

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿՆԵ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅՐԿ ԱՊՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Կ Դ Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Մասնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Մանույան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ֆ. Վ. Միրզոյան, Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ. խմբագրի), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (գլխ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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



ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.525(686.5)

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА
НЕЙТРАЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ АВТОМАТИЧЕСКОГО
УПРАВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВОМ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

С. М. НУБАРЯН, В. Л. ПЕРОВ и М. А. НУБАРЯН

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева
НИИАвтоматика, Кировск

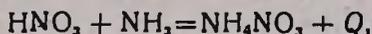
Поступило 15 V 1986

Разработана математическая модель процесса нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком в производстве аммиачной селитры для агрегатов большой единичной мощности. В отличие от существующих моделей, базирующихся на определении рН среды, отражена взаимосвязь выходной концентрации селитры с расходами, температурами входных реагентов и концентрацией кислоты.

На основании результатов проведенного активного эксперимента установлена адекватность модели процессу. Математическая модель предназначена для использования в системе автоматического управления технологическим процессом.

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

В производстве аммиачной селитры основным узлом является аппарат использования тепла нейтрализации (ИТН), где слабая азотная кислота нейтрализуется газообразным аммиаком:



где Q — тепло реакции.

Реакция нейтрализации является практически необратимой и протекает с большой скоростью без образования побочных продуктов. Тепло реакции используется на испарение воды в аппарате ИТН, приносимой азотной кислотой. За счет использования тепла нейтрализации на выходе аппарата ИТН получают растворы аммиачной селитры концентрацией до 91—92% и большое количество сокового пара, частично используемого в технологической схеме производства [1].

О полноте протекания реакции нейтрализации судят по величине рН среды выходных продуктов. Поэтому существующие схемы управления процессом традиционно строятся по принципу регулирования соотношения входных реагентов с коррекцией по рН среды [1, 5, 6, 7]. Взаимосвязь между рН среды раствора селитры и сокового пара с входными технологическими параметрами также показана в математических моделях процесса нейтрализации, приведенных в работах [3, 4]. Оценка качества процесса нейтрализации только по одному выходному параметру рН среды недостаточна, т. к. этот параметр не дает возможности судить о концентрации выходного продукта. Кроме того, измерение рН, а тем более, управление по этому параметру представляют определенные трудности из-за существенной нелинейности его характеристики [8].

Целью настоящей работы является разработка математической модели процесса нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком в аппарате ИТН, отражающей зависимость концентрации раствора аммиачной селитры от расходов и температуры реагентов, концентрации азотной кислоты и температуры в реакторе. Вводимые в модель допущения и упрощения позволяют ее использовать в системе автоматического управления производством аммиачной селитры с помощью ЭВМ.

Аппарат ИТН состоит из двух частей: реакционной и промывной. В первой части аппарата, в свою очередь, можно выделить реакционную, сепарационную и циркуляционную зоны [1, 2]. Для построения математической модели процесса нейтрализации рассмотрим только реакционную часть аппарата ИТН, которую представим комбинированной моделью идеального перемешивания с постоянным объемом и с рециклом по контуру идеального вытеснения. Уравнения гидродинамики процесса имеют следующий вид:

$$\frac{M}{K+1} \frac{dC_{ac}}{dt} = \frac{1,27}{K} G_k C_k - G_{ac} C_{ac} \quad (I)$$

$$\frac{\partial C_{ac}}{\partial t} = - \frac{4V_c R}{\pi(D^2 - d^2)} \cdot \frac{\partial C_{ac}}{\partial h} \quad (II)$$

где C_{ac} — концентрация раствора селитры, %; C_k — концентрация азотной кислоты, %; G_k — расход кислоты, кг/ч; G_{ac} — расход селитры на выходе из аппарата, кг/ч; K — коэффициент сверхстехиометрической нагрузки по кислоте; M , R , V_c — средняя масса, кг; кратность циркуляции, объемная скорость растворов в аппарате ИТН, м³/ч; h — высота реакционной части аппарата ИТН, м; $D - d$ — кольцевой зазор циркуляционной зоны, м.

Для решения уравнения I необходимо определить расход раствора селитры на выходе из аппарата ИТН, который находится из совместного решения уравнений материального и теплового балансов, а также задать начальные условия. Допустим, что в циркуляционной зоне аппарата не происходит химической реакции. Тогда из уравнения II следует, что изменения концентрации селитры по высоте циркуляционной зоны не происходит и, следовательно, во времени концентрация ее будет также постоянной и равной концентрации в реакционной зоне аппарата.

Уравнение материального баланса:

$$G_k + G_a = G_{ac} + G_{сп} + G_{к. пот} \quad (III)$$

где G_a — расход аммиака, кг/ч; $G_{сп}$ — расход сокового пара на выходе аппарата, кг/ч; $G_{к. пот}$ — потери непрореагировавшей кислоты, кг/ч.

Для полного поглощения аммиака кислота подается в некотором избытке, за счет чего возникают ее потери:

$$G_{к. пот} = G_k - \frac{370,6}{G_k} G_a \quad (IV)$$

Здесь $\frac{370,6}{C_k} G_a$ — требуемое количество кислоты для полного поглощения аммиака.

Подставляя IV в III, получим:

$$\dot{G}_{\text{сп}} = G_a \left(1 - \frac{370,6}{C_k} \right) - G_{\text{ас}} \quad (\text{V})$$

Уравнение теплового баланса:

$$\begin{aligned} G_k C_p^k (T_k - 18) + G_a C_p^a (T_a - 18) + Q_n = \\ = G_{\text{ас}} C_p^{\text{ас}} T_p + G_{\text{сп}} L + Q_{\text{пот.к}} + Q_{\text{пот.ст}} + Q_p^{\text{ас}} \end{aligned} \quad (\text{VI})$$

где $C_p^k, C_p^a, C_p^{\text{ас}}$ — теплоемкости C_p кислоты, аммиака, селитры; T_k, T_a, T_p — температуры кислоты, аммиака и в реакторе, °C; Q_n — тепло нейтрализации, получаемое в реакторе, кДж; $Q_{\text{пот.к}}$ — потери тепла с непрореагировавшей кислотой, кДж; $Q_p^{\text{ас}}$ — теплота растворения аммиачной селитры, кДж; $Q_{\text{пот.ст}}$ — потери тепла через стенку аппарата, кДж; L — удельная теплота парообразования, кДж/кг.

Объединяя уравнения V и VI и исключив $G_{\text{сп}}$, определим количество аммиачной селитры на выходе из аппарата ИТН.

$$G_{\text{ас}} = \frac{A}{B}, \quad (\text{VII})$$

где

$$\begin{aligned} A = G_k C_p^k (T_k - 18) + G_a [C_p^a (T_a - 18) - (1 - 370,6/C_k) L] + \\ + Q_n - Q_{\text{пот.к}} - Q_{\text{пот.ст}} - Q_p^{\text{ас}} \\ B = C_p^{\text{ас}} \cdot T_p - L \end{aligned}$$

Теплоемкости веществ, теплоты нейтрализации и растворения селитры при различных нагрузках определяются линейными интерполяционными зависимостями по данным, приведенным в [1, 9].

$$Q_n = [2027 - 6,86(100 - C_k)] G_a \quad (\text{VIII})$$

$$Q_p^{\text{ас}} = \left(-\frac{1069 \cdot G_a}{G_a + G_k} + 359 \right) G_a \quad (\text{IX})$$

$$C_p^k = 0,000717 T_k - 0,0033 C_k + 0,832 \quad (\text{X})$$

$$C_p^a = 0,00037 T_a + 0,5 \quad (\text{XI})$$

В выражении VIII также учитывается теплота разбавления азотной кислоты в зависимости от ее концентрации. Величины тепловых потерь через стенку аппарата в окружающую среду и с непрореагировавшей кислотой в зависимости от нагрузки аппарата ИТН определяются по следующим выражениям:

$$Q_{\text{пот.ст}} = \frac{\alpha_{\text{окр}} (T_{\text{ст}} - T_{\text{окр}}) 769,25}{G_a} \quad (\text{XII})$$

$$Q_{\text{пот. к}} = \left(G_{\text{к}} - \frac{370,6}{C_{\text{к}}} G_{\text{н}} \right) C_{\text{р}}^* T_{\text{р}}, \quad (\text{XIII})$$

где $\alpha_{\text{окр}}$ — коэффициент теплоотдачи от стенки аппарата в окружающую среду; $T_{\text{ст}}$, $T_{\text{окр}}$ — температуры стенки аппарата и окружающей среды, °С.

Коэффициент сверхстехиометрической нагрузки по кислоте равен

$$K = \frac{0,0027 G_{\text{к}} \cdot C_{\text{к}}}{G_{\text{н}}} \quad (\text{XIV})$$

Для решения уравнений гидродинамики I и II необходимо знать кратность циркуляции раствора селитры в аппарате ИТН. Кратность циркуляции R является параметром в этих уравнениях, который зависит от величины выходной нагрузки $G_{\text{ас}}$. Параметр R определяется путем идентификации модели с экспериментальными данными при разных нагрузках аппарата. При идентификации в качестве сигнальных воздействий использовались ступенчатые возмущения по расходу кислоты и аммиака. По результатам идентификации была получена функциональная зависимость кратности циркуляции от выходной нагрузки в рабочем диапазоне аппарата ИТН, которая имеет следующий вид:

$$R = 3,161 - 0,027 G_{\text{ас}} + 72,44 e^{-0,347 G_{\text{ас}}} \quad (\text{XV})$$

Расчеты модели проводились на ЭВМ ЕС-1022, результаты приведены в таблице.

Расчетные и экспериментальные значения точек кривых отклика

Таблица

$G_{\text{ас}}$, кг/ч	R	$C_{\text{ас}}$, %	t мин											Ошибка, %	
			0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20		22
14500	3,2	модель	88,7	88,3	88,0	87,7	87,5	87,3	87,1	87,0	86,7	86,7	86,6	86,5	0,6
		экспер.	88,7	88,6	88,5	88,3	88,0	87,7	87,5	87,1	86,5	86,2	86,0	86,0	
16700	2,9	модель	87,0	87,5	87,8	88,1	88,4	88,5	88,7	88,8	88,9	—	—	—	0,5
		экспер.	87,0	87,2	87,5	87,7	88,1	88,7	88,9	89,2	89,2	—	—	—	
19200	2,7	модель	88,5	88,2	87,6	87,3	86,9	86,7	86,5	86,3	86,1	86,0	—	—	0,9
		экспер.	88,5	88,3	88,1	88,0	87,7	87,2	86,5	85,7	85,3	85,2	—	—	
28900	2,4	модель	81,1	80,7	80,4	80,2	80,0	79,9	79,8	79,7	79,7	—	—	—	0,4
		экспер.	81,1	81,0	80,8	80,5	80,1	79,7	79,6	79,5	79,5	—	—	—	

Как видно из таблицы, экспериментальные и расчетные кривые отклика сходятся достаточно точно, при этом максимальная ошибка модели в статике составила не более 6%. Полученные точностные оценки модели позволяют считать ее адекватной объекту.

Таким образом, процесс получения аммиачной селитры в аппарате ИТН математически описывается уравнениями I, II, V и VII—XV. Одна-

ко необходимо отметить, что при $K < 1$ (когда поступающий аммиак находится в избытке) уравнения математической модели несколько изменятся, а именно:

$$G_{сн} = G_k (1 - 0,0027C_k) - G_{ас} \quad (XVI)$$

$$G_{ас} = \frac{A}{B}, \quad (XVII)$$

где

$$A = G_k [C_p^* (T_k - 18) - (1 + 0,0027C_k) \cdot L] + G_a C_p^* (T_a - 18) + Q_{II} - Q_{пот. а} - Q_{пот. ст} - Q_p^{ас},$$

$$B = C_p^* \cdot T_p - L$$

$$Q_{пот. а} = (G_a - G_{а.тр}) \cdot C_p^* \cdot T_p, \quad (XVIII)$$

где $G_{а.тр} = 0,0027G_k C_k$ — требуемое количество аммиака.

Во все уравнения модели, кроме XIV, подставляется $G_{а.тр}$.

На рисунке приведена блок-схема алгоритма решения математической модели.

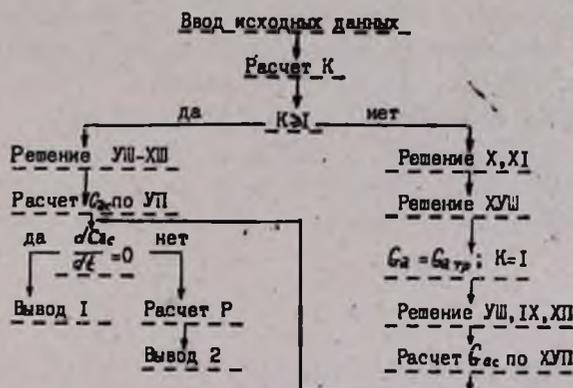


Рис. Блок-схема алгоритма решения математической модели: вывод 1 — решение модели в статике; вывод 2 — решение модели в динамике.

Таким образом, установлена зависимость кратности циркуляции раствора селитры от нагрузки аппарата ИТН. Предлагаемая модель дает возможность оценить значения рН растворов аммиачной селитры в аппарате по коэффициенту сверхстехиометрической нагрузки поступающей азотной кислоты.

ԶԵՃՈՔԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՄԱԹԵՄԱՏԻԿԱԿԱՆ ՄՈԴԵԼԸ ԱՄՈՆԻԱԿԱՅԻՆ ՍԵԼԻՏՐԱՅԻ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԱՎՏՈՄԱՏ ԿԱՌԱՎԱՐՄԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Ս. Մ. ՆՈՒՐԱՐՅԱՆ, Վ. Լ. ՊԵՐՈՎ և Մ. Հ. ՆՈՒՐԱՐՅԱՆ

Մեծ հզորության ազրեգատներում ամոնիակային սելիտրայի արտադրության համար մշակված է գազային ամոնիակով ազոտական թթվի շեղբացման պրոցեսի մաթեմատիկական մոդելը: Ի տարբերություն գոյություն ունեցող մո-

դիվերսի, որոնք հիմնված են միջավայրի PH-ի որոշման վրա, ստացված մոդելում արտածված է սելիտրայի կոնցենտրացիայի փոխադարձ կապը մոլտ-քային ռեագենտների ծախսերի, ըերմաստիճանների և ադոտական թթվի կոնցենտրացիայի հետ:

Կատարված ակտիվ փորձերի արդյունքների հիման վրա ցույց է տրված մոդելի և պրոցեսի համապատասխանությունը:

Մաթեմատիկական մոդելը նախատեսված է տեխնոլոգիական պրոցեսի ավտոմատ կառավարման համակարգում օգտագործման համար:

A MATHEMATICAL MODEL OF THE NEUTRALIZATION PROCESS IN THE AUTOMATIC CONTROL SYSTEM OF AMMONIUM NITRATE PRODUCTION

S. M. NOUBARIAN, V. L. PEROV and M. H. NOUBARIAN

A mathematical model of nitric acid neutralization process by gaseous ammonia in ammonium nitrate production for great single power units has been developed.

Unlike the existing models, based on the pH determination of the medium in this model allowance is made for the interconnection between nitrate output concentration expenditures, input reagent temperatures, and acid concentration.

The adequacy of the model, as well as of the process, has been demonstrated on the basis of results obtained from active experiments. The mathematical model is intended to be used in the automatic control system of technological processes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Технология аммиачной селитры./Под ред. Олевского В. М. — М., Химия, 1978, 312 с.
2. Миниович М. А. — Производство аммиачной селитры. М., Химия, 1974, 209 с.
3. Дубинский Я. И., Рысин Г. Ш., Перов В. Л., Кафаров В. В. — В сб. «Автоматизация химических производств». — М., НИИТЭХИМ, 1975, № 3, с. 14.
4. Егоров А. Ф. — Разработка алгоритмического обеспечения для решения задач адаптивного управления химико-технологическими процессами в интенсивных режимах. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., МХТИ, 1979.
5. Ажогин В. В. — Исследование и разработка системы автоматической оптимизации процесса нейтрализации в производстве аммиачной селитры. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Киев, КПИ, 1972.
6. Самуров И. А. — Автоматизация процесса нейтрализации, Азотная промышленность, технико-эконом. информ., ГИАП, 1966, № 12, с. 71.
7. Пат. Румынии № 51207 (1965).
8. Harriot P. — Process Control. McGraw-Hill, 1984, p. 348.
9. Атрощенко В. И., Каргин С. Н. — Технология азотной кислоты. М., Химия 1970, 496 с.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДО МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Т. К. НУБАРЯН, М. А. НУБАРЯН, С. С. БАСЕНЦЯН, В. В. БАГДАСАРЯН,
А. Г. БАДИШЯН и Ф. Г. МАРКОСЯН

НИИАвтоматика, Кировакан

Поступило 22 V 1986

Показана возможность селективного ведения сложного радикально-цепного процесса окисления смеси углеводородов в одном и том же реакторе с получением заданного целевого продукта.

Селективное окисление парафиновых углеводородов до монокарбоновых кислот производится при изменении режима процесса согласно статистическим моделям, полученным в результате постановки в промышленных условиях активного эксперимента. Произведена оптимизация регрессионных моделей для поиска максимума выходов целевых продуктов при заданных начальных условиях.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 3.

Окисление органических соединений является сложным радикально-цепным процессом, протекающим через ряд элементарных стадий.

Химизм жидкофазного окисления углеводородов (RH) может быть представлен в виде общей схемы (I).



Механизм цепного процесса, направление элементарных стадий, приводящих к образованию различных продуктов реакции, зависят от состава сырья, эффективных констант скорости образования промежуточных продуктов, времени пребывания сырья в реакционной зоне. При изменении этих параметров возможно управление процессом с преобладающим выходом целевого кислородсодержащего соединения.

Примером промышленного многоцелевого процесса является производство низкомолекулярных монокарбоновых кислот окислением газового бензина на Ереванском НПО «Наирит».

Согласно технологической схеме, жидкофазное окисление смеси углеводородов проводится под давлением 4,9 МПа при температуре 160—185°, расходе сырья 4—7 т/ч, в присутствии легкой фракции после ректификации оксидата (рис.).

В реактор барботажного типа на окисление поступает шихта, представляющая смесь углеводородов и легкой фракции после разделения оксидата. Шихта, содержащая от 40 до 60 вес. % свежего газового бензина, готовится в отдельной емкости.



Рис. Принципиальная схема окисления углеводородов до монокарбоновых кислот: 1 — шихтоприготовитель, 2 — реактор, 3 — система ректификации, 4 — система конденсации отходящих газов.

Поддержание расхода воздуха на окисление в количестве 14—16 т/ч и давления в реакторе в пределах 4,5—4,9 МПа, как было установлено специальными исследованиями, обеспечивает протекание процесса в кинетической области. Течение реакции в кинетической области подтверждается также значительным влиянием температуры при прочих равных условиях на скорость и направление процесса [1, 2].

Основными факторами, влияющими на механизм процесса, являются температура в реакторе, состав и расход сырья.

Так как при окислении по описанной схеме газового бензина наряду с уксусной кислотой образуются более дорогостоящие и необходимые народному хозяйству муравьиная и пропионовая кислоты, нами было проведено длительное обследование, целью которого являлось определение влияния параметров процесса на селективность окисления до индивидуальных кислот.

Определение индивидуального состава кислот в оксидате после реактора (вес. %) производилось на хроматографе ЛХМ-8МД с использованием в качестве адсорбента полисорба-1 и газа-носителя (гелия) марки «в. ч.».

Содержание углеводородов в составе газового бензина, определенное также хроматографически, в период обследования колебалось в пределах, указанных в табл. 1. Основным компонентом свежего сырья является *n*-пентан.

Для определения количественной зависимости максимальных выходов уксусной, муравьиной и пропионовой кислот от температуры в реакционной зоне (T), состава сырья (C) и расхода (Q), отражающего время пребывания сырья в реакционной зоне, проведен полный факторный эксперимент с одновременным изменением всех трех параметров [3].

Во избежание нарушения технологических режимов параметры изменялись в пределах, предусмотренных регламентом цеха: температура в реакционной зоне от 170 до 180°, расход сырья от 4 до 7 т/ч, содержание свежего газового бензина в шихте от 40 до 60 вес. %.

