

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

ԳԼԽԱՎՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԻԴՐԱԿ

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Մանուկյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Մանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Յ. Վ. Միրզոյան,

Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ. խմբագրի) և Է. Ա. Պարոնյան (Ս. Հ. Վարդանյան, Բ. Ա. Տեր-Պանոսյան (պատ. քարտեզագրի)։

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартirosян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора),

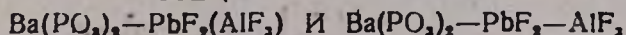
Ф. В. Мирзоян, **А. Б. Налбандян** (глав. редактор),

С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.1101 : 535 : 666.192.92 : 546'18'16

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СТЕКОЛ В СИСТЕМАХ



Г. С. ГАБРИЕЛЯН, Б. В. ПЕТРОСЯН, О. К. ГЕОКЧЯН и В. Д. ХАЛИЛЕВ

Поступило 8 IX 1985

Исследованы плотность, кристаллизационная способность, термический коэффициент линейного расширения ($\alpha_{100-300^\circ\text{C}}$), температура стеклования, удельное электрическое сопротивление стекол в системах $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2(\text{AlF}_3)$ и $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$. Рис. 1, библиограф. ссылки 4.

Ранее были изучены стеклообразование, ИК спектры стекол и продуктов их кристаллизации в системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3(\text{AlO}_{1.5})$ [1].

В настоящей работе исследованы плотность, кристаллизационная способность, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), температура стеклования (T_g) и электропроводность стекол бинарных систем $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2(\text{AlF}_3)$ и тройной системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ по разрезу, где соотношение $\text{PbF}_2 : \text{AlF}_3 = 1 : 1$.

Синтез стекол проводился в стеклоглеродных тиглях марки СУ-2000 в атмосфере осушенного аргона при температуре $900\text{—}1100^\circ$. Продолжительность синтеза стекол 30—60 мин. Стекла синтезированы из реактивов $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, PbF_2 , AlF_3 марок «х. ч.» и «ос. ч.».

Кристаллизационная способность стекол исследовалась методом принудительной кристаллизации в горизонтальной градиентной печи, в атмосфере осушенного аргона в интервале $350\text{—}900^\circ$ с выдержкой 1 ч.

В изучаемых системах широкий температурный интервал объемной кристаллизации (от 850 до 500°) имеют стекла системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2$, в которых повышение концентрации фторида свинца ведет к снижению температуры нижней границы кристаллизации от 620 до 500° . В системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—AlF}_3$ с введением фторида алюминия сужается область объемной кристаллизации от 200 до 60° . В бинарных системах наименьшую склонность к кристаллизации имеет стекло состава $80 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—}20\text{AlF}_3$ (в области от 800 до 740° слабые следы кристаллизации).

В системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ относительно меньшую склонность к кристаллизации проявляют стекла с содержанием $30\text{—}40$ мол. % фторидов. Температурный интервал объемной кристаллизации $720\text{—}640^\circ$.

Измерение плотности (d) производилось методом гидростатического взвешивания образцов стекла в толуоле.

В бинарных системах $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2(\text{AlF}_3)$ с введением фторидов в стеклообразный метафосфат бария наблюдается возрастание плотности от 3,64 (плотность стеклообразного $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$) до 4,49 (30 мол. % PbF_2) и 3,73 г/см^3 (30 мол. % AlF_3), соответственно для фторидов свинца и алюминия (рис. а, кр. 1; 2).

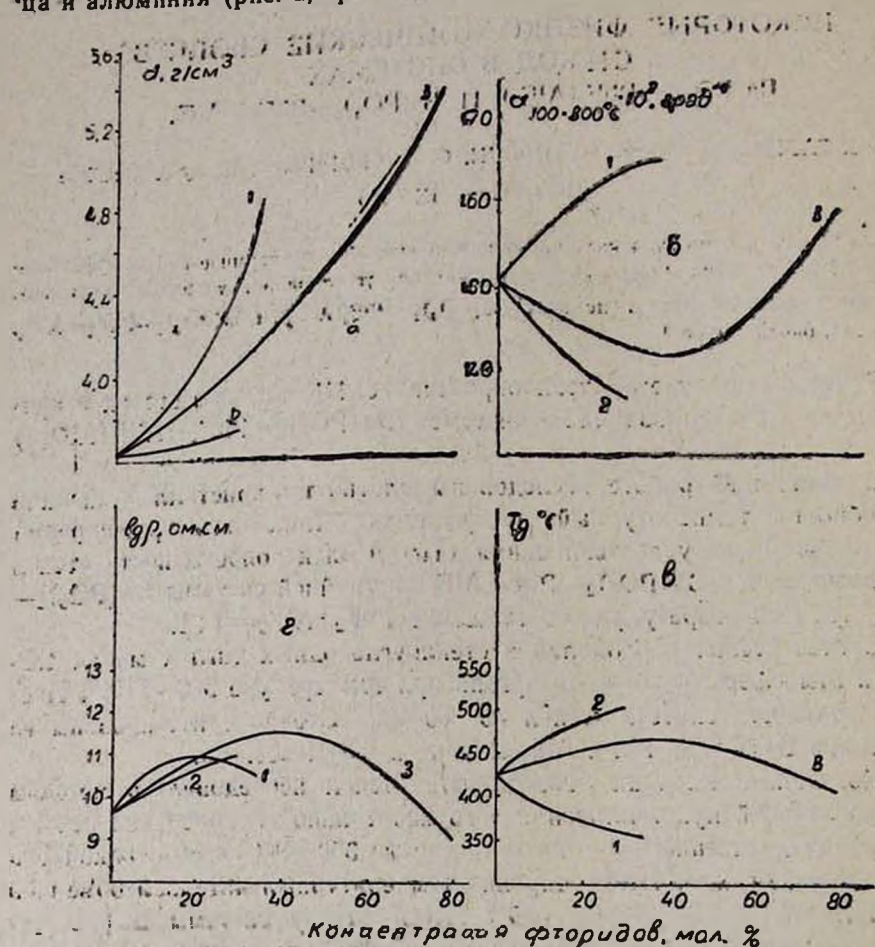


Рис. 1. Зависимости: плотности (а), $\alpha_{100-300^\circ\text{C}}$ — температурного коэффициента линейного расширения (б), температуры стеклования (в), логарифма удельного сопротивления (г) стекол от содержания фторидов в системах: 1 — $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2$, 2 — $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—AlF}_3$, 3 — $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$. Разрез $\text{PbF}_2 + \text{AlF}_3 = 1:1$.

В тройной системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ с уменьшением концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ также наблюдается монотонное возрастание плотности от 3,64 до 5,1 г/см^3 (70 мол. % $\text{PbF}_2 + \text{AlF}_3$) (рис. а, кр. 3).

Изменение плотности исследуемых фторфосфатных стекол в зависимости от концентрации фторидов обусловлено как количеством присутствующего в составе стекла фторида, так и типом катиона металла.

Воспроизводимость результатов составляла $\pm 0,004 \text{ г/см}^3$.

Измерение ТКЛР стекол производилась на dilatометре ДКВ-4А. В системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2$ введение PbF_2 вызывает повышение ТКЛР и уменьшение T_g , обратная картина наблюдается в системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—AlF}_3$ (рис. б, кр. 1, 2 и рис. в, кр. 1, 2).

Измерение ТКЛР стекол в системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ носит сложный характер. На кривой изменения ТКЛР в зависимости от состава имеется перегиб в области 30÷50 мол. % суммы вводимых фторидов (рис. б, кр. 3). Характер изменения температуры стеклования такой же, только кривая в данном случае проходит через максимум (рис. в, кр. 3).

Значения ТКЛР стекол системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ ($148\text{—}168 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$) дают возможность их применения в качестве припаянного материала с медью и ее сплавами.

Воспроизводимость значений ТКЛР в интервале $100\text{—}300^\circ \pm 5 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$, а температуры стеклования — $\pm 5 \pm 10^\circ$.

Электропроводность стекол измерялась по методике [2]. Погрешность измерений электросопротивления $\pm 0,1 \text{ лг р}$.

Введение в систему $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2(\text{AlF}_3)$ до 20 мол. % фторида свинца и 30 мол. % фторида алюминия вызывает увеличение удельного электросопротивления (лг р) стекол с 9,6 [3] (лг р стеклообразного $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$) до 11 лг р (рис. г, кр. 1, 2). Вероятно, увеличение лг р после введения первых добавок фторидов в стеклообразный метафосфат бария можно связать со сменой носителей тока и уменьшением их концентрации.

Внесение дальнейших добавок AlF_3 в стекла системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—AlF}_3$ не было исследовано из-за невозможности получения стекла.

В системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2$ увеличение концентрации PbF_2 от 20 до 35 мол. % приводит к уменьшению лг р от 11 до 10,5. По-видимому, это связано с увеличением концентрации фтора, участвующего в процессе электропереноса в стеклах данной системы (рис. 2, кр. 1) [4].

Для стекол системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ характер изменения лг р от состава аналогичен стеклам системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2$.

Введение суммы фторидов $\text{PbF}_2 + \text{AlF}_3$ (в эквимолекулярном соотношении) до 40 мол. % вызывает повышение лг р от 9,6 до 11,5, дальнейшее увеличение концентрации вводимых фторидов до 80 мол. % $\text{PbF}_2 + \text{AlF}_3$ приводит к снижению лг р до 9 (рис. г, кр. 3).

Сложный характер изменения свойств стекол данных систем от состава можно связать также с образованием разных фторидных структурных группировок.

$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2(\text{AlF}_3)$ եւ $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՖԵՋԻԿԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Դ. Ս. ԳԱՐՐԻՅԱՆ, Բ. Վ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Օ. Կ. ԳՅՈՎԶՅԱՆ եւ Վ. Դ. ԽԱԼԻՆԿ

Ուսումնասիրված են $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2(\text{AlF}_3)$ և $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ համակարգերում ապակիների խտությունը, բյուրեղացման ընդունակությունը, գծային ընդարձակման հերմային գործակիցը $100\text{—}200^\circ$ տիրույթում և տեսակարար դիմադրությունը:

SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CLASSES IN $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2(\text{AlF}_3)$ AND $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ SYSTEMS

G. S. GABRIELIAN, B. V. PETROSSIAN, O. K. GEOKCHIAN
and V.D. KHALILIEV

Some properties, such as, density (d), crystallization ability, thermal coefficient of linear expansion ($\alpha_{100-300^\circ\text{C}}$), temperature of glassforming (T_g) and specific resistance of glasses (ρ) in $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2(\text{AlF}_3)$ and $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ systems have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Габриелян Г. С., Еремина Г. П., Кобак Е. Н., Халилев В. Д.,—Физика и химия стекла, 1984, т. 10, № 5, с. 619.
2. Мазурин О. В. — Электрические свойства стекла Тр. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1962, с. 31.
3. Пронкин А. А. — Физико-химические свойства расплавленных и твердых электролитов. В сб. науч. тр., Киев, 1979, с. 45.
4. Лидьярд А. — Ионная проводимость кристаллов. М., Наука, 1962, с. 23.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 214—221 (1987 г.)

УДК 541.11/12

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

С. С. КАРАХАНИЯН, Э. А. САЯМЯН, Дж. П. ЕГИАЗАРЯН,
Т. И. КАРАПЕТЯН и Г. Т. МИРЗОЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 I 1986

Изотермическим методом растворимости при 25° изучена четверная взаимная система $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Составы равновесных твердых фаз установлены методом Скрейнемаккера и подтверждены рентгенографическими, кристаллооптическими и термографическими исследованиями.

Установлено, что в системе образуются следующие твердые фазы:

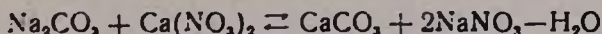
CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Рис. 4, табл. 3, библиограф. ссылок 11.

При взаимодействии растворимых солей кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ или CaCl_2) с карбонатами натрия, калия или аммония выделяется мало-растворимое соединение—углекислый кальций. При этом квалификация полученного продукта зависит от степени чистоты исходных растворов.

Было установлено, что использованием исходных технических растворов, предварительно очищенных по методу [1], возможно получить CaCO_3 марки «ос. ч.».

С целью выяснения условий наиболее полного выделения углекислого кальция из растворов нами было предпринято изучение солевого равновесия в системе



Для изучения растворимости в указанной системе необходимы данные по растворимости в ограничивающих ее тройных системах. Растворимость в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ исследована рядом авторов [2, 3]. Установлено, что в простой эвтонической системе кристаллизуются исходные компоненты — NaNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, исследованной при температурах 10 и 25°, состоит из трех ветвей кристаллизации, отвечающих NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [4].

Система $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ исследована в широком температурном интервале [5]. Изотерма растворимости при 25° состоит из ветвей кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$ и CaCO_3 .

Грань четверной взаимной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ исследована нами ввиду отсутствия литературного материала.

В литературе отсутствуют сведения по растворимости в четверной взаимной системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°.

Экспериментальная часть

Система $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ исследована методом установления равновесия в термостате при 25°. Исходными солями служили нитрат кальция и углекислый кальций марки «х. ч.».

Реакционные емкости с исходными компонентами в различных соотношениях $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CaCO}_3 = 9:1, 8:2, 7:3, 6:4$ и т. д. термостатировались при периодическом перемешивании для установления равновесия, наступающего в течение 25—30 суток. Следует отметить, что при установлении ячеек системы к насыщенному раствору азотнокислого кальция прибавлялось расчетное количество CaCO_3 в виде сухой соли. После установления равновесия осадок отделялся от фильтрата и проводился анализ обеих фаз на компоненты: CaO , CO_2 и NO_3 , Ca^{2+} определяли комплексометрическим титрованием [6], CO_3^{2-} — объемным методом [7], NO_3 — после восстановления его до аммиака, по методу Деварда [8].

Изотерма растворимости системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ состоит из ветвей кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и CaCO_3 , пересекающихся в эвтонической точке. Состав эвтонического раствора: 51,56 масс. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 0,019 масс. % CaCO_3 (рис. 1).

Исходными солями для исследования четверной взаимной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ служили карбонат натрия марки «ос. ч.», нитрат кальция с содержанием примеси по железу $5 \cdot 10^{-4}$ и нитрат натрия марки «х. ч.».

Изучение растворимости проводили изотермическим методом.

Равновесие определяли постоянством химического состава жидкой фазы. Время установления равновесия 20—25 суток.

Анализ жидкой фазы и твердого „остатка“ (Ca^{2+} , NO_3^- , CO_3^{2-}) проводили по вышеуказанным методам [6—8], а Na^+ вычисляли по разнице.

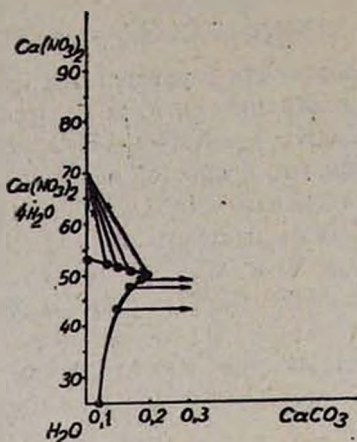


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — CaCO_3 — H_2O при 25°C.

Таблица 1

Данные рентгенографического исследования твердых фаз системы
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

CaCO_3		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		NaNO_3	
J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n
10	3,850	8	5,313	45	7,801	2	3,892
45	3,337	4	4,061	100	5,202	10	3,033
100	3,029	6	3,014	40	4,401	3	2,793
40	2,490	10	2,892	40	3,152	2	2,531
25	2,284	7	2,674	30	3,006	7	2,326
50	2,088	5	2,365	40	2,811	2	2,114
35	1,9156	4	4,197	40	2,320	5	1,883
25	1,875	5	1,906	30	2,038	3	1,641
10	1,626	3	1,792	—	—	2	1,543

Состав твердых фаз устанавливали методом Скрейнмакерса. Экспериментальные данные по растворимости во взаимной четверной системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ представлены графически по методу Йенеке [9] и приведены в табл. 1.

Состав эвтонических точек представлен в табл. 2.

На диаграмме (рис. 2) приведена схема расположения полей кристаллизации солей, причем масштаб по оси абсцисс увеличен в 100 раз.

На рис. 3 представлены солевая и водная проекции полей кристаллизации CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и NaNO_3 в мол. %. Проекция воды строилась перпендикулярно солевой проекции указанных солей. На рис. 4 приведены солевая и водная проекции полей кристаллизации CaCO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

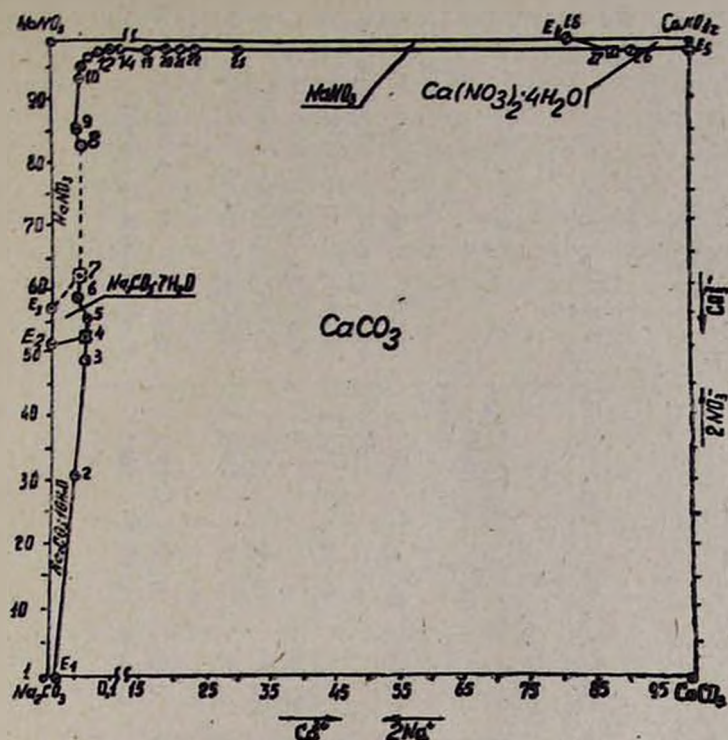


Рис. 2. Диаграмма растворимости четверной взаимной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{NaNO}_3 + \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C .

