,1}}, \quad (6)$$

найдем

$$\Delta\Phi = \frac{N_A}{2TC_{v,1}} \Delta^2 E \quad (7)$$

В последних соотношениях N_A показывает число Авагадро, а $C_{v,1}$ — ту часть молярной теплоемкости образца, измеренной при постоянном его объеме, которая соответствует рассматриваемому виду движения частиц.

Вероятность W_1 перехода кинетического элемента из равновесного состояния 1 в активированное состояние 3 равна величине:

$$W_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} dW(\Delta E) \quad (8)$$

или

$$W_1 = A \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\Delta^2 E}{2RT^2 C_{v,1}}\right) d(\Delta E) \quad (9)$$

Здесь ΔE рассчитывается на 1 моль вещества.

Нормирующий множитель A определится из условия:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dW(\Delta E) = 1, \quad (10)$$

поэтому

$$A = (2\pi RT^2 C_{v,1})^{-\frac{1}{2}} \quad (11)$$

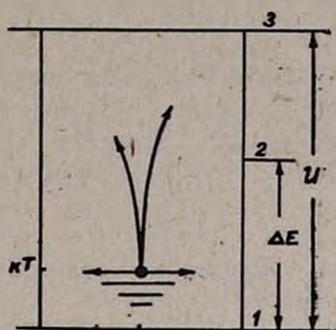


Рис. 1. Схематическое представление процесса активации кинетического элемента вещества: 1 — равновесное, 2 — возбужденное, 3 — активированное состояние.

Интеграл равенства (9) можно рассчитать приближенно. Для этого представим его в виде:

$$W_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_a^{\infty} \exp(-x^2) dx, \quad (12)$$

где

$$a = \frac{U}{T\sqrt{2RC_{v,1}}} \quad (13)$$

и

$$x = \frac{\Delta E}{T\sqrt{2RC_{v,1}}} \quad (14)$$

Проведем последовательное интегрирование величины W_a по частям:

$$\begin{aligned} W_a &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_a^{\infty} e^{-x^2} dx = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_a^{\infty} \frac{de^{-x^2}}{2x} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{e^{-a^2}}{2a} - \int_a^{\infty} \frac{e^{-x^2}}{2x^2} dx \right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{e^{-a^2}}{2a} - \frac{e^{-a^2}}{4a^3} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{4} \int_a^{\infty} \frac{e^{-x^2}}{x^4} dx \right) = \dots \end{aligned} \quad (15)$$

При выбранных условиях параметр $a > 1$, поэтому в последнем выражении можно сохранить только первый член:

$$W_a \cong \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{e^{-a^2}}{2a} = \frac{T\sqrt{2RC_{v,1}}}{2\sqrt{\pi}U} \exp\left(-\frac{U^2}{2T^2RC_{v,1}}\right) \quad (16)$$

Значение W_a можно определить и как отношение времен пребывания частицы в активированном и равновесном состояниях, т. е. величин τ_0 и τ , соответственно. Действительно,

$$W_{II} = \frac{\tau_0}{\tau + \tau_0} \cong \frac{\tau_0}{\tau}, \quad (17)$$

т. к. $\tau_0 \ll \tau$.

Из двух последних соотношений получаем:

$$\tau = 2a\sqrt{\pi}\tau_0 \exp\left(\frac{U^2}{2T^2RC_{v,1}}\right). \quad (18)$$

Представляя τ в виде формулы Аррениуса

$$\tau = 2a\sqrt{\pi}\tau_0 \exp\left(\frac{G}{RT}\right), \quad (19)$$

где G —энергия активации, найдем:

$$G = \frac{U^2}{2TC_{v,1}} \quad (20)$$

Последнее соотношение показывает зависимость энергии активации G как от величины потенциального барьера частицы U , так и от теплоемкости $C_{v,1}$.

Из последнего соотношения можно получить:

$$C_{v,1} = \frac{U^2}{2TG} \quad (21)$$

Величина энергии активации кинетических элементов может быть найдена по данным коэффициента вязкости стеклующейся системы. На рис. 2 схематически показана закономерность изменения величины $\ln \eta$ от $1/T$. Если для η воспользоваться соотношением

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{G}{RT}\right), \quad (22)$$

то

$$G = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (23)$$

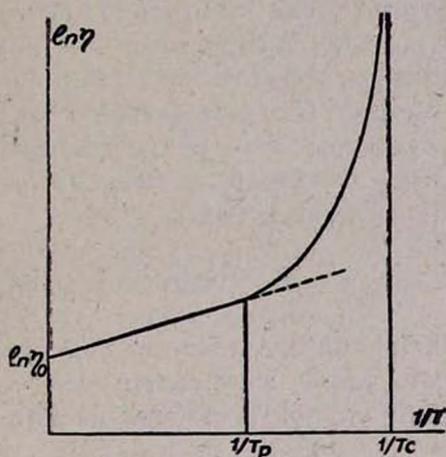


Рис. 2. Кривая температурного изменения величины $\ln \eta$ для стеклующейся системы.

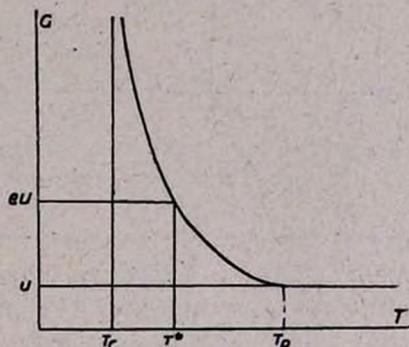


Рис. 3. Кривая температурного изменения энергии активации кинетического элемента.

Температурное изменение величины G графически показано на рис. 3. С ростом температуры энергия активации уменьшается, а при приближении к температуре стеклования она становится бесконечно высокой. Описание такой закономерности температурного изменения величины G можно дать с помощью эмпирического соотношения Фогеля-Фульчера-Таммана [4—6], применяющегося при обработке опытных данных [7]:

$$G = \frac{UT}{T - T_c} \quad (24)$$

Величина $C_{v,1}$ в этом случае представится равенством:

$$C_{v,1} = \frac{U}{2} \left(-\frac{1}{T} - \frac{T_c}{T^2} \right) \quad (25)$$

Из полученного выражения следует, что $C_{v,a}$ обладает максимумом при некоторой температуре T_m . Значение этой температуры можно найти из условия:

$$\left(\frac{\partial C_{v,a}}{\partial T}\right)_{T=T_m} = 0 \quad (26)$$

Тогда оказывается, что

$$T_m = 2T_c \quad (27)$$

Температурное изменение $C_{v,a}$ показано кривой рис. 4. Теплоемкость $C_{v,a}$ показывает скорость структурных преобразований, поэтому существование максимума на кривых зависимости $C_{v,a}$ от T оправдано. Оно подтверждается и опытными данными, соответствующими кривым рис. 2. Однако условие (27) может оказаться невыполнимым. Действительно, температура $2T_c$ может оказаться за пределами температуры T_p , тогда как все структурные преобразования должны происходить

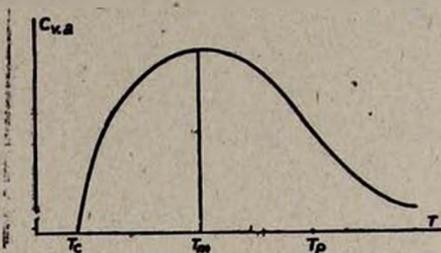


Рис. 4. Кривая изменения величины $C_{v,a}$ от температуры образца.

в интервале температур от T_c до T_p . Следовательно, необходимо применить такое эмпирическое соотношение, которое приводило бы к максимуму $C_{v,a}$ при какой-то промежуточной между T_c и T_p температуре. Таким соотношением может быть равенство:

$$G = Ue^{\frac{T^*}{T}}, \quad (28)$$

где T^* —некоторая постоянная температура, определяемая из опытных данных. Эта температура находится на кривой зависимости энергии активации от температуры образца. Учтем, что при $T=T^*$ энергия активации определяется условием:

$$G(T^*) = Ue \quad (29)$$

Функция (28) отражает закономерности изменения G от T , соответствующие кривой рис. 3. Действительно, при $T \rightarrow \infty$ величина $G \rightarrow U$, а при $T \rightarrow 0$ величина $G \rightarrow \infty$. Кроме того, это соотношение, так же как и соотношение (24), включает в себя лишь два параметра.

Применение функции (28) приводит к иному выражению для $C_{v,a}$:

$$C_{v,a} = \frac{U}{2} \cdot \frac{1}{T} e^{-\frac{T^*}{T}} \quad (30)$$

Можно показать, что в этом случае $T_m = T^*$.

Формула (30) позволяет оценить величину энтропии стеклующейся системы, пользуясь при этом известным из термодинамики соотношением:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT, \quad (31)$$

тогда

$$S = \frac{U}{2T^*} \int \frac{T^*}{T^2} e^{-\frac{T^*}{T}} d\frac{T}{T^*} + S_0 \quad (32)$$

или

$$S = \frac{U}{2T^*} e^{-\frac{T^*}{T}} + S_0 \quad (33)$$

Постоянная интегрирования может быть определена по условию: при $T \rightarrow 0$ величина $S \rightarrow 0$, поэтому $S_0 = 0$. Следовательно,

$$S = \frac{U}{2T^*} e^{-\frac{T^*}{T}} = S_{\infty} e^{-\frac{T^*}{T}}, \quad (34)$$

где

$$S_{\infty} = \frac{U}{2T^*} \quad (35)$$

Как видно из последнего соотношения, энтропия является возрастающей функцией температуры образца, а при $T \rightarrow \infty$ величина $S \rightarrow S_{\infty}$. На рис. 5 схематически показано температурное изменение энтропии исследуемой системы. В области высоких температур энтропия достигает своего насыщения.

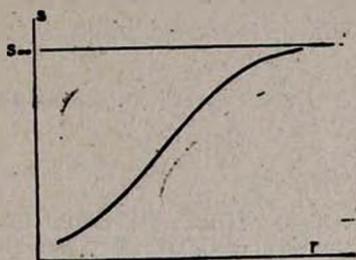


Рис. 5. Кривая температурного изменения энтропии стеклующейся системы.

В заключение автор выражает благодарность Т. К. Мелик-Бархударову за полезные советы.

ԱՊԱԿԵՏՎՈՂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՎԻՃԱԿԻ ՖՈՒՆԿՏԻԱՆԵՐԸ

Վ. Պ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Դիտարկված է ապակեցվող համակարգերի կինետիկական տարրերի ակտիվացման մեխանիզմը: Մշակված է նյութի շերտոնակուսքյան որոշման մեթոդը ըստ մածուցիկության գործակցի տվյալների: Հաշվված են համակարգի ներքին էներգիան և էնտրոպիան:

FUNCTIONS OF STATES OF VITRIFIABLE SYSTEMS

V. P. PETROSSIAN

The activation mechanisms of vitrifiable systems has been discussed. A method for the determination of the thermal capacity of the substance has been elaborated according to viscosity coefficient data. The internal energy and entropy of the system have been evaluated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И. — Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
2. Джанбарянц А. В., Асланян В. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1971, № 1, с. 43.
3. Петросян В. П. — Изв. АН АрмССР, Физика, 1983, т. 18, № 2 с. 102.
4. Vogel H. — Phys. Zs., 1921, Bd. 22, S. 645.
5. Fulcher G. — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1925, № 8, p. 339.
6. Tammann G. A. — Der Glaszustand, Leipzig, 1933, S. 123.
7. Бартнев Г. М., Лялина Н. М. — ВМС, 1967, Б18, № 5, с. 350.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 570—574 (1986 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.273—325 : 542.61

ВЫСАЛИВАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛОМ ИЗ ВОДНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

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

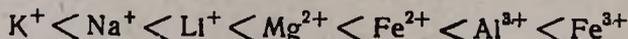
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, Москва

Поступило 4 VI 1986

Определены значения коэффициента распределения борной кислоты при экстракции из водных растворов, содержащих сульфаты различных металлов. Показано, что высаливающее действие катионов возрастает при увеличении заряда катиона.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 2.