Получены регрессионные уравнения вида:

$$f(x, y, z) = k_0 + \alpha x + \beta y + \gamma z + \alpha xy + \beta xz + \gamma yz, \quad (II)$$

где $x = T$; $y = Q$; $z = C$; (x, y, z) — оптимальный выход целевой кислоты; $\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$ — коэффициенты регрессии.

Результаты эксперимента приведены в табл. 2.

\bar{f} — среднее значение выхода целевой кислоты, вес. %; \hat{f} — расчетное значение выхода продукта, вес. %; у. к. — уксусная кислота, м. к. — муравьиная кислота, п. к. — пропионовая кислота.

На ЭВМ ЕС-1022 рассчитаны коэффициенты регрессионных уравнений. По критерию Кохрена установлена однородность дисперсий S_i^2 , произведена оценка значимости коэффициентов по критерию Стьюдента.

Таблица 1*
Углеводородный состав газового бензина

Углеводород	Содержание, вес. %		
	мин.	макс.	среднее значение
н-Пропан	0,07	0,800	0,11
изо-Бутан	0,00	0,650	0,15
н-Бутан	0,05	1,023	0,20
изо-Пентан	1,90	10,000	4,25
н-Пентан	60,00	79,000	69,80
2,2-Диметилбутан	0,83	8,890	2,90
Циклогексан	2,30	10,500	4,30
2,3-Диметилбутан	1,00	3,200	1,90
2-Метилпентан	3,00	20,000	11,50
3-Метилпентан	3,20	5,400	4,10
Бензол	0,20	2,000	0,80

* Средние значения получены из всех результатов ежесуточных анализов газового бензина в течение 3 недель (в период обследования цеха).

После исключения незначимых коэффициентов получены регрессионные уравнения второй степени:

для муравьиной кислоты:

$$\varphi = 10,91 - 0,49T - 0,29Q + 0,36TQ, \quad (III)$$

для уксусной кислоты:

$$\eta = 30,08 - 0,60Q - 1,43C - 1,12TQ, \quad (IV)$$

для пропионовой кислоты:

$$\psi = 5,81 - 0,54T + 0,61C - 0,33TC + 0,57CQ \quad (V)$$

Как показала проверка по критерию Фишера, уравнения адекватны эксперименту.

Расширенная матрица планирования (ПЭФ 2³) и результаты измерений

Таблица 2

№ опыта	Факторы в безразмерном масштабе								Выход продукта экспер., вес. % (\bar{f})			Дисперсия S_f^2			Выход продукта расчет., вес. % (\hat{f})			$(\bar{\varphi} - \hat{\varphi})^2$	$(\bar{\eta} - \hat{\eta})^2$	$(\bar{\psi} - \hat{\psi})^2$
	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	м. к.	у. к.	п. к.	м. к.	у. к.	п. к.	м. к.	у. к.	п. к.	м. к.	у. к.	п. к.
1	+	-	-	-	+	+	+	-	12,2	33,9	5,07	0,43	0,6	0,02	12,05	33,23	5,06	0,02	0,45	0,000
2	+	-	-	+	+	-	-	+	11,9	29,8	7,70	0,19	2,7	0,19	12,05	30,37	7,64	0,02	0,32	0,004
3	+	-	+	-	-	+	-	+	10,5	29,5	5,73	0,25	0,3	0,04	10,75	29,79	5,79	0,06	0,08	0,001
4	+	-	+	+	-	-	+	-	11,0	27,3	6,87	1,09	0,8	0,05	10,75	26,93	6,94	0,06	0,14	0,005
5	+	-	-	-	-	-	+	+	10,4	30,5	5,17	0,28	1,7	0,10	10,35	30,99	5,34	0,003	0,24	0,029
6	+	+	-	+	-	+	-	-	10,3	28,5	5,10	0,38	1,4	0,07	10,35	28,13	5,20	0,003	0,14	0,010
7	+	+	+	-	+	-	-	-	10,0	32,1	4,80	0,04	0,3	0,01	10,49	32,03	4,64	0,240	0,01	0,026
8	+	+	+	+	+	+	+	+	11,0	29,0	6,00	0,22	0,7	0,01	10,49	29,17	5,90	0,260	0,03	0,010

$\bar{\varphi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\psi}$ — средние значения выходов кислот; $\hat{\varphi}$, $\hat{\eta}$, $\hat{\psi}$ — расчетные значения выходов кислот.

Для всех трех регрессионных уравнений определены максимумы функций с учетом регламентных ограничений на технологические параметры.

Полученные статистические модели предполагается использовать для автоматизированного управления селективностью процесса окисления углеводородов по целевым кислотам.

**ՊԱՐԱՑԻՆԱՑԻՆ ԱԾԵԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՄԻՆՉԵՎ
ՄՈՆՈԿԱՐՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐ ՍԵԼԵԿՏԻՎ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ
ՍՏԱՏԻՍՏԻԿԱԿԱՆ ՄՈԴԵԼՆԵՐԸ**

Բ. Կ. ՆՈՒԲԱՐԻԱՆ, Մ. Հ. ՆՈՒԲԱՐԻԱՆ, Ս. Ս. ԲԱՍԵՆՏՑԻԱՆ, Վ. Վ. ԲԱԴԻՇԻԱՆ
Ա. Գ. ԲԱԴԻՇԻԱՆ և Յ. Գ. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ

Տույց է տրված ածխաջրածինների խառնուրդների օքսիդացման բարդ ուղիկալային-շղթայական պրոցեսի ընտրողական վարման հնարավորությունը մինչև ռեակտորում մինչև տրված նպատակային նյութի ստացումը:

Պարաֆինային ածխաջրածինների սելեկտիվ օքսիդացումը մինչև մոնոկարբոնաթթուներ կատարվում է պրոցեսի ռեժիմի փոփոխության ժամանակ համաձայն ստատիստիկական մոդելների, որոնք ստացված են ակտիվ էքսպերիմենտի ներդրումով արդյունաբերական պայմաններում:

Տրված սկզբնական պայմանների համար կատարված է ռեգրեսիոն մոդելների օպտիմիզացում նպատակային նյութի ելքերի մաքսիմումի որոնման համար:

**STATISTICAL MODELS OF SELECTIVE OXIDATION OF PARAFFIN
HYDROCARBON MIXTURES TO MONOCARBOXYLIC ACIDS**

T. K. NOUBARIAN, M. H. NOUBARIAN, S. S. BASENTSIAN,
V. V. BAGHDASSARIAN, A. G. BADISHIAN and F. G. MARKOSSIAN

The possibility of conducting a complex radical-chain oxidation process of hydrocarbon mixtures in the same reactor until the expected final product is obtained has been demonstrated.

The selective oxidation of paraffin hydrocarbons to monocarboxylic acids is carried out by changing the regime of the process according to statistical models obtained as a result of active experiments performed under industrial conditions.

Optimization of regression models has been carried out to find maximum yields of final products under given starting conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тер-Газарян Э. Л., Берлин А. А., Мачинская Р. Е., Нубарян Т. К., Оганесян Ш. С., Салиуева И. С. — Нефтехимия, 1963, т 3, вып. 5, с. 886.
2. Оганесян Ш. С., Нубарян Т. К., Берлин А. А. — Пром. Армении, 1965, № 1, с. 25.
3. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. — Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М., Высшая школа, 1985, с. 159.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.26 : 661.183.6

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ИОНООБМЕННЫХ
ПРОЦЕССОВ В СТРУКТУРЕ НОВОЙ
РАЗНОВИДНОСТИ ШАБАЗИТА

А. К. НАДЖАРЯН, Р. Б. ТОВМАСЯН, Т. А. ОВСЕПЯН и К. С. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 V 1985

Проведено исследование процессов обмена ионов калия в структуре новой разновидности шабазита ионами натрия и аммония. Ионный обмен проводился путем 1—4-кратной обработки шабазита 1N водными растворами хлоридов натрия и аммония при 95—96° и интенсивном перемешивании реакционной смеси. Установлены условия получения натриевой и аммонийной форм указанного шабазита и выявлены закономерности изменения структурных характеристик шабазита при его химическом модифицировании.

Рис. 1, табл. 4, библиографических ссылок 9.

Цеолиты типа шабазита отличаются относительно большим разнообразием состава, структурных особенностей и свойств [1—10].

В [1] описаны шесть калиевых разновидностей цеолита типа K—G со структурой, близкой к шабазиту. Однако эти разновидности шабазита еще не нашли практического применения. В отличие от них натриевая форма шабазита используется в вакуумной технике [2]. Аммонийная форма шабазита [3] является активным наполнителем резины.

Ранее нами [4] была получена новая разновидность шабазита состава $0,1\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,9\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,4\text{SiO}_2 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$, которая по рентгенометрической характеристике идентична широко используемому в промышленности модифицированному шабазиту марки AW-500 [3] и отличается от последнего по составу.

В связи с изложенным в настоящей работе была поставлена задача получить натриевую и аммонийную формы указанной новой разновидности шабазита для дальнейшего изучения их свойств и определения новых областей использования.

Ионный обмен проводили путем 1—4-кратной обработки калиевого шабазита 1N водными растворами хлоридов натрия и аммония на водяной бане при $95 \pm 1^\circ$, соотношении навески шабазита и объема растворов указанных хлоридов 1 : 35 и продолжительности каждой обработки 30 мин. Процесс проводили при скорости вращения мешалки 390—400 об/мин. После завершения опыта полученный раствор подвергался химическому анализу, а осадок промывался до отсутствия ионов хлора в промывке и исследовался методами рентгенографии с помощью дифрактометра ДРОН-3, химического анализа и термографии.

Условия проведенных опытов и результаты исследования полученных твердых и жидких продуктов реакции приводятся в таблицах 1—4.

и на рисунке. Как видно из данных, приведенных в табл. 1 и 2 (опыт 1), при одной гидротермальной обработке шабазита раствором хлорида натрия в течение 30 мин в результате протекающего ионообменного процесса происходит извлечение значительной части ионов калия (около 50% K_2O), а также ионов кальция шабазита в раствор и переход из раствора соответствующего количества ионов натрия в цеолит. При этом молярное отношение окислов $K_2O : Al_2O_3$ в шабазите уменьшается от 0,86 до 0,44, что сопровождается увеличением в нем молярных отношений $Na_2O : Al_2O_3$ от 0,12 до 0,46 и $H_2O : Al_2O_3$ от 5,3 до 5,86. Рентгеновские исследования показали, что при указанном химическом модифицировании шабазита дифракционная картина цеолита в основном не меняется, наблюдаются лишь небольшой сдвиг некоторых рентгеновских рефлексов в сторону больших углов отражения, а также увеличение их интенсивностей. Полученные рентгенометрические данные исходной и модифицированных проб шабазита находятся в согласии с результатами их химического анализа и анализа растворов и свидетельствуют о том, что при обработке шабазита в указанных гидротермальных условиях происходит изоморфное замещение части ионов калия в структуре цеолита ионами натрия раствора.

Таблица 1

Результаты химического анализа модифицированных форм шабазита при его обработке раствором хлорида натрия

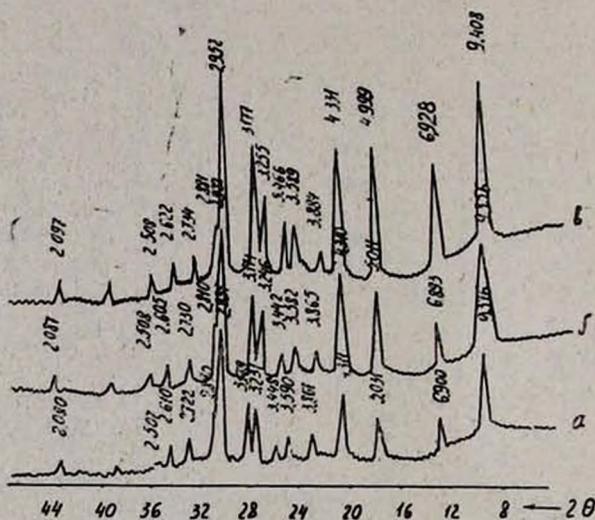
№ опыта	Число обработок	Химический состав, масс. %								Мол. отношение при $Al_2O_3 = 1$				
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	H_2O
исходный шабазит		46,76	18,14	0,80	1,13	0,48	1,32	14,38	16,96	4,38	0,12	0,86	0,12	5,30
1	1	47,30	18,25	1,01	1,60	0,65	5,13	7,38	18,90	4,42	0,46	0,44	0,16	5,86
2	2	47,42	18,16	0,95	1,33	0,55	8,10	3,99	19,66	4,44	0,73	0,24	0,13	6,14
3	3	47,60	18,20	0,90	1,12	0,47	9,54	1,04	20,90	4,45	0,87	0,06	0,11	6,30
4	4	48,28	18,28	0,87	0,97	0,40	9,84	0,60	21,20	4,49	0,89	0,04	0,10	6,57

Таблица 2

Переход ионов шабазита в раствор при его обработке раствором хлорида натрия

№ опыта	Число обработок	Переход в раствор ионов (в виде оксидов), % от исходного количества	
		K_2O	CaO
1	1	50,20	16,67
2	2	22,96	14,05
3	3	19,99	10,94
4	4	2,99	7,82

При увеличении числа гидротермальных обработок шабазита раствором хлорида натрия (опыты 2—4) происходит постепенное увеличение степени обмена ионов калия и кальция в структуре цеолита ионами натрия раствора. В результате четырех гидротермальных обработок шабазита раствором хлорида натрия в указанных условиях получается натриевый шабазит состава $0,9\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{SiO}_2 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$. Согласно данным расчета дифрактограмм (рис. б), в процессе указанного химического модифицирования кристаллическая структура шабазита не разрушается, однако при этом происходит уменьшение параметров элементарной ячейки кристаллической структуры цеолита в пределах «а» от 13,80 до 13,72 Å и «с» от 15,11 до 15,02 Å. При этом происходит также дальнейшее увеличение интенсивности рентгеновских рефлексов с межплоскостными расстояниями $d/n = 9,356; 6,893; 5,011; 4,310; 2,922; 2,810$ Å и др. На дериватограмме полученной натриевой формы шабазита имеется растянутый эндотермический эффект в интервале 60—450°, обусловленный выделением около 16% цеолитной воды пробы. При дальнейшем нагревании пробы до 680° на дериватограмме наблюдается эндотермический эффект, связанный с превращением шабазита в новую фазу с выделением оставшегося небольшого количества (1%) воды цеолита.



ных обработок шабазита раствором хлорида аммония в тех же условиях (опыт 6) происходит обмен оставшегося небольшого количества ионов калия в структуре цеолита ионами аммония раствора и получается аммонийная форма шабазита состава $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,4SiO_2 \cdot 5,4H_2O$. Рентгеновское исследование (рис. в) показало, что при обмене ионов калия в кристаллической структуре шабазита ионами аммония раствора структура цеолита не разрушается, однако в этом случае происходит увеличение параметра элементарной ячейки структуры «а» от 13,80 до 13,85 Å с одновременным уменьшением параметра «с» от 15,11 до 14,98 Å. Указанный ионный обмен приводит также к резкому увеличению интенсивностей рентгеновских рефлексов с межплоскостными расстояниями $d/n = 9,408; 6,928; 4,999; 4,331; 3,177; 2,952, 2,922$ Å.

Таблица 3

Результаты химического анализа модифицированных форм шабазита при его обработке раствором хлорида аммония

№ опыта	Число обработок	Химический состав, масс. %										Мол. отношение при $Al_2O_3 = 1$					
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	NH_3	H_2O	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	R_2O	H_2O	
5	1	52,51	20,08	1,25	1,20	0,77	0,24	1,64	5,35	18,44	4,44	0,02	0,09	0,11	0,08	5,20	
6	1	52,06	20,30	0,90	0,60	0,45	0,08	0,55	6,22	19,48	4,36	0,01	0,03	0,05	0,92	5,44	
7	3	52,01	20,25	0,85	0,58	0,50	0,07	0,48	6,27	19,43	4,37	0,01	0,03	0,05	0,93	5,40	

Таблица 4

Переход ионов шабазита в раствор при его обработке раствором хлорида аммония

№ опыта	Число обработок	Переход в раствор ионов, % от исходного количества	
		K_2O	CaO
5	1	88,89	37,50
6	2	7,38	31,25
7	3	0,47	1,03

На дериватограмме полученной аммонийной формы шабазита имеется растянутый эндотермический эффект в интервале 40—450°. При этом вес цеолита уменьшается примерно на 18%, что обусловлено выделением цеолитной воды и аммиака из образца. В интервале 450—580° на дериватограмме наблюдается четкий экзотермический эффект, обусловленный аморфизацией цеолита и выделением оставшегося в пробе аммиака (около 1%).

Проведенное исследование дало возможность установить условия получения натриевой и аммонийной форм новой разновидности шабазита и выявить закономерности изменения структурных характеристик цеолита в зависимости от его состава.



ՀԱՐԱԱՋԻՏԻ ՆՈՐ ՏԱՐԱՏՆՍԱԿԻ ԿԱԶՄՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ ՄԻ ՀԱՐՔ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԻՉ
ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Կ. ՆԱՋԱՐՅԱՆ, Բ. Բ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ, Բ. Հ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ Ե Կ. Ս. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Հետազոտված է շաբազիտի նոր տարատեսակի կազմության մեջ կալիումի իոնի փոխանակումը նատրիումի և ամոնիումի իոններով: Իոնափոխանակումը կատարված է շաբազիտը նատրիումի և ամոնիումի թլորիդների 1 N ջրային լուծույթով 95—96°-ում 1—4 անգամ մշակելով:

Որոշված են նշված շաբազիտի նատրիումական և ամոնիումային ձևերի ստացման պայմանները, պարզաբանված են շաբազիտի կաուցվառժքային փոփոխությունների օրինաչափությունները քիմիական մոդիֆիկացման ժամանակ:

INVESTIGATION OF SOME ION EXCHANGE PROCESSES
IN THE STRUCTURE OF A NEW VARIETY OF SHABASITE

A. K. NAJARIAN, R. B. TOVMASSIAN, T. A. HOVSEPIAN
and K. S. GEVORKIAN

The exchange of potassium ions by sodium and ammonium ions in the structure of a new variety of shabasite has been studied. The ion exchange has been carried out by treating the shabasite from one to four times with 1 N aqueous solutions of sodium and ammonium chloride at 95—96° with intensive stirring of the reaction mixture.

Conditions of obtaining the sodium and ammonium forms of the mentioned Shabasite have been established and regularities in the structure change of the shabasite during chemical modifications have been revealed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Barrer R. M., Baughan J. M. — J. Chem. Soc., 1956, p. 2882.
2. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. — Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М., Наука, 1970, с. 120.
3. Пигузова Л. И. — Высоккремнеземистые цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии. М., Химия. 1974, с. 9.
4. Наджарян А. К., Никогосян Р. Б., Геворкян К. С., Овсепян Т. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 2, с. 76.
5. Скамьяев В. Е., Хвоцеев з С. С., Жданов С. П. — Изв. АН СССР, ОХН, 1976, № 1, с. 19.
6. Gude A. J., Sheppard R. A. — Amer. Mineral., 1966, vol. 51, p. 909.
7. Овсепян М. Е., Жданов С. П. — Изв. АН СССР, ОХН, 1965, № 1, с. 11.
8. Жданов С. П. — Изв. АН СССР, ОХН, 1965, № 6, с. 950.
9. Жданов С. П., Бунтарь-Самулевич Н. Н., Овсепян М. Е. — ДАН СССР, 1965, т. 161, № 2, с. 384.
10. Жданов С. П., Овсепян М. Е. — ДАН СССР, 1964, т. 157, № 4, с. 913.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.78+541.623+543.42

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТРИГАЛОИДМЕТИЛ-КАРБИНОЛОВ

I. СИНТЕЗ И СТРУКТУРА 2,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ТРИАЗОЛИНОВ-4

А. О. ГУКАСЯН, Л. Х. ГАЛСЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

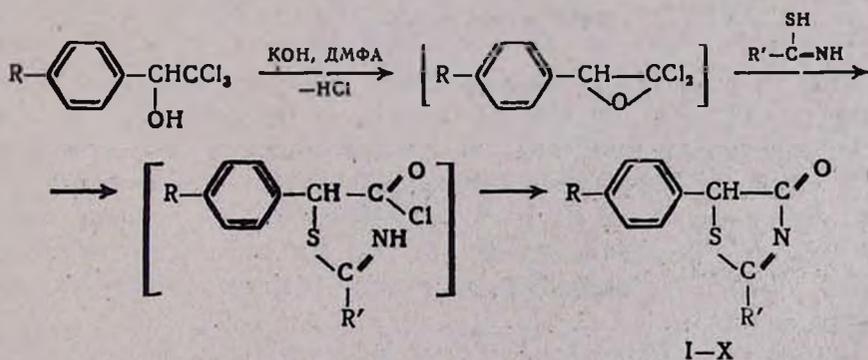
Поступило 15 XI 1985

Изучена реакция арилтрихлорметилкарбинолов с тиоацет(бенз)амидами в условиях основного катализа. ИК, УФ, ПМР, масс-спектральными методами показано, что полученные 2,5-дизамещенные триазолины-4 существуют в кетоенольной формах.