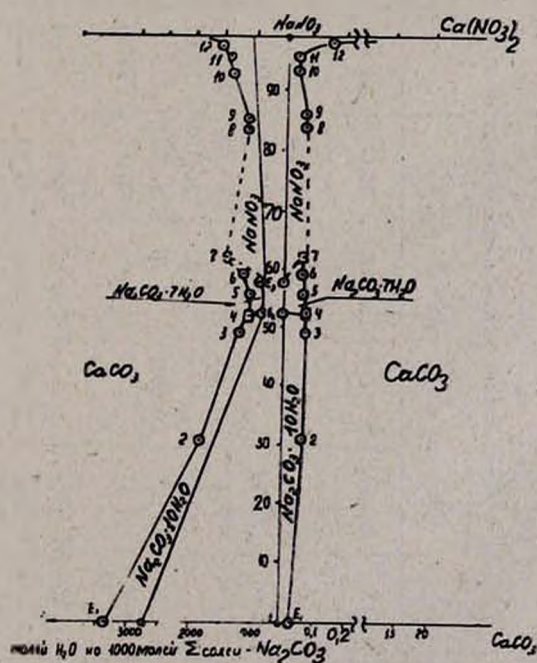


Рис. 3. Диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в области кристаллизации CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и NaNO_3 .

Таблица 2

Состав эвтонических точек четверной взаимной системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

№ точки	Жидкая фаза, масс. %					Индексы					Твердая фаза
	Na_2CO_3	NaNO_3	CaCO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	H_2O	2Na^+	2NO_3^-	Ca^{2+}	CO_3^{2-}	моли воды на 1000 молей Σ солей	
E ₁	14,81	—	0,001	—	85,19	99,99	—	0,01	100	3402	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$
E ₂	15,40	27,30	—	—	57,30	100,0	52,45	—	47,55	1036	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
E ₃	14,36	30,78	—	—	54,86	100,0	57,46	—	42,54	964	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$
E ₄	—	12,08	—	52,73	35,19	18,07	100,0	81,93	—	500	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$
E ₅	—	—	0,001	52,26	45,73	—	99,97	100,0	0,03	770	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$
4	15,0	27,1	—	0,03	57,87	99,94	52,86	0,06	47,14	1069	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$
7	14,36	37,78	—	0,03	47,83	99,94	62,20	0,06	37,80	1339	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3 + \text{CaCO}_3$
27	—	7,35	0,01	51,00	41,64	12,19	99,97	87,81	0,03	657	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + \text{NaNO}_3$

Таким образом, в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° обнаружено пять полей кристаллизации — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , CaCO_3 и поле кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, возникающее за счет дегидратирующего действия других солей и занимающее незначительную часть диаграммы. Основная часть диаграммы растворимости принадлежит полю кристаллизации малорастворимого карбоната кальция (рис. 2).

В связи с тем, что экспериментально нам не удалось получить точный состав эвтонического раствора четверной взаимной системы (т. 7), мы его установили графически, экстраполяцией ветвей кристаллизации соответствующих соединений.

Таблица 3
Относительные размеры полей
кристаллизации в системе
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Соединение	Относительные размеры полей кристаллизации в системе
CaCO_3	98,0
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1,26
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,06
NaNO_3	0,41
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,27

Примечание: Сумма всех полей кристаллизации принята за 100%.

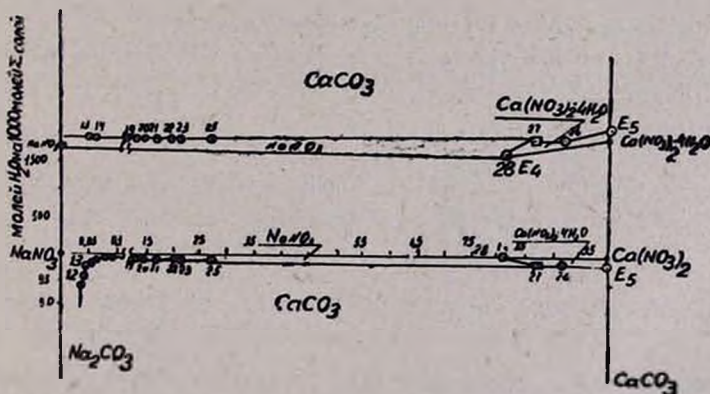
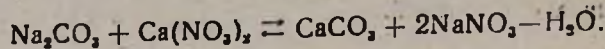


Рис. 4. Диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в области кристаллизации CaCO_3 , NaNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

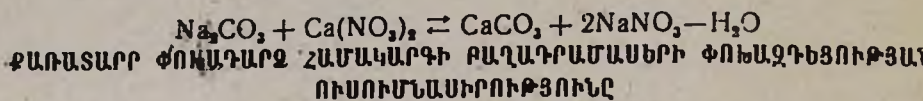
Поля выделения твердых фаз ограничены следующими ветвями совместной кристаллизации: CaCO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ /от E_1 до т. 4/, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /от т. 4 до E_2 /, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и CaCO_3 /от т. 4 до т. 7/, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и NaNO_3 /от т. 7 до E_3 /, и NaNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /от т. 27 до E_5 /.

Состав равновесных твердых фаз подтвержден данными кристаллооптического и рентгенографического анализов, находящимися в полном соответствии с известными в литературе [4, 10, 11] (табл. 2). Согласно кристаллооптическому анализу, углекислый кальций представлен оформленными кристаллами ромбической формы с сильным двупреломлением. Размеры зерен преобладающие 5—7 μ , агграты — 25 + 35 μ . Показатель преломления $N_z = 1,656$, $N_p = 1,48$. Объемный вес 0,8892 г/см³.

В табл. 3 представлены относительные размеры полей кристаллизации солей на диаграмме растворимости в четверной взаимной системе.



Как видно из представленных данных, наибольшее поле кристаллизации, принадлежащее углекислому кальцию, составляет 98% от общей поверхности квадрата Йенеке (табл. 3).



Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆԻԱՆ, Է. Ա. ՍԱՅԱՄԻԱՆ, Ջ. Գ. ԵՂԻԱԶԱՐԻԱՆ,
Տ. Ի. ԿԱՐԱՊԵՏԻԱՆ ԵՎ Գ. Տ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ

Իզոթերմիկ լուծելիության մեթոդով 25°-ում ուսումնասիրված է $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ քառատարր փոխադարձ համակարգը:

Հավասարակշռական պինդ ֆազերի բաղադրությունը որոշված է Սկրեյնեյկ-Մակերսի մեթոդով և հաստատված է ռենտգենոգրաֆիական, կրիստալոօպտիկական և թերմոգրաֆիական ուսումնասիրություններով:

Որոշված է, որ համակարգում բյուրեղանում են հետևյալ պինդ ֆազերը՝ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 :

A STUDY OF COMPONENTS INTERACTION IN $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ REVERSIBLE SYSTEM AT 25°C

S. S. KARAKHANIAN, E. A. SAYAMIAN, J. P. YEGHIAZARIAN,
T. I. KARAPETIAN and O. T. MIRZOYAN

By method of isothermic solubility at 25°C $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ reversible system has been studied. The equilibrium composition of solid studied. The equilibrium composition of solid phases has been established by Skreynemakers' method and was proved by X-ray, crystallooptical, as well as thermographical studies. The following solid phases have been established to be formed: NaNO_3 , CaCO_3 .

1. Авт. свид. 983772 (1982). СССР/Караханян С. С., Киракосян Р. М., Саямян Э. А., Егизарян Дж. П., Мирзоян Г. Т./ — Бюлл. изобр. 1983, № 2.
2. L'gaieff F. — Z. anorg. Chem., 1936, 169, 336.
3. Пинаевская Е. И., Антошкина Н. Л., Гусева Г. Г. — ЖНХ 1961, т. 34, № 8, с. 1722.
4. Плещев В. Е., Куртова Л. В. — ЖНХ 1985, т. 10, № 6, с. 1371.
5. Bury C. R., Redd R. — J. Chem. Soc., 1933, 1161.
6. Пришибил Р. — Комплексоны в химическом анализе. ИЛ. М., 1960, с. 304.
7. Петрашень В. И. — Объемный анализ. Госхимиздат, М., 1946, 147 стр.
8. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. — Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, М., 1957 г.
9. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков К. Я. — Основы физико-химического анализа. М., АН СССР, 1976, 490 стр.
10. Михеев В. И. — Рентгенометрический определитель минералов. Госгеотехиздат, М., 1957 г. 857 стр.
11. Cumulative Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction data: Including the fifth set of cards (1953)—ASTM, Philadelphia, 1969—367p.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 221—226 (1987 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 620.191+547.298

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-ОКСИЭТИЛЬНУЮ ГРУППУ

Г. О. ТОРОСЯН, С. С. АВАГЯН, А. Х. НАЗАРЕТЯН, С. Н. САРГСЯН,
Л. Л. КАРАПЕТАН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН,

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 22 VII 1985

Исследована ингибирующая активность ряда солей четырехзамещенного аммония с 2-оксиэтильной группой при кислотной коррозии для Ст.-45. Снятием поляризационных кривых катодного выделения водорода и анодного растворения Ст.-45 показано, что некоторые из изучаемых солей являются эффективными катодными ингибиторами. Установлено, что ингибирующая активность солей аммония возрастает с удлинением углеводной цепи одного из заместителей до децильного фрагмента, а далее наблюдается даже незначительное понижение активности, как в случае додецильной группы:

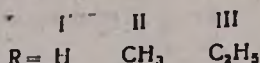
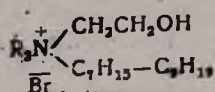
Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Известно защитное действие азотсодержащих органических соединений в растворах минеральных кислот [1]. Ранее было показано, что ряд амидов и четвертичных аммониевых солей (ЧАС) может быть применен в качестве ингибиторов кислотной коррозии [2—4]. Высокую ингибирующую активность проявляют ЧАС с ацильными группами [3].

С целью расширения области применения ЧАС в этом направлении нами изучены защитные свойства солей четырехзамещенного аммония, содержащих 2-оксиэтильную группу. Основное достоинство этих со-

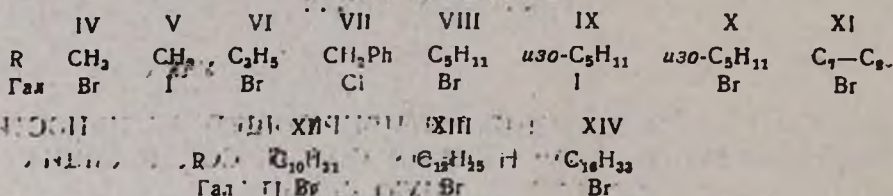
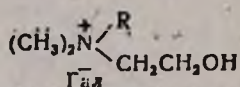
лей—их доступность и невысокая стоимость, связанные с применением широко распространенных этаноламинов и их алкилзамещенных аналогов.

В настоящем сообщении исследуются ЧАС общей формулы:

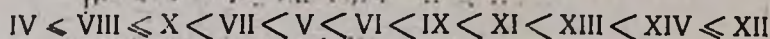


Показано, что более высокую активность проявляет ЧАС с двумя метильными заместителями. Применяемая смесь алкилгалогенидов $\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{C}_9\text{H}_{19}$ для синтеза ЧАС из аминоксанола является легкодоступным промышленным продуктом (ТУ 6-22-5-76)..

На основании N,N-диметилаксаноламина синтезированы ЧАС с различными алкильными группами.

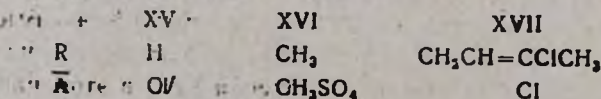
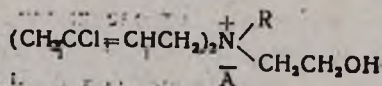


Ингибирующая активность возрастает в ряду:



Как видно из рис. 1а, б, ингибирующая активность резко возрастает в ряду C_5-C_{10} , а дальнейшее увеличение длины углеродного радикала даже частично снижает ингибирующую активность, как в случае соли XIII. Как и следовало ожидать, замена противоиона Br на J резко увеличивает ингибирующую активность молекулы ЧАС.

Известно, что ингибирующие свойства азотсодержащих соединений резко возрастают при введении в молекулу 3-хлор-2-бутенильной группы [2]. То же самое наблюдается и в данном случае. Однако увеличение числа таких заместителей существенно не влияет на ингибирующую активность, даже понижает ее (рис. 2).



Введение метилсульфатной группы в молекулу сильно снижает ингибирующие свойства.

Исследованы также ЧАС с аллильным фрагментом.

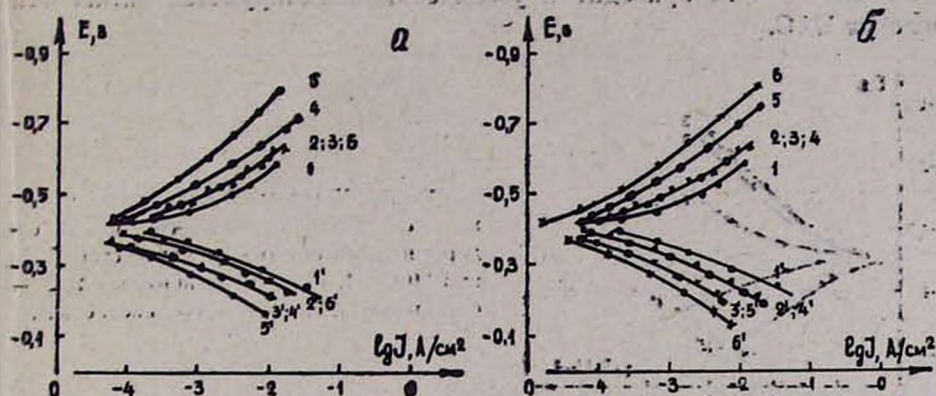
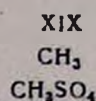
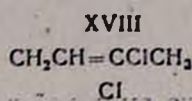
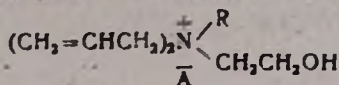


Рис. 1. Катодные и анодные полимеризационные кривые Ст-45 в 14% HCl при содержании ингибитора в количестве 5 г/л при 20°C: а. 1, 1' — без ингибитора, 2, 2' — соединение X, 3, 3' — соединения V, 4, 4' — соединение IX, 5, 5' — соединения XIV, 6, 6' — соединения IV. б. 1, 1' — без ингибитора, 2, 2' — соединения VI, 3, 3' — соединения VII, 4, 4' — соединения VIII, 5, 5' — соединения XIII, 6, 6' — соединения XII (Во всех рисунках катодные данные без штриха, анодные — со штрихом).

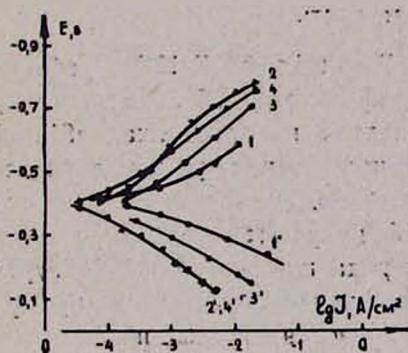


Рис. 2. Катодные и анодные поляризационные кривые Ст-45 в 14% HCl при содержании ингибитора в количестве 5 г/л при 20°C: 1, 1' — без ингибитора, 2, 2' — соединения XV, 3, 3' — соединения XVI, 4, 4' — соединения XVII.

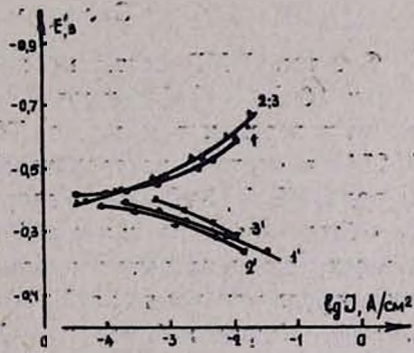
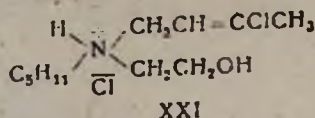
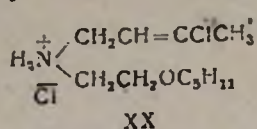


Рис. 3. Катодные и анодные поляризационные кривые Ст-45 в 14% HCl при содержании ингибитора в количестве 5 г/л при 20°C: 1, 1' — без ингибитора, 2, 2' — соединения XVIII, 3, 3' — соединения XIX.

По ингибирующей активности указанные соли сильно уступают ЧАС XV—XVII (рис. 3).

Изучена ингибирующая активность ЧАС, содержащих амильный радикал у азота или кислорода.



Как видно из рис. 4, замещение амильной группой у атома кислорода аминоспирта приводит к увеличению ингибирующей активности молекул ЧАС.

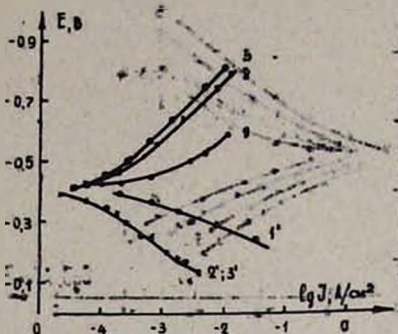
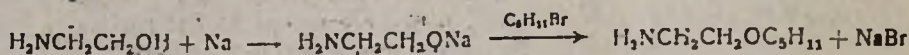


Рис. 4. Катодные и анодные поляризационные кривые Ст-45 в 14% HCl при содержании ингибитора в количестве 5 г/л при 20°C: 1, 1' — без ингибитора, 2, 2' — соединение XXI, 3, 3' — соединение XX.

Синтез солей четырехзамещенного аммония осуществлен обычным методом. Синтез О-алкилпроизводного аминоспирта осуществлен по схеме:



Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B», рабочая частота 60 МГц, ИК спектры — на спектрофотометре UR-20 в виде суспензии в вазелиновом масле. ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей *n*-бутанол: этанол: уксусная кислота: вода, 10:7:3:2. Проявление — парами йода.

Общее описание синтеза ЧАС. ЧАС получают смешением эквимолярных количеств амина и алкилгалогенида при комнатной температуре в среде метанола за 2—30 ч. После удаления метанола промывают абс. эфиром и фильтруют. Данные приведены в таблице.