При сернокислотной переработке различных боратовых руд получают растворы борной кислоты, содержащие значительное количество сернокислых солей щелочных и щелочноземельных металлов, а также железа и алюминия. В связи с этим были определены значения коэффициента распределения борной кислоты при ее экстракции из водных растворов Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. В качестве экстрагента был использован 2-этилгексанол (ТУ 6-05-961-73) без дополнительной очистки. Все остальные использованные вещества были марки «х. ч.». Методика эксперимента описана в [1]. Исходная концентрация борной кислоты в водной фазе во всех опытах составляла 0,16 моль/л. Полученные экспериментальные результаты представлены в таблице. На рис. 1 приводится график зависимости коэффициента распределения от концентрации высаливателя. Как видим, присутствие Na_2SO_4 и K_2SO_4 практически не сказывается на экстракции борной кислоты, в остальных случаях она сильно возрастает с увеличением концентрации высаливателя. При наличии в растворе только анионов SO_4^{2-} катионы по своему высаливающему действию располагаются в ряд:



Для обсуждения вопроса о высаливающем действии различных катионов на экстракцию борной кислоты удобно воспользоваться соотношением [2]:

$$D = Ae^{\Delta E_{\text{вмс}}/RT}, \quad (1)$$

где D — коэффициент распределения, $\Delta E_{\text{вмс}}$ — уменьшение энергии активации ($E_{\text{всх}}$) в присутствии высаливателя, R — газовая постоянная, T — температура, A — предэкспоненциальный множитель.

В свою очередь

$$\Delta E_{\text{вмс}} \approx \frac{2n\mu ze}{\varepsilon \cdot \bar{S}_1^3} \cdot \Delta r, \quad (2)$$

где n — коэффициент ($n > 1$), μ — дипольный момент молекулы воды, z — зарядность катиона высаливателя, e — заряд электрона, ε — значение диэлектрической проницаемости, \bar{S}_1 — эффективное расстояние между катионом — высаливателем и ближайшей к высаливаемому иону молекулой воды, Δr — разность между абсциссами, когда молекула воды из ближайшего к иону положения равновесия смещается до вершины потенциального барьера.

Таблица

Концентрация высаливателя, моль/л	Коэффициенты распределения ($D_{\text{B}_2\text{O}_3}$) при следующих высаливателях						
	Li_2SO_4	Na_2SO_4	K_2SO_4	MgSO_4	FeSO_4	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
0,20	0,340	0,320	0,320	0,340	0,340	0,450	0,430
0,40	0,345	0,300	0,295	0,360	0,360	0,570	0,490
0,60	0,350	0,290	0,270	0,370	0,370	0,700	0,600
0,75	0,360	0,280	—	0,380	0,380	0,870	0,800
0,97	0,370	0,270	—	0,400	0,400	1,140	1,110
1,30	0,390	0,255	—	0,440	0,440	—	—
1,50	0,410	0,250	—	0,450	0,450	—	—
1,90	0,450	0,280	—	0,520	0,590	—	—
2,00	0,460	0,270	—	0,540	—	—	—
2,20	0,490	0,290	—	0,590	—	—	—
2,68	0,555	—	—	0,727	—	—	—

Если для сравнения высаливающего действия двух катионов 1 и 2 взять отношение значений коэффициента распределения $\frac{D_1}{D_2}$ при данной концентрации высаливателей 1 и 2, то при логарифмировании получим:

$$\ln \frac{D_1}{D_2} = \ln \frac{A_1}{A_2} + \frac{2n\mu e}{\varepsilon RT} \left(\frac{z_1}{S_1^3} - \frac{z_2}{S_2^3} \right) \quad (3)$$

$$\ln \frac{D_1}{D_2} = B + F \left(\frac{z_1}{S_1^3} - \frac{z_2}{S_2^3} \right) \quad (4)$$

В формуле (4) от концентрации высаливателя не зависят F , z_1 и z_2 . Если изменение экстракционных свойств под действием высаливателя свести к изменению $\Delta E_{\text{вмс}}$, то значение A_1 и A_2 будет определяться величиной D_0 — коэффициентом распределения в отсутствие высаливателя. Поэтому в случае использования одного и того же экстрагента при сравнении действия двух высаливателей величина $B = \ln \frac{A_1}{A_2}$ близка или равна нулю. Основной величиной, зависящей от концентрации высаливателя, является \bar{S}_1 — среднее (эффективное) расстояние от катиона высаливателя до молекулы воды, ближайшей к высаливаемой частице (в нашем случае — H_2BO_3).

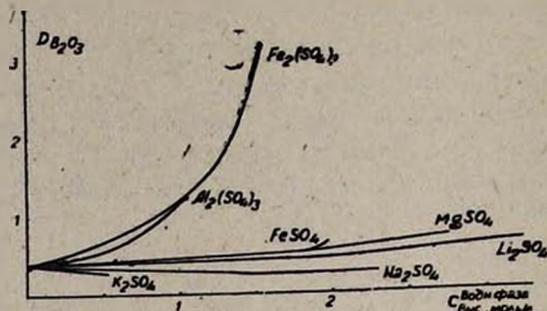


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения (D) борной кислоты от равновесной концентрации высаливателя ($C_{\text{вмс}}$) в водной фазе (моль/л).

На рис. 2 представлена зависимость $\ln \frac{D_1}{D_2}$ от концентрации высаливателя. Высаливатель 1 — различные сульфаты, высаливатель 2 — сульфат лития. Сульфат лития выбран за стандарт, т. к. его растворимость позволяет получить растворы в широком диапазоне концентраций.

Из рис. 2 видно, что зависимость $\ln \frac{D_1}{D_2} = f(c)$ имеет прямолинейный характер. Если соотнести уравнение (4) с уравнением прямой $\ln \frac{D_1}{D_2} = a + bc$, то $c = \frac{z_1}{S_1} - \frac{z_2}{S_2}$, коэффициент $b = F = \frac{2n\mu e}{eRT}$ определяет величину наклона кривых на рис. 2. Коэффициент $B = 0$ в пределах точности эксперимента, т. к. на рис. 2 в диапазоне концентраций до 1,5 моль/л график представлен прямыми линиями, сходящимися в начале координат.

Согласно [2], величина \bar{S}_1 складывается из зазора между перифериями высаливаемой частицы и иона высаливателя (за вычетом «радиуса» одной молекулы воды) и величины радиуса иона высаливателя. При малых концентрациях высаливателя \bar{S}_1 определяется в основном средним расстоянием между высаливаемой частицей и высаливателем (оно практически одинаково с \bar{S}) и средним расстоянием между высаливаемой частицей и ближайшими молекулами воды (\bar{s}),

$$\bar{S}_1 = \bar{S} - \bar{s}$$

\bar{s} — зависит от заряда катиона высаливателя. Чем больше высаливающее действие, тем больше \bar{s} (и меньше S_1) и соответственно больше $\frac{1}{S_1}$. Поэтому для катионов с большим, чем у Li^+ , высаливающим действием, кривые $\ln \frac{D_1}{D_2} = f(c)$ лежат выше оси абсцисс, для катионов с меньшим высаливающим действием — ниже оси абсцисс. Интересно, что до концентрации 1,5 моль/л величина $F\left(\frac{z_1}{S_1} - \frac{z_2}{S_2}\right)$

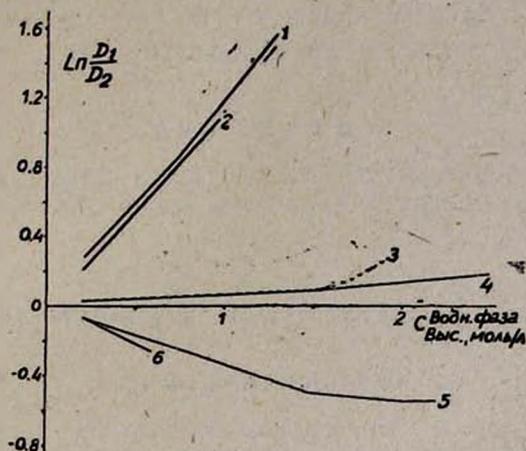


Рис. 2. Зависимость $\ln \frac{D_1}{D_2}$ от равновесной концентрации высаливателя ($C_{\text{выс}}$) в водной фазе. Сравниваются пары солей: 1 — $Fe_2(SO_4)_3/Li_2SO_4$, 2 — $Al_2(SO_4)_3/Li_2SO_4$, 3 — $FeSO_4/Li_2SO_4$, 4 — $MgSO_4/Li_2SO_4$, 5 — Na_2SO_4/Li_2SO_4 , 6 — K_2SO_4/Li_2SO_4 .

меняется по линейному закону относительно концентрации высаливателя. Видимо, до этих концентраций разность величин $\frac{1}{S_1}$ определяется тем, что изменение расстояний \bar{s} происходит по закономерности, определяемой зарядами катионов. При $c \approx 1,5$ моль/л наблюдается излом на кривых $\ln \frac{D_1}{D_2} = f(c)$, что, вероятно, связано с тем, что области „свободной воды“ исчезают, и выход молекул воды из ближайшего окружения молекул борной кислоты далее связан с их непосредственным размещением в гидратной оболочке ионов.

ԿԱՏՈՆՆԵՐԻ ԱՂԱՐԿՈՂ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՅԻՆ ՍՈՒԼՖԱՏԱՅԻՆ
 ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐԻՑ ԲՈՐԱԹՔՎԻ 2-ԷՔԻԼԶԵՔՍԱՆՈՒՈՎ ԿՈՐԶՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Պ. Ս. ՇԱՄՐԻՅԱՆ, Ի. Ե. ԼԵՊԵՇԿՈՎ Է Ե. Ե. ՎԻՆՈՎԱՆՈՎ

Որոշված են տարբեր մետաղների սուլֆատների պարունակող ջրային լուծույթներից բորաթթվի կորզման ժամանակ վերջինիս բաշխման գործակիցների արժեքները:

Ցույց է տրված, որ կատիոնների աղարկող ազդեցությունն աճում է կատիոնների լիցքի մեծացման հետ միասին:

THE EJECTION ACTION OF CATIONS ON EXTRACTION OF BORIC ACID WITH 2-ETHYLHEXANOL FROM AQUEOUS SULPHATE SOLUTIONS

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

The distribution coefficient values of boric acid have been determined on extraction from aqueous solution containing sulphates of different metals. It has been shown that the ejection action of the cations increases with an increase in the cation charge.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Шамирян П. С., Тарасова Г. Н., Виноградов Е. Е. — ЖНХ, 1986, т. 31, № 2, с. 515.
2. Самойлов О. Я., Тихомиров В. И. — Радиохимия, 1960, № 2, с. 183.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 574—580 (1986 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.38+547.539

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХIII. О РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ.