Табл. 1, библиографических ссылок 7.

Реакция арилтрихлорметилкарбинолов с тиоамидами кислот мало изучена. В литературе имеется лишь работа Риви, где осуществлена реакция фенолтрихлорметилкарбинола с тиоацетамидом в среде этиленгликоля в присутствии КОН, приведшая к 2-метил-5-фенилтриазолину-4 с 18% выходом [1].

В настоящей работе изучено взаимодействие арил (фенил-, *p*-толил-, *p*-хлорфенил-, *p*-бромфенил-, *p*-фторфенил-) трихлорметилкарбинолов с тиоацет(бенз)амидами в присутствии КОН в среде ДМФА. В результате были получены 2,5-дизамещенные триазолины-4 с выходами 48—85%. Схема реакции включает в себя две стадии: отщепление под влиянием основного комплекса ДМФА-КОН хлористого водорода с образованием промежуточного дихлорэпоксида [2] и размыкание цикла в результате нуклеофильной атаки аниона реагента с последующим замыканием интермедиата в продукт реакции.



R=H, CH₃, *p*-Cl, *p*-Br, *p*-F; R'=CH₃, C₆H₅

Низкий выход выделенного аддукта в работе [1] связан с неудачным подбором растворителя, т. к. известно, что спирты легко разлагают промежуточно образующиеся тиоиминоэфиры [3, 4].

О структуре тиазолинонов-4 в литературе имеются весьма разноречивые данные; одни авторы отдают предпочтение кетоформе [3, 4], другие—енольной [1]. В ИК спектре 2-метил-5-фенилтиазолинона-4 в смеси вазелиновое масло- CCl_4 имеется полоса поглощения при 1695 см^{-1} (СО амидн.), в ДМСО эта полоса исчезает и появляется широкая полоса при $3400\text{—}3100 \text{ см}^{-1}$. характерная для ассоциированной ОН группы. В спектрах ПМР, снятых в Pu-d_5 , имеются следующие сигналы: (δ , м. д.): 7,8—7,2 м (5Н, Ph), 5,2 ш. с (1Н, ОН) и 2,86 с (3Н, CH_3), при добавлении к раствору CF_3COOD (или снятии спектра в CF_3COOD) наблюдается тенденция сигналов ароматических протонов к проявлению магнитной эквивалентности и они появляются в виде синглета при 7,5 м. д. Вместе с этим исчезает синглет протона ОН группы. Следовательно, Pu-d_5 стабилизирует енольную форму вследствие образования водородной связи, а CF_3COOD —кетоформу, в которой вращение фенильного ядра свободно.

Для характеристики положения таутомерного равновесия использован метод отношения оптических плотностей таутомерной смеси— λ_{max} таутомерных форм. В УФ спектрах, снятых в этаноле, имеются три максимума при 313, 251 и 226 μm ; первый и третий из которых соответствуют хромофорам $\text{C}=\text{C}(\text{OH})$ и $\text{C}(\text{H})=\text{O}$. В интервале температур $30\text{—}60^\circ$ отношение экстремумов таутомерных форм не меняется, что указывает на малый энергетический барьер кетоенольного перехода.

Совокупность спектральных данных показывает, что 2,5-дизамещенные тиазолиноны-4 существуют в кетоенольных формах, а сдвиг равновесия к той или иной форме протекает под влиянием стабилизирующих факторов применяемых растворителей.

Полученные данные хорошо согласуются с работой [6], в которой высокую кислотность С-Н кислоты авторы коррелируют с 3d-орбитальным эффектом α -атома серы.

Синтезированные 2,5-дизамещенные тиазолиноны-4 проявляют слабую антистафилококковую активность.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле с CCl_4 и в ДМСО, УФ спектры—на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в этаноле, спектры ПМР—на приборе «Tesla» с рабочей частотой 100 МГц, внутренний стандарт ТМС или ГМДС, растворители CF_3COOD , Pu-d_5 . Масс-спектры получены на приборе МХ-1320, с прямым вводом образца в зону ионизации при 50 эВ. ТСХ выполнена на пластинках «Silufol UV-254», элюент—пропанол : вода : гексан—3 : 3 : 4, проявление—парами йода.

Исходные арилтрихлорметилкарбинолы синтезированы по [7] с 10-кратным избытком ароматического углеводорода.

Общая методика получения 2,5-дизамещенных тиазолинонов-4. К раствору 0,2 моля КОН в 50 мл ДМФА при -8° и перемешивании прикапывают смесь 0,05 моля карбинола и 0,1 моля тиаамида в 100 мл ДМФА. Перемешивание продолжают еще 4 ч при 40° . Образовавшийся

2,5-disubstituted thiazolin-4-ones thus obtained exist in keto-enolic tautomer forms. The synthesized compounds exhibit slightly expressed borms antibacterial activity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Reeve W., Barron E. R.* — *J. Org. Chem.*, 1975, vol. 40, № 13, p. 1917.
2. *Reeve W., Mc Kee J. R., Brown R., Lakshmanan S., Mc Kee G. A.* — *Can. J. Chem.*, 1980, vol. 58, № 5, p. 485.
3. *Chabrier P., Renard H., Smarzewska K.* — *Bull. soc. chim. France*, 1949, № 45, p. 237.
4. *Степанов Ф. Н., Мусеева З. З.* — *ЖОХ*, 1955, т. 25, № 6, с. 1170.
5. *Jensen K. A., Grossland S.* — *Acta Chem. Scand.*, 1963, vol. 17, № 1, p. 144.
6. *Oae S., Tagaki W., Ohno A.* — *Tetrah.*, 1964, vol. 20, № 2, p. 417.
7. *Dinesmann A.* — *C. R.*, 1905, vol. 141, p. 201.

Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 688—693 (1986 г.)

УДК 548.737

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТРИГАЛОИДМЕТИЛ-КАРБИНОЛОВ

II. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 2-МЕТИЛ-5-ФЕНИЛТИАЗОЛИНОНА-4

Л. Х. ГАЛСТЯН, А. А. КАРАПЕТЯН, А. О. ГУКАСЯН,
А. А. АВETИСЯН и Ю. Т. СТРУЧКОВ

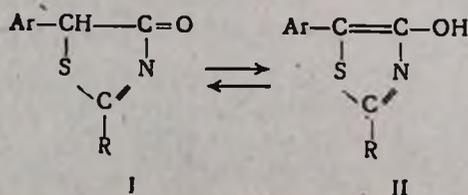
Ереванский государственный университет
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 I 1986

Проведено рентгенструктурное исследование 2-метил-5-фенилтиазолинона-4 и установлена геометрия и конфигурация его молекулы. Показано, что в кристалле соединение существует в ОН-форме и молекулы расположены в виде centrosymmetric димеров с водородными связями N...HO длиной 2,70 Å, а ароматическое кольцо повернуто в отношении гетероцикла на 10°.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 6.

Ранее нами было показано, что в растворах 2,5-дизамещенных тиазолинонов-4, полученных реакцией арилтрихлорметилкарбинолов с тиоамидами кислот, существует keto-енольная таутомерия, и сдвиг в сторону той или иной формы можно осуществить, используя стабилизирующие свойства растворителей [1].



С целью получения сведений о геометрии и конформации молекул, а также определения преобладающей таутомерной формы в 2,5-дизамещенных тиазолинонах-4 нами проведено рентгеноструктурное исследование модельного 2-метил-5-фенилтиазолинона-4 ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}=\text{CH}_3$).

Геометрия молекулы с нумерацией атомов* и длинами связей показана на рис. 1. Валентные углы приведены в табл. 2.

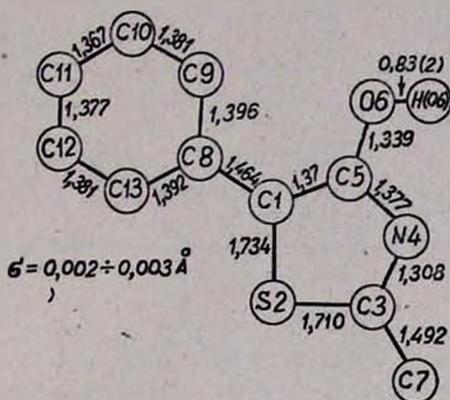


Рис. 1. Геометрия молекулы с нумерацией атомов и длинами связей.

Локализация атома водорода на валентном расстоянии от атома O(6) и отсутствие дополнительного максимума в разностном синтезе электронной плотности вблизи атома C(1), наличие которого свидетельствовало бы о реализации таутомерной формы I, показывают, что в твердом состоянии соединение существует в ОН-форме (таутомерная форма II). Об этом, в частности, свидетельствуют также геометрические параметры молекулы. Так, в обеих возможных таутомерных структурах атом C(5) имеет sp^2 -гибридизацию, а сумма валентных углов атома C(1) равна 360° , что подтверждает его sp^2 -гибридизацию. Следовательно, связь C(1)—C(5) имеет двойной характер, и ее длина 1,370 (2) Å находится в интервале аналогичных значений, найденных для тиазоловых фрагментов [2].

Длины связей с участием атома N(4), а именно, C(3)=N(4) 1,308(2) и N(4)—C(5) 1,377(2) Å также находятся в хорошем согласии как с анализируемыми в работе [2] аналогичными значениями, так и со стандартными величинами для третичного атома азота [3]. Остальные геометрические параметры 5-членного гетероцикла также в пределах 3σ сопоставимы с аналогичными значениями, найденными ранее для тиазолов [2]. Длина связи C(5)—O(6) 1,339(2) Å близка к типичному для группы C(sp^2)—ОН значению 1,345 Å [4]. Остальные геометрические параметры структуры имеют ожидаемые значения.

В исследованной структуре тиазоловый фрагмент и бензольное кольцо плоские (максимальное индивидуальное отклонение атомов от соответствующих среднеквадратичных плоскостей циклов не превышает 0,012 Å) и образуют друг с другом двугранный угол 10° .

* Принятая при описании структуры нумерация атомов отличается от химической.

В кристалле активный атом водорода Н(О6) участвует в образовании межмолекулярной Н-связи О(6) — Н(О6)... N(4) ($2-x, -y, 1-z$) (О... N 2,705(2), О — Н 0,83(2), Н... N 1,88(2) Å, О — Н — N 171(2)°); за счет пары таких связей молекулы образуют димеры вокруг центров симметрии в 1, 0, 1/2 (рис. 2). Судя по ее длине, эта Н-связь имеет нормальную прочность [5].

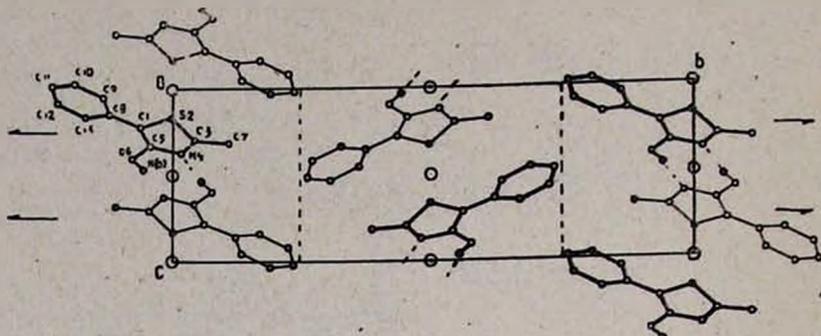


Рис. 2. Проекция bc структуры. Нумерованы только базисные атомы. Пунктирными линиями показаны Н-связи.

Таким образом, настоящее исследование доказывает, что в кристалле 2,5-дизамещенные тиазолиноны-4 существуют в ОН-форме.

Рентгеновский эксперимент проведен на 4-кружном автоматическом дифрактометре «Хилгер-Уоттс» (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор).

Бледно-желтые кристаллы 2-метил-5-фенилтиазолинона-4, полученные из раствора в смеси хлороформ-ацетон [1], моноклинные: $a = 5,6962(3)$, $b = 22,0111(2)$, $c = 7,6455(6)$ Å, $\beta = 105,096(4)^\circ$, $V = 925,6(1)$, Å³. $M = 191,3$, $d_{\text{плотн.}} = 1,37$ г/см³, $z = 4$, пространственная группа P2₁/c.

Интенсивности 2029 независимых отражений в области $1^\circ \leq \theta \leq 34^\circ$ измерены методом $\theta/2\theta$ -сканирования. В структурных расчетах, выполненных на ЭВМ „ECLIPSE S/200“ по программам INEXIL [6] использовано 1837 отражений с $F^2 \geq 5\delta$, поглощение не учитывали. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода, положения которых локализованы в разностном синтезе электронной плотности, включены в уточнение в изотропном приближении. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,035$ и $R = 0,042$. Координаты и параметры температурных факторов приведены в табл. 1.

Координаты атомов ($\times 10^5$ для неводородных атомов и $\times 10^3$ для атомов H) и их температурные параметры

Атом	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
C (1)	49832 (27)	-6356 (19)	21968 (19)	2,86 (6)	3,24 (6)	3,09 (6)	0,09 (5)	0,56 (5)	-0,06 (5)
C (2)	30535 (7)	-149 (2)	16752 (5)	3,18 (1)	3,54 (2)	3,58 (1)	-0,15 (1)	-0,13 (1)	-0,04 (1)
C (3)	52300 (30)	4517 (7)	29632 (19)	3,59 (7)	3,25 (6)	3,09 (6)	0,19 (5)	0,55 (5)	-0,22 (5)
N (4)	72628 (24)	1738 (6)	37403 (17)	2,99 (5)	3,22 (5)	3,59 (5)	0,34 (4)	0,38 (4)	0,13 (4)
C (5)	71289 (27)	-4355 (7)	33169 (20)	2,78 (6)	3,23 (6)	3,44 (6)	0,16 (5)	0,49 (5)	-0,05 (5)
O (6)	90495 (20)	-7914 (5)	40209 (17)	2,82 (5)	3,64 (5)	6,08 (7)	-0,09 (4)	-0,42 (4)	0,84 (4)
C (7)	48137 (36)	11135 (8)	31781 (24)	5,40 (9)	3,09 (7)	4,50 (8)	-0,30 (7)	0,67 (7)	-0,28 (6)
C (8)	42737 (28)	-12390 (7)	14382 (20)	2,98 (6)	3,42 (6)	3,04 (6)	0,40 (5)	0,70 (5)	0,11 (5)
C (9)	18821 (32)	-13602 (8)	4707 (27)	3,06 (7)	4,26 (8)	5,84 (9)	0,06 (6)	0,12 (7)	1,11 (7)
C (10)	12376 (34)	-19192 (9)	-3317 (30)	3,68 (8)	4,83 (9)	6,3 (1)	0,64 (7)	-0,20 (7)	1,33 (8)
C (11)	29143 (38)	-23728 (8)	-1921 (25)	5,34 (9)	3,46 (7)	4,67 (9)	0,82 (7)	0,55 (7)	0,66 (6)
C (12)	52700 (34)	-22664 (8)	7916 (27)	4,55 (9)	3,27 (7)	5,32 (9)	-0,26 (6)	0,62 (7)	-0,06 (7)
C (13)	59453 (32)	-17105 (8)	16064 (24)	3,45 (7)	3,61 (7)	4,41 (7)	0,18 (6)	0,18 (6)	-0,03 (6)

Атом	x/a	y/b	z/c	B _{изо}	Атом	x/a	y/b	z/c	B _{изо}
H (06)	988 (5)	57 (1)	534 (3)	8,1 (6)	H (7A)	561 (5)	125 (1)	428 (4)	10,4 (7)
H (7B)	491 (5)	134 (1)	225 (3)	7,8 (6)	H (7C)	331 (5)	121 (1)	337 (3)	9,2 (7)
H (9)	78 (4)	-108 (1)	36 (3)	6,7 (5)	H (10)	-48 (4)	-198 (1)	-98 (3)	6,6 (5)
H (11)	247 (3)	-275 (1)	-79 (2)	4,5 (4)	H (12)	637 (4)	-257 (1)	87 (3)	5,6 (5)
H (13)	754 (3)	-164 (1)	224 (2)	4,1 (4)					

Валентные углы ω ($^\circ$) (градус)

Угол	ω ($^\circ$)	Угол	ω ($^\circ$)
S (2) C (1) C (5)	107,4 (1)	N (4) C (5) O (6)	119,1 (1)
S (2) C (1) C (8)	122,1 (1)	C (1) C (8) C (9)	120,9 (1)
C (5) C (1) C (8)	130,5 (1)	C (1) C (8) C (13)	121,9 (1)
C (1) S (2) C (3)	91,1 (1)	C (9) C (8) C (13)	117,1 (2)
S (2) C (3) N (4)	113,8 (1)	C (8) C (9) C (10)	121,0 (2)
S (2) C (3) C (7)	122,5 (1)	C (9) C (10) C (11)	121,1 (2)
N (4) C (3) C (7)	123,6 (1)	C (10) C (11) C (12)	118,7 (2)
C (3) N (4) C (5)	111,1 (1)	C (11) C (12) C (13)	120,9 (2)
C (1) C (5) N (4)	116,5 (1)	C (8) C (13) C (12)	121,0 (2)
C (1) C (5) O (6)	124,5 (1)	C (5) O (6) H (06)	106 (1)

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏՐԻՀԱԼՈԳԵՆՄԵԹԻԼԿԱՐԲԻՆՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

II. 2-ՄԵԹԻԼ-5-ՖԵՆԻԼԹԻԱԶՈՒՆՈՆ-4-Ի ԲՅՈՒՐԵՂԱԿՄԵ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Լ. Խ. ԳԱԼՍՏԻԱՆ, Հ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏԻԱՆ, Ա. Հ. ՉՈՒԿԱՍԻԱՆ,
Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍԻԱՆ և ՅՈՒ. Տ. ՍՏՐՈՒՉԿՈՎ

Մոլեկուլի երկրաչափության և կոնֆիգուրացիայի որոշման նպատակով իրականացված է 2-մեթիլ-5-ֆենիլթիազոլինոն-4-ի ռենտգենկառուցվածքային հետազոտությունը: Ցույց է տրված, որ բյուրեղում, ի տարբերություն լուծույթ-նեբրի, միացությունը գոյություն ունի OH-ձևով:

THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF 2-METHYL-5-PHENYLTHIAZOLINONE-4

L. Kh. GALSTIAN, H. A. KARAPETIAN, A. H. CHOUKASSIAN,
A. A. AVETISSIAN and Yu. T. STRUCHKOV

A complete X-ray structure study of 2-methyl-5-phenylthiazolinone-4 has been carried out and the geometry and conformation of its molecule have been established.

It has been demonstrated that in crystals the compound exists in the OH-form and the molecules are situated in the form of centrosymmetrical dimers with hydrogen bonds N...HO of 2.70 Å length, while the aromatic ring is turned over by an angle of 10° as regards to the heterocycle.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гукасян А. О., Галстян Л. Х., Аветисян А. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 11, с. 685.
2. Caranoni P. C., Reboul I. P. — Acta Crystallogr., 1982, vol. 38, № 4, p. 1255.
3. Bayer E., Hafellinger G. — Chem. Ber., 1966, vol. 99, № 5, p. 1689.

4. Tables of Interatomic distances and configurations in molecules and ions. Ed. L. E. Sutton, London, 1965, p. 288.
5. Hamilton W. C., Ibers J. A. — Hydrogen bonding in solids. New York, 1968, p. 324.
6. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1029.

Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 698—700 (1986 г.)