Синтез О-амилоксиэтиламина. К смеси 8,3 г (0,1 моля) натрия алкоголята моноэтаноламина, 2,8 г (0,05 моля) порошкообразного гидроксида калия, 2,06 г (0,0064 моля) бромистого тетрабутиламмония в 40 мл бензола при перемешивании и нагревании (60—65°) прикапывали 9,66 г (0,064 моля) бромистого амила за 15 мин. Нагревание продолжали 2 ч. Реакционную смесь охлаждали и отфильтровывали. Фильтрат промывали 15—20 мл воды, органический слой отделяли и сушили над сульфатом магния. После отгонки бензола перегонкой получено 4,8 г (57%) О-амилоксиэтиламина, т. кип. 120—123°/80 мм, n_D^{20} 1,4320, d_4^{20} 0,8227. Найдено %: С 64,24; Н 12,75; N 10,83. $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NO}$. Вычис-

лено %: С 64,12; Н 12,98; N 10,69. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1120 (СОС), 1580, 3280, 3350 (NH_2). Спектр ПМР, δ , м. δ .: 0,86 с (3Н, CH_3), 1,14—1,52 м (6Н, 3CH_2), 2,8 т (2Н, NCH_2), 3,4—3,7 м (4Н, $2\text{CH}_2\text{O}$).

Четвертичные аммониевые соли I—XXI

Таблица

ЧАС	Выход, %	R_f	Т. пл., °С	Брутто-формула	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	Гал	N	Гал
I	98	0,47	98—100	—	—	—	—	—
II, XI	96	0,57	114—115	—	—	—	—	—
III	96	0,52	130	—	—	—	—	—
IV	98	0,45	—	—	—	—	—	—
V	96	0,37	248	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NOI}$	6,16	54,75	6,06	54,98
VI	98	0,27	46	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NOBr}$	6,51	38,19	6,67	35,09
VII	96	0,25	42	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NOCl}$	6,41	16,55	6,50	16,46
VIII	97	0,32	80	$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{NOBr}$	5,95	33,49	5,83	33,33
IX	95	0,38	67	$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{NOI}$	4,79	44,42	4,88	44,25
X	95	0,40	53	$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{NOBr}$	5,92	33,50	5,83	33,33
XII	92	0,25	155	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{NOBr}$	4,75	25,70	4,52	25,81
XIII	97	0,33	170	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NOBr}$	4,26	23,81	4,14	23,67
XIV	97	0,29	160	$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{NOBr}$	3,29	20,43	3,55	20,30
XV	90	0,43	55—57	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NOCl}_3$	5,21	13,10	5,10	12,93
XVI	93	0,52	55—57	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NOCl}_2$	3,92	—	3,85	—
XVII	94	0,44	60—61	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NOCl}_4$	3,71	9,92	3,86	9,78
XVIII	88	0,32	78—80	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NOCl}_2$	5,40	13,17	5,26	13,35
XIX	91	0,68	91—93	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_5$	5,18	—	5,24	—
XX	93	0,28	—	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NOCl}_2$	5,28	13,80	5,47	13,87
XXI	97	0,66	67—69	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NOCl}_2$	5,30	13,65	5,47	13,87

Электрохимические исследования проводили на электроде из стали марки Ст-45 в 14% растворе соляной кислоты. Рабочая поверхность—торец цилиндрического стержня площадью 0,28 см^2 . Нерабочая часть изолирована фторопластом. Электрод обрабатывали наждачной шкуркой 00, ацетоном и окисью магния. В качестве ингибитора использовали 0,5% водный раствор ЧАС. Катодные и анодные поляризационные кривые снимали при 20° на потенциостате П-5848 в потенциодинамическом режиме (60 мВ/мин) без перемешивания в трехэлектродной ячейке. Электрод сравнения—хлорсеребряный ЭВЛ-1М1, вспомогательный—платиновый.



2-ՈՐՄԻՔԻԼԱՅԻՆ ԽՈՒՄՔ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԶՈՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ՍԽՔԵԶԸ ԵՎ ԱՐԳԵԼԱԿԻԶ ՀԱՏԿՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ:

Գ. Հ. ԲՈՐՈՍՅԱՆ, Ս. Ս. ՍԱԼԳՅԱՆ, Ա. Խ. ՆԱԶԱՐԵՅԱՆ, Ս. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Լ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ,
Կ. Մ. ԲԱՆՄԱՅՅԱՆ ԵՎ Ա. Թ. ԲԱՔՅԱՆ

Մինթզգվել են 2-օքսիէթիլային խումբ պարունակող շորորոդային ամոնիումային աղեր և ուսումնասիրողէ՛ր որպէս թթվային կոռոզիայի արգելակիչներ պողպատի համար: Զրածնի կատողային անջատման և պողպատի անոդային լուծման բենձաքման կորերով ցույց է տրված, որ աղերի մի մասն ունեն արտահայտված կատողային արգելակիչ հատկութիւններ: Այդ հատկութիւնն աճում է ալկիլային խմբերից մեկի ածխաջրածնային շղթայի երկարացմամբ:

SYNTHESIS OF 2-OXYETHYL CONTAINED QUATERNARY AMMONIUM SALTS AND THEIR INHIBITION PROPERTIES INVESTIGATIONS

G. H. TOROSSIAN, S. S. AVAGIAN, A. Kh. NAZARETIAN, S. N. SAROSSIAN,
L. P. KARAPETIAN, K. Ts. TAHMAZIAN and A. T. BABAYAN

2-Oxyethyl contained quaternary ammonium salts have been synthesized and their efficiency as an acid corrosion inhibitors for „Steel-45“ has been investigated. Analysis of polarization curves of hydrogen evolution on cathode and steel anode solution have shown that certain synthesized salts are the appropriate cathode corrosion inhibitors. It has been found that the inhibition properties of the title compounds enhance with the lengthening of one of the hydrocarbon chains.

ЛИТЕРАТУРА

1. Базезин С. А. — Защита металлов, 1965, т. 1, 377 с.
2. Антонян С. Б., Тогмазян Н. К., Меликян Т. Р., Рафаелян Д. Г., Торосян Г. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 12, с. 1025.
3. Антонян С. Б., Гекчян Г. Г., Тагмазян Н. К., Торосян Г. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 12, с. 1027.
4. Торосян Г. О., Антонян С. Б., Гекчян Г. Г., Паравян С. Л., Мкртчян А. Т., Погосян Г. М., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 4, с. 273.

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XXX. ПОВЕДЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-ОКСИЭТИЛЬНУЮ ГРУППУ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Г. О. ТОРОСЯН, А. Х. НАЗАРЕТЯН, А. А. ПАШАЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

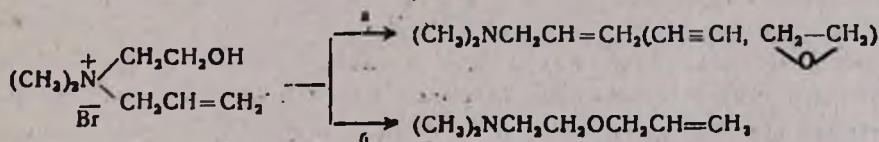
Поступило 30 I 1986

Изучено поведение четвертичных аммониевых солей, содержащих 2-оксиэтильную группу, при 100—105° в присутствии порошкообразной щелочи. Показано, что в зависимости от строения соли имеют место либо отщепление 2-оксиэтильной группы, либо перегруппировка с образованием аминокэфира.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

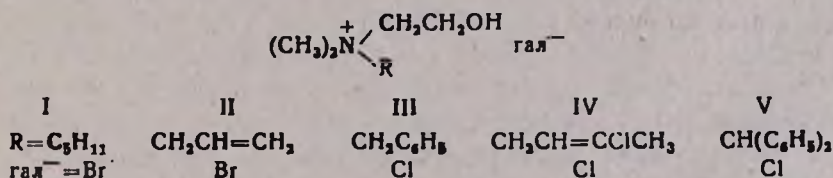
Известно, что диметилбензил- и диметилбензгидрил-2-оксиэтил-аммонийхлориды при 165—180° подвергаются внутримолекулярному О-алкилированию с образованием соответствующих эфиров диметиламиноламина [1, 2]. Первая из названных солей под действием амида натрия в жидком аммиаке почти количественно перегруппировывается по Соммле [3].

В настоящей работе изучено поведение четвертичных аммониевых солей с 2-оксиэтильной группой в двухфазных системах. Установлено, что диметилалил-2-оксиэтиламмонийбромид при 100—105° подвергается одновременно внутримолекулярному О-алкилированию и щелочному расщеплению по схеме:

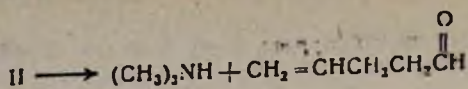


При более низких температурах реакции не идут.

В системе «жидкость—твёрдая фаза» (KOH, толуол) исследовано поведение четвертичных аммониевых солей строения:



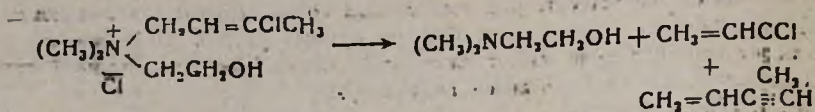
Найдено, что соль I в этих условиях исключительно подвергается расщеплению по пути «а» с образованием диметиламина. При переходе к аллильному или бензильному аналогам (соли II и III) наряду с реакцией расщепления наблюдается перегруппировка с образованием аминокэфиров (путь «б»), а в случае соли II—также реакция перегруппировки-расщепления:



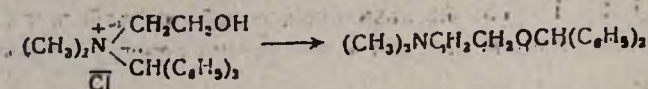
Необходимо отметить, что в случае соли III образования продукта перегруппировки Соммле не замечено.

Ранее при расщеплении солей указанного типа в водно-щелочной среде в качестве неаминных продуктов были выделены ацетилен и этиленгликоль (или окись этилена) [4]. Количество ацетилена не превышало 10—15%. Нами установлено, что в присутствии порошкообразного едкого кали из трех перечисленных неаминных продуктов получается только ацетилен с выходом 48—85%.

Соль IV в изучаемой системе подвергается расщеплению по схеме:



Соль V в этой же системе подвергается исключительно перегруппировке с образованием аминоэфира, как и при термической обработке [3].



Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе «Perkin Elmer 12B» в CCl_4 с рабочей частотой 60 МГц, с внутренним стандартом ТМС. ИК спектры записаны на приборе UR-20 в тонком слое или в вазелиновом масле. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей бутанол : этанол : уксусная кислота : вода, 10 : 7 : 3 : 2. Четвертичные аммониевые соли получены взаимодействием диметил-2-оксиэтиламина с галогенидами в эфир-ацетонитрильной среде при 20—60° в течение 2—20 ч, с последующим удалением растворителя и перекристаллизацией. Данные относительно солей приведены в таблице.

Взаимодействие со щелочью диметилаллил-2-оксиэтиламмонийбромида (II). Смесь 12,6 г (0,06 моля) соли II, 3,36 г (0,06 моля) порошкообразного едкого кали в сухом толуоле нагревали при 100—105° 2 ч в условиях отгонки толуола и части продуктов в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником и промывалкой, содержащими титрованный раствор соляной кислоты. В конце системы были подсоединены промывалки с реактивом Илосвая. По окончании расщепления остаток в реакционной колбе экстрагировали эфиром, эфирный экстракт прибавляли к содержимому приемника. Обратным титрованием соединенных солянокислых растворов определяли общее количество амина. Получено 0,053 моля (88%) амина. Из этого количества подщелачиванием и экстрагированием эфиром получено 2,7 г (35%) диметил-2-аллилоксиэтиламина, т. кип. 135—138°

680 м.м, n_D^{20} 1,4098. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,13 с (6H, 2CH₃), 2,40 т (2H, NCH₂), 3,43 т (2H, NCH₂CH₂O), 3,92 д (2H, OCH₂CH=CH₂), 4,90—6,12 м (3H, CH=CH₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1100 (COC), 1640, 3080 (C=CH₂). Выделено также 0,6 г (11%) диметилаллиламина, т. кип. 60°/680 м.м, n_D^{20} 1,3820 [6].

Таблица

Четвертичные аммониевые соли, содержащие 2-оксиэтильную группу

ЧАС	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Брутто-формула	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	гал	N	гал
$(CH_3)_3N^+ \begin{matrix} CH_2CH=CH_2 \\ CH_2CH_2OH \\ Br^- \end{matrix}$ II	92	46	0,27	C ₇ H ₁₆ NOBr	6,51	38,19	6,57	38,09
$(CH_3)_3N^+ \begin{matrix} n-C_5H_{11} \\ CH_2CH_2OH \\ Br^- \end{matrix}$ I	93	53	0,40	C ₉ H ₂₂ NOBr	5,92	33,50	5,83	33,33
$(CH_3)_3N^+ \begin{matrix} CH_2CH-CClCH_3 \\ CH_2CH_2OH \\ Cl^- \end{matrix}$ IV	90	56	0,36	C ₈ H ₁₇ NOCl ₂	6,31	16,72	6,54	16,59

В качестве неаминных продуктов получено 3,15 г (35%) продукта кротоновой конденсации пентен-4-аля с т. кип. 95—97°/20 м.м, n_D^{20} 1,4832. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 110°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Ацетилен определен качественно (раствор Илосвая розового цвета).

Взаимодействие со щелочью диметилбензил-2-оксиэтиламмонийхлорида (III). Аналогично предыдущему из 12,93 г (0,06 моля) соли III, 3,36 г (0,06 моля) порошкообразного едкого кали в течение 2 ч при 100—105° в толуоле получили 1,2 г (11%) диметил-2-бензилоксиэтиламина с т. кип. 115—120°/5 м.м, n_D^{20} 1,5125 [1]. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,12 с (6H, 2CH₃), 2,38 т (2H, NCH₂), 3,40 т (2H, NCH₂CH₂O); 4,41 с (2H, OCH₂), 7,11 м (5H, C₆H₅). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1100 (COC), 920, 1590, 3030, 3060, 3090 (C₆H₅). Выделили 2,6 г (57%) диметилбензиламина, т. кип. 170—172°/680 м.м, n_D^{20} 1,4988 [6]. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,08 с (6H, 2CH₃), 3,27 с (2H, CH₂), 7,15 м (5H, C₆H₅).

За время реакции в газометре собралось 650 мл (в пересчете на нормальные условия) (48%) ацетилена.

Взаимодействие со щелочью диметиламин-2-оксиэтиламмонийбромида (I). Аналогично из 14,4 г (0,06 моля) соли I и 3,36 г (0,06 моля) порошкообразного едкого кали получили 6,4 г (93%) диметиламинами-на с т. кип. 118—120°/680 м.м, n_D^{20} 1,4061 [6]. Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,8—1,3 м (9H, (CH₃)₂CH₂), 2,05 с (6H, 2CH₃), 3,47 м (2H, NCH₂) [6].

В газометре собралось 1140 мл (в пересчете на нормальные условия) (85%) ацетилен.

Взаимодействие со щелочью диметил(3-хлор-2-бутенил)-2-оксэтиламмоний хлорида (IV). Аналогично из 12,84 г (0,06 моля) соли IV и 3,36 г (0,06 моля) порошкообразного едкого кали получили 0,37 г (7%) хлоропрена, т. кип. 58°/680 мм [6], 1,34 г (43%) винилацетилена. Из реакционной смеси выделили 2,78 г (52%) диметилэтанолamina с т. кип. 130—132°/680 мм [6].

Взаимодействие со щелочью диметилбензгидрил-2-оксэтиламмоний хлорида (V). Аналогично из 17,5 г (0,06 моля) соли V и 3,36 г (0,06 моля) порошкообразного едкого кали получили 12 г (78%) бензгидрилового эфира—диметиламиноэтанолa, т. кип. 190—193°/12 мм, n_D^{20} 1,5552. ПМР спектр, δ , м. д.: 2,08 с (6H, 2CH₃), 2,41 т (2H, NH₂), 3,40 т (2H, CH₂O), 5,02 с (1H, CH), 7,18 ш (10H, 2C₆H₅). Т. пл. гидрохлорида 165—167° [3]. Ацетилен не получен.

Поведение диметилаллил-2-оксэтиламмонийбромидa (II) в водно-щелочной среде. Смесь 12,6 г (0,06 моля) соли II и 7 мл 10 N водного раствора едкого кали нагревали при 100—105° 2 ч. Получили 1,7 г (22%) диметил-2-аллилоксиэтиламина, т. кип. 135—138°/680 мм, n_D^{20} 1,4098. Получили также 1,5 г (30%) диметилаллиламина с т. кип. 68° [6].

ԱՄՈՆԻՈՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ ԱԿԻԼԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՆԵՐՈՒՄ

XXX. 2-ՕՔՍԵԹԻԼԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎԱՐՔԸ ՀԻՄՆԱԾՈՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ա. Խ. ՆԱԶԱՐԵՏՅԱՆ, Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ Լ Ա. ԲԱՐԱՅԱՆ

Աստիճանաբարված է 2-օքսիէթիլային խումբ պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերի վարքը փոշեկերպ հիմքի ներկայութեամբ 100—105°-ում: Ցույց է տրված, որ կախված աղի կառուցվածքից տեղի ունի կամ 2-օքսիէթիլային խմբի պոկում, կամ վերախմբավորում ամինոէթերի գոյացմամբ, և կամ երկու պրոցեսները միաժամանակ:

AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

XXX. ON BEHAVIOUR OF 2-OXYETHYL GROUP CONTAINED QUATERNARY AMMONIUM SALTS IN BASIC MEDIUM

G. H. TOROSSIAN, A. Kh. NAZARETIAN, A. A. PASHAYAN
and A. T. BABAYAN

It has been studied the behaviour of 2-oxyethyl group contained quaternary ammonium salts in the presence of powdered base at 100—105°C. It has been shown that depending on structure of initial salt either the elimination of 2-oxyethyl group or the rearrangement resulting aminoether takes place or both processes simultaneously proceed.

1. Кузнецов С. Г., Чигарева С. М. — ЖОрХ, 1970, т. 6, вып. 4, с. 861.
2. Jones G. C., Hauser Ch. R. — J. Org. Chem., 1962, vol. 27, № 3, p. 806.
3. Harms A. F., Nauta W. Th. — Rec. Trav. Chim., 1952, vol. 71, № 3, p. 431.
4. Бабалян А. Т., Гамбуриян Л. Х., Чухаджян Э. О. — ДАН-АрмССР, 1967, т. 44, № 1, с. 29.
5. Бабалян А. Т., Миртиросян Г. Т. — ЖОХ, 1961, т. 31, вып. 3, с. 819.
6. Слыварь орг. соедин. — М., ИЛ, 1949.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 231—238 (1987 г.).