А. П. ХРИМЯН, Г. М. МАКАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 XII 1985

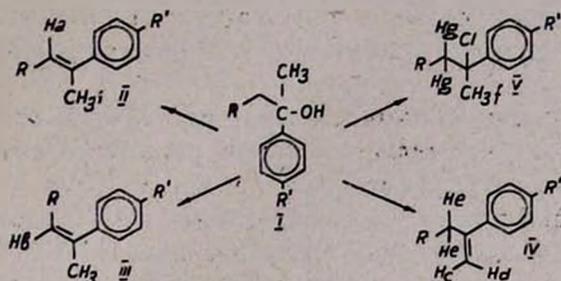
Дегидратация 2-фенил-6-метил-6-гептен-4-ин-2-ола оксихлоридом фосфора приводит преимущественно к тризамещенному алкену, в то время как хлористый тионил образует в основном гофмановский продукт отщепления. Последнее направление независимо от используемого дегидратирующего агента преобладает в случае 2-фенил-6-метил-5-гептен-2-ола, метилового эфира *n*-(1-гидрокси-1,5-диметил-4-гексоенил)-бензойной кислоты и 2-фенилпропан-2-ола. Осуществлено разделение компонентов смеси метилового эфира *n*-(1-метил-6-метил-4-гексоенил)-бензойной кислоты и метилового эфира *n*-(1,5-диметил-1,4-гексаденил)-бензойной кислоты, обладающей ювенильно-горькой активностью.

Табл. 1, библиограф. ссылок 14.

Ранее нами был разработан метод синтеза ароматических аналогов ювабиона региоселективной гидратацией сопряженных диенинов [1, 2]. Исходные диенины были получены дегидратацией соответствующих ениновых спиртов, приводящей к смеси сопряженных и несопряженных диенинов. Ввиду различного поведения изомерных диенинов при гид-

ратации было целесообразно изучить зависимость региоселективности дегидратации от строения субстрата и природы реагента.

В настоящей работе приводятся данные по изучению реакции 2-фенил-6-метил-6-гептен-4-ин-2-ола (Ia), 2-фенил-6-метил-5-гептен-2-ола (Iб), метилового эфира *n*-(1-гидрокси-1,5-диметил-4-гексенил)бензойной кислоты (Iв) и 2-фенилнонан-2-ола (Iг) с оксихлоридом фосфора, хлористым тионилом и уксусным ангидридом в различных условиях. Показано, что взаимодействие вышеуказанных спиртов приводит к смеси изомерных алкенов II, III и IV и продукту замещения V.



- а) $R=CH_2=C(CH_3)C\equiv C-$; $R^1=H$; б) $R=(CH_3)_2C=CHCH_{2n}-$, $R^1=H$;
 в) $R=(CH_3)_2C=CHCH_{2j}-$, $R^1=COOCH_3$; г) $R=CH_3(CH_2)_5-$, $R^1=H$.

Соотношение II—IV определяли анализом реакционных смесей методом ПМР путем интегрирования характерных сигналов, приведенных в таблице. Спектральные характеристики изомерных диенинов IIa—IVa ранее были приведены в работах [2, 3]. Отнесения сигналов H_a и H_b в IIa и IIIa сделаны на основе различного расположения протонов к ароматическому кольцу [4, 5]. По той же причине легко отличить сигналы протонов H_c H_d в соединениях IV (б, в, г). Любопытно, что в IVa указанные протоны имеют одинаковые химсдвиги, что можно объяснить дезэкранирующим влиянием тройной связи на H_c [6]. О присутствии изомера III в смеси в случаях б) и в) трудно судить, поскольку сигнал винильного протона фрагмента $(CH_3)_2C=CH$ перекрывает область возможного нахождения сигнала H_b .

Из данных таблицы видно, что при использовании оксихлорида фосфора в качестве дегидратирующего агента лишь в случае единственного β -спирта Ia образуется преимущественно продукт дегидратации по Зайцеву—IIa. В случае остальных карбинолов в смеси превалирует гофмановский продукт отщепления. При понижении температуры реакции частично образуется хлорид V. Иная картина наблюдается при замене оксихлорида фосфора на хлористый тионил. Основным направлением реакции при этом становится замещение гидроксильной группы на хлор. Существенно меняется также соотношение изомерных продуктов дегидратации. Так, при прикапывании хлористого тионила к пиридиноному раствору карбинолов Ia, б и г при 0° образуются смеси IV и V. Тризамещенный олефин II в смеси отсутствует. Интересно, что увеличение продолжительности прибавления реагента в 1,5 и более раза, при прочих одинаковых условиях приводят к нарушению региоспеци-

фичности дегидратации Ia. Подчинение направления дегидратации енинового карбинола Ia оксихлоридом фосфора правилу Зайцева следует из факта большей термодинамической стабильности изомеров IIa по сравнению с IVa [7, 8]. Действительно, образующаяся при элиминировании двойная связь в диенине IIa дополнительно стабилизирована сопряжением с ениновой группировкой. При отсутствии в молекуле группы, способной вступать в сопряжение с двойной связью (примеры Ib, в, г), направленность реакции элиминирования с помощью оксихлорида фосфора меняется. Реализация гофмановского пути элиминирования карбинолов I а-г при действии хлористого тионила говорит о том, что в определенных условиях (температура, реагент) решающую роль в региохимии процесса могут играть пространственные факторы [7—9].

С целью выявления возможности препаративного применения реакции дегидратации была сделана попытка разделения смеси алкенов IV и хлоридов V. Хроматографированием смеси IVa и Va (с соотношением 35 : 65) на силикагеле выделены E—диенин IIa и изомерный IVa. В промежуточной фракции обнаружен Z-диенин IIIa. Отсутствие хлорида V в элюированных продуктах и образование E- и Z-диенинов IIa и IIIa свидетельствуют о том, что в условиях хроматографирования происходит дегидрохлорирование Va. Необходимо отметить, что изомерные диенины IIa, IIIa и IVa не переходят друг в друга в условиях разделения, что исключает альтернативное объяснение образования IIa и IIIa. Преимущественное формирование E—IIa говорит о высокой стереоселективности дегидрохлорирования хлорида Va на силикагеле. В остальных случаях (б, в, г) хроматографирование смеси IV и V на силикагеле также сопровождается дегидрохлорированием хлорида V. Однако, в отличие от предыдущего случая (а), выделить индивидуальные продукты не удалось.

Интересно, что дегидратацией карбинола Ib хлористым тионилем с последующим хроматографированием смеси на окиси алюминия был получен высокоактивный аналог природного ювеноида—ювабиона [10, 11], представленный в виде диенового эфира IIв. Однако выяснилось, что в вышеописанных условиях из карбинола Ib выделяется не индивидуальный IIв, а смесь эфиров IIв и IVв с соотношением 37 : 63. Следует отметить, что окись алюминия для разделения подобных систем оказалась менее эффективным сорбентом, чем силикагель. Разделение смеси изомерных алкенов IIб и IVб, полученной дегидратацией карбинола Ib оксихлоридом фосфора на силикагеле, позволяет выделить в чистом виде лишь один компонент—IVб. Удачнее протекает разделение смеси IIв и IVв, из которой выделены индивидуальные образцы ароматических сложных эфиров. В случае смеси IIг и IVг выделить индивидуальные соединения не удалось.

Таким образом, найдены условия для препаративного выделения компонентов смеси, обладающей высокой ювенильно-гормональной активностью.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняли в CCl_4 на приборе «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применяли ГМДС. Приведены химсдвиги в м. д. по б шкале и константы спин-спинового взаимодействия J в Гц.

ГЖХ анализ проводили на приборе ЛХМ-8МД 5-ой модели с катаметром, на колонке 2000×3 мм, наполненной 5% ХЕ-60 на носителе хроматон N-AW-ДМС (0,3—0,4 мм). Газ-носитель—гелий, скорость 45 мл/мин. Приведены времена удерживания относительно ацетона в минутах (температура, °С). Значения R_f определяли методом ТСХ на пластинках «Silufol-254», обнаружение—парами йода.

Колоночную хроматографию проводили на силикагеле ЛС (40/100 мк) и нейтральной окиси алюминия (II степень активности по Брокману).

Карбинол Ia получен по [2], Ib—по [12], Iv—по [13].

2-Фенилнонан-2-ол (I г). К реактиву Гриньяра, полученному из 10,7 г (0,06 моля) гептилбромиды и 1,4 г (0,06 моля) магния в 60 мл абс. эфира прикапывали 7,2 г (0,06 моля) ацетофенона при 0° и кипятили реакционную смесь в течение 1,5 ч. После охлаждения смесь обработали 10% раствором соляной кислоты, экстрагировали эфиром и высушивали над сернокислым магнием. После удаления растворителя выделили 7,4 г (56%) Iг с т. кип. $116-117^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5069, $t_{удерж}$ 10,4 мин (147°). Найдено %: С 81,82; Н 10,91. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}$. Вычислено %: С 89,38; Н 10,94. ПМР спектр: 0,8 т. наруш. (3Н, CH_2CH_2), 1,15 м [10Н, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5$], 1,4 с [3Н, $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$], 1,4—1,7 м [2Н, $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$], 2,20 (1Н, ОН), 7,2 м (5Н, C_6H_5).

Дегидратация 2-фенил-6-метил-2-гептен-4-ин-2-ола (Ia) уксусным ангидридом. К смеси 0,2 г (0,0012 моля) *n*-толуолсульфокислоты в 2 мл уксусного ангидрида при перемешивании прикапывали 2,9 г (0,0145 моля) карбинола Ia, после чего нагревали при 60—65° в течение 15 мин. После охлаждения реакционную смесь выливали в ледяную воду, экстрагировали эфиром, нейтрализовали 10% раствором бикарбоната натрия, высушивали над сернокислым магнием. После удаления растворителя остаток анализировали с помощью ПМР.

Дегидратация карбинолов I (а, б, в, г) оксихлоридом фосфора. К раствору 0,045 моля карбинола I (а, б, в, г) в 8,1 мл пиридина при перемешивании добавляли порциями 4,5 мл оксихлорида фосфора в 5,4 мл пиридина. Затем нагревали реакционную смесь до определенной температуры (табл.) (за окончанием реакции следили по ГЖХ). После охлаждения содержимое выливали в 50 мл ледяной воды, подкисленной 3% соляной кислотой, экстрагировали эфиром и высушивали над сернокислым магнием. После удаления растворителя выделили смеси I—V (табл.).

Дегидратация карбинолов I (а, б, в, г) хлористым тионилом. а) К раствору 0,01 моля карбинола I (а, б, в, г) в 20 мл сухого пиридина при перемешивании прикапывали в течение 40 мин. 2,3 мл хлористого тионила при 0° (20°). Реакционную смесь перемешивали при той же

температуре до полного исчезновения исходного карбинола I (по ГЖХ и ТСХ), затем вылили в ледяную воду, подкисленную 3% соляной кислотой, экстрагировали эфиром, нейтрализовали 10% раствором углекислого кали и высушивали над сернокислым магнием. После удаления растворителя снимали спектр ПМР (табл.). б) Аналогично предыдущему к 0,01 моля карбинола I а прикапывали 2,3 мл хлористого тионила в течение 60 мин при 0°. После обычной обработки получили сырую смесь, содержащую II, III, IV и V с соотношением 32 : 6 : 26 : 36

Разделение смеси IVa и Va. Смесь, полученную дегидратацией 1,8 г (0,009 моля) карбинола Ia хлористым тионилем при 0°, хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент—гексан). Выделили: I фр—200 мг (12%) IIa [2]; II фр—50 мг смеси IIa, IIIa и IVa; III фр—200 мг (12%) IVa [3].

Таблица

Данные о региоселективности дегидратации карбинолов I

Условия дегидратации			Соотношение продуктов, % (по ПМР)				Характерные сигналы продуктов по ПМР, δ , м. д. (J, Гц)
исходный карбинол	реагент	температура, °C	II	III	IV	V	
Ia	(CH ₃ CO) ₂ O	60—65	77	7	16	—	IIa—5,85 кв (Ha, J = 1,4); IIIa—5,60 кв (Hb, J = 1,6); IVa—3,32 м (CH ₂ e), 5,35 м (Hc, Hd); Va—1,88 с (CH ₂ f), 2,95 м (CH ₂ g).
		40	63	5	11	21	
		60	70	6	9	15	
	SOCl ₂	90	78	5	17	—	
		0	—	—	33	67	
		0*	32	6	26	36	
20	—	—	35	65			
Iб	POCl ₃	40	21	—	54	25	Iб—5,50 т. кв (Ha, J ₁ = 7,0, J ₂ = 1,4), 2,80 д. д (CH ₂ h, J ₁ = J ₂ = 7,0); IVб—4,97 м (Hc), 5,15 м (Hd); Vб—1,82 с (CH ₂ f).
		90	30	—	70	—	
		0	—	—	40	60	
Iв	SOCl ₂	90	40	—	60	—	
		0	25	—	63	12	
Iг	POCl ₃	92	43	—	57**	—	
		0	—	—	20	80	

* Продолжительность реакции 1,5 раза больше, чем в предыдущем случае.