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА N-АНИЛИНО (*n*-ИЗО-ПРОПОКСИФЕНИЛ)СУКЦИНИМИДА

А. А. КАРАПЕТЯН, Н. С. БУЮКЯН, С. А. АВETИСЯН и Ю. Т. СТРУЧКОВ

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна

АН Армянской ССР, Ереван

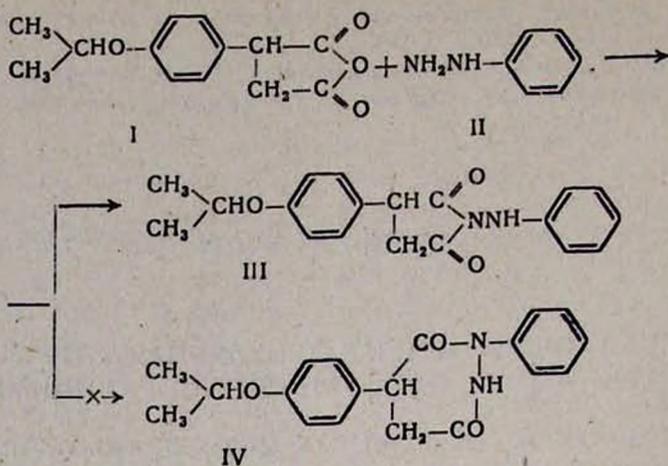
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва

Поступило 25 VI 1985

Проведены синтез и рентгеноструктурное исследование N-анилино(*n*-изо-пропоксифенил)сукцинимида. Кристаллы моноклинные: $a = 11,790(1)$, $b = 8,587(1)$, $c = 17,907(1)$, $\beta = 108,247(6)$, пространственная группа $P2_1/n$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК. Сукцинимидный фрагмент плоский и образует двугранные углы $92,4$ и $96,6^\circ$, соответственно, с плоскостями Ph-колец *изо*-пропоксифенильного и анилинового фрагментов. В кристалле образуются спирали молекул вдоль b за счет слабых H-связей.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 15.

В ИТОХ АН АрмССР проводится систематический поиск эффективных противосудорожных препаратов в ряду производных сукцинимидов [1, 2]. Так, в частности, один из представителей этого ряда — пуфемид (*n*-изо-пропоксифенилсукцинимид) [3] уже применяется в медицинской практике как эффективный противоэпилептический препарат. С целью установления молекулярной геометрии ключевых соединений этого ряда и связи строения-биоактивность, в которой, по-видимому, немаловажную роль играют пространственные параметры молекул, нами продолжают исследования строения этих соединений методом рентгеноструктурного анализа [4]. В настоящей работе приведены результаты рентгеноструктурного исследования N-анилино(*n*-изо-пропоксифенил)сукцинимида (III), полученного взаимодействием *n*-изо-пропоксифенилэтантарного ангидрида (I) с фенилгидразином (II). По литературным данным [5], при взаимодействии 5-членных циклических ангидридов с производными гидразина, в зависимости от характера заместителей в них, образуются либо соответствующие имиды, либо пипридазиндионы-3,6. Электроноакцепторное действие фенильного кольца, понижающее нуклеофильность α -атома азота в гидразине, приводят к образованию соединения III, а не IV.



Экспериментальная часть

Рентгеновский эксперимент проведен на 4-кружном дифрактометре «Хилгер-Уоттс» (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор). ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. Вещества суспендировались в вазелиновом масле, ПМР спектры сняты на приборе «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц, с внутренним стандартом ТМС в ацетоне-d₆. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1320. ТСХ проведено на пластинках «Silufol», подвижная фаза бензол—ацетон—петролейный эфир, 1 : 1 : 0,5, проявитель—фосфорномолибденовая кислота.

N-Анилино(*n*-изо-пропоксифенил)сукцинимид (III). Смесь 7,5 г (0,032 моля) I [1] и 3,4 г (0,032 моля) II в 10 мл ледяной уксусной кислоты кипятят 6 ч. Реакционную смесь охлаждают и добавляют эфир. Продукт III выпадает в виде желтоватых кристаллов, которые отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Выход 6,5 г (63,7%), т. пл. 138°, R_f 0,7. Перегонкой в вакууме из фильтрата дополнительно выделено 0,5 г III, т. кип. 210°/5 мм. Общий выход 70%. Найдено %: С 70,63; Н 6,40; N 8,80. C₁₉H₂₀N₂O₃. Вычислено %: С 70,28; Н 6,16; N 8,63. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3285, 3330 (NH), 1700, 1770 (C=O), 1595, 1585, 3050 (C=C_{аром.}, CH), 1245 (CO). ПМР спектр, δ, м. д.: 1,24 д (6H, CH₃), 2,84 и 3,28 (по IH, AV часть спиновой системы АВХ, J_{гсм.} = 18 Гц, J₁ = 5,8 Гц, J₂ = 9 Гц, CCH₂), 4,22 д. д (IH,

||
O

X-часть спиновой системы АВХ, J₁ = 5,8 Гц, J₂ = 9 Гц, CH), 4,60 м (IH, CH), 6,64—7,58 м (10H, C₆H₅, C₆H₄, NH), M⁺ 324.

Кристаллы моноклинные: параметры элементарной ячейки определены фотометодом и уточнены по 24 дальним отражениям на указанном дифрактометре.

$$\begin{array}{l}
 a = 11,790 (1) \text{ \AA} \\
 b = 8,587 (1) \\
 c = 17,907 (1) \\
 \beta = 108,247 (6)^\circ \\
 V = 1721,8 (3) \text{ \AA}^3
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 M = 324,4 \\
 z = 4 \\
 d_{\text{вмч.}} = 1,25 \text{ г/см}^3 \\
 \text{Пространственная группа} \\
 P2_1/n
 \end{array}$$

В области $2^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ измерено 1857 независимых отражений, из которых 1798 с $F^2 \geq 3\sigma$ использовано в структурных расчетах. Все расчеты проведены на ЭВМ „ECLIPSE S/200“ по программам INEXTL [6]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном (для неводородных атомов) приближении. Все атомы водорода локализованы в разностном синтезе электронной плотности и включены в уточнение в изотропном приближении (кроме атомов Н изопропоксиогруппы, из-за высоких значений параметров температурных факторов атомов углерода, с которыми они связаны), однако вклад этих атомов Н учтен в расчете $F_{\text{вн.ч.}}$ с фиксированными позиционным и изотропным температурными параметрами $B_{\text{изо.}} = 9 \text{ \AA}^2$. Окончательные значения факторов расходимости имеют следующие значения: $R = 0,062$ и $P_w = 0,081$. Координаты и эквивалентные изотропные тепловые факторы атомов приведены в табл. 1.

Строение молекулы

Геометрия молекулы с длинами связей показана на рис. 1. Валентные углы и характеристики плоских фрагментов молекулы приведены в табл. 2 и 3, соответственно.

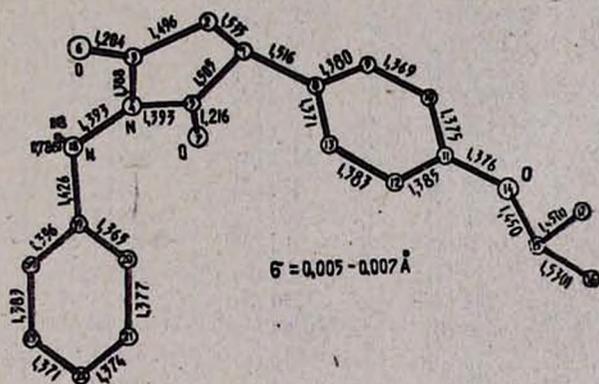


Рис. 1. Строение молекулы с длинами связей.

В исследованной молекуле 5-членный сукцинимидный цикл, в отличие от большинства ранее исследованных [4, 7, 8] производных сукцинимиды (в которых этот цикл имеет конформацию уплощенного конверта с выходом атома С(1)), фактически плоский (табл. 3, пл. 1).. Впрочем, такая конформация наблюдалась и раньше [9, 10]. Сукцинимидный фрагмент и фенильное кольцо изопропоксифенильного фрагмента почти взаимно перпендикулярны (двугранный угол между их среднеквадратичными плоскостями равен $92,4^\circ$). Фенильное кольцо анилинового фрагмента также фактически перпендикулярно сукцинимидному кольцу (двугранный угол $96,6^\circ$), а среднеквадратичные плоскости двух Ph-колец образуют двугранный угол $60,2^\circ$ (табл. 3).

Длина связи N(4)—N(18) $1,393(5) \text{ \AA}$ существенно меньше, чем $1,44 \text{ \AA}$ в гидразине [11], но находится в хорошем согласии со значе-

Таблица 1

Координаты атомов ($\times 10^4$ для неводородных атомов и $\times 10^3$ для атомов водорода) и эквивалентные изотропные температурные параметры для неводородных атомов (для атомов H — изотропные)

Атом	x	y	z	$B_{\text{экв}}^{\text{изо}}$
C (1)	3298 (4)	5154 (4)	2972 (2)	4,6 (1)
C (2)	4118 (4)	6090 (5)	3661 (3)	5,0 (1)
C (3)	3656 (4)	5850 (4)	4341 (2)	4,2 (1)
N (4)	2737 (3)	4771 (3)	4106 (2)	4,3 (1)
C (5)	2457 (4)	4326 (4)	3321 (2)	4,6 (1)
O (6)	3997 (2)	6415 (3)	4989 (2)	5,3 (1)
O (7)	1662 (3)	3420 (4)	3007 (2)	6,4 (1)
C (8)	3904 (3)	3996 (4)	2582 (2)	4,2 (1)
C (9)	3686 (4)	3984 (5)	1779 (2)	5,1 (1)
C (10)	4188 (4)	2888 (5)	1424 (2)	5,1 (1)
C (11)	4923 (3)	1752 (4)	1860 (2)	4,3 (1)
C (12)	5157 (4)	1737 (5)	2668 (2)	5,2 (1)
C (13)	4652 (4)	2871 (5)	3012 (3)	5,1 (1)
O (14)	5330 (2)	652 (3)	1446 (2)	5,5 (1)
C (15)	6286 (5)	-382 (6)	1872 (3)	8,6 (2)
C (16)	6242 (9)	-1656 (10)	1270 (5)	15,7 (4)
C (17)	7431 (8)	376 (13)	1991 (6)	15,8 (4)
N (18)	2098 (3)	4286 (4)	4600 (2)	5,2 (1)
C (19)	2304 (4)	2722 (5)	4877 (2)	4,7 (1)
C (20)	3293 (4)	1886 (5)	4887 (3)	5,1 (1)
C (21)	3441 (4)	391 (5)	5178 (3)	5,8 (2)
C (22)	2614 (4)	-286 (6)	5473 (3)	5,9 (2)
C (23)	1648 (5)	573 (6)	5501 (3)	6,7 (2)
C (24)	1482 (5)	2070 (6)	5203 (3)	6,7 (2)
H (1)	286 (4)	574 (5)	261 (2)	6 (1)
H (2A)	501 (4)	582 (5)	382 (2)	6 (1)
H (2B)	410 (4)	712 (5)	354 (2)	6 (1)
H (9)	310 (4)	468 (5)	145 (2)	6 (1)
H (10)	394 (4)	270 (5)	89 (3)	7 (1)
H (12)	568 (4)	88 (5)	304 (2)	6 (1)
H (13)	478 (3)	286 (5)	354 (2)	6 (1)
H (15)	625	-76	246	9 (0)
H (16A)	620	-106	62	9 (0)
H (16B)	698	-247	145	9 (0)
H (16C)	541	-237	117	9 (0)
H (17A)	817	-71	208	9 (0)
H (17B)	772	119	249	9 (0)
H (17C)	744	109	146	9 (0)
H (18)	142 (4)	451 (5)	446 (3)	6 (1)
H (20)	383 (4)	223 (5)	468 (2)	6 (1)
H (21)	421 (4)	-12 (6)	514 (3)	8 (1)
H (22)	280 (4)	-142 (6)	570 (3)	8 (1)
H (23)	102 (4)	13 (6)	570 (3)	8 (1)
H (24)	80 (4)	274 (5)	529 (3)	7 (1)

ниями, найденными в производных гидразина с электроноакцепторными заместителями у атомов азота [12, 13]. Это укорочение, по-видимому, вызвано *транс*-расположением неподеленных пар электронов ато-

мов азота (торсионный угол вокруг связи N (4)—N (18), рассчитанный по фиктивным атомам в местах неподеленных пар электронов у обоях атомов N составляет 140°) и, следовательно, отсутствием отталкивания между ними [12].

Таблица 2

Валентные углы ω (σ), град.

Угол	ω (σ)	Угол	ω (σ)
C (1) C (2) C (3)	106,5 (4)	C (1) C (8) C (9)	121,6 (4)
C (2) C (3) N (4)	107,0 (3)	C (1) C (8) C (13)	121,1 (4)
C (3) N (4) C (5)	113,9 (3)	C (10) C (11) C (14)	116,5 (4)
N (4) C (5) C (1)	108,1 (3)	C (12) C (11) C (14)	124,6 (4)
C (5) C (1) C (2)	104,2 (3)	C (11) C (14) C (15)	118,8 (3)
C (2) C (1) C (8)	116,4 (3)	C (14) C (15) C (16)	102,7 (5)
C (5) C (1) C (8)	110,4 (3)	C (14) C (15) C (17)	109,7 (6)
C (2) C (3) C (6)	129,2 (4)	C (16) C (15) C (17)	104,5 (6)
N (4) C (3) O (6)	123,8 (4)	C (19) C (20) C (21)	120,1 (4)
C (3) N (4) N (18)	122,2 (3)	C (20) C (21) C (22)	121,3 (4)
C (5) N (4) N (18)	123,7 (3)	C (21) C (22) C (23)	118,9 (5)
N (4) C (5) O (7)	123,3 (4)	C (22) C (23) C (24)	120,4 (5)
C (1) C (5) O (7)	128,6 (4)	C (23) C (24) C (19)	120,1 (5)
C (8) C (9) C (10)	121,5 (4)	C (24) C (19) C (20)	119,1 (4)
C (9) C (10) C (11)	120,8 (4)	N (18) C (19) C (20)	123,4 (4)
C (10) C (11) C (12)	118,9 (4)	N (18) C (19) C (24)	117,3 (4)
C (11) C (12) C (13)	119,1 (4)	N (4) N (18) C (19)	115,9 (7)
N (12) C (13) C (14)	122,4 (4)		
C (13) C (8) C (9)	117,2 (4)		

Длины связей N (4)—C (3) 1,388 (5) и N (4)—C (5) 1,393 (5) Å значительно меньше стандартного значения 1,46 (1) Å для ординарной связи N (sp^3)—C (sp^3) [14], но существенно больше обычного значения 1,27 (1) Å для двойной связи N=C [14]. Указанные связи также не-

сколько удлинены в сравнении с длиной пептидной связи $\text{>N}-\text{C}=\text{O}$ (1,333 (6) Å [14]), но в пределах 3σ согласуются с величинами, найденными для других производных сукцинимиды [4, 7—10]. Отклонение длины связи C (15)—C (17) 1,45 (1) Å от обычного значения 1,45 Å для связи C (sp^3)—C (sp^3), по-видимому, вызвано некоторой неупорядоченностью изопропокси-группы, что проявляется и в больших значениях параметров температурных факторов атомов этой группы, которые примерно в 3 раза превышают значения для остальных атомов молекулы.

Валентные углы в исследованной молекуле в целом имеют ожидаемые значения.

Плоские фрагменты молекулы

а) Отклонения атомов (Δ , Å) от средних плоскостей и их уравнения ($Ax + By + Cz - D = 0$) в ортогональной системе координат, связанной с системой кристаллографических осей преобразованием $T = (a \ 0 \cos \beta, \ 0 \ b \ 0, \ 0 \ 0 \ c \ \sin \beta)$

Плоскость I	Δ	Δ/σ	Плоскость II	Δ	Δ/σ	Плоскость III	Δ	Δ/σ
C (1)	0,016	3,8	C (8)	0,004	0,9	C (19)	0,016	4,2
C (2)	-0,035	7,5	C (9)	0,001	0,3	C (20)	-0,014	3,3
C (3)	0,028	7,2	C (10)	-0,005	1,0	C (21)	-0,004	0,9
N (4)	-0,012	3,9	C (11)	0,001	0,3	C (22)	0,020	4,2
C (5)	0,003	0,6	C (12)	0,005	1,0	C (23)	-0,014	2,7
C (6)*	0,070	24,4	C (13)	-0,009	1,8	C (24)	-0,012	2,2
C (7)*	0,002	0,5	C (1)*	0,086	19,5	N (18)*	-0,017	4,5
C (8)*	-1,104	292,3	C (14)*	0,070	24,1			
N (18)*	0,039	10,4						
$-0,5842x + 0,7628y -$			$-0,7967x - 0,5950y -$			$-0,2359x - 0,3584y -$		
$-0,2773z - 0,6601 = 0$			$-0,1062z + 5,0256 = 0$			$-0,9033z + 8,3425 = 0$		

б) Двугранные углы (град.) между плоскостями

Плоскости	Угол
I—II	92,4
I—III	96,6
II—III	60,2

* Эти атомы не включены в расчет среднеквадратичных плоскостей.

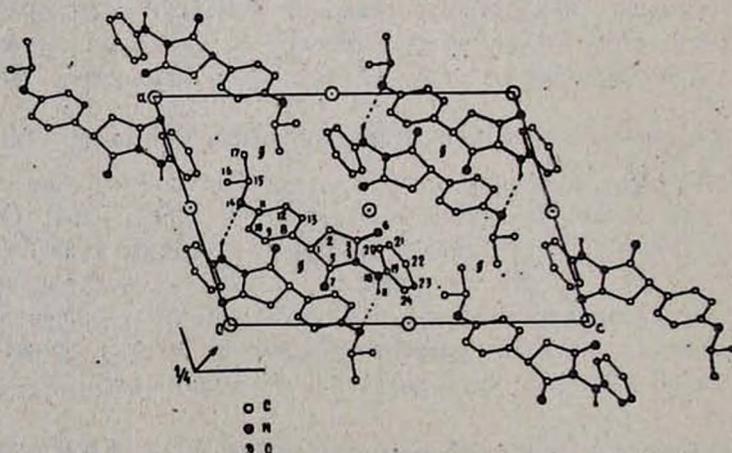


Рис. 2. Проекция ac кристаллической структуры (пунктирными линиями показаны Н-связи).

Расположение молекул в кристалле показано на рис. 2. Кристаллическая структура стабилизирована межмолекулярными водородными связями N(18)—H(8)...O(14) (0,5—x, 0,5+y, 0,5—z) (N...O 3,119 (5), N—H 0,78 (5), H...O 2,40 (5) Å, N—H...O 153 (4)°), посредством которых образуются спирали молекул вокруг винтовых осей. Судя по расстоянию N...O, эти H-связи имеют малую прочность [15].