УДК 547.811+547.772+547.853.3+548.0:53

СИНТЕЗ И АНТИМУТАГЕННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАГИДРОПИРАНА. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-5-(2,2-ДИМЕТИЛ- 4-ТЕТРАГИДРОПИРАНИЛ)ПИРАЗОЛА

Р. С. ВАРТАНЯН, Р. С. ШАГИНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН, С. В. ЛИНДЕМАН,
Ю. Т. СТРУЧКОВ, Т. П. САРКИСЯН и Г. М. ПАРОНИКЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна

АН Армянской ССР, Ереван

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова

АН СССР, Москва

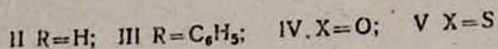
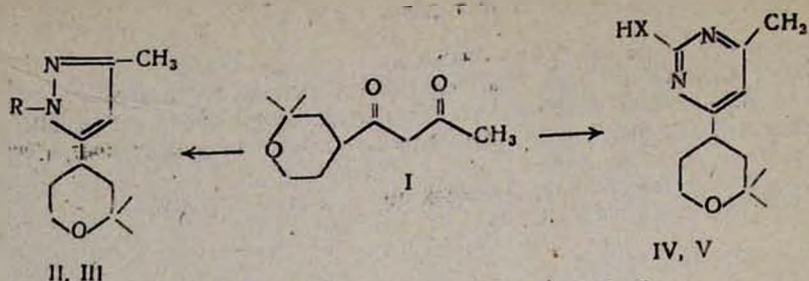
Поступило 19 IV 1985

Исходя из 1-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)-1,3-бутандиона синтезированы некоторые тетрагидропиранилзамещенные пиразолы и пиримидины, среди которых найдены вещества с коронарорасширяющим и антимутагенным действием. Проведено рентгеноструктурное исследование 1-фенил-3-метил-5-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пиразола.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылки 9.

Известно, что соединения, содержащие тетрагидропирановый цикл, обладают противокашлевым действием, коронарорасширяющей активностью, противовоспалительными и анальгетическими свойствами. Тетрагидропирановое кольцо является составной частью ряда антибиотиков и тромбосанов [1].

С учетом сказанного нами осуществлен синтез некоторых новых неконденсированных бигетероциклов—производных тетрагидропирана—с использованием в качестве исходного вещества синтезированного нами ранее 1-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)-1,3-бутандиона (I) [2, 3]. Последний был введен в реакции гетероциклизации с 1,2- и 1,3-бинуклеофилами, такими как гидразин, фенилгидразин, мочевины и тиомочевина, с целью получения тетрагидропиранилзамещенных пиразолов II, III и пиримидинов IV, V.



Если реакции несимметричных β-дикетонов с незамещенными бинуклеофилами протекают однозначно, то их взаимодействие с монозамещенными гидразинами должно приводить к смеси изомерных пиразолов. Однако при взаимодействии дикетона I с фенилгидразином был получен всего один продукт реакции. Положение фенильной группы в этом продукте—1-фенил-3-метил-5-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)-пиразоле (III)—было установлено с помощью рентгеногеноструктурного анализа.

Большинство длин связей и валентных углов в молекуле III имеют обычные значения (табл. 1). Наблюдаемое увеличение длин внутрициклических связей с участием атома С(2) (относительно аналогичных связей с участием атома С(6)), по-видимому, обусловлено стерическими напряжениями, создаваемыми двумя Ме-заместителями при С(2), что подтверждается и уменьшением внутрициклического угла О(1)С(2)С(3) (109,4(2)°) по сравнению с углом О(1)С(6)С(5) (112, О(2)°). Аналогично присутствие двух объемистых заместителей в соседних положениях пиразольного цикла приводит к увеличению длины связи С(9) N(10) /1,369(2) Å/ по сравнению со связью N(11)—С(12) /1,327(2) Å/.

Конформация тетрагидропиранового кольца в III—кресло. При этом из двух возможных форм (с пиразольным циклом в аксиальном или экваториальном положении) реализуется та, которая обладает минимальными пространственными затруднениями, т. е. е-конформер. Стремлением к уменьшению стерической напряженности определяется и ориентация соседних объемистых фенильного и тетрагидропиранового заместителей относительно центрального пиразольного цикла. Так, из трех возможных гош-ориентаций тетрагидропиранового заместителя реализуется та, при которой этот заместитель максимально удален от фенильного (торсионный угол С(13)С(9)С(4)С(5) 40,0(2)°. В свою очередь, Ph-цикл выведен из сопряжения с пиразольным (двугранный угол 43,4°), при этом его ипсо-атом С(15) заметно отклоняется от плоскости пиразольного кольца /на 0,121(2) Å/ (рис. 1).

Биологические испытания полученных соединений показали, что тетрагидропиранилпириимидины IV и V обладают коронарорасширяющим действием. Так, соединение IV в дозе 0,1 мг/кг увеличивает коронарный кровоток на 40—50% по сравнению с исходным уровнем, а соединение V—на 20—30% в той же дозе. Тетрагидропиранилпиразолы II и III не оказали заметного влияния на объемную скорость коронарного кровотока.

Генетическое действие полученных соединений II—V изучали на ауксотрофных штаммах: *Escherichia coli* P-678 thr и *Actinormyces rimosus* 222 lys методом доза—эффект.

Таблица 1

Длина связей (d , Å) и валентные углы (ω , град)

Связь	d	Угол	ω
O (1)—C (2)	1,442 (2)	C (2) O (1) C (6)	114,8 (2)
O (1)—C (6)	1,429 (3)	O (1) C (2) C (3)	109,4 (2)
C (2)—C (3)	1,523 (3)	O (1) C (2) C (7)	110,7 (2)
C (2)—C (7)	1,528 (3)	O (1) C (2) C (8)	104,7 (2)
C (2)—C (8)	1,509 (4)	C (3) C (2) C (7)	111,5 (2)
C (3)—C (4)	1,527 (3)	C (3) C (2) C (8)	110,0 (2)
C (4)—C (5)	1,526 (3)	C (7) C (2) C (8)	110,4 (2)
C (4)—C (9)	1,491 (3)	C (2) C (3) C (4)	113,4 (2)
C (5)—C (6)	1,509 (4)	C (3) C (4) C (5)	107,7 (2)
C (9)—N (10)	1,369 (2)	C (3) C (4) C (9)	111,5 (2)
C (9)—C (13)	1,371 (3)	C (5) C (4) C (9)	112,4 (2)
N (10)—N (11)	1,374 (2)	C (4) C (5) C (6)	110,6 (2)
N (10)—C (15)	1,426 (2)	O (1) C (6) C (5)	112,0 (2)
N (11)—C (12)	1,327 (2)	C (4) C (9) N (10)	125,1 (2)
C (12)—C (13)	1,389 (3)	C (4) C (9) C (13)	129,7 (2)
C (12)—C (14)	1,496 (3)	N (10) C (9) C (13)	105,2 (2)
C (15)—C (16)	1,385 (3)	C (9) N (10) N (11)	112,0 (1)
C (15)—C (20)	1,377 (3)	C (9) N (10) C (15)	129,7 (2)
C (10)—C (17)	1,381 (3)	N (11) N (10) C (15)	118,0 (1)
C (17)—C (18)	1,368 (3)	N (10) N (11) C (12)	104,5 (2)
C (18)—C (19)	1,365 (4)	N (11) C (12) C (13)	111,3 (2)
C (19)—C (20)	1,380 (3)	N (11) C (12) C (14)	120,4 (2)
		C (13) C (12) C (14)	128,3 (2)
		C (9) C (13) C (12)	107,0 (2)
		N (10) C (15) C (16)	118,8 (2)
		N (10) C (15) C (20)	121,6 (2)
		C (16) C (15) C (20)	119,6 (2)
		C (15) C (16) C (17)	120,0 (2)
		C (16) C (17) C (18)	120,0 (2)
		C (17) C (18) C (19)	120,1 (2)
		C (18) C (19) C (20)	120,7 (2)
		C (19) C (20) C (15)	119,6 (2)

Мутагенное действие исследуемых соединений определяли по частоте встречаемости обратных мутаций от ауксотрофного к прототрофному состоянию по локусам, ответственным за синтез треонина и лизина. Контролем служили мутации, появившиеся спонтанно [4].

Антимутагенное действие изучали на тех же тест-культурах. Исследовано их влияние на частоту встречаемости спонтанно возникших

Координаты атомов ($\cdot 10^4$, для атомов Н $\cdot 10^3$) и температурные параметры $B_{\text{изо}}^{\text{изв}}$ и $B_{\text{изо}}$ (для атомов Н)

Таблица 2

Атом	x	y	z	$B_{\text{изо}}^{\text{изв}}, \text{\AA}^2$	Атом	x	y	z	$B_{\text{изо}}, \text{\AA}^2$
O (1)	9995 (1)	4145 (1)	8628 (1)	5,89 (5)	H (3,1)	729 (2)	488 (1)	615 (2)	4,7 (4)
C (2)	9173 (1)	4359 (2)	7662 (2)	5,25 (8)	H (3,2)	801 (2)	540 (1)	755 (2)	4,4 (4)
C (3)	7838 (2)	4760 (1)	7080 (2)	4,48 (7)	H (4)	695 (2)	347 (1)	721 (1)	3,9 (4)
C (4)	7135 (2)	4096 (1)	7645 (2)	4,03 (6)	H (5,1)	824 (2)	454 (1)	954 (2)	6,4 (5)
C (5)	8098 (2)	3907 (2)	9079 (2)	5,34 (8)	H (5,2)	774 (2)	342 (1)	950 (2)	6,6 (5)
C (6)	9400 (2)	3508 (2)	9206 (2)	6,30 (8)	H (6,1)	1008 (2)	345 (1)	1019 (2)	6,2 (5)
C (7)	8998 (2)	3446 (2)	6425 (2)	7,11 (10)	H (6,2)	928 (2)	283 (1)	872 (2)	6,4 (5)
C (8)	9926 (2)	5140 (2)	6937 (3)	7,77 (11)	H (7,1)	985 (2)	320 (2)	659 (2)	9,9 (7)
C (9)	5854 (2)	4531 (1)	7476 (2)	3,73 (6)	H (7,2)	850 (2)	363 (2)	548 (2)	8,2 (6)
N (10)	4624 (1)	4300 (1)	6494 (1)	3,51 (5)	H (7,3)	851 (3)	289 (2)	663 (2)	10,6 (7)
N (11)	3629 (1)	4827 (1)	6585 (1)	4,04 (5)	H (8,1)	1072 (2)	486 (2)	703 (2)	8,7 (6)
C (12)	4258 (2)	5393 (1)	7628 (2)	4,34 (7)	H (8,2)	1009 (2)	573 (2)	756 (2)	9,8 (7)
C (13)	5623 (2)	5232 (1)	8208 (2)	4,49 (7)	H (8,3)	913 (2)	540 (2)	600 (2)	10,3 (7)
C (14)	3496 (2)	6096 (2)	8036 (2)	6,50 (10)	H (13)	627 (2)	551 (1)	895 (2)	4,7 (4)
C (15)	4248 (2)	3553 (1)	5520 (2)	3,43 (6)	H (14,1)	263 (3)	622 (2)	737 (2)	10,3 (7)
C (16)	3158 (2)	2970 (1)	5292 (2)	4,22 (7)	H (14,2)	336 (3)	582 (2)	870 (3)	11,7 (8)
C (17)	2780 (2)	2236 (1)	4361 (2)	4,92 (7)	H (14,3)	401 (3)	669 (2)	845 (3)	11,4 (8)
C (18)	3484 (2)	2,83 (1)	3668 (2)	5,27 (8)	H (16)	269 (2)	308 (1)	576 (2)	4,6 (4)
C (19)	4544 (2)	2669 (2)	3875 (2)	4,96 (8)	H (17)	201 (2)	185 (1)	421 (2)	5,1 (4)
C (20)	4924 (2)	3415 (1)	4787 (2)	4,09 (6)	H (18)	322 (2)	158 (1)	307 (2)	6,3 (5)
					H (19)	502 (2)	260 (1)	341 (2)	6,1 (5)
					H (20)	563 (2)	381 (1)	492 (1)	4,3 (4)

мутаций у микроорганизмов и на мутации, индуцированные УФ лучами. УФ облучение проводили бактерицидной лампой БУФ-30 на расстоянии 60 см от источника облучения по известной методике [5]. В качестве позитивных контролей брали известные протекторы: 2-меркаптоэтил-амин (МЭА) и цистамин [6—8]. Исследования показали, что все исследуемые соединения, изученные в различных молярных концентрациях, не обладают мутагенной активностью.

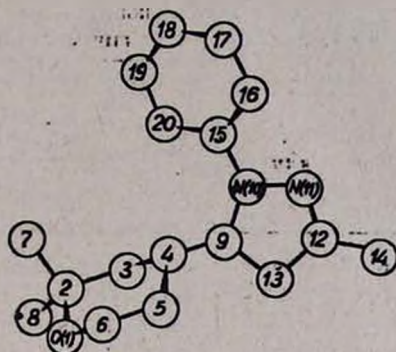


Рис. Строение молекулы III с нумерацией атомов.

Влияние исследуемых соединений и контрольных протекторов на спонтанно возникшие мутации у тест-культур приведены в табл. 3. Как видно из таблицы, эти соединения оказывают заметное антимуtagenное действие, индуцируя мутации меньше, чем спонтанно возникшие в контрольных вариантах опытов в отношении треонинового локуса кишечной палочки в пределах 34—50%, а в отношении лизинового локуса актиномицетов—в пределах 19—40%.

Таблица 3

Влияние исследуемых соединений и контрольных протекторов на мутации, индуцированные спонтанно у кишечной палочки и актиномицетов

Соединение	Доза		Escherichia coli P-678 thr			Actinomyces rimosus 222 lys		
	ммоль	мкг	выживаемость, %	встречаемость ревертантов на 10 ⁶ выживших клеток		выживаемость, %	встречаемость ревертантов на 10 ⁵ выживших спор	
				число	% к контролю		число	% к контролю
II	10	10	100	3,5	50	101	4,05	81
III	10	10	125	4,62	66	114	3,05	61
IV	10	10	115	4,62	66	131	3,0	60
V	10	10	125	4,62	66	109	3,65	73
МЭА	100	10	96	3,78	54	96	2,64	52,7
цистамин	25	10	97	6,5	93	106	2,65	53
контроль (спонтанная мутация)			100	7	100	100	5	100

В табл. 4 приведены данные изучения влияния исследуемых соединений и контрольных протекторов на индукцию УФ лучами мутаций у актиномицетов. Из этих данных видно, что соединения II—V оказывают заметное защитное действие, уменьшая частоту мутаций в пределах 10—52%.

Таблица 4

Влияние исследуемых соединений и контрольных протекторов на мутации, индуцированные УФ лучами у актиномицетов

Соединение	Доза		Актиомицет <i>Actinomyces rinosus</i> 222 lys		
	м.к.г	мг/л	выживаемость, %	встречаемость ревертантов на 10^5 выживших спор	
				число	% к контролю
II	10	10	178	2,56	64
III	10	10	109	3,6	90
IV	10	10	166	2,4	48
V	10	10	165	2,56	64
МЭА	100	10	175	2,34	58,4
цистамин	25	10	126	3	75
контроль (УФ-мутация)		100	100	4	100

Экспериментальная часть

ИК спектры регистрировались на приборе UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометре «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС, масс-спектры—на приборе МХ-1320 с прямым вводом образца в область ионизации. ТСХ проводилась на пластинках «Silufol UV-254», проявитель—пары йода.

Параметры ячейки и интенсивности 1587 отражений монокристалла III измерены при 23° на 4-кружном автоматическом дифрактометре «Hilger-Watts Y-290» (λ МоК α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\max}$ 27°). Кристаллы моноклинные, $a = 11,2665$ (7), $b = 13,6395$ (8), $c = 11,5412$ (7) Å, $\beta = 116,880$ (4) $^\circ$, $V = 1569,6$ (2) Å 3 , пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$ ($C_{12}H_{22}N_2O$), $M = 270,4$, $d_{\text{мол}} = 1,144$ г/см 3 . Структура расшифрована прямым вводом (программа MULTAN) и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов Н рассчитаны геометрически (атомы Н Ме-групп заданы в скрещенной конформации относительно связей С—С) и уточнены МНК в изотропном приближении. Окончательное значение фактора расхожимости $R = 0,035$ ($R_w = 0,044$) по 1515 отражениям с $I \geq 3 \sigma$.

Координаты и температурные параметры атомов представлены в табл. 2. Все расчеты проведены на ЭВМ «Eclipse S/200» по программам INEXTL [9].

3-Метил-5-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пиразол (II). Смесь 2 г (0,01 моля) β-дикетона I и 0,6 г (0,01 моля) 85% водного раствора гидразингидрата оставляют при комнатной температуре на 1 ч, затем растворяют в эфире и промывают водой. Эфирный слой сушат сульфатом магния, отгоняют растворитель, перегоняют. Получают 1,6 г (82%) пиразола II в виде стекловидного вещества с т. кип. 150—151°/1 мм. R_f 0,31 (ацетон-гексан, 1:2). Найдено %: С 67,64; Н 9,20; N 14,68. $C_{11}H_{18}N_2O$. Вычислено %: С 68,01; Н 9,34; N 14,42. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1585 (аром. кольцо пиразола), 3190—3250 (NH). Спектр ПМР (в CCl_4), $\delta, \text{м. д.}$: 13,57 с (1H, NH), 5,67 с (1H, $CH=C$), 3,40—3,80 м (2H, 6- CH_2), 2,80 м (1H, 4-CH), 2,20 с (3H, $CH_3C=N$), 1,26—2,00 м (4H, 3- CH_2 , 5- CH_2), 1,17 с (6H, 2- CH_3).

1-Фенил-3-метил-5-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пиразол (III). Смесь 1 г (0,005 моля) β-дикетона I и 0,5 г (0,053 моля) фенилгидразина оставляют на ночь в эксикаторе над серной кислотой. Добавляют 5—6 мл гексана, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают гексаном. Получают 1 г (74%) III с т. пл. 68—69°, R_f 0,50 (ацетон-гексан, 1:2). Найдено %: С 75,15; Н 8,50; N 10,62. $C_{17}H_{22}N_2O$. Вычислено %: С 75,52; Н 8,20; N 10,36. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1560 (аром. кольцо пиразола), 1600 (аром. кольцо бензола). Спектр ПМР (в CCl_4), $\delta, \text{м. д.}$: 7,30 с (5H, C_6H_5), 5,82 с (1H, $CH=C$), 3,37—3,70 м (2H, 6- CH_2), 2,90 м (1H, 4-CH), 2,17 с (3H, $CH_3C=N$), 1,16—1,78 м (4H, 3- CH_2 , 5- CH_2), 1,06 с (6H, 2- CH_3). Масс-спектр, m/e : 270 (M^+).