** Соединение IV г описано в [14].

Разделение смеси Iб и IVб. Из 0,1 г смеси Iб и IVб, полученной дегидратацией 1,6 г (0,0078 моля) Iб оксихлоридом фосфора, колоночной хроматографией на силикагеле (элюент—гексан) выделили:

I фр. — 0,4 г (28,6%) IVб, чистота 90% [12], R_f 0,25 (гексан). ПМР спектр: 1,47 с. уш. (3H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 1,61 с. уш (3H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 1,9—2,6 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4,97 м (1H, H_c), 5,07 м [1H, $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}$], 5,15 м (1H, H_d), 7,02 м (5H, C_6H_5); II фр. — 0,1 г смеси IIб и IVб.

Разделение смеси IIв и IVв. Из 5,0 г смеси IIв и IVв, полученной дегидратацией 7,6 г (0,029 моля) IV оксихлоридом фосфора, хроматографированием на силикагеле (элюент—гексан) выделили: I фр.— 2,0 г (28%), IVб, t удерж. 10 мин (180°). ПМР спектр: 1,45 с. уш. (3H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 1,58 с. уш. (3H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 1,8—2,6 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3,8 с (3H, COOCH_3), 5,05 м [1H, $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}$], 5,05 д. т. (1H, H_c , $J_1 \approx J_2 \approx 1,5$ Гц), 5,27 м (1H, H_d), 7,65 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$, центр AA^1BB^1 системы); II фр.— 0,9 г смеси IIв и IVв: III фр.— 1,4 г (18%) IIв [13], t удерж. 15 мин (180°). ПМР спектр: 1,65 м [6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$], 2,02 м (3H, CH_3), 2,85 д. д (2H, CH_2 , $J_1 = J_2 = 7,0$ Гц), 3,82 с (3H, COOCH_3), 5,12 м [1H, $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}$], 5,80 т. кв. (H_a , $J_1 = 7,0$ Гц, $J_2 = 1,4$ Гц), 7,62 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$, центр AA^1BB^1 системы).

ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ

CXXXIII. ՄԻ ՔԱՆԻ ԵՐՐՈՂԱՑԻ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱՊԻՐՏՆԵՐԻ ԴԵԶԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՌԵԳԻՈՍԵԼԵԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

2-Ֆենիլ-6-մեթիլ-6-հեպտեն-4-ին-2-ոլի դեհիդրատացիան ֆոսֆորի օքսիդիդրիդով բերում է առավելապես շահեցած ալկենի, այն դեպքում երբ թիոնիլի քլորիդը հիմնականում առաջացնում է հոֆմանյան պոկման արգասիք: Վերջին ուղղությամբ, անկախ օգտագործվող դեհիդրատացնող ազնետից, դերակշռում է 2-ֆենիլ-6-մեթիլ-5-հեպտեն-2-ոլի, պ-(1-հիդրօքսի-1,5-դիմեթիլ-4-հեքսենիլ)բենզոյական թթվի մեթիլ էսթերի և 2-ֆենիլինոնան-2-ոլի դեպքում: Իրականացված է յուվենիլ-հորմոնային ակտիվություն ունեցող պ-(1-մեթիլին-6-մեթիլ-4-հեքսենիլ)բենզոյական թթվի մեթիլէսթերի և պ-(1,5-դիմեթիլ-1,4-հեքսադիենիլ)բենզոյական թթվի մեթիլէսթերի խառնուրդի բաղադրիչները բաժանումը:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXXXIII. ON THE REGIOSELECTIVITY OF THE DEHYDRATION OF SOME TERTIARY AROMATIC ALCOHOLS

A. P. KHRIMIAN, G. M. MAKARIAN and Sh. H. BADANIAN

The dehydration of 2-phenyl-6-methyl-6-hepten-4-yn-3-ol by phosphorus oxychloride brings preferably to the trisubstituted alkene, while in the case of thionyl chloride the Hoffman elimination product is formed. The second direction predominates in the cases of 2-phenyl-6-methyl-5-hepten-2-ol, methyl *p*-(1-hydroxy-1,5-dimethyl-4-hexenyl)-benzoate and 2-phenylnonan-2-ol independent of the nature of the dehydrating agent. The separation of the components from the mixture of

methyl *p*-(1-methylen-6-methyl-4-hexenyl)benzoate and methyl *p*-(1,5-dimethyl-1,4-hexadienyl)benzoate, displaying juvenile hormonal activity has been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хримян А. П., Макарян Г. М., Баданян Ш. О. — ЖОрХ, 1984, т. 20, вып. 10, с. 2166.
2. Хримян А. П., Макарян Г. М., Баданян Ш. О. — Арм хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 567.
3. Хримян А. П., Макарян Г. М., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 664.
4. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. — Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, М., Мир, 1969, т. 2, с. 55, 68, 69.
5. Пола Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, М., ИЛ, 1962, с. 291.
6. Терней А. — Современная органическая химия. М., Мир, 1981, с. 544.
7. Сондерс В. Х. — Реакции элиминирования в растворе, в кн. «Химия алкенов», под ред. С. Патая Л., Химия, 1969, с. 98.
8. Леппан Д. I. — Tetrah., 1975, vol. 31, № 24, p. 2999.
9. Алексеров М. А., Юфиг С. С., Кучеров В. Ф. — Усл. хим., 1978, т. 47, вып. 1—2, с. 235.
10. Bowers W. S., Falas H. M., Thompson M. I., Uebel E. C. — Science, 1966, vol. 154, p. 1020.
11. Suchy, Slama K., Sorm F. — Science, 1968, vol. 162, 582.
12. Sathe V. M., Rao A. S. — Current Science, 1967, vol. 36, № 16, p. 451; С. А., 1968, vol. 68, 2998).
13. Пат. 1570165 (1969). Фр./Sorm F., Suchy M. — С. А., 1972, vol. 72, 100310f.
14. Glisser H., Mertwoy H. E. — Macromol. Chem., 1969, vol. 2, № 5, p. 461, РЖХ, 1969, т. 71, 113410k.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 580—584 (1986 г.)

УДК 547.294.314.07 (088.8)

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КЕТОЛАКТОНОВ И КЕТОКИСЛОТ

XV. КОНДЕНСАЦИЯ 2-АЦЕТИЛ-4-АМИЛ-4-БУТАНОЛИДА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ И АКРИЛОНИТРИЛОМ

В. С. АРУТЮНЯН, О МИ НАМ, Т. В. КОЧИКЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 III 1986

Изучена конденсация 2-ацетил-4-амил-4-бутанолида с метилакрилатом и акрилонитрилом в присутствии метилата натрия. Показано, что результатом реакции являются 2-ацетил-2-(2'-карбметоксиэтил или цианэтил)-4-амил-4-бутанолиды, а в случае наличия достаточного количества спарта—2-2'-карбметоксиэтил или цианэтил)-4-амил-4-бутанолиды. Осуществлены некоторые химические превращения полученных продуктов.

Библ. ссылок 4.

Ранее [1, 2] нами была изучена конденсация функционально замещенных α,β -ненасыщенных соединений с 2-ацетил-5-алкокси-4-пентанолидами, приводящая к новым производным γ -лактонов, которые по-

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в тонком слое. Индивидуальность синтезированных соединений проверена методом ТСХ на пластинке Silufol UV—254, в системе ацетон : бензол—1 : 4, проявление—парами йода.

Исходный 2-ацетил-4-амил-4-бутанолид получен по [4].

2-Ацетил-2-(2'-карбметоксиэтил)-4-амил-4-бутанолид (II). К смеси 19,8 г (0,1 моля) соединения I, 20 мл абс. бензола, 0,4 мл абс. метилового спирта добавляют 0,2 г натрия. После растворения последнего смесь нагревают до 45° и прикапывают 9,5 г (0,11 моля) метилакрилата так, чтобы температура не превышала 50°. После самопроизвольного понижения температуры смесь нагревают при 40—45° 2 ч. Охлаждают, добавляют подкисленную (HCl) воду до pH 2—3 и экстрагируют бензолом (эфир). Экстракты промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме при 148°/0,5 мм. Выход 20,6 г (73%), n_D^{20} 1,4660, d_4^{20} 1,0825, R_f 0,65. Найдено %: С 63,50; Н 8,30. $C_{15}H_{24}O_3$. Вычислено %: С 63,38; Н 8,45. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O лакт.), 1130 (COC), 1710 (C=O кетон.), 1740 (C=O сл. эфир.).

2-Ацетил-2-(2'-цианэтил)-4-амил-2-бутанолид (III). Получен аналогично предыдущему из 19,8 г (0,1 моля) соединения I, 5,6 г (0,11 моля) акрилонитрила, 20 мл абс. бензола, 0,4 мл абс. метилового спирта и 0,2 г натрия. Выход 13,8 г (55%), т. кип. 158°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4730, d_4^{20} 1,0634, R_f 0,55. Найдено %: С 66,30; Н 8,45; N 5,70. $C_{14}H_{21}O_2N$. Вычислено %: С 66,93; Н 8,37; N 5,58. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O лакт.), 1130 (COC), 1710 (C=O кетон.), 2230 (C≡N).

2-(2'-Карбметоксиэтил)-4-амил-4-бутанолид (IV). а). Смесь 9,9 г (0,05 моля) соединения I и 4,8 г (0,055 моля) метилакрилата нагревают до 45° и прикапывают метилат натрия (0,1 г натрия в 10 мл абс. метилового спирта) так, чтобы температура не превышала 50°. После самопроизвольного понижения температуры смесь нагревают 4 ч при 60—65°. Охлаждают, добавляют подкисленную (HCl) воду до pH 2—3 и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме при 134—135°/0,5 мм. Выход 21,3 г (88%), n_D^{20} 1,4530, d_4^{20} 1,0373, R_f 0,67. Найдено %: С 64,30; Н 9,15. $C_{13}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 64,46; Н 9,09. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O лакт.), 1130 (COC), 1740 (C=O сл. эфир.).

б). Смесь 14,2 г (0,05 моля) соединения II и метилата натрия (0,1 г натрия в 20 мл абс. метилового спирта) кипятят на водяной бане 4 ч. Отгоняют спирт, охлаждают и добавляют подкисленную (HCl) воду до pH 2—3. Экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме при 134°/0,5 мм. Выход 11,1 г (92%), n_D^{20} 1,4530, R_f 0,67.

2-(2'-Цианэтил)-4-амил-4-бутанолид (V). а). Получен аналогично предыдущему (вариант а) из 9,9 г (0,05 моля) соединения I, 2,8 г (0,055 моля) акрилонитрила, 10 мл абс. метилового спирта и 0,1 г натрия. Выход 8,4 г (80%), т. кип. 144—145°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4630, d_4^{20} 1,0143, R_f 0,56. Найдено %: С 68,80; Н 9,20; N 6,85. $C_{12}H_{19}O_2N$. Вычислено %: С 68,90; Н 9,09; N 6,70. ИК спектр, ν , cm^{-1} ; 1770 (C=O лакт.), 1240 (COC), 2250 (C≡N).