N-ԱՆԻԼԻՆՈ-(պ-ԻՊՈ-ՊՐՈՊՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)ՍՈՒԿՑԻՆԻՄԻԴԻ ԲՅՈՒՐՆՂԱՅԻՆ ԵՎ ԿՐԻՍՏԱԼԻՆԻ ԱՍԿՆԻՅՎԱԾՔԸ

Հ. Ա. ԿԱՐՍՊԵՏՅԱՆ, Ն. Ս. ԲՈՒՅՈՒԿՅԱՆ, Ս. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Լ ՅՈՒ. Տ. ՍՏՐՈՒՉԿՈՎ

Իրագործված է N-անիլինո-(պ-իպո-պրոպօքսիֆենիլ)սուկցինիմիդի սինթեզը և լրիվ ունեցնականացվածքային հետազոտությունը (դիֆրակտոմետր, λ MoK α , 1798 անդրադարձումների $\theta \leq 30^\circ$ տիրույթում): Բյուրեղները մոնոկլինային են՝ $a = 11,790$ (1), $b = 8,587$ (1), $c = 17,907$ (1) Å, $\beta = 108,247$ (6)°, $v = 1721,8$ (3) Å³, տարածական խումբը $P2_1/n$: Սուկցինիմիդային օղակը հարթ է և կազմում է $92,4^\circ$ ու $96,6^\circ$ երկնիստ անկյուններ մոլեկուլի մեջ մտնող երկու ֆենիլ օղակների հետ: Բյուրեղում մոլեկուլները կազմում են զալարներ \bar{b} առանցքի ուղղությամբ N(18)—H...O(14) միջմոլեկուլային շրածնական կապերի միջոցով:

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF N-ANILINO-(p-ISOPROPOXYPHENYL)SUCCIMIDE

H. A. KARAPETIAN, N. S. BUYUKIAN, S. A. AVETISSIAN
and Yu. T. STRUCHKOV

Synthesis and a complete X-ray study of N-anilino-(p-isopropoxyphenyl)succinimide has been realized (diffractometer, λ MoK α , 1798 reflections in an interval of $\theta \leq 30^\circ$. Crystals are monoclinic: $a = 11.790$ (1), $b = 8.587$ (1), $c = 17.907$ (1) Å, $\beta = 108.247$ (6)°, $v = 1721.8$ (3) Å³, $z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.25$ g/cm³, space group $P2_1/n$. The succinimide cycle is inplanar conformation and normal to both Ph-rings of the molecule. In the crystal the molecules are linked by weak H-bonds N(18)—H...O(14) in spirals along b [N...O 3.119 (5), N—H 0.78 (5), H...O 2.40 (5) Å, H...O 153°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аветисян С. А., Мнджоян О. Л. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 4, с. 354.
2. Аветисян С. А. — Синтез α -п-алкоксифенилсукцинимидов и их N-метильных производных. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., Инст-т мин. мед. пром. СССР ВНИ хим. фарм. инст-т им. С. Орджоникидзе, 1972, с. 17.
3. Мнджоян О. Л., Аветисян С. А., Аюлян Н. Е., Герасимян Д. А., Джагацпнян И. А., Пашина С. А. — Хим. фарм. ж., 1983, т. 17, № 6, с. 757.
4. Karapetian H. A., Khajakyan L. V., Andrianov V. G., Lindeman S. V., Struchkov Yu. T. — Cryst. Struct. Commun., 1981, vol. 10, № 2, p. 445.
5. Baddar F. G. El-Nawalhi M. F. — J. Chem. Soc., 1971, (c), №, p. 716.
6. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1029.

7. Haque M. U., Behforous M. — J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1974, vol. 11, № 12, p. 1454.
8. Takimoto M., Takeaka A., Sasada Y. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1984, vol. 57, p. 3070.
9. Masan R. — Acta Crystallogr., 1961, vol. 14, p. 720.
10. Lotter H., Klein G., Rudiger W., Scheer H. — Tetrah. Lett., 1977, vol. 7, p. 2317.
11. Collin R. L., Jipscomb W. N. — Acta Crystallogr., 1951, vol. 5, p. 644.
12. Sucker V. R., Bliefert C., Brink R., Mattes R. — Z. anorg. allg. Chem., 1983, vol. 496, p. 75.
13. Linke V. K.-H., Kalker H. G. — Z. anorg. allg. Chem., 1977, vol. 434, p. 157.
14. Sutton L. E. — Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions. London, 1965, p. 288.
15. Hamilton W. C., Ibers J. A. — Hydrogen bonding in solids, N. Y., Amsterdam, 1968, p. 324.

Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 700—703 (1986 г.)

УДК 661.723.852;4—13:541,14

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛИЗА ДИХЛОРБУТЕНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Л. А. ГАСПАРЯН, Т. К. МАНУКЯН, Г. Г. МКРЯН, Н. Ц. ТАТЕВОСЯН,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 16 V 1985

Показано, что фотолиз ряда дихлорбутенов преимущественно протекает через промежуточный аллильный радикал с образованием 1- или 2-хлор-1,3-бутадиенов. Кроме процесса фотолиза, наблюдается частичная изомеризация 1,4-дихлор-2-, 2,3-дихлор-1- и 1,2-дихлор-2-бутенов. Сравнены скорости фотолиза дихлорбутенов и образующихся хлоропренов.

Табл. 3, библиографические ссылки 11.

Фотохимические превращения галогенпроизводных бутенов и бутадиенов практически не исследованы, хотя и известно, что хлорорганические соединения могут фотохимически расщепляться с образованием атома хлора [1].

Представлялось интересным исследование фотолиза изомерных дихлорбутенов в условиях, обеспечивающих регистрацию промежуточных продуктов, образующихся, в первую очередь, при отщеплении одного атома хлора. С этой целью осуществлен фотолиз 1,3-, 2,3-, 3,4-дихлор-1- и 1,2-, 1,4-, 1,3-дихлор-2-бутенов в газовой фазе в динамических условиях при облучении УФ светом ртутно-кварцевой лампы. Исследован также фотолиз промежуточно образующихся 2-хлор- и 1-хлор-1,3-бутадиенов. Результаты опытов приведены в табл. 1—3.

Исследования показали (табл. 1), что при фотолизе 1,3-дихлор-2-, 2,3-дихлор-1- и 1,2-дихлор-2-бутенов отщепление одного атома хлора приводит преимущественно к образованию 2-хлор-1,3-бутадиена. При фотолизе 3,4-дихлор-1-, 1,3-дихлор-1- и 1,4-дихлор-2-бутенов преимущественно образуется 1-хлор-1,3-бутадиен. Как и следовало ожидать [2].

во всех случаях образование 1- или 2-хлор-1,3-бутадиенов, в первую очередь, происходит фотолитическим отщеплением атома хлора из аллильного положения [3, 4].

По скорости фотолиза исследованные дихлорбутены располагаются в ряд: 1,4-дихлор-2-бутен > 1,3-дихлор-2-бутен \geq 1,3-дихлор-1-бутен > 3,4-дихлор-1-бутен \geq 2,3-дихлор-1-бутен > 1,2-дихлор-2-бутен.

При этом, как видно из табл. 1, скорости фотолиза 1,3-дихлор-2 и 1,3-дихлор-1-бутенов, а также 3,4-дихлор-1 и 2,3-дихлор-1-бутенов весьма близки.

Приведенный ряд скоростей фотолиза дихлорбутенов согласуется с электронным строением их молекул, при этом относительные скорости фотолиза зависят от того, насколько взаимное расположение имеющихся в молекуле функциональных групп способствует образованию аллильного радикала. Высокая скорость фотолиза 1,4-дихлор-2-бутена, по-видимому, обусловлена тем, что отщепление любого атома хлора в его молекуле приводит к образованию аллильного радикала.

Параллельно фотолизу в случае 1,4-дихлор-2, 2,3-дихлор-1 и 1,2-дихлор-2-бутенов наблюдалась частичная изомеризация исходных продуктов (табл. 2). 1,4-Дихлор-2-бутен изомеризовался в 3,4-дихлор-1-бутен, дальнейшим фотолизом которого и объясняется образование небольшого количества 2-хлор-1,3-бутадиена при фотолизе 1,4-дихлор-2-бутена (табл. 1).

Таблица 1

Фотолиз дихлорбутенов в газовой фазе при прямом контакте газового потока с лампой ДРТ-400. Время облучения 1,08 с, скорость пропускания смеси газов 200 л/ч

Исходные дихлорбутены и их концентрации в газовой смеси	об. %	Продукты фотолиза, об. % (ср. данные)					% фотолиза
		легко-кпящие и CO ₂	2-хлор-1,3-бутадиен	1-хлор-1,3-бутадиен	продукты изомеризации	сумма продуктов	
1,4-Дихлор-2-бутен	0,12	0,028	0,00058	0,0036	0,021	0,053	44,17
1,3-Дихлор-2-бутен	0,21	0,028	0,0058	0,00039	—	0,034	16,19
1,3-Дихлор-1-бутен	0,31	0,037	0,0011	0,0096	—	0,048	15,48
3,4-Дихлор-1-бутен	0,38	0,037	0,0020	0,00095	—	0,040	10,53
2,3-Дихлор-1-бутен	0,29	0,014	0,0030	0,000022	0,013	0,030	10,34
1,2-Дихлор-2-бутен	0,79	0,033	0,0058	0,00022	0,017	0,056	7,09

2,3-Дихлор-1-бутен изомеризуется в 1,2-дихлор-2-бутен, дальнейшим фотолизом которого и объясняется образование незначительного количества 1-хлор-1,3-бутадиена при их фотолизе.

В свою очередь, 1,2-дихлор-2-бутен изомеризуется в 2,3-дихлор-1-бутен. Как видно из табл. 2, скорость изомеризации указанных дихлорбутенов уменьшается в ряду:

1,4-дихлор-2-бутен > 2,3-дихлор-2-бутен > 1,2-дихлор-2-бутен.

В табл. 3 приведены сравнительные данные скоростей фотолиза 2-хлор- и 1-хлор-1,3-бутадиена. В 2-хлор-1,3-бутадиене хлор по отношению к соседней кратной связи находится в аллильном положении, что и

предопределяет его большую скорость отщепления по сравнению с хлором в 1-хлор-1,3-бутадиене (табл. 3).

Таблица 2

Изомеризация дихлорбутенов при их облучении лампой ДРТ-400.
Время облучения 1,08 с.

Исходные дихлорбутены и их концентрации в газовой смеси	об. %	Продукты изомеризации, об. % (ср. данные)			% изомеризации
		3,4-дихлор-1-бутен	2,3-дихлор-1-бутен	1,2-дихлор-2-бутен	
1,4-Дихлор-2-бутен	0,12	0,021	—	—	17,80
2,3-Дихлор-1-бутен	0,29	—	—	0,013	4,48
1,2-Дихлор-2-бутен	0,84	—	0,022	—	2,62

При фотолизе 2-хлор-1,3-бутадиена наблюдалась также изомеризация в 4-хлор-1,2-бутадиен (табл. 3) [6].

Таблица 3

Сравнение фотолиза 2-хлор- и 1-хлор-бутадиена-1,3 при облучении лампой BLF-12 в динамических условиях

Исходные соединения и их концентрации в газовой смеси	об. %	Продукты фотолиза, об. %			% фотолиза	Время облучения, с
		винил-ацетилен	4-хлор-1,2-бутадиен	сумма		
2-Хлор-1,3-бутадиен	1,114	0,0583	0,0104	0,0687	6,167	90
1-Хлор-1,3-бутадиен	0,682	0,0252	—	0,0252	3,695	90
2-Хлор-1,3-бутадиен	0,766	0,0510	0,00957	0,0606	7,911	100
1-Хлор-1,3-бутадиен	1,317	0,0522	—	0,0522	3,964	100
1-Хлор-1,3-бутадиен	0,870	0,0307	—	0,0307	3,529	100
1-Хлор-1,3-бутадиен	1,241	0,0389	—	0,0389	3,135	100
2-Хлор-1,3-бутадиен	0,377	0,0138	0,00261	0,0164	4,350	50
2-Хлор-1,3-бутадиен	0,380	0,0139	0,00261	0,0165	4,340	50
1-Хлор-1,3-бутадиен	0,334	0,00725	—	0,00725	2,171	50
1-Хлор-1,3-бутадиен	0,316	0,00600	—	0,00600	2,089	50

Экспериментальная часть

Опыты проводились в динамике. Газовая смесь пропусклась через охлаждаемый водой кожух, установленный в случае фотолиза дихлорбутенов на лампе типа ДРТ-400, а в случае хлоропренов—на лампе типа BLF-12. Определение чистоты исходных реагентов и продуктов реакции проводилось по методике [7].

Исходные 2-хлор-, 1-хлор-1,3-бутадиены, 1,3-, 1,4-дихлор-2- и 3,4-дихлор-1-бутены получены в производстве хлоропрена как основной, вспомогательный и побочные продукты и использованы после дополнительной перегонки [8]. 1,3-Дихлор-1-, 1,2-дихлор-2- и 2,3-дихлор-1-бутены получены соответственно по методикам [9, 10, 11]. 4-Хлор-1,2-бутадиен для идентификации получен по методике [8]. Для идентификации ви-

нилацетилена использован полученный в производстве винилацетилен-ректификат.

ԿԱԶԱՅԻՆ ՅԱԶՈՒՄ ԴԻՔԼՈՐՐՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՖՈՏՈԼԻԶԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ա. ԿԱՍՊԱՐՅԱՆ, Թ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Ն. Ց. ԲԱԴԵՎՈՍՅԱՆ,
Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Յույց է տրված, որ մի շարք դիքլորբուտենների ֆոտոլիզը հիմնականում ընթանում է միջանկյալ ալիլային ռադիկալի միջոցով՝ առաջացնելով 1- կամ 2-քլոր-1,3-բուտադիեն:

Բացի ֆոտոլիզի պրոցեսից նկատվել է 1,4-դիքլոր-2-2,3-դիքլոր-1- և 1,2-դիքլոր-2-բուտենների մասնակի իզոմերացում: Համեմատվել են դիքլոր-բուտենների և առաջացող քլորբուտադիենների ֆոտոլիզի արագությունները:

A STUDY OF THE PHOTOLYSIS OF DICHLOROBUTENES IN THE GAS PHASE

L. A. GASPARIAN, T. K. MANOUKIAN, G. G. MKRIAN, N. Ts. TATEVOSSIAN,
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

It has been shown that the photolysis of a number of dichlorobutenes proceeds preferably through an intermediate allylic radical forming 1-chloro or 2-chloro-1,3-butadienes. A partial isomerization of 1,4-dichloro-2, 2,3-dichloro-1 and 1,2-dichloro-2-butenes has been observed besides the process of photolysis. The rates of photolysis of dichlorobutenes and chlorobutadienes thus formed have been compared.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Введение в фотохимию органических соединений (под ред. Г. О. Беккера), Л., Химия, 1976, с. 167, 194.
2. Моррисон Р., Бойд Р. — Органическая химия. (под ред. И. К. Коробицной). М., Мир, 1974, с. 202.
3. Чубар Б. — Механизмы органических реакций (под ред. Е. А. Шилова). М., ИЛ, 1963, с. 43, 68.
4. Беккер Г. — Введение в электронную теорию органических реакций (под ред. В. М. Потапова). М., Мир, 1977, с. 590.
5. Ингольд К. — Теоретические основы органической химии (под ред. И. П. Беленкой). М., Мир, 1973, с. 73, 80.
6. Гаспарян Л. А., Манукян Т. К. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 462.
7. Гаспарян Л. А., Манукян Т. К., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 631.
8. Справочник «Промышленные хлорорганические продукты» (под ред. Л. А. Ошина) — М., Химия, 1978, с. 306.
9. Капалаян Э. Г., Татевосян Н. Ц., Айвазян Э. М., Мкрян Г. М. — ЖОрХ, 1975, т. 11, № 7, с. 1364.
10. Пат. 2446475 (1948), США — С. А., 1949, vol. 43, p. 663.
11. Пат. 2281096 (1941), США — С. А., 1942, vol. 36, p. 5482.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ИНДОЛИЛЭТИЛХИНАЗОЛИНОВ-4

Л. Г. МЕСРОПЯН, Ф. Р. ШИРОЯН и И. С. САРКИСЯН

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

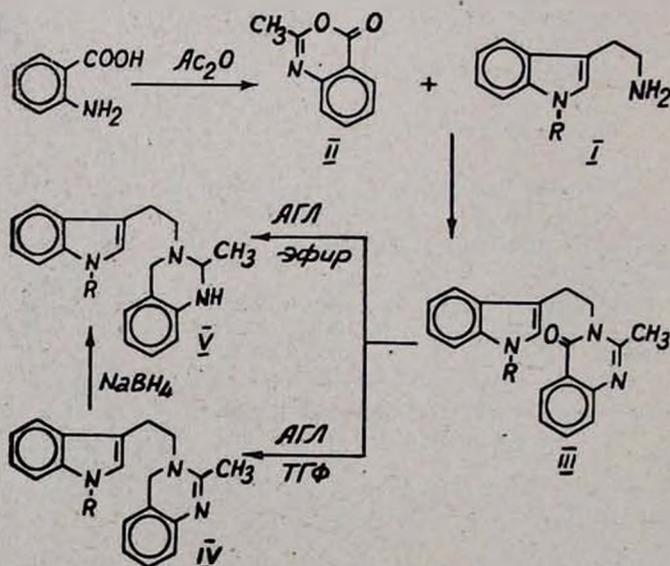
Поступило 24 VI 1985

Осуществлен синтез 2-метил-3-(индолил-3-этил)-1,2-дигидрохиназолинов. Показано, что при восстановлении алюмогидридом лития в зависимости от применяемого растворителя получают хиназолины различного строения.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

В последнее время производные хиназолонов стали привлекать внимание исследователей в связи с применением препарата метагуалон (2-метил-3-о-толилхиназолон-4) в качестве антиконвульсивного и седативного средства [1]. Некоторые гидразиды тетразамещенных хиназолонов оказались ингибиторами MAO и депрессантами центральной нервной системы [3]. В связи с этим представлялось интересным синтезировать некоторые хиназолонны и их восстановленные аналоги, содержащие индольный фрагмент, и изучить их психофармакологические свойства.

Основания V получены по приведенной ниже схеме. Исходный триптамин, N-метил (бензил)триптамина (Ia, б, в) и 2-метил-бензоксазон-4 (II) получены по известным методам [2, 4]. Последний получен кипячением антралиновой кислоты с избытком уксусного ангидрида и без выделения и очистки конденсирован с триптамином и его N-метил (бензил) производными.



Ia R=H, Ib R=CH₃, Ic R=CH₂C₆H₅; IIIa R=H, IIIб R=CH₃, IIIв R=CH₂C₆H₅;
IVa R=H, IVб R=CH₃, IVв R=CH₂C₆H₅; Va R=H, Vб R=CH₃, Vв R=CH₂C₆H₅.

Строение полученных хиназолонов III, за исключением IIIa, описанного в литературе [5], подтверждено ИК, ПМР спектрами. В ИК спектре присутствует полоса поглощения при 1680 см^{-1} , характерная для амидной карбонильной группы, и поглощение при 1640 см^{-1} , указывающее на наличие >C=N -группы. В ПМР спектре IIIб обнаружены сигналы протонов при 2,4 м. д., свидетельствующие о наличии группы $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$, 3,7 м. д.—о наличии группы >NCH_3 .

Соединения IIIa-в, в зависимости от применяемого растворителя, восстановлены алюмогидридом лития (АГЛ) в хиназолины различного строения IVa-в и Va-в. Восстановлением IVб натрийборгидридом (НБГ) получен Vб. Структуры этих оснований, полученных разными путями, установлены ИК и ПМР спектрами, а идентичность—с помощью ТСХ. В ИК спектрах IVa-в отсутствуют полосы поглощения амидной карбонильной группы, но обнаружены полосы поглощения при 1640 см^{-1} , указывающие на наличие >C=N -связи. В ИК спектре Va присутствуют полосы поглощения при 3260 см^{-1} , характерная для NH, и 3400 см^{-1} — для NH индольной группы.

Маслообразные вещества Va,б охарактеризованы в виде гидрохлоридов. Фармакологическое изучение гидрохлоридов Va,б ($R=\text{H}$, $R=\text{CH}_3$) показало, что они обладают некоторой психотропной активностью: угнетают поведение мышей, вызывают гипотермию, потенцирование гексеналового сна. Соединение Vв ($R=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) существенно не влияет на двигательную активность животных. Соединение Va повышает на 15% уровень серотонина в мозге крыс, одновременно несколько снижая количество норадреналина.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 (ГДР), в вазелиновом масле, ПМР спектры—на радиоспектрометре T-60 (США), рабочая частота 60 МГц, δ -шкала. ТСХ проведена на Al_2O_3 II степени активности в системе бензол—спирт (10 : 1). Проявление—парами йода.

2-Метил-3-(*N*-метил-индолил-3'-этил)хиназолон-4 (IIIб). Смесь 13,7 г (0,1 моля) антраниловой кислоты и 22,5 мл уксусного ангидрида кипятят 1 ч. Отгоняют избыток уксусного ангидрида и к охлажденному остатку прибавляют 13,4 г (0,1 моля) Iб и смесь нагревают на масляной бане при 170° в течение получаса. После охлаждения до комнатной температуры прибавляют 20—25 мл метанола. На следующий день кристаллический осадок фильтруют и перекристаллизовывают из метанола. Выход 10,5 г (33%), т. пл. $179\text{—}180^\circ$. Найдено %: С 75,63; Н 6,03; N 13,30. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено %: С 75,62; Н 6,30; N 13,31.

ПМР спектр (CDCl_3 , TMS): 2,4 (3H, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{R}$), 3,3 (2H, NCH_2), 4,3 с (2H, CCH_2), 3,7 с (3H, NCH_3), 7,2—7,8 м (ароматические протоны). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1680 (C=O), 1640 (C=N), ТСХ (бензол—спирт, 10 : 1), R_f 0,55.