2-Окси-6-метил-4-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пиримидин (IV). Смесь 1,4 г (0,007 моля) дикетона I, 0,75 г (0,0115 моля) мочевины, 2,4 мл конц. соляной кислоты в 13 мл спирта кипятят в течение 16 ч. Отгоняют спирт, остаток подщелачивают 25% водным раствором аммиака. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают холодной водой. Получают 0,5 г (32%) IV с т. пл. 177—178°, R_f 0,59 (метанол). Найдено %: С 64,61; Н 8,20; N 12,35. $C_{12}H_{18}N_2O_2$. Вычислено %: С 64,84; Н 8,16; N 12,60. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1620 ($C=C$), 1660 ($C=N$), 1690 ($C=O$), 3200, 3380—3400 (NH) (оксо-форма). Спектр ПМР (в $DMCO-d_6$), $\delta, \text{м. д.}$: 6,10 с (1H, $CH=C$), 2,20 с (3H, $CH_3C=C$), 1,20 с (6H, 2- CH_3). Масс-спектр, m/e : 222 (M^+).

2-Меркапто-6-метил-4-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пиримидин (V). Раствор 2 г (0,01 моля) дикетона I, 1,6 г (0,02 моля) тиомочевины и 2,6 мл конц. соляной кислоты в 20 мл этилового спирта кипятят в течение 3 ч. Отгоняют спирт, остаток подщелачивают 25% водным раствором аммиака. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают холодной водой. Получают 0,86 г (36%) V с т. пл. 157—158°, R_f 0,63 (ацетон-гексан, 2:1). Найдено %: С 60,09; Н 8,00; N 11,93; S 13,05. $C_{12}H_{18}N_2OS$. Вычислено %: С 60,47; Н 7,61; N 11,75; S 13,45. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1280 ($C=S$), 1615 ($C=C$), 1655 ($C=N$), 3100, 3300—3330 (NH) (тио-форма). Спектр ПМР (в $DMCO-d_6$), $\delta, \text{м. д.}$: 5,50 с (1H, $CH=C$), 1,80 с (3H, $CH_3C=C$), 1,07 с (6H, 2- CH_3). Масс-спектр, m/e : 238 (M^+).

ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՑԻԿԼԻԿ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ
ԱՆՏԻՄՈՒՏԱԳԵՆԱՑԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ: 1-ՖԵՆԻԼ-3-ՄԵԹԻԼ-5-(2,2-ԴԻՄԵ-
ԹԻԼ-4-ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻԼ)ՊԻՐԱԶՈԼԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈԼԱՑԻՆ
ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

ԲՆ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Բ. Ս. ՇԱԳԻՆՅԱՆ, Ժ. Վ. ՀԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Վ. ԼԻՆԴԵՄԱՆ,
ՅՈՒ. Տ. ՍՏՐՈՒՉԿՈՎ, Թ. Պ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Գ. Մ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

ԾԼՆԵԼՈՎ 1-(2,2-դիմեթիլ-4-տետրահիդրոպիրանիլ)-1,3-բուտանդիոնից
սինթեզված են մի քանի տետրահիդրոպիրանիլտեղակալված պիրազոլների և
պիրիմիդինների ածանցյալներ, որոնց շարքում հայտնաբերված են սրտի կո-
րոնար անոթները լայնացնող և անտիմոտադենային հատկություններով
օժտված միացություններ, իրագործված է 1-ֆենիլ-3-մեթիլ-5-(2,2-դիմեթիլ-
4-տետրահիդրոպիրանիլ) պիրազոլի ռենտգենակառուցվածքային ուսումնասի-
րությունը:

SYNTHESIS AND ANTIMUTAGENIC PROPERTIES OF SOME CYCLIC DERIVATIVES OF TETRAHYDROPYRAN. THE CRYSTALLIC AND MOLECULAR STRUCTURE OF 1-PHENYL-3-METHYL-5-(2,2-DIMETHYL-4-TETRAHYDRO- PYRANYL)PYRAZOLE

R. S. VARTANIAN, R. S. SHAGHINIAN, Zh. V. GHAZARIAN, S. V. LINDEMAN,
Yu. T. STRUCHKOV, T. P. SARKISIAN and G. M. PARONIKIAN

Some new tetrahydropyranylsubstituted pyrazoles and pyrimidines
have been synthesized from 1-(2,2-dimethyl-4-tetrahydropyranyl)-1,3-bu-
tanedione. There were obtained substances with coronarodilatory and
antimutagenic activity among them. The single-crystalle X-ray- analysis
of 1-phenyl-3-methyl-5-(2,2-dimethyl-4-tetrahydropyranyl)pyrazole has
been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вартанян Р. С., Вартанян С. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 9, с. 728.
2. Вартанян Р. С., Шагинян Р. С., Вартанян С. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 7, с. 472.
3. Вартанян Р. С., Шагинян Р. С., Мамбреян Ш. П. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 55.
4. Пароникян Г. М., Акопян Л. Г., Дарбинян Г. А., Тумасян Э. А. — Генетика, 1977, т. 13, № 9, с. 1621.
5. Миллер Дж. — Эксперименты в молекулярной генетике, М., Мир, 1976.
6. Батикян Г. Г., Арутюнян Р. М. — Бюл. ж. Армении, 1975, т. 28, № 1, с. 3.
7. Рачинский Ф. Ю., Мозжухин А. С., Славачевская Н. М., Тахк Л. И. — Учен. 1959, т. 28, № 12, с. 1488.
8. Яшунский В. Г. — Усп. хим., 1975, т. 44, № 3, с. 531.
9. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 9, с. 1029.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

ХСII. СИНТЕЗ 3-ЦИАНОКУМАРИНА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА С ЦИАНОКУСУСНЫМ ЭФИРОМ

А. А. АВЕТИСЯН, Э. В. ВАНЯН, Дж. И. ГЕЗАЛЯН и А. Г. ГАЛСТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 VII 1985

Показано, что взаимодействие салицилового альдегида с циануксусным эфиром в присутствии диалкиламинов и в условиях межфазного катализа приводит к 3-цианокумарину и 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирану.

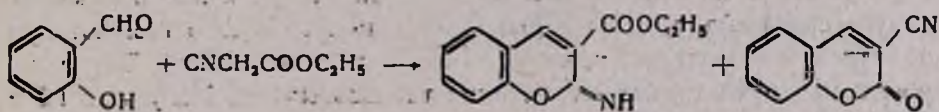
Табл. 1, библи. ссылок 2.

Изучена конденсация салицилового альдегида с циануксусным эфиром в присутствии диалкиламинов и в условиях межфазного катализа.

Установлено, что указанная конденсация при мольном соотношении компонентов 1 : 1 в присутствии 20 мол. % диэтиламина при комнатной температуре в течение 4 ч приводит одновременно к образованию 3-цианокумарина и 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирана с выходом 21 и 6%, соответственно. В аналогичных условиях в присутствии других диалкиламинов также получают указанные продукты с невысокими выходами. Данные приведены в таблице.

На выходы продуктов сильно влияет количество катализатора. Так, при увеличении количества диэтиламина до 40 мол. % выход 3-цианокумарина увеличивается до 61%. Выход 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирана составляет при этом 10%.

Установлено, что наличие каталитического количества воды практически не действует на выходы продуктов.



Изучена также конденсация салицилового альдегида с циануксусным эфиром в условиях межфазного катализа с использованием в качестве катализатора фазового переноса катамина АБ. Реакцию осуществляют с применением каталитической системы диэтиламин—бензол—катамин АБ, взятых в различных количествах.

Показано, что оптимальными условиями реакции являются соотношение исходных компонентов 1 : 1 в присутствии диэтиламин—бензол—катамин АБ в количествах 20 мол. % диэтиламина, 25 мл бензола, 8 г катамина АБ, при комнатной температуре и длительности процесса 4 ч. Результаты реакции в присутствии различных количеств катализаторов приведены в таблице.

Взаимодействие салицилового альдегида с циануксусным эфиром
в присутствии диалкиламинов и в условиях межфазного катализа
(диэтиламин—бензол—катамин АБ)

Катализатор	Количество	Выход, %	
		3-циано- кумарин	2-имино-3- этоксикар- бонил- α -бен- зопирин
Дипропиламин	20 мол. %	16	7
Дибутиламин	—	15	13
Диэтиламин	40 мол. %	61	10
Дипропиламин	40 мол. %	49	8
Дибутиламин	40 мол. %	40	9
Диэтиламин—бензол—катамин АБ	0,1 мол. %—25 мл—8 г	—	59
" " "	0,5 мол. %—25 мл—8 г	32	5
" " "	1 мол. %—25 мл—8 г	60	—
" " "	1,4 мол. %—25 мл—8 г	63	—
" " "	20 мол. %—25 мл—8 г	70	—

В условиях межфазного катализа с применением каталитической системы поташ—бензол—катамин АБ указанная конденсация приводит только к образованию 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирана с выходом 66 %.

Следует особенно отметить, что на характер полученных веществ сильно влияет также соотношение исходных реактивов. Так, увеличение относительного количества циануксусного эфира до 1 : 2 как в присутствии диалкиламинов, так и в условиях межфазного катализа приводит к образованию только 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирана с количественным выходом.

Экспериментальная часть

Взаимодействие салицилового альдегида с циануксусным эфиром.

а) Смесь 6,10 г (0,05 моля) салицилового альдегида, 6,78 г (0,06 моля) циануксусного эфира, 0,075 г (0,01 моля) диэтиламина оставляют при комнатной температуре 4 ч, затем добавляют 25 мл спирта. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, перекристаллизовывают. Получают 1,8 г (21 %) 3-цианокумарина с т. пл. 182—183° (из спирта) и 0,65 г (6 %) 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирана с т. пл. 136—137° (из спирта) [1, 2].

б) Смесь 6,10 г (0,05 моля) салицилового альдегида, 6,78 г (0,06 моля) циануксусного эфира, 3,45 г (0,025 моля) поташа, 8 г катамина АБ в 25 мл бензола оставляют на 2 дня при комнатной температуре. Затем подкисляют разбавленной соляной кислотой (1 : 1), фильтруют и получают 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирин с выходом 7,1 г (66 %).

в) Смесь 6,10 г (0,05 моля) салицилового альдегида, 11,3 г (0,1 моля) циануксусного эфира, 0,02 моля диэтил-, дипропил- или дибутиламин-

нов оставляют при комнатной температуре на 4 ч. После соответствующей обработки получают 92—94% 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирана.

г) Смесь 6,10 г (0,05 моля) салицилового альдегида, 11,3 г (0,1 моля) циануксусного эфира, 1,5 г (0,02 моля) диэтиламина, 8 г катамина АБ в 25 мл бензола оставляют при комнатной температуре на 4 ч. После обработки аналогично опыту «б» получают 9,7 г (90%) 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирана.

ՀԱՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԱԳԵՅԱՆ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԴԱՎԱՌՈՒՄ

XCII. Յ-ՑԻԱՆՈՒՄԱՐԻՆԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՍԱԼԻԿԻԼԱԼԴԵԶԻՄԻ ԵՎ ՑԻԱՆՔԱՍԱՆՍԹԵՐԻ ԷՍԹԵՐԻ ՓՈԽԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՄԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Է. Վ. ՎԱՆԻԱՆ, Զ. Ի. ԳԵԶԱԼԻԱՆ և Հ. Հ. ԳԱԼՍՏԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ սալիցիլալդեհիդի և ցիանքապախաթթվի էսթերի ին-
տազդեցությունը դիալկիլամինի ներկայությամբ և միջֆազային կատալիզի
պայմաններում բերում է 3-ցիանոկումարինի և 2-իմինո-3-էթօքսիկարբոնիլ- α -
բենզոպիրանի առաջացման:

INVESTIGATION ON THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

XCII. SYNTHESIS OF 3-CYANOCUMARIN BY INTERACTION OF SALICYLIC
ALDEHYDE WITH CYANOACETIC ESTER

A. A. AVETISSIAN, E. V. VANIAN, J. I. GEZALIAN and H. H. GALSTIAN

It has been shown, that under the conditions of interphase transfer catalysis, by interaction of salicylic aldehyde with cyanoacetic ester in the presence of dialkylamines; 3-cyanocumarin, and 2-amino-3-ethoxy-carbonyl- α -benzopyran are formed.

Լ Ի Տ Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. Krovengel E., Arnot R. — Ber., 1904, vol. 37, p. 4496.
2. Ավետիսյան Ա. Ա., Վանյան Յ. Վ., Դանջյան Մ. Դ. — ХГС, 1979, № 9, с. 1181.

ВЛИЯНИЕ БЕНЗИЛДЕЦИЛАМИНА НА КИНЕТИКУ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

Дж. Д. ГРИГОРЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, Н. М. БЕПЛЕРЯН,
А. В. БАБАХАНИЯН и В. О. БАБАЯН

Ереванский государственный университет
Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна

Поступило 7 1 1986

Изучено влияние маслорастворимого бензилдециламина на кинетику эмульсионной полимеризации стирола. Показано, что бензилдециламин практически не влияет на акт инициирования. С увеличением его концентрации скорость процесса и средняя молекулярная масса полистирола уменьшаются. Это, по-видимому, связано с участием бензилдециламина в актах передачи цепи, а также с влиянием на свойства адсорбционных слоев, имеющих на полимерно-мономерных частицах и капельках мономера, стабилизированного эмульгатором.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылки 10.

Амины с персульфатами применяются как инициирующая система при эмульсионной полимеризации (ЭП) [1, 2]. В зависимости от природы амина они могут распределяться между различными зонами эмульсионной системы (между водной фазой, капельками мономера, адсорбционными слоями, имеющимися на капельках мономера). Это обстоятельство может иметь существенное влияние на скорость бимолекулярной реакции между персульфатом и амином.

В данной работе нами изучено влияние бензилдециламина (БДА) ($C_6H_5CH_2NHC_{10}H_{21}$) на инициирующую способность персульфата калия (ПК) и кинетические закономерности ЭП стирола. Эмульгатор—алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (Е-30), соотношение фаз вода : стирол = 2 : 1. Скорость инициирования ЭП стирола определялась методом ингибирования [3] с применением азотоксильного стабильного радикала (RNO). Подробности очистки стирола, ПК и метода проведения опытов описаны в [4]. Средняя молекулярная масса (СММ) полистирола определяется вискозиметрически при 30° в бензоле [5], а межфазное натяжение—методом максимального давления в пузырьке на приборе Ребиндера [6].

БДА синтезировали взаимодействием децилбромида с 5-кратным избытком бензиламина. Полученный амин был выделен известным методом и очищен перегонкой в вакууме. Он практически не растворяется в воде. Его вводили в систему со стиролом и, следовательно, амин находится в капельках стирола. Естественно ожидать, что при проникновении ПК в капельки стирола или в дальнейшем в образовавшиеся полимерно-мономерные частицы (ПМЧ) будет протекать химическое взаимодействие между ПК и амином, что скажется на кинетике ЭП стирола вообще и на акте инициирования в частности. Кинетические кривые ЭП стирола в зависимости от концентрации БДА приведены на рис. 1.

Из данных рис. 1 и табл. 1 следует, что с увеличением концентрации БДА скорость полимеризации стирола и СММ полистирола уменьшаются. Эти закономерности практически не изменяются в присутствии второго амина—водорастворимого триэтаноламина (ТЭоЛА) (табл. 1). При сравнении наших экспериментальных данных с литературными [7] замечаем, что порядки по эмульгатору и ПК в присутствии БДА также не меняются (рис. 2), и скорость ЭП выражается уравнением:

$$W = k[\text{Эм}]^{0,55 \pm 0,05} \cdot [\text{ПК}]^{0,45 \pm 0,05} \cdot \frac{a}{b + [A]}, \quad (1)$$

где $[A]$ — концентрация амина, a и b — константы.

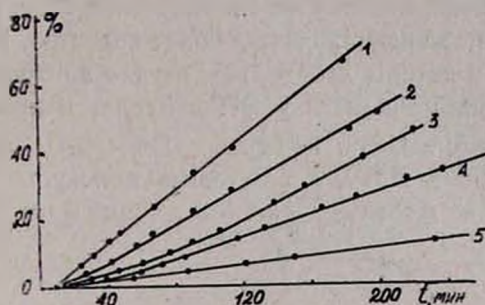


Рис. 1. Кинетические кривые ЭП стирола в зависимости от концентрации БДА при $t = 40^\circ$, $[\text{ПК}] = 1,37 \cdot 10^{-3}$, $[\text{E-30}] = 6,37 \cdot 10^{-2}$ моль/л: 1 — 0,0, 2 — 0,18, 3 — 0,92, 4 — 1,84, 5 — 3,70 моль/л.

Таблица 1

Влияние концентрации БДА на скорость ЭП стирола и на СММ полистирола в отсутствие (1) и в присутствии ТЭоЛА (2).

$[\text{ТЭоЛА}] = 0,025$, $[\text{ПК}] = 1,7 \cdot 10^{-3}$, $[\text{E-30}] = 6,37 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 $t = 40^\circ$ (1) и 30° (2)

$C \cdot 10^2$, моль/л	W , %/мин	$\bar{M} \cdot 10^{-6}$	$C \cdot 10^2$, моль/л	W , %/мин	$\bar{M} \cdot 10^{-6}$
1			2		
0	0,37	26,0	0	1,06	6,1
0,60	0,28	11,0	1,50	0,95	5,1
3,07	0,25	9,0	3,07	0,90	4,5
6,14	0,16	7,0	4,90	0,87	2,8
12,28	0,06	—	15,10	0,59	2,0
—	—	—	24,53	0,55	0,9

Как следует из данных табл. 2, БДА поверхностно-активен и совместно с молекулами (или ионами) Е-30 может участвовать в образовании адсорбционного слоя на капельках стирола. По-видимому, этим обусловлено наступление независимости скорости ЭП от концентрации Е-30 при его более низких концентрациях (рис. 2).