б). Получен аналогично предыдущему (вариант б) из 5 г (0,02 моля) соединения III, 0,04 г натрия и 8 мл абс. метилового спирта. Выход 3,2 г (76%), т. кип. 144°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4630, R_f 0,56.

2-(2'-Карбоксиэтил)-4-амил-4-бутанолид (VI). а) К 40% водному раствору едкого натра [9,8 г (0,24 моля) в 15 мл воды] добавляют 0,07 моля соединения II и нагревают на кипящей водяной бане 2 ч. Охлаждают, подкисляют конц. соляной кислотой до pH 1—2. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Выход 12,3—13,1 г (77—82%), т. пл. 74—75°. Найдено %: С 63,30; Н 8,85. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 63,16; Н 8,77. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O лакт.), 1130 (COC), 1695 (C=O кисл.), 3300—2800 (ОН шир. пол.),

б). Получен аналогично предыдущему из 0,05 моля соединения IV или V и 5 г (0,125 моля) едкого натра в 7,5 мл воды. Выход 9,7—10,3 г (85—90%), т. пл. 74—75°.

в). Смесь 0,05 моля соединения IV или V и 50 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты кипятят 6 ч, охлаждают и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя кристаллический остаток промывают гексаном. Выход 7,3—8,0 г (64—70%), т. пл. 74—75°.

Смешанные пробы полученных карбоксилактонов во всех случаях не дают депрессии температуры плавления.

ՈՒՍՈՒՐԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԿԵՏՈՒԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏՈՔՐՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱԹՈՒՄ

XV. 2-ԱՑԵՏԻԼ-4-ԱՄԻԼ-4-ՐՈՒՏԱՆՈՂԻՊԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՈՒՄԸ ՄԵԹԻԼԱԿՐԱՏԻ Ե ԱՎՐՈՆՈՒՏՐՈՒ ԷԿՏ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Օ ՄԻ ԵԱՄ, Տ. Վ. ՂՈԶԻԿՅԱՆ Ե Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2-ացետիլ-4-ամիլ-4-բուտանոլիդի կոնդենսացումը մեթիլալկրիլատի և ալրիլոնիտրիլի հետ նատրիումի մեթիլատի ներկայությամբ: Տույց է տրված, որ ռեակցիայի արդյունքում ստացվում են 2-ացետիլ-2-(β-կարբմեթօքսիէթիլ կամ ցիանէթիլ)-4-ամիլ-4-բուտանոլիդներ, իսկ բավարար քանակությամբ սպիրտի առկայության դեպքում ստացվում են 2-β-կարբմեթօքսիէթիլ կամ ցիանէթիլ)-4-ամիլբուտանոլիդներ. Իրագործված են ստացված միացությունների որոշ քիմիական փոխարկումներ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF KETOLACTONES AND KETO ACIDS

XV. CONDENSATION OF 2-ACETYL-4-AMYL-4-BUTANOLIDE WITH METHYLACRYLATE AND ACRYLONITRILE

V. S. HARUTYUNIAN, O MI NAM, T. V. KOCHIKIAN and A. A. AVETISSIAN

The condensation of 2-acetyl-4-amyl-3-butanolide with methylacrylate and acrylonitrile in the presence of sodium methylate has been studied. It has been shown that as a result of the reaction 2-acetyl-2-(β -carbmethoxyethyl or cyanoethyl)-4-amyl-4-butanolides, and in case of availability of sufficient quantity of alcohol, 2-(α -carbmethoxyethyl or cyanoethyl)-4-amyl-butanolides are formed. Certain chemical transformations of the obtained products have been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 12, с. 1001.
2. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 6, с. 386.
3. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Ковалев Г. В., Бугаева Л. И., Ахтадзе М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 668.
4. Пономарев Ф. Г., Пономарева Л. Ф., Лыских В. М. — ЖОрХ, 1972, т. 8, № 12, с. 2479.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 584—588 (1986 г.)

УДК 547.413 : 542.952.1 : 542.973

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, ОКСИДОВ И СОЛЕЙ

Э. М. АСАТРЯН, Н. Л. СААКЯН, И. В. ГУЛЬНЕВА,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наврят», Ереван

Поступило 13 VIII 1985

Найден ряд уменьшения каталитической активности некоторых металлов на взаимную изомеризацию дихлорбутенов. При катализе оксидами и солями металлов установлено, что изомеризация зависит как от типа катализатора и степени окисления в нем металла, так и от природы кислотного остатка.

Табл. 1, библиографических ссылок 3.

Работы по взаимной изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1) в основном носят патентный характер [1], выполнены в различных экспериментальных условиях, что затрудняет их сравнение.

Учитывая значение этой реакции для промышленного органического синтеза, а также с целью сопоставления активностей различных

катализаторов и установления возможной связи их строения с каталитической активностью нами исследована изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 под действием металлов, их оксидов и солей. В качестве критерия принята степень превращения 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в %/ч, которая при 120° (температура промышленного процесса) в лабораторных условиях составляет 7,5%/ч.

При использовании гетерогенных катализаторов для исключения влияния размера частиц на скорость изомеризации вещества применяли практически одинаковой степени дисперсии (~40 мкм).

Результаты экспериментов приведены в таблице.

Из таблицы следует, что по каталитической активности используемые металлы располагаются в следующий ряд: $Fe > Zn > Ni > Hg > Co > Cu > Al > Mg$. Низкая активность магния, по-видимому, объясняется неспособностью его координировать кратную связь. Кроме того, скорость изомеризации в случае окиси железа больше, чем металлического железа или закиси железа. Данные по применению железа и его соединений в качестве катализаторов показывают, что скорость изомеризации в большей степени зависит от природы заместителей, чем от степени окисления железа. Изучение поведения солей цинка в процессе изомеризации дихлорбутенов показывает, что скорость изомеризации почти не зависит от природы кислотного остатка.

При исследовании влияния меди в различных соединениях на процесс изомеризации установлено, что в зависимости от степени окисления металла скорость изомеризации меняется: соединения $Cu(I)$ проявляют относительно более высокую активность по сравнению с соответствующим соединением $Cu(II)$, а каталитическая активность оксидов и солей $Cu(II)$ не отличается от активности металлической меди. В зависимости от степени окисления каталитическая активность меняется также в случае оксидов хрома—окись $Cr(III)$ оказалась активнее, чем $Cr(VI)$. Не исключается, что в ряде случаев близость результатов для металла, окиси металла или солей может быть связана с образованием одних и тех же каталитических форм при взаимодействии с дихлоридом (Fe, Zn, Cu).

Результаты применения в качестве катализаторов окиси и хлорида алюминия показывают, что в отличие от соответствующих соединений железа и меди они не обладают каталитическими свойствами в изученной реакции. Этот факт можно объяснить структурным строением хлористого алюминия, который образует димерные соединения типа Al_2Cl_6 . При этом атомы хлора экранируют атомы алюминия, из-за чего становится невозможным взаимодействие последних с алкеном [2]. По-видимому, аналогичным образом затруднено взаимодействие атомов алюминия с алкеном в окиси алюминия.

Определенный интерес представляло исследование каталитического влияния на ход изомеризации дихлорбутенов гомогенных катализаторов [3]. В качестве модельных катализаторов были выбраны соли различных монокарбоновых органических кислот: дистиллированных нафтеновых кислот (ДНК), высших α -изомерных карбоновых кислот (ВИКК), синтетических жирных карбоновых кислот (СЖКК).

Данные таблицы показывают, что соли ДНК с Fe (II) и Fe (III) обеспечивают практически одинаковые значения конверсии.

Таблица

Влияние различных металлов, оксидов и солей на изомеризацию
1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1

Катализатор	Состав реакционной смеси, %			Катализатор		Состав реакционной смеси, %		
	1,4-ДХБ-2		3,4-ДХБ-1	металл, степень окисления	кислотный остаток	1,4-ДХБ-2		3,4-ДХБ-1
	цис-	транс-				цис-	транс-	
Fe	32,6	53,3	14,1	Fe (II)	Cl	28,3	52,3	19,4
Co	32,0	59,4	8,6		SO ₄	31,6	55,3	13,1
Ni	32,8	57,2	10,0		ДНК	28,8	51,7	19,5
Cu	33,2	59,1	7,7	Fe (III)	Cl	28,3	51,3	20,4
Zn	31,4	54,6	14,0		ДНК	26,8	53,2	20,0
Hg	29,0	62,0	9,0	Co (II)	Cl	31,8	63,9	4,3
Mg	34,7	61,9	3,4		ДНК	33,1	66,6	3,3
Al	33,3	59,6	7,1	Ni (II)	ДНК	34,6	65,3	0,1
Mn ₂ O ₃	34,5	63,0	2,5	Cu (I)	Cl	34,1	56,3	9,6
FeO	31,2	55,9	12,9		CH ₃ COO	31,0	56,0	13,0
Fe ₂ O ₃	28,5	50,2	21,3	Cu (II)	Cl	33,2	58,9	7,9
Co ₂ O ₄	32,0	65,6	2,4		SO ₄	31,4	60,1	8,5
CdO	32,7	61,6	5,7		CH ₃ COO	32,3	59,3	8,4
CuO	34,5	58,1	7,4		NO ₂	32,5	59,6	7,9
Cu ₂ O	31,8	56,5	11,7		ДНК	35,4	57,3	7,5
Cr ₂ O ₃	33,7	59,3	7,0		ВИКК	34,8	57,4	7,8
CrO ₃	34,3	61,1	4,6		СЖКК	35,1	57,5	7,5
MoO ₃	32,4	66,1	1,5	Ca	ДНК	35,6	64,2	0,2
WO ₃	34,9	63,6	1,5	Zn	Cl	30,9	53,5	15,6
MgO	35,2	63,1	1,7		NO ₂	29,2	52,5	18,3
CaO	34,8	63,3	1,9		CH ₃ COO	30,4	54,3	15,3
ZnO	30,5	53,4	16,1		Стеаринаг	31,8	52,1	16,1
HgO	33,4	60,2	6,4		ДНК	30,1	53,1	16,8
Al ₂ O ₃	30,9	67,5	1,6		ВИКК	30,5	53,5	16,0
SiO ₂	35,2	63,8	1,0	Hg	J	34,5	61,9	3,6
P ₂ O ₅	34,8	63,5	1,7		CH ₃ COO	33,5	64,0	2,5
Sb ₂ O ₃	30,4	64,5	5,1	Al	Cl	33,6	64,4	2,0
Bi ₂ O ₃	33,3	61,4	5,3		NO ₂	32,6	65,5	3,9
				Pb (II)	CH ₃ COO	31,7	61,4	6,9
					ДНК	34,1	65,6	0,3
				Mn (II)	СЖКК	33,3	63,0	3,7
				Mg	Cl	35,1	63,2	1,7

При рассмотрении цинковых и медных солей ДНК, ВИКК, а также ацетатов и стеаринатов установлено, что они имеют практически одинаковое влияние на каталитическую активность металла, т. е. длина и

разветвленность алкильного радикала карбоновых кислот не оказывают влияния на каталитические свойства металла. В отличие от этого в случае использования ацетата ртути, солей ДНК с Ni и Co каталитическая активность гомогенных катализаторов оказалась ниже, чем у соответствующих металлов, что связано с влиянием лигандного окружения металла в комплексном соединении.

Учитывая возможность использования только гомогенных катализаторов в действующей системе изомеризации, из серии испытанных катализаторов можно рекомендовать соли ДНК, ВИКК и СЖКК с Zn, Fe (II) и Fe (III) для промышленного процесса изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1. Обладая высокой активностью по сравнению с применяемым нафтенатом меди, указанные катализаторы исключают электрохимическую коррозию оборудования.