2-Метил-3-(*N*-бензилиндолил-3'-этил)хиназолон-4 (IIIв). Из 4,8 г (0,03 моля) антраниловой кислоты, 5 мл уксусного ангидрида, 11,76 г (0,03 моля) Iв получено 7,5 г (55%) IIIв, т. пл. 156—157°. Найдено %: С 79,01; Н 6,20; N 10,74. $C_{26}H_{22}N_2O$. Вычислено %: С 79,32; Н 5,88; N 10,72. ПМР спектр ($CDCl_3$; TMS), 2,5 с (3H, CH_3N), 3,3 с (2H, NCH_2), 4,3 с (2H, CCH_2), 5,2 с ($NCH_2C_6H_5$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (C=O), 1640 (C=C). ТСХ (бензол-спирт, 10:1). R_f 0,73.

2-Метил-3-(индолил-3'-этил)хиназолины IVа-в. К раствору 0,01 моля IIIа-в в 200 мл сухого ТГФ прибавляют небольшими порциями 2,3 г (0,06 моля) АГЛ и смесь кипятят 20 ч. После охлаждения разлагают водой. Осадок промывают эфиром и объединенный эфирно-тетрагидрофурановый раствор высушивают над едким кали. Полностью удаляют растворитель, остаток растворяют в хлороформе и пропускают через колонку с окисью алюминия. После упаривания растворителя амины выделяют в виде тягучих, неперегоняющихся масел (табл. 1).

Таблица 1

2-Метил-3-(индолил-3'-этил)хиназолины Va-в

Соединение	Выход, %	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %			R_f
			С	Н	N	С	Н	N	
IVа	73	$C_{19}H_{19}N_3$	78,75	6,30	14,45	78,80	6,61	14,58	0,54/0,78
IVб	95	$C_{20}H_{21}N_3$	80,0	7,13	14,10	79,12	6,96	13,91	0,61/0,80
IVв	93	$C_{26}H_{25}N_3$	81,98	6,26	10,89	82,24	6,63	11,12	0,65/0,79

2-Метил-3-(индолил-3'-этил)-1,2-дигидрохиназолины Va-в. К раствору 2,3 г (0,06 моля) АГЛ в 200 мл абс. эфира прибавляют 0,01 моля IIIа-в. Смесь кипятят при перемешивании 20 ч, затем разлагают водой, осадок промывают эфиром и эфирные вытяжки обрабатывают 2N раствором соляной кислоты. Свободные основания получают обработкой водного раствора дигидрохлоридов аммиаком и очищают пропусканьем хлороформного раствора через колонку с окисью алюминия. Дигидрохлориды выделяют прибавлением эфирного раствора хлористого водорода (табл. 2).

Таблица 2

2-Метил-3-(индолил-3'-этил)-1,2-дигидрохиназолины (Va, б, в)

Соединение	Выход, %	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %			R_f	Дигидрохлориды		
			С	Н	N	С	Н	N		т. пл. °С	Cl %	
											найденно	вычислено
Vа	73	$C_{19}H_{21}N_3$	78,23	6,62	14,32	78,52	6,93	14,53	0,80	120—122	18,63	19,50
Vб	78	$C_{20}H_{23}N_3$	78,15	7,10	13,81	78,63	7,58	13,76	0,85	142—144	18,23	18,78
Vв	77	$C_{26}H_{27}N_3$	82,40	7,20	11,24	82,02	6,88	11,09	0,83	132—134	14,71	15,63

Восстановление IVб натрийборгидридом. К раствору 1 г (0,03 моля) IVв в 100 мл сухого метанола прибавляют 1,1 г (0,03 моля) НБГ. Смесь кипятят 3 ч, отгоняют метанол, к остатку прибавляют 100 мл воды, экстрагируют эфиром и эфирные вытяжки обрабатывают 2N раствором соляной кислоты. Водный слой подщелачивают 2N раствором едкого натра и снова экстрагируют эфиром. После упаривания растворителя получают маслообразное вещество, которое очищают пропусканием его эфирного раствора через колонку с окисью алюминия. Выход Vв 0,8 г (80%). Найдено %: С 78,35; Н 7,28; N 14,01. $C_{20}H_{23}N_3$. Вычислено %: С 78,63; Н 7,58; N 13,76. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3250 (NH). ТСХ (бензол—спирт, 10:1), R_f 0,82. Дигидрохлорид, т. пл. 141—142°. Найдено %: Cl 17,97. $C_{20}H_{23}N_3Cl_2$. Вычислено %: Cl 18,78.

ՄԻ ՇԱՐՔ ԻՆՏՈՒԼԻԹԻԼԻԽԻՆԱԶՈՒԼԻՆ-4-ԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Լ. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Յ. Ռ. ՇԻՐՈՅԱՆ Ե Ի. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Սինթեզված են մի քանի ինդոլիլէթիլիսինազոլիններու Ցույց է տրված, որ վերականգնման ժամանակ, կախված լուծիչի բնույթից, ստացվում են տարբեր կառույցի ինդոլիլէթիլիսինազոլիններ:

SYNTHESIS OF SOME INDOLYLETHYLQUINAZOLINES

L. G. MESROPIAN, F. R. SHIROYAN and I. S. SARKISSIAN

Data concerning the synthesis of 2-methyl-3-(indolyl-3-ethyl)-1,2-dihydroquinazolines have been presented. It has been shown that quinazolines of various structures are obtained on reducing with lithium aluminum hydride, depending on the nature of the solvent.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Rastagi V. K., Parmer S. S., Sighas S. P., Akers T. K. — J. Heterocycl. Chem., 1978, vol. 15, p. 497.
2. Kaltr A., Srora S. — J. Med. Chem., 1966, vol. 9, p. 793.
3. Parmer S. S., Arora R. C. — J. Med. Chem., 1967, vol. 10, p. 1182.
4. Rajender S. Varma, Surendra Bahadur, Anil K. Agnihotri — Arch. Pharm., 1981, vol. 314, p. 97.
5. Bergman I., Bergman S. — Heterocycles, 1981, vol. 6, p. 347.

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА КИНЕТИКУ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТ-
АКРИЛАТА В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

Р. В. ЕГОЯН, В. В. ГРИГОРЯН и В. А. ДАНИЕЛЯН

Ерванский государственный
университет

Поступило 29 XI 1985

Исследовано влияние воды на кинетические и макромолекулярные параметры радикальной полимеризации диметиламиноэтилметакрилата в метаноле и *n*-бутаноле в гомогенных условиях. Присутствие воды приводит к увеличению как скорости полимеризации, так и характеристической вязкости полученного полимера. Исследованием нестационарной кинетики фотониницированной полимеризации мономера сделан вывод о том, что указанные эффекты обязаны уменьшению константы скорости элементарного акта обрыва цепей вследствие компактизации растущих макрорадикалов под действием воды, а также увеличению вязкости полимеризационной среды, приводящему к затруднению квадратичного обрыва цепей.

Рис. 1, табл. 3, библиографические ссылки 3.

В рамках исследования влияния среды на радикальную полимеризацию полярных виниловых мономеров нами ранее [1] была изучена кинетика полимеризации диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ) в метаноле и воднометанольной гомогенных средах. Присутствие воды приводит к увеличению скорости полимеризации за счет увеличения предэкспоненциального множителя эффективной константы скорости реакции при неизменном значении энергии активации процесса.

Целью настоящей работы было изучение влияния воды при полимеризации ДМАЭМ в метанольных, бутанольных, а также соответствующих водно-спиртовых средах в гомогенных условиях на уровне элементарных актов инициирования, роста и обрыва цепей.

Для определения кинетических и энергетических параметров инициирования процесса динитрилом азобисизомасляной кислоты (ДАК) в указанных средах был использован метод ингибирования стабильным радикалом 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксидом. Скорости полимеризации измерялись дилатометрически, а константы скоростей элементарных актов роста и обрыва цепей были определены изучением нестационарной кинетики методом вращающегося сектора. Пропорциональностью скорости полимеризации квадратному корню концентрации инициатора и интенсивности УФ излучения предварительно была установлена квадратичность реакции обрыва макрорадикалов [2]. Из значений суммарных скоростей полимеризации и инициирования при разных температурах с учетом порядков реакции по мономеру (1,0) и инициатору (0,5) были рассчитаны отношения $K_p/K_0^{1/2}$, приведенные в табл. 1.

Энергетические параметры полимеризации и инициирования в разных средах, рассчитанные по аррениусовским координатам, приведе-

ны в табл. 2. Там же приведены пропорциональные ММ значения $[\eta]$ полимеров, полученных в спиртовой и водно-спиртовой средах, а также значения вязкостей среды.

Таблица 1
Значения отношения $K_p/K_0^{1/2}$ при разных температурах

Среда полимеризации	T, °K				
	313	318	323	328	338
CH ₃ OH	0,079	0,096	0,108	0,146	
CH ₃ OH + H ₂ O (1:1)	0,138	0,168	0,208	0,247	
C ₄ H ₉ OH	108	107		0,134	0,144
C ₄ H ₉ OH + H ₂ O (1:1)	160	0,269		0,207	0,246

Таблица 2

Энергетические и гидродинамические параметры полимеризации ДМАЭМ в разных средах при $[ДМАЭМ] = 4,5$; $[ДАК] = 1,5 \cdot 10^{-2}$, $[H_2O] = 8$ моль/л

Среда полимеризации	$E_{эф}$	$A_{эф}$	$E_{н}$	$A_{н}$	$[\eta]$	$\eta_{спз}$	$\eta_{от}$
CH ₃ OH	73,15	$0,72 \cdot 10^9$	117,0	$3,57 \cdot 10^{13}$	1,50	1,53	1,35
CH ₃ OH + H ₂ O (1:1)		$4,71 \cdot 10^9$			2,45	2,36	1,14
C ₄ H ₉ OH	81,51	$4,66 \cdot 10^9$	125,4	$2,6 \cdot 10^{13}$	0,89	1,58	
C ₄ H ₉ OH + H ₂ O (1:1)		$8,01 \cdot 10^9$			1,45	2,48	

В табл. 3 приведены данные нестационарной кинетики фотоиницированной полимеризации ДМАЭМ в разных средах и вычисленные совместным решением $K_p/K_0^{1/2}$ и K_p/K_0 значения констант скоростей элементарных актов роста и обрыва цепей.

Таблица 3
Кинетические параметры фотополимеризации ДМАЭМ в разных средах при $[ДМАЭМ] = 4,5$; $[H_2O] = 8$ моль/л, 40°C

Среда полимеризации	$\tau_{ст}, c$	$W_{фп} \cdot 10^3$	$K_p/K_0 \cdot 10^5$	$K_p \cdot 10^{-3}$	$K_0 \cdot 10^{-8}$	$[R]_{ст} \cdot 10^8$
CH ₃ OH	0,25	7,0	0,78	0,78	1,0	2,0
CH ₃ OH + H ₂ O (1:1)	0,55	11,7	2,86	0,65	0,23	3,98
C ₄ H ₉ OH	0,23	4,0	0,407	2,86	7,04	0,31
C ₄ H ₉ OH + H ₂ O (1:1)	0,457	5,5	1,12	2,28	2,04	0,54

На основе данных табл. 2 и 3 можно сделать следующие заключения. Во всех случаях при прочих равных условиях полимеризация в водно-спиртовых средах протекает с большей скоростью, чем в соответствующих спиртах, причем присутствие воды (при неизменных значениях $E_{эф}$ и $E_{н}$) увеличивает молекулярную массу (см. значение $[\eta]$), полученного полимера. Наконец, в случае обоих исследованных спиртов добавление воды лишь немного уменьшает K_p , тогда как K_0 умень-

шається в декількох раз (табл. 3). Ці факти можуть бути пояснені затrudненням квадратичного обрива ланцюгів внаслідок збільшення в'язкості середовища (табл. 2). С другої сторони, присутність θ -растворителя—води [3] в системі приводить до згортання макромолекул в більш компактні форми (до порога осадження полімера в гомогенних умовах), про що свідчить зменшення характеристичної в'язкості полімера в середі, нитруючій умови полімеризації (зменшення $[\eta]$ від 2,8 в метанолі до 1,3 в водно-метанольній середі) (рис.).

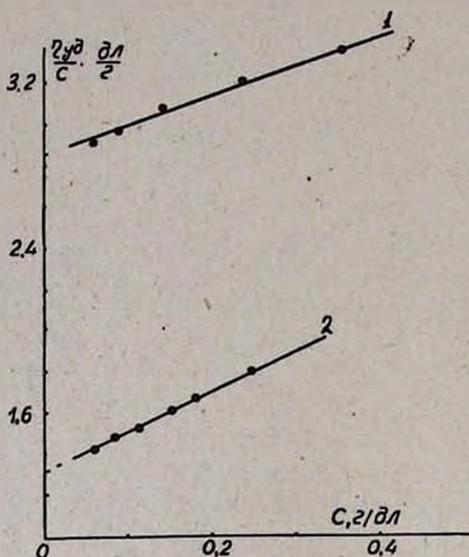


Рис. Зависимость приведенной вязкости образца ПДМАЭМ от концентрации растворов: 1 — в метаноле, 2 — метанол + вода (1:1), $t=20^{\circ}C$.

ՋՐԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ N,N-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈՒԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ՍՊԻՐՏԱՅԻՆ ԼՈՒՄԻՆՅՔՆԵՐՈՒՄ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Վ. Հ. ԴԱՆԻՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրի ազդեցությունը դիմեթիլամինոէթիլմետակրիլատի մեթանոլում և ն-բուտանոլում համոգեն պայմաններում ադիկալային պոլիմերացման կինետիկական և մակրոմոլեկուլային պարամետրերի վրա: Ցույց է տրված, որ հրկու լուծիչներում էլ ջրի առկայությունը մեծացնում է ինչպես պոլիմերացման արագությունը, այնպես էլ ստացված պոլիմերի բնութագրական մածուցիկությունը: Ոչ ստացիոնար տիրույթում կինետիկայի հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ նշված արդյունքները, հավանաբար, պայմանավորված են շղթայի հատման տարրական ակտի արագության հաստատունի փոքրացմամբ և պոլիմերացման միջավայրի մածուցիկության մեծացմամբ:

THE INFLUENCE OF WATER ON THE RADICAL POLYMERIZATION KINETICS OF N,N-DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE IN ALCOHOLIC SOLUTIONS

R. V. EGHOYAN, V. V. GRIGORIAN and V. H. DANIELIAN

The influence of water on the kinetic and macromolecular parameters of the radical polymerization of dimethylaminoethylmethacrylate in methanol and *n*-butanol under homogeneous conditions has been studied.

It has been shown that in both solutions the presence of water increases the polymerization rate, as well as the characteristic viscosity of the obtained polymer. According to investigations carried out in the region of non-stationary kinetics possibly the mentioned effects are conditioned by a decrease in the rate constant of the chain breaking elementary act and by an increase in the viscosity of polymerisation medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Егоян Р. В., Григорян В. В., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 2, с. 93.
2. Егоян Р. В., Галстян Л. М., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 520.
3. Егоян Р. В., Григорян В. В., Сафарян Г. Э. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 10, с. 611.

Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 711—716 (1986 г.)

УДК 641.64.182.4/6

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ, НАСЫЩЕННОМ СТИРОЛОМ

В. Г. БОЯДЖЯН, А. В. ГУКАСЯН и А. А. ОГАНЕСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VI 1986

С помощью электронно-микроскопических исследований безэмульгаторных латексов, полученных при полимеризации стирола в двухфазной статической системе мономер—водный раствор персульфата калия, установлены два различных по диаметру набора дисперсных частиц полимера. Сделано предположение, что образование мелких частиц обусловлено фазообразованием из низкомолекулярных продуктов радикальных реакций. Для описания процесса фазообразования применена теория критической концентрации мицеллообразования.

Рис. 1, библиографических ссылок 6.

В работах [1, 2] показано, что при полимеризации стирола в статической системе мономер—водный раствор персульфата калия граница раздела фаз становится зоной генерации дисперсной полимерной фазы (ДПФ) [1], а радикальные реакции, протекающие в водной фазе (ВФ), приводят к накоплению в ней низкомолекулярных продуктов [2]. Можно было ожидать, что по истечении определенного времени

ВФ может стать пересыщенной относительно какого-либо из этих продуктов и в системе начнется образование новой фазы. К такому выводу приводят электронно-микроскопические снимки полученных латексов (рис.), на которых явно видны два набора частиц.

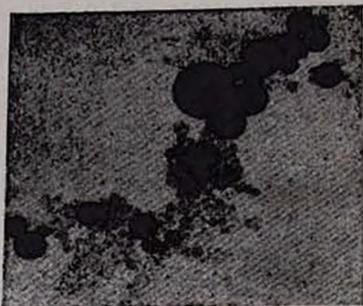


Рис. Безэмульгаторные латексные частоты.

Очевидно, что началу фазообразования в ВФ должен предшествовать индукционный период τ_1 , необходимый для достижения в системе условия:

$$\Delta\mu = \mu_{\text{иф}} - \mu_{\text{вф}} \leq 0, \quad (1)$$

где $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов молекулы данного компонента в собственной фазе и в водном растворе.

Как показано в [1], попаданию в ВФ полимерно-мономерных частиц, генерированных на границе раздела фаз, также предшествует определенный индукционный период (τ_2), обусловленный достижением в системе условия:

$$\rho_{\text{ч}} > \rho_{\text{вф}},$$

где $\rho_{\text{ч}}$, $\rho_{\text{вф}}$ — плотности дисперсной частицы и ВФ, соответственно. При $\tau_1 > \tau_2$ возможность генерации новых частиц из продуктов радикальных реакций в воде, помимо других факторов, будет зависеть от числа и поверхностной структуры уже имеющихся в ВФ частиц (от скорости адсорбции фазообразующих молекул на поверхности частиц [3]). Если за период проведения полимеризации (τ_3) не будет достигнуто условие (1), то частицы дисперсной фазы будут образовываться только в пограничном слое гетерогенной системы.

Для оценки τ_1 рассмотрим элементарные акты радикальных реакций в воде, приводящие к образованию олигомеров:

1. $S_2O_8^{2-} \xrightarrow{k_1} 2\bar{SO}_4$ термический распад персульфата калия
2. $\bar{SO}_4 + M \xrightarrow{k_2} \bar{SO}_4M$ инициирование полимеризации
3. $\bar{SO}_4M + M \xrightarrow{k_3} \bar{SO}_4MM$ развитие цепи
4. $\sum_i \bar{SO}_4M_i + \sum_j \bar{SO}_4M_j \xrightarrow{k_4} \text{продукты квадратичного обрыва радикалов}$

где $i = 0, 1, 2$; $j = 0, 1, 2$. M — молекула стирола (индекс показывает число мономерных звеньев в олигомере).

Ограничение роста цепи на стадии образования димерного радикала диктуется из значений растворимости стирола в воде (M_0) и констант элементарных актов полимеризации. При 50° : $k_2 = 3,8 \cdot 10^2$, $k_3 = 7 \cdot 10^7$, $M_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ [3], $k_1 = 10^{-6}$ с⁻¹ [4] и при концен-

трации персульфата (J) в воде $2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ для числа мономерных звеньев в олигомерной молекуле получим:

$$\bar{m} = \frac{k_2 M_0}{(k_1 k_4 J)^{0.5}} \simeq 1,3 \quad (2)$$

Известно, что наличие в углеводородной цепи молекулы ПАВ бензольного кольца равносильно примерно 3,5 метиленовых групп [5], что дает основание рассматривать продукты реакции 4 как мицеллообразующие вещества, а фазообразование из них—с помощью теории ККМ [5], согласно которой:

$$\ln P_m^0 = -\frac{m\omega}{kT} - K_x \ln C_i + K, \quad (3)$$

где P_m^0 —растворимость в воде ПАВ, содержащего в молекуле m мономерных звеньев; ω —изменение энергии когезии при переходе мономерного звена из углеводородной среды в водную; K_x —экспериментально найденная константа, принимающая в зависимости от числа ионных групп в молекуле ПАВ (1 или 2) значения $\sim 0,5$ и 1, соответственно [5]; C_i —число молей противоионов в системе (в данном случае ионов калия); $C_i = 2j$ (пренебрегается распавшаяся часть инициатора). Значение константы K можно определить из условий $m = 0$, $C_i = P_0^0$,

$$K = (1 + K_x) \ln P_0^0, \quad (3a)$$

P_0^0 —можно считать растворимостью в воде соли, химическая структура которой сходна со структурой концевой группы молекулы ПАВ (можно принять, что P_0^0 примерно равна растворимости в воде $KHSO_4$).