С целью выяснения механизма действия БДА на суммарную скорость полимеризации естественно начать изучение его действия, в пер-

вую очередь, на акт иницирования. Из рис. 3 следует, что скорость иницирования описывается уравнением

$$W_i = k_i [\text{ПК}] \quad (2)$$

Таким образом, БДА не участвует в акте иницирования. Дополнительным доводом в пользу этого заключения является независимость E_i от БДА и значение K_i . E_i , равное 135 ± 2 кДж/моль, что совпадает со значением E гомолиза ПК в воде, и не меняется константа скорости иницирования $K_i = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ при $t = 40^\circ$ [8]. Здесь могут быть две альтернативы: либо БДА не реагирует с ПК, что мало вероятно, т. к. многие вторичные амины окисляются ПК, либо ПК и БДА находятся в разных фазах, поэтому их столкновение мало вероятно. По нашему мнению, второе предположение более вероятно. К подобному заключению пришли и авторы работы [9], изучая влияние маслорастворимого дифениламина на кинетику ЭП стирола. Вышеизложенное приводит к следующему выводу: во-первых, ионы $S_2O_8^{2-}$ «не входят» в капельки стирола или в ПМЧ, и во-вторых, молекулы БДА из капелек стирола или ПМЧ не диффундируют в водную фазу.

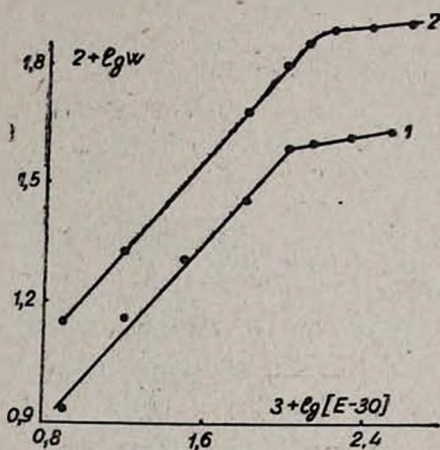


Рис. 2. Зависимость $\lg W$ от $\lg [E-30]$ в отсутствие (2) и в присутствии (1) БДА.

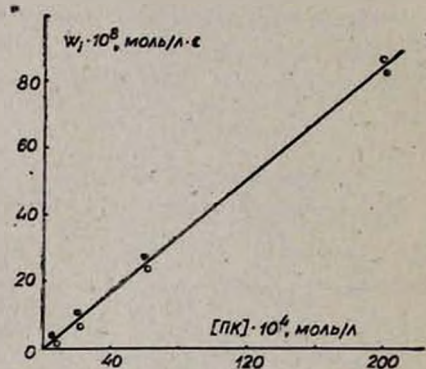
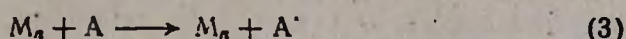


Рис. 3. Зависимость W_i от $[ПК]$ в отсутствие (x) и в присутствии (●) БДА.

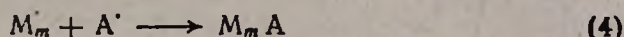
Таблица 2
Влияние БДА на межфазное натяжение на границе раздела фаз вода/стирол (σ_1) и 2% водный раствор Е-30/стирол (σ_2) при $t = 25^\circ$

$C_{\text{БДА}},$ мо.л/л	σ_1	σ_2
0,0	31,0	4,2
0,2	26,3	6,3
0,6	24,8	9,4

Отсутствие литературных данных о влиянии вторичных аминов на рост цепи дает нам основание утверждать, что БДА не влияет на скорость акта роста цепи. Однако они влияют на СММ и являются передатчиками [5]:



Аминные радикалы не способны реиницировать процесс [7], но могут участвовать в акте обрыва цепи.



Таким образом, (3) можно считать деградационной передачей цепи, чем и объясняется уменьшение скорости реакции и СММ полистирола с увеличением [БДА] (рис. 1, табл. 1).

При рассмотрении механизма действия БДА на кинетику ЭП стирола необходимо учитывать и тот факт, что он поверхностно-активен и, следовательно, может входить в состав адсорбционных слоев. Как известно [10], эмульсию типа М/В лучше стабилизируют те ПАВ, которые растворяются в обеих фазах и уменьшают межфазное натяжение. Следовательно, стабилизирующее действие БДА хуже, чем у Е-30. Из сказанного следует, что присутствие БДА приведет к образованию более крупных частичек (капелек стирола, ПМЧ) и скорость ЭП уменьшится.

Таким образом, механизм действия БДА на кинетику ЭП стирола обусловлен как его участием в элементарных актах передачи и обрыва полимерной цепи, так и его влиянием на коллоидно-химические свойства полимеризующейся системы в целом.

ԲԵՆԶԻԼԴԵԿԻԼԱՄԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ՀԱՐՈՒԹՅՎԱԾ ՍՏԻՐՈԼԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ջ. Դ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆԻԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆԻԱՆ և
Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է յուղալուծ բենզիլդեկիլամինի ազդեցությունը ստիրոլի էմուլսիոն պոլիմերացման կինետիկայի վրա: Ցույց է տրված, որ բենզիլդեկիլամինը գործնականորեն չի ազդում հարուցման փուլի վրա: Նրա կոնցենտրացիայի մեծացումից պրոցեսի արագությունը և պոլիստիրոլի միջին մոլեկուլային զանգվածը փոքրանում են: Հավանաբար դա պայմանավորված է բենզիլդեկիլամինի մասնակցությամբ փոխանցման և հատման փուլերին, ինչպես նաև նրա ազդեցությամբ պոլիմեր-մոնոմերային մասնիկների և մոնոմերի կաթիլների վրա գտնվող էմուլգատորի ազդեցություն շերտի հատկության վրա:

THE INFLUENCE OF BENZYLDECYLAMINE ON THE KINETICS OF STYRENE EMULSION POLYMERIZATION INITIATED WITH POTASSIUM PERSULFATE

J. D. GRIGORIAN, R. S. HARUTYUNIAN, N. M. BEYLERIAN,
A. V. BABAKHANIAN and V. H. BABAYAN

The influence of slightly water soluble substance-benzyldecylamine (BDA) on styrene emulsion polymerization kinetics has been studied.

It has been shown that BDA practically does not influence on the rate of the initiation step. With an increase of its initial concentration, the over-all rate, as well as the mean polymerization degree diminish. Probably it is due to participation of BDA in the termination and chain transfer reactions, as well as to its influence on the properties of the adsorption layers of emulsifier, being present on the polymer-monomer particles and monomer droplets.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян Дж. Д., Акопян Р. М., Бейлерян Н. М. — ВМС, 1978, т. 20Б, № 12, с. 888.
2. Синтетический каучук. Под ред. И. В. Гармонова. Л., Химия, 1976, с. 137.
3. Берлин А. А., Вольфсон С. М. — Кинетический метод в синтезе полимеров. М., Химия, 1973, с. 70.
4. Бейлерян Н. М., Григорян Дж. Д. — ВМС, 1974, т. 26 Б, № 7, с. 540.
5. Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 10, с. 842.
6. Айвазов Б. В. — Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М., Высшая школа, 1973, с. 19.
7. Елисеева В. И. — Полимерные дисперсии. М., Химия, 1980.
8. Бейлерян Н. М. — Системы амин-перекись как источники свободных радикалов и своеобразные инициаторы радикальной полимеризации — Автореферат диссертации на соиск. уч. степени доктора хим. наук, Ереван, 1974.
9. Бейлерян Н. М., Акопян Г. Д. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 11, с. 904.
10. Эмульсии. Под ред. Ф. Шермана. Л., Химия, 1972.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 246—249 (1987 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127.542.98.546.654

ПАРОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТОНА МЕТОДОМ СПИЛЛОВЕРА ВОДОРОДА

Е. А. ПОЛАДЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 I 1986

Изучение гидрогенизации соединений с карбонильной группой (в частности, ацетона) представляет существенный интерес для получения ценных продуктов.

Избирательное превращение ацетона в изопропанол обычно осуществляется в жидкой фазе при высоких давлениях [1].

В работах [2, 3], применяя нанесенные металлические катализаторы, удалось осуществить каталитическое гидрирование ацетона в паровой фазе при атмосферном давлении.

В последнее время появились работы по изучению гидрогенизации различных соединений с применением в качестве катализаторов гидри-

дов интерметаллидов. Во всех этих работах гидрирование протекает на поверхности катализатора.

В [4—7] показано, что активированный на гидридных катализаторах водород может мигрировать и на инертной поверхности вступать в реакцию с соседними молекулами при сравнительно низких температурах.

В настоящей работе изучено парофазное гидрирование ацетона методом спилловера водорода. В качестве катализатора использован сложный гидрид $ZrNiH_3$, инертной насадкой служил цеолит. В работе изучено влияние температуры и концентрации ацетона на процесс гидрогенизации.

Методика эксперимента аналогична использованной в [4]. Реактор, изготовленный из пирексовой трубки, был вертикально установлен в электропечи. В середине реактора на пирексовой сетке помещался слой порошка активного компонента гидрида $ZrNiH_3$, над ним—слой инертного носителя цеолита. Размеры частиц составляли 0,2 мм.

Струя водорода до поступления в реакционную зону разделялась на две части. Первая часть со скоростью 10 мл/мин подавалась через катализатор в зону реакции. Вторая часть поступала в ловушку с ацетоном, насыщалась парами последнего и через капилляр со скоростью 3 мл/мин поступала в зону инертного компонента (в зону реакции). Парциальное давление ацетона регулировалось с помощью термостатирования ловушки с ацетоном. Анализ продуктов проводился методом ГЖХ с использованием детектора по теплопроводности.

Исследования показали, что в зависимости от времени опыта при постоянной температуре выход продуктов сначала увеличивается, достигая предельного постоянного значения. Предельные значения продуктов и непрореагировавшего исходного вещества не меняются в ходе опытов. Изменение температуры приводит к изменению как предельных значений выходов продуктов, так и соотношения между их выходами.

Данные о гидрировании ацетона при разных температурах и постоянной концентрации ацетона в струе приведены на рис. 1.

Как видно из рисунка, уже при сравнительно низких температурах (360К) выход изопропанола составляет 80% от исходного ацетона. С повышением температуры наблюдаются падение выхода спирта и образование метана. При температуре 480К практически весь ацетон превращается в метан и воду. Интересно отметить, что в наших опытах не образуется продукт глубокого гидрирования ацетона—пропан. Из данных, приведенных на рис. 1, видно также, что в условиях данного эксперимента образование метана наблюдается тогда, когда изопропиловый спирт достигает своего максимального значения. Дальнейшее повышение температуры приводит к падению выхода спирта, а выход метана растет. Исходя из этого можно предположить, что изопропиловый спирт превращается в метан и воду. Действительно, в проведенных нами специальных опытах, в которых ацетон был заменен изопропиловым спиртом, было показано, что при $T > 400K$ изопропиловый спирт превращается в метан и воду.

Изучение влияния концентрации ацетона на процесс гидрирования проводился при 430 К. Парциальное давление изменялось от 5 до 16 тор. На рис. 2 приведены зависимости максимальных выходов изопропанола и метана от концентрации ацетона. Из этих данных видно, что при низких парциальных давлениях ацетона выход метана больше (например, в условиях, когда $P_{\text{ацетона}} = 5$ тор, 60% ацетона превращается в метан). С повышением начальной концентрации ацетона выход метана уменьшается, при парциальном давлении ацетона 16 тор выход метана составляет 30%. Иная картина наблюдается для выхода изопропанола. Если в первом случае выход спирта составляет 40%, то во втором он достигает 70%.

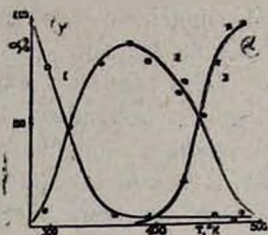


Рис. 1. Температурная зависимость непрореагировавшего ацетона, выхода изопропанола и метана при $P_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} = 15$ тор.

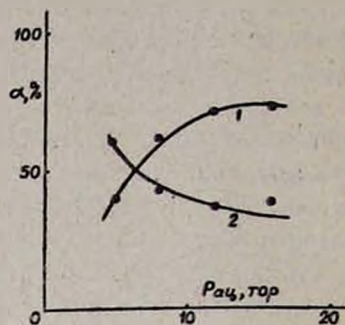
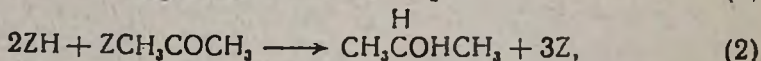
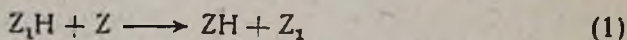
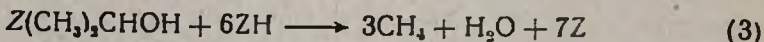


Рис. 2. Зависимость выходов изопропанола (1) и метана (2) от концентрации ацетона $T = 430$ К.

Образование продуктов гидрирования ацетона можно представить следующим образом: активный Н от гидрида мигрирует на поверхность цеолита и вступает в реакцию с хемосорбированным на ней ацетоном. В работе [3] методом ИК спектроскопии показано, что, действительно, ацетон хорошо адсорбируется на оксиде алюминия:



где Z_1 — активные центры гидрида, Z — активные центры цеолита. Образование метана можно представить следующим образом:



Из схемы видно, что в зависимости от соотношения активного водорода и хемосорбированного ацетона процесс может протекать по реакциям (2) или (3). Действительно, при низких концентрациях ацетона преобладает образование метана, а при высоких концентрациях — изопропанола.

Специальными опытами показано, что в отсутствие гидрида на цеолите в условиях нашего эксперимента процесса гидрогенизации не наблюдается.

1. Сокольская А. М. — Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, Наука, 1972, с. 317.
2. Павленко Н. В., Трипольский А. И., Голодец Г. И., Тельбиз Г. М. — Кин. и кат., 1985, т. 26, с. 115.
3. Trilpolsky A. J., Pavlenko N. V., Talbiz G. N., Golode G. J. — React. kin. and Catal. lett., 1983, vol. 3, № 4, p. 367.
4. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 274, № 6, с. 1417.
5. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 4, с. 268.
6. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 507.
7. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 510.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 249—251 (1987 г.)

УДК 54—148+519.24

ОПТИМИЗАЦИЯ МНОГОФАКТОРНЫХ ПРОЦЕССОВ СО МНОГИМИ ПАРАМЕТРАМИ ВЫХОДА

А. Л. САРКИСЯН, С. Л. МКРТЧЯН, А. В. АГАСАРЯН и С. А. ДАДАЯН

Научно-производственное объединение «Полимерклей»
им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 25 VII 1985

При оптимизации многофакторных процессов со многими параметрами выхода обычно поступают следующим образом. Оптимизируют каждый параметр в отдельности, получают адекватное уравнение регрессии, а затем ставят и решают задачу линейного или нелинейного программирования. Такое решение вопроса требует большого числа экспериментов. С целью сокращения числа опытов в работе [1] был предложен метод квазикрутого восхождения. Но этот метод, во-первых, дает эффективные результаты, когда число параметров выхода равно двум, во-вторых, неоднозначно определяет направление оптимизирующего вектора.

В настоящей работе предложен метод оптимизации многофакторных процессов со многими параметрами выхода, позволяющий сравнительно малым числом опытов решить поставленную задачу.

Пусть в замкнутой ограниченной области G n -мерного пространства x^n заданы непрерывные функции $f_i(x_1, \dots, x_n)$, $1 \leq i \leq k$. Тогда эти функции достигают своих наибольших и наименьших значений в области G [2]. Надо найти точку $(x_1^0, \dots, x_n^0) \in G$ такую, что: $f_i(x_1^0, \dots, x_n^0) \geq Y_i$, $1 \leq i \leq m$ и $f_j(x_1^0, \dots, x_n^0) \leq Y_j$, $m+1 \leq j \leq k$. Пусть $\max f_i(x_1, \dots, x_n) = M_i \geq Y_i$, $1 \leq i \leq m$ и $\min f_j(x_1, \dots, x_n) = m_j \leq Y_j$, $m+1 \leq j \leq k$. Составим вспомогательную функцию

$\Phi(x_1, \dots, x_n)$, равную сумме относительных отклонений функций $f_t(x_1, \dots, x_n)$, $1 \leq t \leq k$, от соответствующих экстремумов:

$$\begin{aligned}\Phi(x_1, \dots, x_n) &= \sum_{i=1}^m \frac{M_i - f_i(x_1, \dots, x_n)}{M_i} + \sum_{j=m+1}^k \frac{f_j(x_1, \dots, x_n) - m_j}{m_j} = \\ &= 2m - k - \left[\sum_{i=1}^m \frac{f_i(x_1, \dots, x_n)}{M_i} - \sum_{j=m+1}^k \frac{f_j(x_1, \dots, x_n)}{m_j} \right] = \\ &= 2m - k - \varphi(x_1, \dots, x_n).\end{aligned}$$

Очевидно, что чем меньше значение функции $\Phi(x_1, \dots, x_n)$, тем ближе значение функции $f_t(x_1, \dots, x_n)$, $1 \leq t \leq k$ к требуемым. Нахождение минимума функции $\Phi(x_1, \dots, x_n)$ равносильно нахождению максимума функции.

$$\varphi(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^m \frac{f_i(x_1, \dots, x_n)}{M_i} - \sum_{j=m+1}^k \frac{f_j(x_1, \dots, x_n)}{m_j}.$$

Так как функция $\varphi(x_1, \dots, x_n)$ непрерывна и ограничена сверху числом $2m - k$ в замкнутой ограниченной области G , то она достигает там своего наибольшего значения [2]. Для нахождения максимума функции $\varphi(x_1, \dots, x_n)$ можно использовать обычные методы оптимизации. Если решение поставленной задачи существует, то в процессе оптимизации мы получим это решение или же попадем в „почти стационарную“ область, где надо будет ставить эксперименты по планам более высокого порядка для нахождения максимума функции $\varphi(x_1, \dots, x_n)$. Так как функция $\varphi(x_1, \dots, x_n)$ может иметь несколько локальных максимумов в области G , то целесообразно процесс оптимизации провести несколько раз с различных начальных планов.

Может случиться, что мы найдем максимум функции $\varphi(x_1, \dots, x_n)$, но некоторые параметры в этой точке не будут удовлетворять нашим требованиям. В этом случае по имеющимся экспериментам надо получить уравнение регрессии, поставить и решить задачу линейного или нелинейного программирования. Если число опытов недостаточно для получения уравнений регрессии, то в «почти стационарной» области надо поставить дополнительные опыты.