Экспериментальная часть

Соли ДНК, ВИКК и СЖКК (ГОСТ 1003—73) и другие катализаторы использовали без дополнительной очистки, 1,4-ДХБ-2—продукт производства хлоропрена из бутадиена НПО «Наирит» (г. Ереван) переносили в вакууме (чистота 99,5%, с примесью 0,5% 3,4-ДХБ-1, соотношение *цис*- и *транс*-изомеров 35,2 : 64,8, соответственно).

6,0 г 1,4-ДХБ-2, содержащего 0,05 вес. % металла или ионов металла используемых катализаторов, перемешивали в стеклянном реакторе с обогревающей рубашкой при 120°. Через час отбирали пробы и подвергали ГЖХ анализу на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители апиезон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W). Количественное определение компонентов реакционной смеси проводилось методом внутренней нормализации.

1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԸ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ ԻԶՈՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԱՐԲԵՐ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ, ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԱՂԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Է. Մ. ԱՍԱՅՐՅԱՆ, Ե. Լ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ե. Վ. ԳՈՒԼԵՎԱ, Ա. Յ. ՄԱԼԻԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ.

Հաստատված է, որ դիքլորբուտենների իզոմերացումը կատալիզում են ինչպես անցումնային, այնպես էլ ոչ անցումնային մետաղները և նրանց միացութիւնները:

Ցույց է տրված, որ որոշ դեպքերում դիքլորբուտենների իզոմերացման ունակցիան կատալիզատորի քիմիական բնույթի և կատալիզատորի մեջ մետաղի օքսիդացման աստիճանի նկատմամբ պակաս զգայուն է: Բացի դրանից մի շարք համակարգերում նկատվում է տեղակալիչների էլեկտրոնակցեպտորութիւնի գերակշռող ազդեցութիւնը մետաղների բնույթի նկատմամբ:

A STUDY OF THE ISOMERIZATION REACTION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE TO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE IN PRESENCE OF VARIOUS METALS, OXIDES AND SALTS

E. M. ASSATRIAN, N. L. SAHAKIAN, N. V. GULNEVA,
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

It has been established that the isomerization of dichlorobutenes can be catalyzed both by transition and intransition metals and their compounds. In some cases the isomerization reaction of dichlorobutenes has been found to be less sensitive to the chemical nature of the catalyst and the oxidation degree of the metal in the catalyst.

Besides, in some systems it has been observed that the influence of the electron-accepting ability of substituents is more predominating than that of the nature of the metal.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мартirosян Г. Т., Малхасян А. Ц. — ЖВХО, 1985, т. 30, № 3, с. 263.
2. Некрасов Б. В. — Основы общей химии. М., Химия, 1967, с. 202.
3. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. — Координация и катализ. М., Мир, 1980, с. 213.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 588—590 (1986 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.273—325 : 542.61

ЭКСТРАКЦИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛОМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТ АЛЮМИНИЯ

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

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

Поступило 11 VI 1986

В связи с возрастающей потребностью в борных соединениях в различных отраслях народного хозяйства очень важным становится вопрос полного извлечения бора из борсодержащего сырья. Поэтому привлечение в сферу переработки таких источников, где бор находится даже в небольших количествах, представляется актуальным.

Одним из таких перспективных минералов являются борсодержащие алюминиевые минералы—родичит, нохачидолит и сатимолит, а также целый ряд других алюмоборосиликатов [1].

Для обоснования технологических основ процесса извлечения бора из растворов, содержащих алюминий, был изучен разрез экстракционной системы $H_3BO_3-Al_2(SO_4)_3-H_2O$ —2-этилгексанол при 25°.

Исходные вещества и методика эксперимента. Были использованы борная кислота марки «х. ч.», 18-водный сульфат алюминия марки

«х. ч.», 2-этилгексанол (температура кипения 181—185°, плотность 0,830—0,834 г/см³, ТУ 6-05-961-73).

Методика эксперимента описана в работе [2]. Анализ органической и водной фаз на содержание борной кислоты проводился по методике с применением титрования щелочью в присутствии маннита [3]. Концентрация сульфата алюминия определялась по содержанию алюминия методом обратного титрования избытка раствора трилона Б раствором сернистого цинка [4]. Концентрация борной кислоты в водной фазе была постоянной и составляла 0,16 моль/л.

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

Таблица

Распределение борной кислоты между 2-этилгексанолом и водой при 25°C в системе $H_3BO_3-Al_2(SO_4)_3-H_2O-2\text{-этилгексанол}$

Равновесные концентрации, моль/л			Коэффициент распределения
водная фаза		органическая фаза	
$Al_2(SO_4)_3$	B_2O_3	B_2O_3	$D_{B_2O_3}$
0,133	0,082	0,034	0,41
0,175	0,085	0,036	0,42
0,331	0,082	0,037	0,45
0,483	0,086	0,043	0,50
0,662	0,087	0,058	0,66
0,856	0,083	0,079	0,95
0,976	0,084	0,093	1,11

Результаты эксперимента

Полученные экспериментальные значения коэффициентов распределения борной кислоты приведены в таблице. Поскольку во всей области концентраций сульфата алюминия, вплоть до насыщения в водной фазе, перехода алюминия в органическую фазу не наблюдается, значения коэффициентов распределения $Al_2(SO_4)_3$ в таблице не приводятся.

Следует отметить, что несмотря на то, что соли алюминия в водном растворе легко подвергаются гидролизу [5], во всей области концентраций $Al_2(SO_4)_3$ в системе наблюдается увеличение значения коэффициентов распределения борной кислоты.

Исследование разреза экстракционной системы $H_3BO_3-Al_2(SO_4)_3-H_2O-2\text{-этилгексанол}$ показало, что для извлечения бора из водных растворов, содержащих сульфат алюминия, 2-этилгексанол является вполне пригодным экстрагентом.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Горбов А. Ф.—Геохимия бора. Л., Недра, 1976, с. 35.
2. Шамирян П. С., Тарасова Г. Н., Виноградов Е. Е.—ЖНХ, 1986, т. 31, № 2, с. 515.
3. Кешан А. Д.—Синтез боратов в водном растворе. Рига, Изд. АН Латв. ССР, 1955, с. 49.
4. Будяк Н. Ф., Зельцер Е. Ю., Шестакова Е. И.—Анализ магнитных сплавов. М., Металлургия, 1971, с. 39.
5. Пилипенко А. Т., Фалендыш Н. Ф., Пархоменко Е. П.—Химия и технология воды. 1982, т. 4, № 2, с. 136.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 590—591 (1986 г.)

УДК 54787

СИНТЕЗ ω, ω' -ДИ(3,5-ДИАЛКИЛ-2,4,6-ТРИОКСОГЕКСАГИДРО-1,3,5-ТРИАЗИНИЛ-1)-*n*-КСИЛОЛА

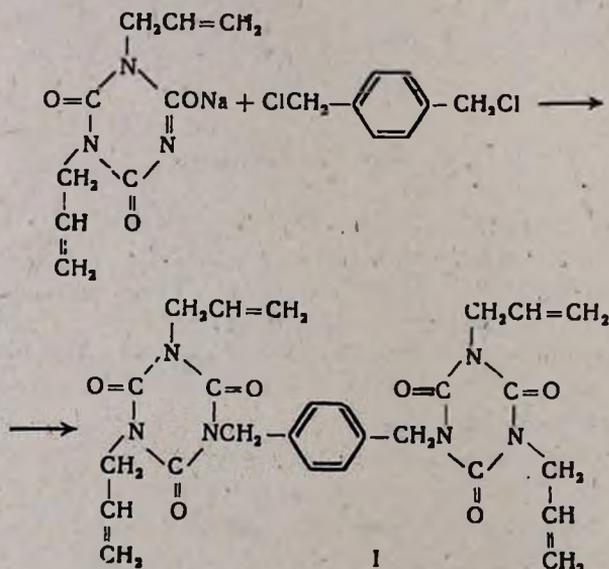
А. А. БАБАЯН, А. К. АИРАПЕТЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 V 1985

Ранее нами исследовалась реакция натрийдиллизоцианурата с некоторыми α, ω -дигалондными соединениями аллильного типа [1].

Было интересно осуществить также реакцию натрийдиллизоцианурата с *n*-ксилилендихлоридом, который можно рассматривать как фенилог 1,2-дихлорэтана. Установлено, что при соотношении реагентов 2 : 1 образуется продукт дизамещения с 82—83% выходом.



ω, ω' -ди(3,5-Диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1) - *n* - ксилол (I) испытан в качестве модификатора известного клея на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и отвердителя—малеинового ангидрида.

Установлено, что введение I в состав клея в качестве модификатора улучшает его физико-механические свойства (прочность при отрыве 610 кг/см^2 , в то время как у эталона— 530 кг см^2) [3].

Экспериментальная часть

ω, ω' -ди(3,5-Диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1) - *n*-ксилол. Смесь 4,6 г (0,02 моля) натрийдиаллилизотиоцианурата, 0,3 г (0,075 моля) порошкообразного едкого натра и 10 мл ДМФА перемешивают и нагревают на водяной бане при $90-95^\circ$ 15—20 мин, после чего в течение 20 мин прибавляют раствор 1,75 г (0,01 моля) *n*-ксилилендихлорида в 5 мл ДМФА. Перемешивание и нагревание продолжают еще 8 ч по методу работы [2]. Реакционную смесь оставляют на 24 ч, после чего отфильтровывают от образовавшегося хлористого натрия. Из фильтрата отгонкой удаляют растворитель. Остаток обрабатывают 20 мл 1% водного раствора аммиака, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, сушат на воздухе. Получают 4,3 г (83%) ω, ω' -ди(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-*n*-ксилола с т. пл. $115-117^\circ$. Найдено %: С 60,28; Н 5,70; N 15,78, $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_6$. Вычислено %: С 60,60; Н 5,40; N 16,15, *M* (эбулископически) 518,2, вычислено 520. Бромное число 122,3, вычислено—123. ИК спектр, см^{-1} : 3100, 1645, 990, 940 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1695 ($\text{C}=\text{O}$), 1550, 1520, 730 (аром. кольцо).

ЛИТЕРАТУРА

1. Айрапетян А. К., Есаян Г. Г., Бабаян А. А. — Арм. хим. ж, 1982, т. 35, № 4, с. 262.
2. Човник Л. И., Пазенко З. Н., Корнев К. А., Хоменкова К. К. — ЖОрХ, 1965, т. 1, с. 1742.
3. Авт. свид. 910622 (1981), СССР/Есаян Г. Г., Айрапетян А. К. Бюлл. изобр. 1982, № 9.

Армянский химический журнал, т. 39 № 9, стр. 591—592 (1986 г.)

УДК 547.473.207(088.8)

ПИНАКОЛИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА 2-(2'-МЕТИЛ-2',3'-ДИОКСИ)ПРОПИЛ-4-АМИЛ-4-БУТАНОЛИДА

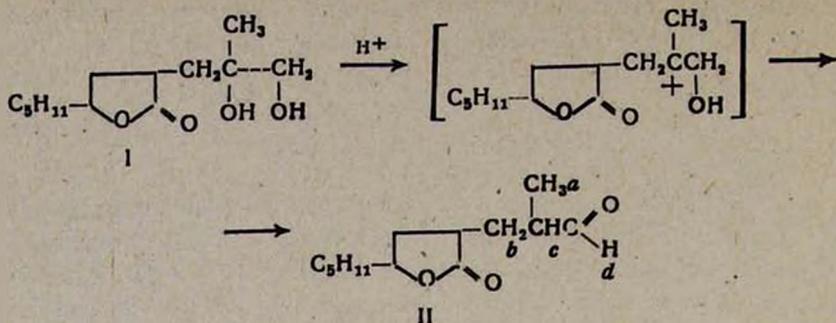
В. С. АРУТЮНЯН, О МИ НАМ, Т. В. КОЧИКЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 VI 1986

Пинаколиновая перегруппировка α -гликолей различных гетероциклических систем изучена мало [1—3]. Данные относительно α -гликолей, содержащих лактонное кольцо, отсутствуют.