Время достижения в системе условия $\Delta\mu = 0$ определяется из уравнения скорости образования олигомерных молекул. Из условия стационарности радикальных цепных реакций следует:

$$\frac{d\bar{P}_m}{dt} = k_1 J \quad (4)$$

\bar{P}_m —усредненная по m концентрация олигомерных молекул.

При пренебрежении расходом персульфата калия интегрирование (4) при граничных условиях $t = 0$, $\bar{P}_m = 0$ для τ_1 дает следующее выражение:

$$\tau_1 = \frac{\bar{P}_m^0}{k_1 J} \quad (5)$$

Подставляя (2) и (3a) в (3), а (3) в (5) для $\ln \tau_1$, получим:

$$\ln \tau_1 = -\frac{K_x M_0 \omega}{(k_1 k_4 J)^{0.5} kT} + (1 + K_x) \ln \frac{P_0^0}{J} - \ln k_1 - K_x \ln 2 \quad (6)$$

Уравнение (6) содержит параметры, зависящие от природы мономера (k_2 , k_4 , ω , M_0). Оно описывает также зависимость τ_1 от кон-

центрации инициатора и мономера (при полимеризации в отсутствие мономерной фазы, M_0 —заданная концентрация мономера в воде). Подставляя в (6) численные значения констант элементарных актов полимеризации и P_0^0 при данной температуре, можно оценить вероятность образования новой фазы как в начальной стадии полимеризации (τ_1/τ_2), так и за весь период проведения процесса (τ_1/τ_2).

Однако сильная зависимость τ_1 от m требует для проведения расчетов не использования средних значений \bar{P}_m , а определения статистических долей олигомеров, содержащих хотя бы от одного до четырех мономерных звеньев. Эту задачу можно решить, используя функцию распределения растущих радикалов [6]:

$$n_m = \alpha^{m-1} (1 - \alpha) \cdot n, \quad (7)$$

где n_m — стационарная концентрация растущих радикалов, содержащих m мономерных звеньев, n — стационарная концентрация всех радикалов

$$\alpha = \frac{k_3 M_0}{k_3 M_0 + (k_1 k_4 J)^{0.5}}$$

При 50° и $J = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ $\alpha = 0,55$ и доли радикалов (γ_m), содержащих от 1 до 4 мономерных звеньев, равны: $\gamma_1 = 0,45$; $\gamma_2 = 0,25$; $\gamma_3 = 0,14$; $\gamma_4 = 0,07$. Учитывая, что квадратичный обрыв стирольных радикалов преимущественно протекает путем их рекомбинации [6], для скорости образования олигомеров, содержащих от 2 до 4 мономерных звеньев, можно написать:

$$\begin{aligned} \frac{dP_2}{dt} &= k_4 \gamma_1^2 n^2 = \gamma_1^2 k_1 J \approx 0,2 k_1 J \\ \frac{dP_3}{dt} &= \gamma_1 \gamma_2 k_1 J \approx 0,11 k_1 J \\ \frac{dP_4}{dt} &= (\gamma_2^2 + \gamma_1 \gamma_3) k_1 J \approx 0,12 k_1 J \end{aligned} \quad (8)$$

Уравнения (8) позволяют для определения τ_1 с точностью коэффициента вместо уравнения (6) написать:

$$\ln \tau_1 = - \frac{m\omega}{kT} - 2 \ln J - \ln k_1 - \ln 0,2 \quad (9)$$

$\omega \approx 5,5 kT$ (ω — для одной метильной группы порядка kT [5]), P_0^0 — порядка 1 моль/дм³. Подставляя эти значения в (9), для τ_1 получим:

$$m = 1, \tau_1 \approx 5 \cdot 10^7, \quad m = 2, \tau_1 \approx 2 \cdot 10^5, \quad m = 3, \tau_1 \approx 8 \cdot 10^3, \quad m = 4, \tau_1 \approx 3 \text{ с.}$$

Экспериментально наблюдаемое помутнение ВФ начинается примерно за 10^4 с, а процесс полимеризации длится более 3 суток (до превращения мономерной фазы в вязкий раствор полимера). Полученные расчетные значения τ_1 для $m=3$ и 4 указывают на реальность агрега-

ции олигомерных молекул уже в начальной стадии полимеризации и тем самым на наличие, по крайней мере, двух различных механизмов генерации дисперсной полимерной фазы в двухфазной системе стирол—водный раствор персульфата калия.

Следует напомнить, что из-за малой концентрации стирола в воде с большой вероятностью возможно взаимодействие первичных ион-радикалов с молекулами воды, в результате чего инициирование полимерных радикалов будет осуществляться также с помощью ОН радикалов [2]. Однако, если допустить, что из $100 \overline{SO}_4$ ион-радикалов хотя бы 1 взаимодействует с мономерной молекулой, то τ_1 достигает порядка $3 \cdot 10^3$ с ($m = 4$, $\tau_1 = 3$ с), и возможность образования агрегатов из олигомеров остается в силе ($\tau_1/\tau_2 = 0,3$).

Полимеризация проводилась в статическом режиме в двухфазной системе стирол—вода ($T = 50^\circ$, $I = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³). Латекс отделялся от мономерной фазы по истечении 3 суток. Электронно-микроскопические снимки были сняты на электронном микроскопе «TESLA BS 242E», после выдержки латекса в течение 7 суток.

τ_2 определялось с помощью измерения оптической плотности ВФ на спектрофотометре СФ-26 [1].

ՍՏԻՐՈԼՈՎ ՀԱԳԵՑՎԱԾ $K_2S_2O_8$ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՈՒՄ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՎ ԵՈՐ ՖԱԶԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՀԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Վ. Հ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ, Ա. Վ. ՂՈՒՎԱՍՅԱՆ Ե Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆԵՍՅԱՆ

Էլեկտրոնամիկրոսկոպիական հետազոտությամբ պարզված է, որ երկֆազ անշարժ մոնոմեր— $K_2S_2O_8$ ջրային լուծույթ համակարգում ստացված պոլիստիրոլի էմուլզատոր չպարունակող լատեքսային մասնիկներն ըստ տրամագծի կազմում են երկու համախումբ: Արված է ենթադրությունը, ըստ որի մանր մասնիկներին առաջացումը պայմանավորված է ֆազազոյացմամբ ի հաշիվ ազդեցիկային ռեակցիայից առաջացած ցածրամոլեկուլյար նյութերի:

Ցածրազոյացման պրոցեսը նկարագրվում է միցելազոյացման կրիտիկական կոնցենտրացիայի տեսությամբ:

ON THE POSSIBILITY OF THE FORMATION OF A NEW PHASE DURING RADICAL REACTIONS IN AQUEOUS POTASSIUM PERSULPHATE SOLUTIONS SATURATED WITH STYRENE

V. H. BOYAJIAN, A. V. GHOUKASSIAN and A. A. HOVHANESSIAN

Two varieties of dispersed polymer particles differing in their diameters have been found by means of electron microscopic investigations of emulsion-free latexes obtained in the polymerization of styrene in a two-phase static system of monomer-aqueous potassium persulphate solution. It has been suggested that the formation of tiny particles is due to a phase formation from lowmolecular products formed in radical reactions. The theory of critical concentration of micelle formation has been applied to described the phaseformation process.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Оганесян А. А., Гукасян А. В., Айрапетян К. С. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 3, с. 190.
2. Оганесян А. А., Гукасян А. В., Айрапетян К. С., Киноян Ф. С. — ДАН Арм. ССР, 1986, т. 82, № 3, с. 134.
3. Hansen F. K., Ugelstad J. — J. Polym. Sci., Polym. chem. Ed., 1978, vol. 16, p. 1953—1979.
4. Koltoff J. M., Miller J. K. — J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 3055.
5. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. — Коллоидные поверхностно-активные вещества. М., Мир., 1966, 320 с
6. Багдасарьян Х. С. — Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, 300 с

Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 716—719 (1986 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.1+541.12

К ТЕРМОДИНАМИКЕ КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ И НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

К. Э. ХАЧАТУРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 21 V 1984

В работе показан метод применения линейнонеравновесного уравнения термодинамики к макроскопическим химическим системам, состоящим из большого числа атомных ядер ($Z_1 > 1$) и электронов ($N_1 \geq 1$):

$$d_i S = T dS - T d_e S = -d(U - TS + pV) - S' dT + V dp - \delta A^*, \quad (1)$$

где U , V , P , S , T — соответственно внутренняя энергия, объем, давление, энтропия, термодинамическая температура.

Величина в скобках представляет энергию Гиббса:

$$G = U - TS + PV = F + PV = H - TS, \quad (2)$$

где H и F — энтальпия и свободная энергия термосистемы.

Известно, что

$$U(S, V, \xi), \quad H(S, P, \xi), \quad F(T, V, \xi), \quad G(T, P, \xi). \quad (3)$$

Подставив полные дифференциалы этих функций термосистемы в (1), получим:

$$\left. \begin{aligned}
 d_i S &= A_{xc} \frac{d\xi}{T} = \left[1 - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_{v,\xi} \right] ds + \\
 &+ \left[P + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{s,\xi} \right] \frac{dv}{T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{s,v} d\xi - \frac{1}{T} \delta A^* \\
 d_i S &= A_{xc} \frac{d\xi}{T} = \left[1 - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{t,\xi} \right] ds + \\
 &+ \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{s,\xi} \right] \frac{dp}{T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{s,p} d\xi - \frac{1}{T} \delta A^* \\
 d_i S &= A_{xc} \frac{d\xi}{T} = - \left[S + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{v,\xi} \right] \frac{dT}{T} - \\
 &- \left[P + \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_{T,\xi} \right] \frac{dv}{T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T,v} d\xi - \frac{1}{T} \delta A^* \\
 d_i S &= A_{xc} \frac{d\xi}{T} = - \left[S + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,\xi} \right] \frac{dT}{T} + \\
 &+ \left[V - \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,\xi} \right] \frac{dp}{T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi - \frac{dA^*}{T}
 \end{aligned} \right\} (4)$$

где ξ — химическая координата, A_{xc} — химическое сродство.

Из (4) следует, что

$$\left. \begin{aligned}
 T &= \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_{v,\xi} = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_{p,\xi}, & V &= \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_{s,\xi} = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,\xi}, \\
 P &= - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{s,\xi} = - \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_{T,\xi}, & S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{v,\xi} = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,\xi}, \\
 A_{xc} &= T \frac{d_i S}{d\xi}.
 \end{aligned} \right\} (5)$$

Из (1), (2) и (4) следует, что при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$

$$d_i S = - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi - \frac{\delta A^*}{T} = - \frac{1}{T} \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p} dn_i - \frac{1}{T} \delta A^*, \quad (6)$$

где $dA^* = \sum_i F_i dr_i$, F_i — сила, δA^* — немеханическая работа, которая равна

$$\text{а) } \frac{\delta A^*}{V} = \sum_i \rho_i \frac{dW_i}{dt} dr_i = \sum_i d \left(\rho_i \frac{W_i^2}{2} \right) \text{ — в случае возникновения}$$

потока,

$$\text{б) } \delta A^* = \sum_i F_i dr_i = - \sum_i \nabla_i U_i dr_i \text{ — в случае внешнего поля.}$$

Принимая во внимание то, что

$$G_{T,p} = \sum_i n_i G_i = \sum_i n_i \mu_i, \quad G_i = \mu_i, \quad dG_{T,p} = \sum_i (\mu_i dn_i + n_i d\mu_i),$$

или

$$dG_{T,p} = \sum_i (v_i \mu_i d\xi + v_i \xi d\mu_i), \quad (7)$$

где $d\xi = \left| \frac{dn_i}{\nu_i} \right| = \frac{dn_j}{\nu_j}$, n_i — число молей исходных веществ, n_j — число молей конечных продуктов, ν_i, ν_j — стехиометрические коэффициенты. Если $\delta A^* = 0$, и термосистема является однофазной, то $d\mu_i = 0$. Тогда (6) будет иметь следующий вид:

$$d_i S = \sum_i \frac{\nu_i \mu_i}{T} d\xi - \sum_j \frac{\nu_j \mu_j}{T} d\xi \quad (8)$$

Для равновесного состояния термохимической системы имеем:

$$d_i S = 0, \quad \sum_i \nu_i \mu_i - \sum_j \nu_j \mu_j = 0$$

Скорость роста энтропии для необратимого химического процесса пропорциональна скорости химической реакции:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{\partial_i S}{\partial t} + \bar{W} \nabla_i S = \sum_i \frac{\nu_i \dot{\xi}}{T} \mu_i \quad (9)$$

где $\frac{\nu_i \dot{\xi}}{T}$ — плотность химического потока, $\frac{d_i S}{dt}$ — скорость роста энтропии при необратимом химическом процессе, μ_i — химический потенциал термохимической системы.

По Пригожину и Онзагеру [1-7],

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_i J_i X_i = \sum_i L_{ij} X_j X_i \quad (10)$$

где X_i — термодинамическая движущая сила, L_{ij} — коэффициент взаимности Онзагера, который является транспонированной матрицей.

В состоянии равновесия система может находиться сколь угодно долго ($t = \infty$).

$$S = K \ln W_i = K \ln \prod_i \left[\frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \right] \quad (11)$$

где W_i — термодинамическая вероятность, g_i — число микросостояний, N_i — число бозонов в i -ой подсистеме, $(g_i - 1)$ — число незаполненных состояний, то вблизи абсолютного нуля температуры имеем:

$$\mathcal{E}_0 = \frac{1}{2} h\nu, \quad U_0 = N_A \mathcal{E}_0, \quad C_{v,0} = \left(\frac{\partial U_0}{\partial T} \right)_v = 0, \quad G_1 = 1, \quad W = 1,$$

$$S_0 = K \ln W_{i,0} = K \ln 1 = 0, \quad Qe = T(S'_0 - S_0) = TS'_0 = 0, \quad S'_0 = 0,$$

$$T(S'_0 - S_0) = T(S'_{i0} - S_{i0}) = 0, \quad S_{i0} = 0, \quad S'_{i0} = 0.$$

Таким образом, при абсолютном нуле температуры энтропия системы обращается в ноль, а система становится адиабатной (третий закон термодинамики).

Можно показать, что:

1) в состоянии равновесия термосистема характеризуется:

$$F_{\text{minimum}}, S_{\text{maximum}}, W_{\text{maximum}}$$

2) в неравновесном состоянии термосистемы имеем:

$$F_{\text{maximum}}, S_{\text{minimum}}, W_{\text{minimum}}$$

Из этого следует функциональная связь между S и W .

При постоянной температуре, давлении и химическом параметре имеем:

$$\left. \begin{aligned} U(v), U(v + \Delta v)_T &= U(v) + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{T, \mu} \Delta v + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \Delta v^2 + \dots, \\ S(v), S(v + \Delta v)_T &= S(v) + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{T, \mu} \Delta v + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} \Delta v^2 + \dots, \\ W(v), W(v + \Delta v)_T &= W(v) + \frac{\partial w}{\partial v} \Delta v + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 w}{\partial v^2} \Delta v^2 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Если $\Delta v = dv$, то, кроме первого члена в (12), остальными можно пренебречь из-за малости, и мы получим соотношения квазиравновесной термодинамики, а если $\Delta v > dv$ — линейные уравнения неравновесной термодинамики, и если $\Delta V \gg dv$ — уравнения неравновесной термодинамики.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Onsager L. — Phys. Rev., 1931, vol. 37, p. 405.
2. Prigogine J. — Thermodynamics of Irreversible processes, New York, 1967.
3. Дьярмати И. — Неравновесная термодинамика. М., Мир, 1974.
4. Хаазе Р. — Термодинамика необратимых процессов. М., Мир, 1967.
5. Пригожин И. — Неравновесная статистическая механика. М., Мир, 1964.
6. Пригожин И., Дефэй Р. — Химическая термодинамика. М., Наука, 1966.
7. Де Гроот С., Мазур П. — Неравновесная термодинамика. М., Мир, 1964.

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ЭТИЛИДЕНДИАЦЕТАТА С УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ, УКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ, ВИНИЛАЦЕТАТОМ И МЕТИЛАЦЕТАТОМ

А. В. ТАТЕВОСЯН, В. Д. ВАРДАНЯН, М. М. СТЕПАНЯН
и Г. С. ГАСПАРЯН

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»

Поступило 17 VI 1985

Среди продуктов промышленного органического синтеза винилацетат занимает особое положение. Полимеры на его основе находят широкое применение практически во всех отраслях народного хозяйства—химической, нефтехимической, строительной, автомобильной, авиационной, медицинской и др. Этим объясняется неуклонный рост производства и потребления данного мономера. Современное производство винилацетата осуществляется парофазным методом как на основе ацетилена, так и этилена [1].

В настоящее время разрабатывается процесс производства винилацетата из метанола, ацетальдегида и оксида углерода, включающий следующие стадии: карбонилирование метилацетата, синтез этилидендиациетата, разложение этилидендиациетата [2]. В связи с этим появляется необходимость анализа парожидкостного равновесия этилидендиациетата с компонентами исходной смеси.

При исследовании равновесия пар-жидкость при 638 мм рт ст использовался прибор Бушмакина. Температура кипения измерялась с помощью ртутного термометра с точностью до $\pm 0,5^\circ$. Контроль внешнего давления проводился барометром-анероидом типа МД-42-2 (точность измерения $\pm 6,66$ Па). Равновесные составы систем определялись хроматографически при скорости носителя (H_2 или He) 1,8 л/ч и температуре 85° с точностью 0,001 вес.%. При определении зависимости давления насыщенных паров этилидендиациетата от температуры использовался эбулиометр Уошборна. Значения экспериментальных данных давления насыщенных паров аппроксимированы с помощью уравнения Антуана:

$$\ln P = A_1 + A_2/T + A_3 T + A_4 \ln T,$$

где P —упругость паров, н/м²; T —температура, °К; A_1 — A_4 —коэффициенты аппроксимации.

Средняя относительная ошибка составляет 0,65%.