Описанный метод дает ряд преимуществ перед общеизвестными. Во-первых, резко сокращается число экспериментов, что становится особенно наглядным при большом числе параметров выхода. Во-вторых, метод обладает большой адаптивностью, т. к. на каждом шагу можно менять те значения M_i и m_j , которые были выбраны неудачно. В-третьих, если для какого-то i_0 , $1 \leq i_0 \leq m$, функция чрезмерно увеличивается, то можно начиная с некоторого шага положить $Y_{i_0} = m_{i_0}$ и рассматривать её на минимум. Аналогично для некоторого j_0 , $m+1 \leq j_0 \leq k$, если $f_{j_0}(x_1, \dots, x_n)$ чрезмерно уменьшается, положим $M_{j_0} = Y_{j_0}$ и будем рассматривать её на максимум. Это особенно важно при наличии ограничений типа $\alpha_t \leq f_t(x_1, \dots, x_n) \leq \beta_t$.

Описанный алгоритм применялся при оптимизации клея ГИПК-154, имеющего следующий состав: смола эпоксиднодиановая марки ЭД-20 (x_1), низкомолекулярный полиамид марки Л-20 (x_2), фенилглицидоловый эфир (x_3), меламин (x_4). Параметрами оптимизации служили прочности на сдвиг при 20° (f_1), 50° (f_2), 100° (f_3), 200° (f_4), прочность на изгиб при склеивании образцов из стали марки Ст-3 (f_5). Были поставлены следующие требования: $f_1 \geq 20$ МПа, $f_2 \geq 15$ МПа, $f_3 \geq 6$ МПа, $f_4 \geq 2,5$ МПа, $18 \text{ кн/м} \leq f_5 \leq 30 \text{ кн/м}$.

Априори были выбраны следующие пределы варьирования факторов:

$$80 \leq x_1 \leq 120$$

$$30 \leq x_2 \leq 50$$

$$15 \leq x_3 \leq 25$$

$$1 \leq x_4 \leq 9$$

Функцию $\varphi(x_1, x_2, x_3, x_4)$ максимизировали симплекс-методом с нерегулярными симплексами [3]. В качестве начального был выбран следующий симплекс:

№	x_1	x_2	x_3	x_4	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
1	110	42,89	21,02	5,632	17,6	16,8	4,5	1,14	31,5
2	90	42,89	21,02	5,632	21,8	9,15	4,9	1,33	31,2
3	100	34,22	21,02	5,632	18,2	11,3	2,3	1,28	36,2
4	100	40	16,94	5,632	18,4	9,6	4,5	2,3	33,3
5	100	40	20	2,472	19,2	14,9	6,4	1,8	42,8

Так как значения f_5 для всех вершин симплекса больше требуемого, то параметр f_5 минимизировался, а остальные параметры максимизировались. Поэтому функция $\varphi(x_1, x_2, x_3, x_4)$ имела вид:

$$\varphi(x_1, x_2, x_3, x_4) = \frac{f_1(x_1, x_2, x_3, x_4)}{f_{1 \max}} + \frac{f_2(x_1, x_2, x_3, x_4)}{f_{2 \max}} + \\ + \frac{f_3(x_1, x_2, x_3, x_4)}{f_{3 \max}} + \frac{f_4(x_1, x_2, x_3, x_4)}{f_{4 \max}} - \frac{f_5(x_1, x_2, x_3, x_4)}{f_{5 \min}},$$

где

$$f_{1 \max} = 20 \text{ МПа}, \quad f_{2 \max} = 15 \text{ МПа}, \quad f_{3 \max} = 6 \text{ МПа},$$

$$f_{4 \max} = 2,5 \text{ МПа}, \quad f_{5 \min} = 18 \text{ кн/м}.$$

После трех шагов, сделав всего 14 опытов, получили следующий состав: $x_1 = 97,94$, $x_2 = 41,05$, $x_3 = 19,49$, $x_4 = 4,53$. Параметры выхода имели следующие значения: $f_1 = 21,9$ МПа, $f_2 = 16,3$ МПа, $f_3 = 9,3$ МПа, $f_4 = 3,1$ МПа, $f_5 = 15,4$ кн/м.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ясаков А. И. — Зав. лаб., № 1, 1976.
2. Ильин В. А., Садовничий В. А., Сендов Б. Х. — Математический анализ, М., Наука, 1980, с. 558.
3. Овсепян В. С. — Симплексный метод с нерегулярными симплексами и его применение для цифровой оптимизации и планирования экспериментов, Труды «НИИАвтоматика», вып. 43, с. 27—38, Кировакан, 1979.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ $\text{MgC}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{—C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C

А. С. КАРАХАНЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 I 1986

Известно, что малеинаты некоторых металлов (кальция, магния и др.) являются регуляторами процесса кристаллизации при автоклавном гидротермальном получении высокопрочного гипса. Нашими исследованиями подтверждено, что фумаровая кислота не является регулятором процесса дегидратации при синтезе α -гипса и она не рекомендована для этих процессов [1, 2, 4].

Нами проведено исследование растворимости и состава твердых фаз системы $\text{MgC}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{—C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 25°. Сведений по растворимости в данной системе в литературе нет.

Исследование растворимости проводили методом изотермической растворимости в воздушном термостате во второпластовых бомбах, закрепленных на вращающемся барабане, точность термостатирования $\pm 0,1^\circ$. Растворы, насыщенные $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ и $\text{MgC}_4\text{H}_2\text{O}_4$, термостатировали в большом их избытке в твердой фазе. Равновесие в системе устанавливалось при непрерывном перемешивании смесей в течение 3 недель.

Для исследования использовали моногидрат малеината магния, синтезированный из окиси магния, квалификации «ос. ч.» и малеиновой кислоты марки «ч. д. а.» при pH 5,0—5,5, полученной из малеинового ангидрида. В отобранных пробах жидких и твердых фаз определялось содержание Mg^{2+} комплексонометрическим титрованием трилоном Б в присутствии индикатора хромоген черного, малеиновой кислоты—титрованием 0,1 N раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого [3].

На основании полученных данных была построена изотерма растворимости системы $\text{MgC}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{—C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 25° (рис.).

Система является эвтонической, наблюдается взаимное высаливание компонентов. Кривая растворимости имеет две ветви кристаллизации—малеиновой кислоты и моногидрата малеината магния (рис., табл.).

Добавление минимального количества (1 масс. %) $\text{MgC}_4\text{H}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ к раствору малеиновой кислоты вызывает резкое понижение растворимости последней (от 43 до 8,1 масс. %).

Микроскопические исследования моногидрата малеината магния показали, что он состоит из крупных хорошо оформленных кристаллов размером 10—300 мк. Показатели преломления $N_g = 1,608$, $N_p = 1,588$.

Оптические исследования осадков после равновесия не показали образования фумаровой кислоты.

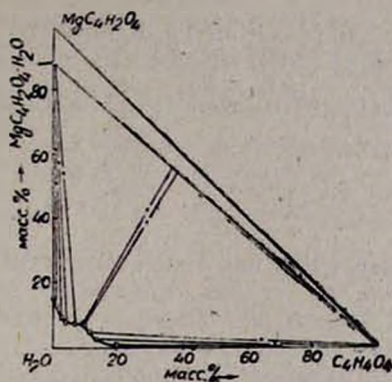


Рис. Изотерма 25°C растворимости системы $\text{MgC}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{—C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$.

Таблица

Состав жидкой фазы, масс. %		Состав "остатка", масс. %		Твердая фаза
$\text{MgC}_4\text{H}_2\text{O}_4$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{MgC}_4\text{H}_2\text{O}_4$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	
—	43,00	—	—	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$
0,65	19,85	1,70	61,60	то же
1,53	12,80	1,30	68,30	то же
5,10	10,12	3,20	64,10	то же
7,00	8,10	42,80	26,90	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{MgC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
7,00	9,34	39,10	29,00	то же
7,25	6,70	53,80	3,12	$\text{MgC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
7,98	3,67	57,70	2,32	то же
9,20	2,90	51,10	1,79	то же
13,70	1,26	61,30	1,09	то же
15,20	—	—	—	то же

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. № 695983, СССР/Григорян Г. О., Караханян С. С., Асланян К. А. — Бюлл. изобр. № 41, 1979.
2. Григорян Г. О., Мовсисян М. С., Алумян Д. И. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 8, с. 644.
3. Пономарев А. И. — Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., Изд. АН СССР, 1961, с. 103.
4. Терехов В. А., Иваницкий В. В., Антоничева Н. Б. — Тезисы докладов республиканской научно-технич. конф. Каунас, 1983, с. 18.

СИСТЕМА ЦИАНУРОВАЯ КИСЛОТА—ХЛОРИД МАГНИЯ—ВОДА ПРИ 50°C

О. Е. АРТЕМОВА и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 XII 1985

Известно, что цианураты некоторых металлов находят применение как фунгициды, гербициды [1]. В этой связи представляет теоретический и прикладной интерес исследование взаимодействия циануровой кислоты с минеральными солями в водной среде.

Нами исследовано взаимодействие циануровой кислоты с хлоридом магния в водных растворах. Сведений по растворимости в системе $C_3N_3O_3H_3$ — $MgCl_2$ — H_2O в литературе нет.

Исследование проводили методом растворимости [2] в водяном термостате, точность термостатирования $\pm 0,1^\circ$. Равновесие в системе устанавливалось при непрерывном интенсивном перемешивании в течение 3 суток.

В пробах жидких и твердых фаз определяли содержание магния комплексонометрическим титрованием проб трилоном Б в присутствии индикатора—хромоген черного—и циануровой кислоты по методике, разработанной Дзержинским филиалом ГИАП; 50 мл пробы нейтрализуют NH_3 до pH 8, доводят объем до 100 мл, нагревают до кипения и приливают 100 мл раствора меламина концентрации 2 г/л. После охлаждения выпавший осадок цианурата меламина отфильтровывают через предварительно взвешенный фильтр Шотта № 4, промывают и высушивают при 100° до постоянного веса.

Расчет ведут по формуле:

$$\% C_3N_3O_3H_3 = \frac{A \cdot 0,5059 \cdot 250 \cdot 100}{H \cdot 50}$$

A —вес осадка цианурата меламина, г; H —навеска, г; 0,5059—

коэффициент пересчета с цианурата меламина на циануровую кислоту.

Данные по растворимости и составу твердых фаз в системе циануровая кислота—хлорид магния—вода при 50° приведены в таблице и на рисунке. Система $C_3N_3O_3H_3$ — $MgCl_2$ — H_2O эвтонического типа, причем подавляющую область кристаллизации занимает циануровая кислота, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ кристаллизуется в незначительных пределах (до 0,33 масс. % $C_3N_3O_3H_3$).

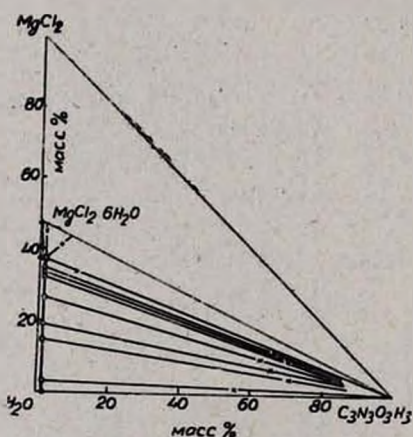


Рис. Изотерма 50° растворимости системы $C_3N_3O_3H_3$ — $MgCl_2$ — H_2O .

Растворимость в системе циануровая кислота—хлорид магния—вода при 50°C

Состав жидкой фазы, ¹ масс. %		Состав "остатка", масс. %		Твердая фаза
$C_3N_3O_3H_3$	$MgCl_2$	$C_3N_3O_3H_3$	$MgCl_2$	
—	37,39	—	—	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
0,25	37,36	0,11	46,50	то же
0,33	37,03	0,42	45,40	$MgCl_2 \cdot 6H_2O + C_3N_3O_3H_3$
0,36	37,05	6,48	41,32	то же
0,57	37,12	10,10	33,36	$C_3N_3O_3H_3$
0,48	32,97	70,66	9,07	то же
0,49	33,12	70,32	10,21	.
0,48	33,25	67,18	11,07	.
0,52	26,43	63,17	9,87	.
0,58	19,48	65,74	7,06	.
0,64	14,23	70,58	4,34	.
0,78	3,62	57,80	1,19	.
0,94	—	—	—	.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авакян С. Н., Исаян Г. А., Есаян Г. Т., Гаспарян Ж. М., Багдасарян Р. О., Бабаян А. А. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 11, с. 939.
2. Бергман А. Г., Лужная Н. П. — Физико-химические основы изучения и исследования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа. М., АН СССР, 1951, с. 232.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 255—258 (1987 г.)

УДК 543.846

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ВАРИАНТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТА
ПО ДЮМА-ПРЕГЛЮ

А. Х. ХАНЗАДЯН, С. М. АТАШЯН и М. Г. ВОСКАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Армянский государственный педагогический институт, Кировакан

Поступило 29 XI 1984

Ранее нами был разработан новый вариант определения азота в органических соединениях по методу Дюма-Прегля, основанный на окислительном, деструктивном разложении органического вещества перманганатом калия [1]. Образовавшиеся оксиды азота восстанавливаются на металлической меди. Недостатком способа является то, что медь сохраняет свою активность не более чем для 25 анализов, после чего возникает необходимость восстановления оксида меди. Известно также [2] определение азота в присутствии оксида никеля. Во всех случаях сож-

жение органического вещества проводится в кварцевых стаканчиках с наполнением, которые быстро подвергаются коррозии и выходят из строя. С целью упрощения аппаратуры и техники выполнения анализа кварцевая пробирка нами заменена никелевой. В настоящем варианте отпадает необходимость применения меди для восстановления незначительных количеств оксидов азота, которые образуются в результате сжигания азотсодержащих органических веществ, т. к. никелевая пробирка, выполняя роль восстановителя, участвует в процессе восстановления оксидов азота и в поглощении избытка кислорода, заменяя слой металлической меди. Образовавшийся оксид никеля в дальнейшем восстанавливается, выполняя роль окислителя. Нами проделано 130 анализов в присутствии перманганата калия в никелевой пробирке, активность которой сохранилась.

Экспериментальная часть

Схема наполнения трубки для сжигания приведена на рисунке.

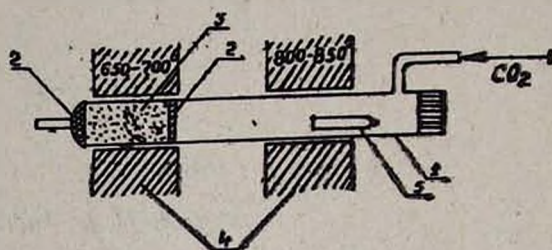
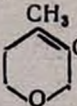
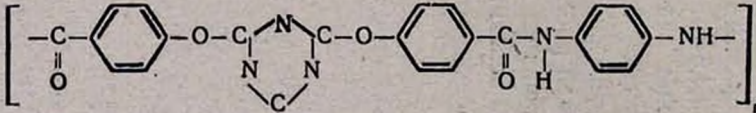


Рис. 1 — Кварцевая трубка для сжигания с боковым отводом для ввода углекислого газа, 2 — асбестовая пробка длиной 2—3 мм, 3 — проволока CuO длиной 70 мм, 4 — электропечь разъемные типа МА—Г/бр, 5 — никелевая пробирка с навеской вещества и KMnO_4 .

Выполнение анализа. Навеска (2—4 мг) исследуемого вещества помещается в никелевую пробирку стандартных размеров, куда добавляется 35—40 мг тонко измельченного перманганата калия. Пробирка с навеской и окислителем помещается в зоне сжигания. Открытым концом пробирка направлена к носовой части трубки. Дальнейшая подготовка установки к сжиганию производится как обычно. Сжигание вещества проводится при 800—850°. Постоянное наполнение трубки нагревается до 650—700°. Разложение вещества проводится с предварительным пиролизом. Для этого электропечь передвигается против направления углекислого газа, начиная от открытого конца пробирки. Скорость передвижения должна быть такой, чтобы в азотомер за 1 с поступало 2—3 пузырька газа. В этих условиях продолжительность сжигания составляет 15—20 мин. Ошибка определения азота $\pm 0,15\%$ абс. Точность и надежность метода проверены в широком диапазоне веществ с различным составом и структурой (табл.).

Таблица
Статистическая обработка результатов микроопределения азота в различных соединениях ($n=7-10$, навеска 2-4 мг)

Вещество	Вычислено	$\bar{X}$	S	ϵ
$H_2NC_6H_4SO_3H$	8,08	8,10	0,16	0,08
NH_2CONH_2	46,66	46,70	0,175	0,05
CH_3CONH_2	23,72	23,75	0,132	0,09
$CH_3N \begin{cases} CH_2C_6H_5 \\ CH_2C \equiv C(CH_2)_2N(CH_3)_2 \end{cases}$	12,16	12,20	0,087	0,07
 $NCH_2CH=CClCH=CH_2$	7,54	7,58	0,159	0,11
 $CH_2N(C_2H_5)_2$	7,65	7,68	0,118	0,13
	17,94	18,01	0,138	0,14

n — число определений, $\bar{X}$ — среднее арифметическое значение, S — стандартное отклонение, ϵ — абсолютная ошибка среднего арифметического результата.

1. Абрамян А. А., Ханзадян А. Х., Тевосян А. С. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 3, с. 228.
2. Абрамян А. А., Кочарян А. А., Карапетян А. Г. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1962, т. 15, с. 225.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 258—260 (1987 г.)

УДК 547.735

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРЕВРАЩЕНИЙ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

XXII. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ И ПРОДУКТА КРОТОНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ 2-АЦЕТИЛ-3,4,5-ТРИХЛОРТИОФЕНА

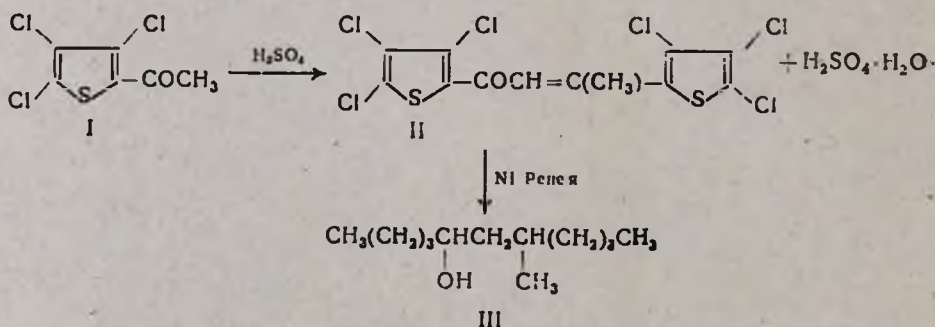
С. Г. КОНЬКОВА, А. А. САФАРЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН и А. Н. АКОПЯН

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

Поступило 22 VII 1985

К многообразным соединениям, полученным нами в последние годы реакцией 3,4,5-трихлортиофена [1—3] с электрофильными агентами, принадлежат его ацильные производные, в частности, 2-ацетил-3,4,5-трихлортиофен, на основе которого путем аминометилирования был синтезирован ряд гидрохлоридов оснований Манниха [4].