Нами установлено, что 2-(2'-метил-2',3'-диокси)пропил-4-амил-4-бутанолид (I) в условиях пинаколиновой перегруппировки превращается в 2-(2'-формил)пропил-4-амил-4-бутанолид (II).



Реакция протекает региоселективно и с высоким выходом. Строение полученного соединения II установлено с помощью данных ИК и ПМР спектроскопии.

Смесь 12,2 г (0,05 моля) I, 0,5 г *p*-толуолсульфокислоты в 100 мл бензола кипятят с водоотделителем до прекращения выделения воды (4 ч), охлаждают, промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После удаления бензола остаток дважды перегоняют в вакууме. Выход 9,1 г (80%), т. кип. 136–137°/1 мм, n_D^{20} 1,4640, d_4^{20} 1,0077, R_f 0,50 (silufol, спирт:бензол:гексан—3:3:10). Найдено %: С 68,87; Н 9,62. $C_{13}H_{23}O_3$. Вычислено %: С 69,02; Н 9,73. Семикарбазон, т. пл. 122–123° (водный спирт—1:1). Найдено %: N 14,65. $C_{14}H_{23}O_3N_2$. Вычислено %: N 14,84. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O лакт.), 1190 (COC), 1720, 2750 ($-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$). ПМР спектр (в CCl_4), δ , м. д.: 1,25 д (3H, CH₃, a), 2,2–2,3 м (2H, CH₂, b), 2,5–2,8 м (1H, CH, c), 9,6 с (1H, CH, d),

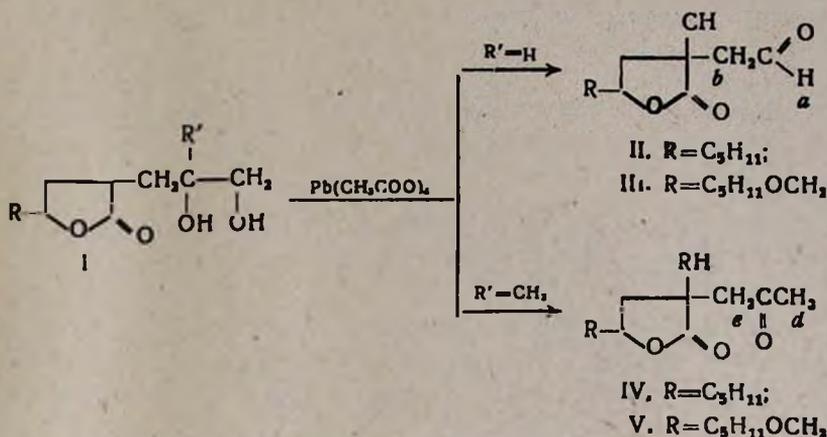
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Темникова Т. И. — Курс теоретических основ органической химии. Л., Химия, 1968, с. 681.
2. Геворкян А. А., Казарян П. И., Хизанцян Н. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 5, с. 435.
3. Хизанцян Н. М., Казарян П. И., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 2, с. 101.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОКИСЛЕНИЕ ЛАКТОНСОДЕРЖАЩИХ α -ГЛИКОЛЕЙ
ТЕТРААЦЕТАТОМ СВИНЦА

Нами установлено, что 2-(2',3'-диокси)пропил-4-замещенные 4-бутанолиды (I, R'—H) легко окисляются тетраацетатом свинца с образованием 2-формилметил-4-замещенных-4-бутанолидов II, III.



В аналогичных условиях 2-(2'метил-2',3'-диокси)пропил-4-замещенные 4-бутанолиды (R = CH₃) превращаются в 2-ацетонил-4-замещенные 4-бутанолиды IV, V.

Строение соединений II—V подтверждено методами ИК и ПМР спектроскопии. Соединения IV, V легко дают положительную йодоформную реакцию, характерную для метилкетонов. Индивидуальность всех соединений проверена методом ТСХ (silufol, спирт : бензол : гексан—3 : 3 : 10, проявление—парами йода).

К смеси 0,05 моля I в 100 мл абс. бензола при перемешивании малыми порциями добавляют 34,7 г (0,05 моля) тетраацетата свинца. После добавления смесь перемешивают еще 4 ч и отфильтровывают. Из фильтрата удаляют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме.

Получают: 2-Формилметил-4-амил-4-бутанолид-4 (II). Выход 70%, т. кип. 133—134°/1 мм, n_D^{20} 1,4618, d_4^{20} 1,0349, R_f 0,47. Найдено %: С 66,80. Н 9,20. С₁₁H₁₈O₃. Вычислено %: С 66,57; Н 9,09.

2-Формилметил-4-амилоксиметил-4-бутанолид (III). Выход 66%; т. кип. 139—140°/1 мм, n_D^{20} 1,4600, d_4^{20} 1,0589, R_f 0,42. Найдено %: С 63,25; Н 8,90. С₁₂H₂₀O₄. Вычислено %: С 63,16. Н 8,77. ИК спектр II, III, ν , см⁻¹, 1770 (C=O лакт.), 1730, 2740 (HC=O), 1140, 1180 (COC). Спектр ПМР II, III, δ , м. д.: 2,85 м (3H, CH + CH₂, b + c), 9,75 с (1H, CH, a).

2-Ацетонил-4-амил-4-бутанолид (IV). Выход 68%, т. кип. 117°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4513, d_4^{20} 1,0071, R_f 0,58. Найдено %: С 67,81; Н 9,50. С₁₂H₂₀O₃. Вычислено %: С 67,92; Н 9,43.

2-Ацетонил-4-амилоксиметил-4-бутанолид (V). Выход 82%.
 т. кип. 129–130°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4565, d_4^{20} 1,0407. R_f 0,53. Найдено %:
 С 64,35; Н 9,15. $C_{13}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 64,46; Н 9,09. ИК спектр
 IV, V, ν , cm^{-1} : 1760 (C=O лакт.), 1715 (C=O кетон.), 1190, 1240
 (COC). ПМР спектр IV, V, δ , м. д.: 2,1 с (3H, CH₃, d), 2,9 м (3H,
 CH + CH₂, e + f).

В. С. АРУТЮНЯН,
 О МИ НАМ
 Т. В. КОЧИҚЯН,
 А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 VII 1986

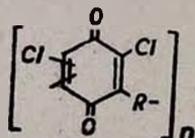
Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 594–595 (1986 г.)

УДК 547.567

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры с электроноакцепторными свойствами мало изучены.
 Известные методы в основном многостадийные, а электроноакцеп-
 торные группы в полученных полимерах находятся в боковых цепях
 [1, 2].

Нами разработан способ получения соединений общей формулы:



взаимодействием соответствующих дианионов с хлоранилом (тетра-
 хлор-1,4-бензохинон).

В частности, взаимодействием хлоранила с натрий-1,1,2,2-тетра-
 цианэтандинидом получен поли(дихлор-2,5-циклогексадиен-1,4-дионди-

илтетрацианэтилен) $R = \begin{matrix} N \equiv C & & C \equiv N \\ & \diagdown & / \\ & C - C & \\ & / & \diagdown \\ N \equiv C & & C \equiv N \end{matrix}$. Характеристическая вяз-

кость полученного соединения $[\eta] = 0,08$ дл/г в ДМФА при 25°, $M_n =$
 $= 1,5 \cdot 10^4$. Найдено %: С 46,7; Н 0,3; N 18,8. $C_{22}Cl_2N_4O_2$. Вычислено %:
 С 47,5; Н 0; N 18,6.

При взаимодействии хлоранила с натрий-*n*-фениленбиспропанди-
 нитрилдинидом получается поли(дихлор-2,5-циклогексадиен-1,4-дионди-

илдицианметиленилфенилендицианметиленил) $R = \begin{matrix} N \equiv C & & C \equiv N \\ & \diagdown & / \\ & C - \text{C}_6\text{H}_4 - C & \\ & / & \diagdown \\ N \equiv C & & C \equiv N \end{matrix}$

$[\eta] = 0,09 \text{ дл/г}$, в ДМФА при 25° , $M_n = 1,9 \cdot 10^3$. Найдено %: С 56,4; Н 1,4; N 14,6. $C_{18}H_4Cl_2N_4O_2$. Вычислено %: С 57,0; Н 1,04; N 14,8.

Для получения дианионов использованы как насыщенные соединения (1,1,2,2-тетрацианэтан и *n*-фениленбиспропандинитрил), так и соответствующие ненасыщенные соединения (тетрацианэтилен и 2,5-циклогексадиен-1,4-дилиденбиспропандинитрил).

Взаимодействием хлоранила с малонитрилом в присутствии основания получен поли(дихлор-2,5-циклогексадиен-1,4-диондиилди-

цианметилен), $R = -C \begin{array}{l} \diagup C \equiv N \\ \diagdown C \equiv N \end{array}$. $[\eta] = 0,07 \text{ дл/г}$ в ДМФА при 25°

$M_n = 1,3 \cdot 10^3$. Найдено %: С 45,6; Н 0,2; Cl 30,1; N 12,2. $C_9Cl_2N_4O_2$. Вычислено %: С 45,2; Н 0; Cl 29,7; N 11,7.

Составы полученных соединений вычислены без учета концевых групп, и некоторые отклонения экспериментальных значений от расчетных, вероятно, обусловлены этим.

Образование этих соединений доказывается как данными элементного анализа, так и спектроскопическими данными. В спектрах полученных соединений имеются поглощения хинонового кольца при 1630—1660 и 1560—1590, 1650—1660 и 1610—1620, 1600—1640 и 1530—1570 $см^{-1}$, а также циановых групп при 2210, 2210—2230 и 2215 $см^{-1}$, соответственно. Первые два полимера имеют максимум поглощения в УФ области при 325, 326 $нм$, соответственно.

Реакции 1,1,2,2-тетрацианэтана, тетрацианэтилена, *n*-фениленбиспропионитрила, 2,5-циклогексадиен-1,4-дилиденбиспропионитрила с хлоранилом проведены следующим образом:

В круглодонной колбе в атмосфере азота в 50 мл сухого ДМФА растворяют 0,05 моля тетрацианового соединения и прибавляют 0,1 моля натрия, после полного реагирования которого прибавляют 0,05 моля хлоранила.

Герметично закрывая колбу, реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане 15 ч. Обработку опытов проводят обычным образом. Полимеры переосаждают из ацетонитрилового или диметилформамидного раствора эфир-гексановой смесью. Выход 90—100%.

Реакцию с малонитрилом проводят аналогично, однако сначала на моль малонитрила берут 1 моль натрия и после 9,5-часового нагревания к реакционной смеси прибавляют 2 моля поташа и нагревают еще 24 ч.

Молекулярные массы определены изопиестическим методом.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Tsuchida E., Abe E. — *Advances in Polym. Sci.*, 1982, vol. 45, p. 113.
2. Хидекель М., Жилева Е. — *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 1978, т. 23, с. 506.

А. А. ДУРГАРЯН,
Р. Г. АРАКЕЛЯН,
Н. А. ДУРГАРЯН,

Ереванский государственный университет

Поступило 6 XI 1986

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 661.461 : 547.233:

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ СОЛЕЙ
АММОНИЯ С БРОМОМ

Г. Л. ГАБРИЕЛЯН, Л. А. БАБАЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

В производстве брома по методу воздушной десорбции в настоящее время применяют сорбенты, связывающие элементарный бром в химические соединения. Для выделения из них брома требуются затраты химических реагентов, образуются производственные отходы.