Экспериментальные данные парожидкостного равновесия, являющиеся усредненными данными трех опытов, а также значения упругости паров этилидендиациетата сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Зависимость давления насыщенных паров этилидендиацетата от температуры

Температура, °С	118,2	125,0	132,3	137,2	143,5	148,5	152,5	156,0	159,4	161,8	
Упругость паров, мм рт. ст.	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	
Температура, °С	164,0	165,8	167,2	168,8	170,0	173,0	174,1	175,4	176,1	178,3	180,5
Упругость паров, мм рт. ст.	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100
	$A_1 = 106,716$		$A_2 = 7917,36$		$A_3 = 0,147318$			$A_4 = 29,2608$			

Таблица 2

Экспериментальные данные парожидкостного равновесия

Уксусная кислота—этилидендиацетат			Уксусный ангидрид—этилидендиацетат		
температура, °С	состав, молярная доля		температура, °С	состав, молярная доля	
	жидкость	пар		жидкость	пар
120,0	0,9572	0,9909	139,9	0,9456	0,9625
120,8	0,9324	0,9834	140,4	0,8892	0,9339
123,7	0,8579	0,9648	144,3	0,8142	0,8536
129,7	0,6966	0,9093	146,7	0,7309	0,8281
137,4	0,5844	0,8794	150,7	0,5727	0,7306
139,0	0,5140	0,8232	156,4	0,3172	0,5268
153,0	0,2694	0,5279	163,7	0,1101	0,2316
Винилацетат—этилидендиацетат			Метилацетат—этилидендиацетат		
температура, °С	состав, молярная доля		температура, °С	состав, молярная доля	
	жидкость	пар		жидкость	пар
74,5	0,8979	0,9974	84,0	0,8334	0,9978
114,5	0,7994	0,9777	107,4	0,6719	0,9927
122,5	0,7125	0,9607	129,1	0,4979	0,9781
135,0	0,4928	0,8437	135,9	0,4043	0,9107
144,5	0,3056	0,7233	151,0	0,2152	0,5928
150,0	0,1696	0,5758	155,8	0,1483	0,5133

ЛИТЕРАТУРА

1. Производство винилацетата, обз. инф., серия «Полимеризационные пластмассы», НИИТЭХИМ, М., 1975.
2. Hydrocarbon Process — 1982, vol. 61. № 2, p. 109.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

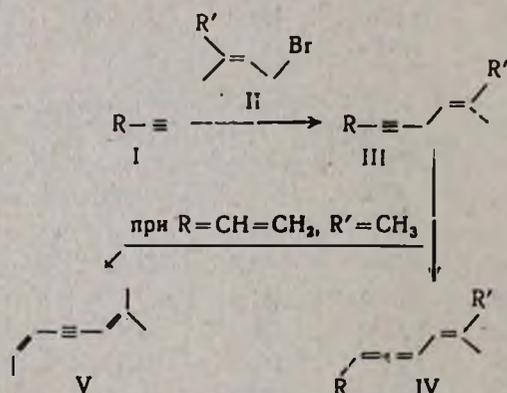
СХХVII. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЛИЛВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВ

А. Н. СТЕПАНЯН, Г. Б. ОГАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 VI 1985

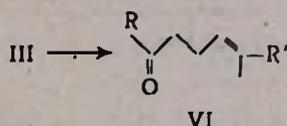
Известно, что в скелет многих природных молекул входят непредельные фрагменты, конструирование которых является самым важным моментом при синтезе. В частности, среди природных соединений встречаются системы с *ен*- и диенацетиленовой группировками. При синтезе подобных соединений важное место занимает проблема подбора исходных веществ, которые после определенных превращений способны образовывать молекулы с искомой структурой. Ранее нами сообщалось, что алкилирование ениновых углеводородов аллилгалогенидами приводит к аллилвинилацетиленам, а прототропная изомеризация последних—к диенацетиленам или пропенилацетиленам [1]. В данном сообщении приводятся результаты исследования реакций ениновых углеводородов I ($R=CH=CH_2$, $C(CH_3)=CH_2$) и фенилацетилена с бромистыми аллилами II ($R'=H$, CH_3) в присутствии одновалентной меди. Указанное взаимодействие аналогично [1] протекает гладко и приводит к образованию аллилалкенилацетиленов (III, $R=CH=CH_2$, $C(CH_3)=CH_2$; $R'=H$, CH_3) и кротилфенилацетилену (III, $R=C_6H_5$, $R'=H$).



Последние в присутствии каталитического количества едкого кали посредством прототропии превращаются в диенацетилены IV с хорошими выходами. Любопытно, что в отличие от диенинов с незамещенной аллильной группой [1], где диенацетилены получают с примесью пропенилацетиленов, здесь в основном имеет место региоселективное превращение в диенацетилены IV с высокой чистотой. Только в случае III ($R=CH=CH_2$, $R'=CH_3$) в условиях реакции быстро происходит многоступенчатая прототропия, приводящая к диенину V. Следует отме-

туть, что указанная прототропия протекает через алленовый интермедиат, следы которого зафиксированы в виде примеси в ИК спектре диенина V. Особого внимания достойно то, что вновь образовавшаяся двойная связь в диенине V по ИК спектру имеет четко выраженную *цис*-конфигурацию (интенсивное поглощение при 725 см^{-1}).

Аналогично [2] аллилацетиленовые системы III ($R=C(CH_3)=CH_2$, C_6H_5 , $R'=H$) в присутствии сернистой ртути в кислой среде гидратируются высокорегиселективно в ненасыщенные кетоны VI. При этом карбонильная группа образуется по соседству с изопропенильной (или фенильной) группой, причем перемещения двойной связи в кетоне VI не наблюдается.



Экспериментальная часть

ГЖХ анализ продуктов проводился на приборе ЛХМ-8МД III модели с катарометром. Колонка $120 \times 03 \text{ см}$ с 5% SE-30 на хроматоне N-AW (0,160—0,200 мм), газ-носитель—гелий, скорость газа 50 мл/мин. ИК спектры сняты на приборе UR-20. ПМР спектры веществ в CCl_4 получены на спектрометре «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц.

Таблица 1

Физико-химические константы углеводов III-V

Соединение	R	R'	Брутто-формула	Т. кип., °С/мм.и	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %	
								C	H	C	H
IIIa	$CH=CH_2$	H	C_8H_{10}	36/10	0,7974	1,4805	58	90,29	9,78	90,57	9,43
IIIб	$C(CH_3)=CH_2$	H	C_9H_{12}	51/12	0,8014	1,4740	69	90,35	10,40	90,00	10,00
IIIв	C_6H_5	H	$C_{13}H_{12}$	91/2	0,9278	1,5570	63	92,54	7,85	92,31	7,69
IIIг	$CH=CH_2$	CH_3	C_9H_{12}	72/16	0,8173	1,4860	62	89,94	10,25	90,00	10,00
IVa	$CH=CH_2$	H	C_8H_{10}	33/10	1,0070	1,5210	88	90,45	9,75	90,57	9,43
IVб	$C(CH_3)=CH_2$	H	C_9H_{12}	43/6	1,0044	1,5175	98	89,86	10,15	90,00	10,00
IVв	C_6H_5	H	$C_{13}H_{12}$	97/3	0,9312	1,5832	79	92,44	7,78	92,31	7,69
У	$CH=CH_2$	CH_3	C_9H_{12}	60/13	1,0357	1,5305	75	90,22	10,27	90,00	10,00

Ненасыщенные углеводороды III—V получены по [1]. Их физико-химические константы приведены в табл. 1, а ИК и ПМР спектральные данные—в табл. 2.

2-Метил-1,6-октадиен-3-он (VI, $R=C(CH_3)=CH_2$, $R'=H$). К смеси 1,8 г (0,006 моля) $HgSO_4$, 0,02 мл конц. H_2SO_4 и 20 мл 90% метанола прикапывают 3,6 г изопропенилкротилацетилен (III, $R=C(CH_3)=CH_2$, $R'=H$). Смесь кипятят 3 ч, затем фильтруют, отгоняют основную часть метанола, нейтрализуют раствором Na_2CO_3 ,

экстрагируют эфиром, высушивают над Na_2SO_4 . После удаления растворителя остаток перегоняют в присутствии *п*-толуолсульфокислоты. Получают 2,07 г (50%) VI, т. кип. 44–45°/3 мм, d_4^{20} 0,8578, n_D^{20} 1,4610. Найдено %: С 78,56; Н 10,45. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено %: С 78,26, Н 10,14. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3100, 3030, 1620, 970, 885 ($\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}$), 1680 ($\text{C}=\text{O}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,63 д (3H, $=\text{CHCH}_3$, $J=5,0$ Гц), 1,83 т (3H, $=\text{CCH}_3$, $J=1,3$ Гц), 2,0–2,4 м (2H, $=\text{CCH}_3$), 2,5–2,8 м (2H, COCH_3), 5,42 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 5,74 и 5,92 м (2H, $=\text{CH}_2$).

Таблица 2

Спектральные данные углеводов III–V

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д. (J, Гц)
IIIa	3100, 3030, 3010, 970, 925 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}$), 2235 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1655 ($\text{C}=\text{C}$ не сопряж.), 1610 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	1,70 д (3H, $=\text{CHCH}_3$, $J=5,2$), 3,00 м (2H, CH_2), 5,2–5,9 м (5H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}$)
IIIб	3095, 3040, 970, 890 ($\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}$), 2235, 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1660 ($\text{C}=\text{C}$ не сопряж.), 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	1,69 д (3H, $=\text{CHCH}_3$, $J=5,0$), 1,85 т (3H, $=\text{CCH}_3$, $J=1,3$), 2,95 м (2H, CH_2), 5,15 м (2H, $=\text{CH}_2$), 5,4–5,6 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$)
IIIв	3085, 3060, 3030, 1595, 1570, 1505, 760, 695 (C_6H_5 , $\text{CH}=\text{CH}$), 2230, 2245 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1660 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	1,70 д (3H, $=\text{CHCH}_3$, $J=5,0$), 3,10 м (2H, CH_2), 5,4–5,7 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7,1–7,4 м (5H, C_6H_5)
IIIг	3100, 3030, 980, 920 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1670 ($\text{C}=\text{C}$ не сопряж.), 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	1,63–1,71 м (6H, $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2,93 д (2H, CH_2 , $J=6,5$), 5,0–6,0 м (4H, $=\text{CH}$)
IVa	3095, 3040, 995, 970, 905 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1630, 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	1,6–1,8 м (3H, $=\text{CHCH}_3$), 4,8–6,0 м (7H, $=\text{CH}$)
IVб	3105, 3040, 970, 890 ($\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1630, 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	1,7–1,9 м (6H, $=\text{CCH}_3$), 4,86 м (2H, $=\text{CH}_2$), 6,02 м (1H, $=\text{CHCH}_3$), 5,4–5,9 м (3H, $=\text{CH}$)
IVв	3085, 3065, 3035, 1595, 1505, 760, 690 (C_6H_5 , $\text{CH}=\text{C}$), 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1620, 1610 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	1,69 м (3H, $=\text{CCH}_3$), 4,8–6,0 м (4H, $=\text{CH}$), 7,1–7,4 м (5H, C_6H_5)
V	3030, 725 ($\text{CH}=\text{CH}$), 2190 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1625, 1610 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.) и следы 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$)	1,8–1,9 м (9H, $=\text{CCH}_3$), 5,4 ш (1H, $=\text{CH}$), 5,6–6,2 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$)

1-Фенил-4-гексен-1-он (VI, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{H}$). Аналогичным способом из 1,8 г (0,006 моля) HgSO_4 , 0,02 мл H_2SO_4 , 4,68 г (0,03 моля) фенилкротилацетилен (III, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{H}$) получают 3,6 г (62%) VI. Т. кип. 103°/2 мм, d_4^{20} 0,9898, n_D^{20} 1,5250. Найдено %: С 82,64; Н 8,32. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено %: С 82,75, Н 8,04. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3060, 3030, 1595, 1580, 1500, 760, 700 ($\text{CH}=\text{C}$, C_6H_5), 1695 ($\text{C}=\text{O}$), 1645 ($\text{C}=\text{C}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,62 д (3H, $=\text{CHCH}_3$, $J=5,0$ Гц), 2,1–

2,5 м (2Н, =ССН₂), 2,90 м (2Н, СОСН₂), 5,3—5,5 м (2Н, СН=СН), 7,2—8,0 м (5Н, С₆Н₅).

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанян А. Н., Оганян Г. Б., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 8, с. 521.
2. Кулин Б. С., Петров А. А., Колтев Д. А. — ЖОХ, 1962, т. 32, № 6, с. 1758.

Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 725—726 (1986 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

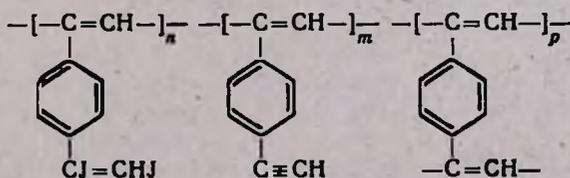
УДК 541.64 : 542/954

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АРИЛАЦЕТИЛЕНОВ С ЙОДОМ

Ранее сообщалось о дегидрополиконденсации ряда ароматических производных под действием йода, приводящей к образованию полимерных комплексов, содержащих в качестве акцептора йод [1].

Обнаружено, что арилацетилены—фенилацетилен и *n*-диэтинилбензол с заметной скоростью образуют полимерные комплексы уже при 100°. Полимеризация фенилацетилена в отсутствие растворителя приводит преимущественно к трехмерным полимерам черного цвета, в то время как в среде бензола образуется до 50% растворимой полимерной фракции. По данным ИКС (слабая полоса С-Ј связи в области 540 см⁻¹), йод, содержание которого в полимере фенилацетилена достигает 30%, находится главным образом в комплексно-связанном виде.

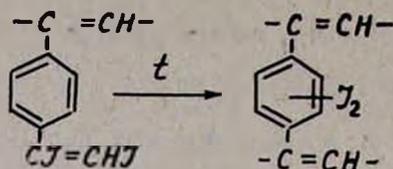
n-Диэтинилбензол при 100—130° в течение 6—8 ч нагревают с йодом, при мольном соотношении компонентов 1:1 образует растворимые в бензоле и хлороформе полимеры желтого цвета, содержащие 60—68% йода. По данным ИК ($\nu_{\text{C}-\text{J}}$ 595 см⁻¹ (с), $\nu_{\text{C}\equiv\text{CH}}$ 3285 см⁻¹ (сл), 2100 см⁻¹ (сл.)) и ПМР спектров [7,1—7,65 м. д. (м)—протоны ароматических и алифатических групп, 3,04 м. д.—протоны ацетиленовой группы], растворимый полимер *n*-ДЭБ имеют структуру:



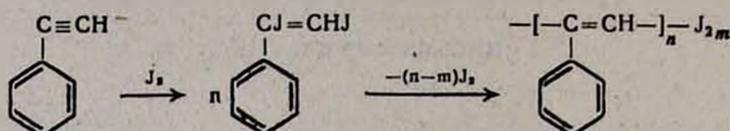
где $n \gg m, p$.

При термообработке полимер переходит в нерастворимое состояние, содержание йода в полимере снижается до 27%, в ИК спектре исчезают полосы поглощения, характерные для С-Ј и С≡СН связей, появляется фоновое поглощение, начиная от 100 см⁻¹, что, вероятно,

связано с электрон-колебательным взаимодействием в образующемся полимерном комплексе.



Образование полимеров является следствием дегалополиконденсации образующихся на начальных стадиях процесса йодпроизводных.



Образование трехмерных полимеров фенилацетилена, вероятно, связано с дегидрополиконденсацией с участием фенильных колец, что подтверждается переходом в нерастворимое и неплавкое состояние полистирола при 100° в присутствии эквимолярного количества J_2 , при этом удельная электропроводность образующегося полимерного комплекса с йодом на 7 порядков выше σ 20 исходного полистирола.

В настоящее время исследуются электрофизические свойства полученных полимерных комплексов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Матнишян, А. А., Арзуманян А. М., Григорян Л. С., Никогосов В. Н., Арутюнян И. Л., Григорян С. Г., Асатрян Р. С., Айвазян Т. М., Манукян А. Л., Матевосяч Р. О. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 590.

С. Г. ГРИГОРЯН, К. Г. АВЕТИСЯН,
Г. В. МАРТИРОСЯН, А. М. АРЗУМАНЯН,
И. Л. АРУТЮНЯН, А. Л. МАНУКЯН,
А. А. МАТНИШЯН

Армянский филиал
ВНИИ „ИРЕА“, Ереван

Поступило 12 VI 1986

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр

Общая и физическая химия

- Нубарян С. М., Перов В. Л., Нубарян М. А.* — Математическая модель процесса нейтрализации в системе автоматического управления производством аммиачной селитры 669
- Нубарян Т. К., Нубарян М. А., Басенция С. С., Багдасарян В. В., Бадишян А. Г., Маркосян Ф. Г.* — Статистические модели селективного окисления смесей парафиновых углеводородов до монокарбоновых кислот 675

Неорганическая химия

- Наджарян А. К., Товмасын Р. Б., Овсепян Т. А., Геворкян К. С.* — Исследование некоторых ионообменных процессов в структуре новой разновидности шабазита 680

Органическая химия

- Гукасян А. О., Галстян Л. А., Аветисян А. А.* — Исследования в области тригалондметилкарбинолов. I. Синтез и структура 2,5-дизамещенных тиазолинов-4 685
- Галстян Л. Х., Каралетян А. А., Гукасян А. О., Аветисян А. А., Стручков Ю. Т.* — Исследования в области тригалондметилкарбинолов. II. Кристаллическая и молекулярная структура 2-метил-5-фенилтиазолина-4 688
- Каралетян А. А., Буюкян Н. С., Аветисян С. А., Стручков Ю. Т.* — Кристаллическая и молекулярная структура N-анилино(*n*-изо-пропокси-фенил) сукцинимид 693
- Гаспарян Л. А., Манукян Т. К., Мкрян Г. Г., Татевосян Н. Ц., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Исследование фотолиза дихлорбутенов в газовой фазе. 700
- Мееропян Л. Г., Широян Ф. Р., Саркисян И. С.* — Синтез некоторых индол-лидэтилхинолинов-4 704
- Егоян Р. В., Григорян В. В., Данцелян В. А.* — Влияние воды на кинетику радикальной полимеризации N,N-диметиламиноэтилметакрилата в спиртовых растворах 708
- Бояджиан В. Г., Гукасян А. В., Оганесян А. А.* — О возможности образования новой фазы при радикальных реакциях в водном растворе персульфата калия, насыщенном стиролом 711

Краткие сообщения

- Хачатурян К. Э.* — К термодинамике квазиравновесных и неравновесных процессов, протекающих в макроскопических системах 716
- Татевосян А. В., Варданян В. Д., Степанян М. М., Гаспарян Г. С.* — Равновесие жидкость — пар в бинарных системах этилдиэтилдиацетата с уксусной кислотой, уксусным ангидридом, винилацетатом и метилацетатом 720
- Степанян А. Н., Оганян Г. Б., Баданян Ш. О.* — Реакции непредельных соединений. СХХVII. Синтез и превращения аллиламиниладетиленов. 722

Письма в редакцию

- Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Мартиросян Г. В., Арзуманян А. М., Арутюнян И. Л., Манукян А. Л., Матнишян А. А.* — Полимерные комплексы ариладетиленов с йодом 72

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Noubarian S. M., Perov V. L., Noubarian M. A.* — A Mathematical Model of the Neutralization Process in the Automatic Control System of Ammonium Nitrate Production 669
- Noubarian T. K., Noubarian M. A., Basentsian S. S., Baghdassarian V. V., Badishian A. G., Markosian F. G.* — Statistical Models of Selective Oxidation of Paraffin Hydrocarbon Mixtures to Monocarboxylic Acids 675

Inorganic Chemistry

- Najarian A. K., Toumastan R. B., Houseplan T. A., Guevorkian K. S.* — Investigation of Some Ion Exchange Processes in the Structure of a New Variety of Shabasite 680

Organic Chemistry

- Ghoukassian A. H., Galstian L. Kh., Avetissian A. A.* — Investigations in the Field of Trihalomethylcarbinols. I. Synthesis and Structure of 2,5-Disubstituted Thiazolin-4-ones 685
- Galstian L. Kh., Karapetian H. A., Ghoukassian A. H., Avetissian A. A., Struchkov Yu. T.* — The Crystal and Molecular Structure of 2-Methyl-5-phenylthiazolinone-4 688
- Karapetian H. A., Buyukian N. S., Avetissian S. A., Struchkov Zu. T.* — Crystal and Molecular Structure of N-Anilino-(*p*-Isopropoxyphenyl)-succinimide 693
- Gasparian L. A., Manoukian T. K., Mkrian G. G., Tatevosian N. Ts., Mal-khassian A. Ts., Martirosian G. T.* — A Study of the Photolysis of Dichlorobutenes in the Gas Phase 700
- Mesropian L. G., Shiroyan F. R., Sarkissian I. S.* — Synthesis of Some Indolylethylquinazolines 704
- Eghoyan R. V., Grigorian V. V., Danieltan V. H.* — The Influence of Water on the Radical Polymerization Kinetics of N,N-Dimethylaminoethyl-methacrylate in Alcoholic Solutions 708
- Boyajian V. H., Ghukassian A. V., Hovhannessian A. A.* — On the Possibility of the Formation of a New Phase During Radical Reactions in Aqueous Potassium Persulphate Solutions Saturated with Styrene 711

Short Communications

- Khachatourian K. E.* — About the Thermodynamics of Quasireversible and Linear Irreversible Processes Proceeding in Macroscopic Chemical Systems 716
- Tatevosian A. V., Vardanian V. D., Stepanian M. N., Gasparian G. S.* — Liquid-Vapour Equilibrium of Binary Systems of Ethylidene Diacetate with Acetic Acid, Acetic Anhydride, Vinyl Acetate, and Methyl Acetate 720
- Stepanian A. N., Oghanian G. B., Badanian Sh. H.* — Reactions of Unsaturated Compounds, CXXVII. Synthesis and Transformations of Allylvinylacetylenes 722

Letters of the Editor

- Grigorian S. G., Avetissian K. G., Martirosian G. V., Arzoumanian A. M., Haroutyunian I. L., Matnishian R. A.* — Polymer Complexes of Arylacetylenes with Iodine 725