Известно, что соли аммония с элементарным йодом и бромом способны образовать полигалогенидные комплексы. Эти комплексы могут быть использованы в качестве галогенирующих агентов и отличаются термической неустойчивостью.

Настоящая работа посвящена применению четвертичных аммониевых солей (ЧАС) в качестве абсорбентов брома из бромовоздушной смеси (БВС). При контакте водных растворов изученных нами ЧАС с БВС, содержащей 15—20 мг/л брома, образуются несмешивающиеся с водой жидкие или твердые полибромидные комплексы. Массовая доля брома в комплексах составляет 28—65%. При термической обработке (90—95°) комплексы легко десорбируют бром с регенерацией исходной соли, которую можно многократно использовать в цикле абсорбции-десорбции. В качестве комплексообразователей нами исследовались ЧАС с различными алкильными и галоидалкильными группами жирного ряда, в различной степени алкилированные соли морфолина, а также диаммониевые соли.

Табл. 1, библиографические ссылки 6.

Табл. 1, библиографические ссылки 6

Поступило 25 IV 1986

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 4889—В86

от 7 июля 1986 г.

Հնգհամուր և ֆիզիկական քիմիա

Մխիթարյան Ա. Վ., Մայիլյան Ն. Շ., Մորզով Վ. Ֆ., Հայրյան Շ. Ա., Ավետիսյան Ա. Ա. — *Ֆորմիային և ֆիզիային իմբրերի պատման սորոխոն պոտենցիալները ցիլոնոքսենոնային համակարգերում* 539

Կուրտիկյան Տ. Ս., Պետրոսյան Հ. Հ., Ազիզյան Ա. Ս., Ազավելյան Է. Ս. — *Մեկուսացումը ալիֆենիլային էթերներին աստանոզական սպիտակները* 544

Բաղդասարյան Վ. Ռ., Նիսոյան Օ. Մ., Մանրաշյան Ա. Հ. — *Բնական գազի օքսիդացման շղթայական սեպտիայի ազդեցության սակ խալկոպրիտի փոխարկման պրոցեսի որինաչափությունները* 553

Մխիթարյան Պ. Պ. — *Գրգ ֆոզում ջրային զուլտրիներին առկայությունը էլեկտրոլիտիկ զեոսցման երևույթը* 557

Պետրոսյան Վ. Պ. — *Ապակեցվող համակարգի վերակի ֆունկցիոնները* 566

Անօրգանական քիմիա

Շամիրյան Պ. Ս., Լեպշիպով Ի. Ն., Վինգրադով Ե. Ե. — *Գտախններին ազդեցող ազդեցությունը ջրային սուլֆատային լուծույթներից բարաթթվի շ-էթիլ-կեքսանոլով կորզման ժամանակ* 570

Օրգանական քիմիա

Երիմյան Ա. Պ., Մակարյան Գ. Մ., Բաղանյան Շ. Հ. — *Չեռպեցում միացությունների սեպտիոնները* CXXXIII. *Մի քանի երբորդային արմատիկ սպիրտների զեկերատացման սեպտիոնիկոմիություն մասին* 574

Հարությունյան Վ. Ս., Օ Մի Նամ, Ղաչիկյան Տ. Վ., Ավետիսյան Ա. Ա. — *Ուսումնասիրություններ կետալակասեններին և կետոթթուներին բնագավառում* XV. *Ձ-Ացետիլ-Վ-ամիլ-Վ-բուտանոնիզի կենդանացումը մեթիլակրիլատի և ալիլիոնիտրիլի նկատմամբ* 580

Ասատրյան Է. Մ., Սահակյան Ն. Լ., Գուլցևա Ի. Վ., Մալխասյան Ա. Տ., Մարտիրոսյան Գ. Ք. — *1,4-Գիջուր-Ձ-բուտենը 3,4-գիջուր-1-բուտենի իզոմերացման սևսումնասիրությունը ստորեր մետաղների, օքսիդների և ազդերի ներկայությամբ* 586

Կտրե կադորգումներ

Շամիրյան Պ. Ս., Լեպշիպով Ի. Ն., Վինգրադով Ե. Ե. — *Ալյումինի սուլֆատ պարունակող ջրային լուծույթներից բարաթթվի կորզումը շ-էթիլկեքսանոլով* 588

Բաբայան Ա. Հ., Հայրապետյան Ա. Կ., Սոսյան Հ. Տ. — *ω, ω'-գի(Ց, Ց-Գիտիլ-Ձ, Ձ, Ց-արիթոսենեքստիզերո-1, Ց, Ց-արիտալիլի-1)-պ-բուլիլի սինթեզը* 590

Հարությունյան Վ. Ս., Օ Մի Նամ, Ղաչիկյան Տ. Վ., Ավետիսյան Ա. Ա. — *Ձ-(Ց'-Մի-թիլ-Ց', Ց'-գիօքսի)պրոպիլ-Վ-ամիլ-Վ-բուտանոնիզի պինսուլինային վերախմբավորումը* 592

Նամակներ խմբագրությունը

Հարությունյան Վ. Ս., Օ Մի Նամ, Ղաչիկյան Տ. Վ., Ավետիսյան Ա. Ա. — *Հեղտոն պարունակող α-գլիկոլների օքսիդացումը կապարի սեպտացետատով* 593

Դուրգարյան Ա. Հ., Առաքելյան Ռ. Գ., Դուրգարյան Ն. Ա. — *Էլեկտրոնակցեղաբարային սրբ զուլիմերների ստացման եղանակ* 594

ԳՄՑԻՀԻ-ում գեպսմացված կազվածների սեպտացումներ

Գաբրիելյան Գ. Լ., Բաբայան Լ. Ա., Բաբայան Ա. Ք. — *Ամոնիումային ազդերի բրմի նկատմանը ստացվող համակարգությունների սևսումնասիրությունը* 596

Общая и физическая химия

<i>Мхитарян А. В., Маилля Н. Ш., Морозов В. Ф., Айрян Ш. А., Аветисян А. А.</i> — Торсионные потенциалы вращения формильной и тиольной групп в циклогексеновых системах	539
<i>Куртикян Т. С., Петросян Г. А., Азизян А. С., Агавелян Э. С.</i> — Колебательные спектры монозамещенных аллилфениловых эфиров	544
<i>Багдасарян В. Р., Ниазян О. М., Манташян А. А.</i> — Закономерности процесса превращения халькопирита под воздействием цепной реакции окисления природного газа	533
<i>Мхитарян П. П.</i> — Явление электролитической диссоциации в газовой фазе в присутствии паров воды	557
<i>Петросян В. П.</i> — Функции состояния стеклующейся системы	564

Неорганическая химия

<i>Шамирян П. С., Лепешков И. Н., Виноградов Е. Е.</i> — Высаливающее действие катионов при экстракции борной кислоты 2-этилгексанолам из водных сульфатных растворов	570
---	-----

Органическая химия

<i>Хримян А. Т., Макарян Г. М., Баданян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. СХХХIII. О региоселективности дегидратации некоторых третичных ароматических спиртов	574
<i>Арутюнян В. С., О Ми Нам, Кочикян Т. В., Аветисян А. А.</i> — Исследования в области кетолактонов и кетокислот. XV. Конденсация 2-ацетил-4-амил-4-бутанолида с метилакрилатом и акрилонитрилом	580
<i>Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Гульнева И. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Изучение изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен в присутствии различных металлов, оксидов и солей	584

Краткие сообщения

<i>Шамирян П. С., Лепешков И. Н., Виноградов Е. Е.</i> — Экстракция борной кислоты 2-этилгексанолам из водных растворов, содержащих сульфат алюминия	588
<i>Бабаян А. А., Айрапетян А. К., Есаян Г. Т.</i> — Синтез ω , ω' -ди(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)- <i>n</i> -ксилола	590
<i>Арутюнян В. С., О Ми Нам, Кочикян Т. В., Аветисян А. А.</i> — Пинаколин-новая перегруппировка 2-(2'-метил-2',3'-диокси)пропил-4-амила-4-бутанолида	592

Письма в редакцию

<i>Арутюнян В. С., О Ми Нам, Кочикян Т. В., Аветисян А. А.</i> — Окисление лактоносодержащих α -гликолей тетраацетатом свинца	593
<i>Дургарян А. А., Аракелян Р. Г., Дургарян Н. А.</i> — Способ получения некоторых электроноакцепторных полимеров	594

Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>Габриелян Г. Л., Бабаян Л. А., Бабаян А. Т.</i> — Изучение комплексообразующих свойств солей аммония с бромом	596
--	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Mkhtarian A. V., Mallan N. Sh., Morozov V. F., Hayrian Sh. A., Avetissian A. A.</i> — Torsion Potentials of Rotation of Formyl and Thyol Groups in Cyclohexane Systems	639
<i>Kurtiklan T. S., Petrossian H. H., Azizian A. S., Aghavellian E. S.</i> — The Vibrational Spectra of Monosubstituted Allylphenyl Ethers	544
<i>Baghdassarian V. R., Niazian O. M., Manthashtan A. A.</i> — Regularities in the Transformation of Chalcopyrite Under the Influence of Chain Reactions in Natural Gas Oxidation	553
<i>Mkhtarian P. P.</i> — The Phenomenon of Electrolytic Dissociation in the Gasphase in Presence of Water Vapours	557
<i>Petrossian V. P.</i> — Functions of States of Vitriifiable Systems	564

Inorganic Chemistry

<i>Shamirian P. S., Lepeshkov I. N., Vinogradov E. E.</i> — The Ejection Action of Cations on Extraction of Boric Acid with 2-Ethylhexanol from Aqueous Sulphate Solutions	570
--	-----

Organic Chemistry

<i>Khrimlan A. P., Makarian G. M., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. CXXXIII. On the Regioselectivity of the Dehydration of Some Tertiary Aromatic Alcohols	574
<i>Harutyunian V. S., O Mi Nam, Kochiklan T. V., Avetissian A. A.</i> — Investigations in the Field of Ketolactones and Keto Acids. XV. Condensation of 2-Acetyl-4-Amyl-4-butanolide with Methyl Acrylate and Acrylonitrile	580
<i>Assatryan E. M., Sahakian N. L., Gulneva N. V., Malkhashtan A. Ts., Martirosian G. T.</i> — A Study of the Isomerization Reaction of 1,4-Dichloro-2-Butene to 3,4-Dichloro-1-butene in Presence of Various Metals, Oxides and Salts	584

Short Communications

<i>Shamirian P. S., Lepeshkov I. N., Vinogradov E. E.</i> — Extraction of Boric Acid with 2-Ethylhexanol from Aqueous Solutions Containing Aluminium Sulphate	588
<i>Babayan A. A., Hayrapetian A. K., Yessayan G. T.</i> — Synthesis of ω, ω' -di(3,5-Dialtyl-2,4'6-thioxohexahydro-1,3,5-thiazinyl-1)- <i>p</i> -xylene	590
<i>Harutyunian V. S., O Mi Nam, Kochiklan T. V., Avetissian A. A.</i> — Pinacolonic Rearrangement of 2-(2-Methyl-2,3-dihydroxy)propyl-4-amyl-4-butanolides	592

Letters of the Editor

<i>Harutyunian V. S., O Mi Nam, Kochiklan T. V., Avetissian A. A.</i> — Lacton Containing α -Glycols Oxidation by Lead Tetraacetate	593
<i>Dourgarian A. H., Arakelian R. C., Dourgarian N. A.</i> — The Method of Obtaining of Some Electron-Acceptor Polymers	594

Annotations of Papers Deposited at the AUISTI (All-Union Institute of Scientific and Technical Information)

<i>Gabriellian G. L., Babayan L. A., Babayan T. A.</i> — The Study of the Ammonium salts Complex-forming Properties with Bromine	506
--	-----