В настоящей работе показано, что в присутствии конц. серной кислоты при нагревании до 80° 2-ацетил-3,4,5-трихлортиофен подвергается кротоновой конденсации с образованием тиофенового аналога дипнона или мезитилоксида по следующей схеме:

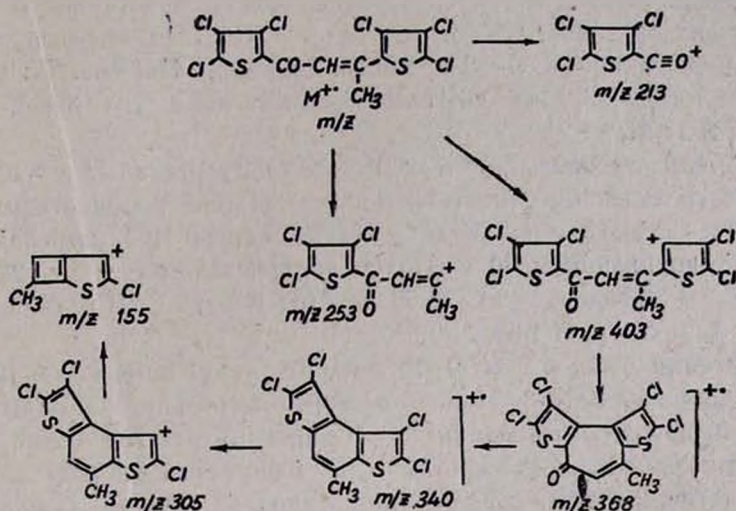


Образующийся продукт—1,3-ди(3,4,5-трихлортиенил)-1-оксо-2-бутен (II)—как многофункциональное соединение с α,ω -трихлортиенильными кольцами, несомненно, представит интерес в органическом синтезе, и, кроме того, известно, что α,β -непредельные кетоны тиофенового ряда обладают физиологической активностью [5].

Строение продукта установлено характерными реакциями: получением динитрофенилгидразона и соответствующего спирта при восста-

новительной десульфуризации на катализаторе—никеле Ренея, а также данным ПМР и масс-спектров. Так, в области высоких масс в масс-спектре присутствует малоинтенсивный (около 1%) мультиплет пиков, соответствующий по массовому числу молекулярному весу соединения II и с соотношением интенсивностей, характерных для соединения с шестью атомами хлора.

Под электронным ударом пути образования других фрагментов, пики которых присутствуют в масс-спектре, можно представить следующей схемой:



Следует отметить, что все пики фрагментов, приведенные на схеме, проявляются в виде мультиплетов, число и отношение интенсивностей которых с достаточной точностью соответствуют количеству атомов хлора*.

В спектре этого соединения наблюдаются один дублетный сигнал метильной группы при $\delta=2,55$ м. д. ($J=1,4$ Гц) и квадруплетный сигнал олефинового протона при $\delta=7,55$ м. д. ($J=1,4$ Гц), что соответствует предложенной структуре.

Однако его не удалось эпоксидировать перекисью водорода в щелочной среде, anomalно другим α,β -непредельным кетонам тиофенового ряда [2], а динитрофенилгидразон удалось получить только при длительном нагревании в уксусной кислоте со спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина. Такое поведение полученного продукта можно объяснить сопряжением α,β -непредельной кетонной группы с тиенильными кольцами и односторонним расположением метильной и трихлортиеиноильной групп.

Экспериментальная часть

Масс-спектр снят на приборе МХ-1320 через СВП-5 при 70 эВ и температуре ионизационной коробки 110—115°, спектр ПМР—на спек-

* На схеме указаны массовые числа фрагментов с изотопом ^{35}Cl .

трометре ЯМР Т-60 (60 МГц) фирмы «Вариан». В качестве растворителя применялся дейтерохлороформ, стандартом служил тетраметилсилан. ИК спектр снят на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Чистота продукта подтверждена хроматографированием на пластинках «Silufol UV-254», R_f 0,67 в системе растворителей (бензол : гептан, 1 : 1).

1,3-ди(3,4,5-Трихлортиенил)-1-оксо-2-бутен (II). Смесь 18 г (0,07 моля) соединения I и 9 г (0,09 моля) конц. H_2SO_4 нагревали при 80° 30 мин, после чего добавили воду, осадок размельчили, отфильтровали, промыли на фильтре водой, после сушки промыли ацетоном для удаления исходного продукта. Получено 14 г (81%) кристаллов II с т. пл. 155° (из дихлорэтана). ИК спектр, cm^{-1} : 1510, 1570 (тиофен, кольцо), 1635 ($C=O$ сопряж. и $C=C$ замещен. сопряж.). Найдено %: C 32,52; H 1,00; Cl 47,88; S 14,66. $C_{12}H_4Cl_6OS_2$. Вычислено %: C 32,65; H 0,90; Cl 48,29; S 14,51.

2,4-Динитрофенилгидразон II. Раствор 0,2 г кетона II в 5 мл уксусной кислоты смешали с раствором 0,2 г 2,4-динитрофенилгидразина в 10 мл 95% C_2H_5OH и добавили несколько капель HCl, нагревали с обратным холодильником 30 ч. Получили кристаллы с т. пл. 225—228° (из бензола). Найдено %: C 35,99; H 1,67; N 9,00. $C_{18}H_8Cl_6N_4O_4S_2$. Вычислено %: C 34,78; H 1,28; N 9,01.

5-Метил-ундеканол-7 (III). 10 г (0,022 моля) кетона II в 100 г никеля Ренея в 350 мл 96% этилового спирта нагревали с обратным холодильником при перемешивании 28 ч. Спиртовой раствор слили, катализатор несколько раз промыли спиртом. Спиртовой раствор высушили $CaCl_2$, отогнали спирт, остаток экстрагировали эфиром. После удаления эфира отфильтровали остаток от солей и перегнали. Получили 1,5 г (36%) соединения III с т. кип. 95—101°/4—5 мм, n_D^{20} 1,4370. Найдено %: C 78,16; H 13,34. $C_{12}H_{26}O$. Вычислено %: C 77,42; H 13,97.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конькова С. Г., Сафарян А. А., Акопян А. Н. — ЖОрХ, 1978, т. 14, вып. 10, с. 1978.
2. Акопян А. Н., Конькова С. Г., Сафарян А. А. — ЖОрХ, 1979, т. 15, вып. 5, с. 1045.
3. Конькова С. Г., Сафарян А. А., Акопян А. Н. — ЖОрХ, 1977, т. 13, вып. 11, с. 2428.
4. Саакян А. М., Сафарян А. А., Акопян А. Н. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 4, с. 261.
5. Лаврушин В. Ф., Цукерман С. В., Никитченко В. М. — ЖОХ, 1961, т. 31, вып. 9, с. 2845.

РЕАКЦИЯ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ С НЕКОТОРЫМИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ ОЛЕФИНАМИ

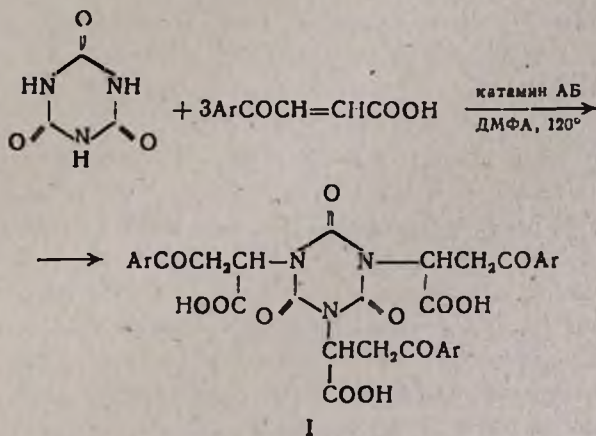
А. А. БАБАЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VII 1985

В продолжение работ по исследованию реакций присоединения азот- и серосодержащих нуклеофилов по данной связи β -ароилакриловых кислот [1, 2] исследовано их взаимодействие с циануровой кислотой. Реакцию удалось осуществить нагреванием реагентов в диметилформамиде в присутствии водного раствора катамина АБ.

Согласно литературным данным, продуктами реакции циануровой кислоты с электрофильными олефинами являются *трис*-изоцианураты [3—5], образование которых согласуется с принципом ЖМКО (электрофильный олефин—мягкая кислота, атом азота циануровой кислоты—мягкое основание Льюиса). Известно также, что нуклеофильная атака по двойной связи β -ароилакриловых кислот однозначно направлена по α -углеродному атому [6]. Исходя из этих данных и результатов эксперимента взаимодействие циануровой кислоты с β -ароилакриловыми кислотами можно представить следующей схемой:



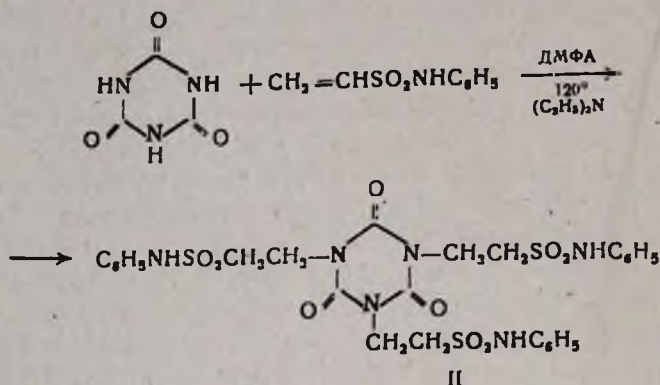
Образование кислот I подтверждено данными элементного, УФ и ИК спектрального анализов, а также титрованием щелочью.

Сопряженная система ArCOCH=CH- , характерная для β -ароилакриловых кислот, отсутствует в УФ спектрах кислот I, характеризующихся лишь полосами поглощения, связанными с наличием ароматических заместителей. В ИК спектрах отсутствует полоса поглощения *транс*- CH=CH при 985 см^{-1} . К сожалению, ограниченная растворимость сделала невозможным получение корректных спектров ПМР.

Установлено, что диаллилизацианурат не вступает в реакцию с β -ароилакриловыми кислотами в оптимальных для циануровой кислоты

условиях. Попытка осуществления реакции при кипячении в ДМФА в присутствии катамина АБ также не привела к положительным результатам.

Согласно данным работы [4], циануровая кислота взаимодействует с винилсульфокислотами. Было интересно осуществить реакцию и с винилсульфамидами, в которых двойная связь менее активирована сравнительно с винилсульфокислотами. Оказалось, что при взаимодействии циануровой кислоты с фениламидом винилсульфокислоты образуется всего 9% сульфида. Реакция же с *п*-толиламидом винилсульфокислоты идет с незначительными выходами.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, УФ спектры—на спектрофотометре «Specord». Чистота и индивидуальность проверены методом ТСХ (на силуфол, подвижная фаза бензол—гексан—ацетон, 2 : 2 : 1, проявитель—пары йода).

Взаимодействие циануровой кислоты с β -ароилакриловыми кислотами. К смеси 1,29 г (0,01 моля) циануровой кислоты и (0,03 моля) соответствующей β -ароилакриловой кислоты в 25 мл ДМФА добавляют 0,5 г катамина АБ и нагревают при 120—150° 4 ч при перемешивании. ДМФА частично удаляют в вакууме водоструйного насоса, добавляют спирт, образовавшийся осадок (непрореагировавшая циануровая кислота) отфильтровывают, фильтрат упаривают на водяной бане, вязкий осадок несколько раз обрабатывают водой для удаления катамина АБ и высушивают на воздухе. Затем кислоты I обрабатывают петролейным эфиром и сушат в вакууме. ИК спектры, см^{-1} : 1670 (СО сопряж.), 1710 (C=O, NC=O), 3000—3330 (COOH), 1560—1570, 730, 765 (аром.). УФ спектры, λ_{max} , (спирт) нм : 248—359, а в исходных β -ароилакриловых кислотах 232—236, 278—290.

Взаимодействие циануровой кислоты с фениламидом винилсульфокислоты. К смеси 0,43 г (0,0033 моля) циануровой кислоты и 1,81 г (0,01 моля) фениламида винилсульфокислоты [7] в 25 мл ДМФА добавляют 0,1 г триэтиламина, перемешивают и нагревают при 120° 4 ч. На следующий день отфильтровывают осадок, промывают его ДМФА,

из фильтрата отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса. Сульфамид экстрагируют сухим эфиром. Кристаллы, выделившиеся после отгонки эфира, высушивают над серной кислотой. Выход 0,2 г (9%) II, т. пл. 130—132° (вода). Найдено %: С 47,5; Н 4,6; N 12,2; S 14,5. $C_{27}H_{30}N_6O_9S_3$. Вычислено %: С 47,4; Н 4,4; N 12,2; S 14,1. ИК спектры, cm^{-1} : 1670 (СО сопряж.), 1570, 690, 730 (аром), 1340, 1140 (SO_2), 3240 (NH).

Таблица

Кислоты I

Аг	Выход, %	Т, пл., °С (петр. эфир)	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	N	С	Н	N
C_6H_5	90	120	61,0	4,1	6,2	60,3	4,1	6,4
<i>n</i> -Br C_6H_4	66	95	44,5	2,6	4,7	44,3	2,7	4,7
β -тетралня	68	163	67,2	4,1	5,1	66,9	4,1	5,2
<i>n</i> -CH $_3C_6H_4$	70	121—122	62,2	4,8	5,7	61,7	4,7	6,0

ЛИТЕРАТУРА

1. Агбалян С. Г., Хачикян Р. Дж. — ХГС, 1979, № 7, с. 943.
2. Агбалян С. Г., Хачикян Р. Дж., Аташян С. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 7, с. 569.
3. Островерхов В. Т., Корниченко А. А. — Укр. хим. ж., 1966, т. 32, № 10, с. 1085.
4. Etienne A., Lonchambon G., Girardeau P. — С. г., 1979, т. 289, № 9, р. 263.
5. Есаян Г. Т., Бабаян А. А., Нерсисян Л. А., Агбалян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 300.
6. Несмелянов А. Н., Рыбинская М. И., Рыбин Л. В. — Усп. хим., 1967, т. 36, № 7, с. 1089.
7. Есаян Г. Т., Оганесян Э. Е., Мушегян А. В., Асоян Э. А. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 8, с. 605.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 263—265 (1987 г.)

УДК 542.952.6.547.314.2.541.128.12.546.96 : 547.314.2'361.2

ДИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ Ru^{III} и Ru^{IV}

В. П. КУКОЛЕВ, Л. А. ГАСПАРЯН, Н. А. БАЛЮШИНА,
Г. А. ЧУХАДЖЯН и В. А. МАТОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 11 XII 1985

Реакция димеризации ацетилена в винилацетилен более полувека находится в поле внимания исследователей. После работ Ньюленда [1] были сделаны попытки осуществления этой реакции в различных условиях [2]. При этом применялись как соединения одновалентной меди (вариации катализатора Ньюленда), так и железа и кальция [3, 4].

Нами показана возможность проведения димеризации ацетилен в винилацетилен в щелочных растворах соединений трех- и четырехвалентного рутения ($\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ и RuCl_3). Результаты опытов приведены в таблице и на рисунке. При 80—90° и скорости пропускания ацетилен 50 мл/мин на 40 мл раствора (75 мл/ч) получено более 5 г/л·ч винилацетилен при конверсии ацетилен 3 об.%. Интересно, что RhCl_3 , в отличие от RuCl_3 , в условиях эксперимента реакцию практически не катализирует (табл., оп. 9 и 10). Отметим, что в аналогичных условиях катализатор Ньюленда позволяет получать до 15 г/л·ч винилацетилен при конверсии ацетилен 9 об.%.

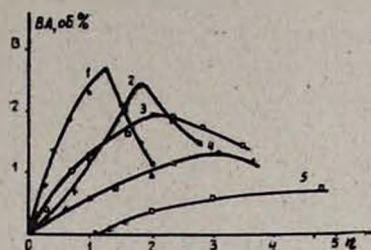


Рис. Зависимость конверсии ацетилена в винилацетилен от времени работы катализатора при скорости пропускания ацетилен 50 мл/мин и температуре: 1 — 90, 2, 3, 4, 5 — 80°С. Система катализаторов: $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ —1, N-МП—20, H_2O —20 г; NaOH : 1—10, 2—14, 3—10, 4—7, 5—5 г.

Как видно из рисунка, скорость реакции во времени проходит через максимум, причем положение и высота максимума при прочих равных условиях зависят от концентрации NaOH в растворе и температуры: чем больше начальная концентрация NaOH и выше температура реакции, тем быстрее наступает максимум и тем он выше.

Из табл. видно (оп. 1—4), что скорость реакции растет пропорционально концентрации щелочи.

Таблица

Получение винилацетилен в щелочных растворах Ru^{III} и Ru^{IV} при скорости пропускания ацетилен 50 мл/мин

№ опытов	Состав раствора				Температура, °С	Конверсия ацетилена, об. %	
	катализатор	NaOH	N-МП	H_2O		в винилацетилен	в дивинилацетилен
1	$\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ —1	14	20	20	80	2,70	0,060
2	“ 1	10	20	20	80	1,96	0,040
3	“ 1	7	20	20	80	1,30	0,030
4	“ 1	5	20	20	80	0,90	0,018
5	“ 1	10	10	30	80	1,76	0,035
6	“ 1	10	30	10	80	1,20	0,024
7	“ 1	10	20	20	90	2,70	0,075
8	“ 1	12	20	20	90	3,00	0,090
9	RuCl_3 —1	10	20	20	80	1,76	0,035
10	RhCl_3 —1	10	20	20	80	0,07	—
11	$\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ —0,5	0	20	0	80	0	0
12	“ 0,5	10	0	20	80	0	0
13	“ 0	10	20	20	80	0	0
14	CuCl —20	NH_4Cl —11,4	0,1 г	HCl —40	80	9,2	0,70

Наличие заметного индукционного периода реакции можно объяснить образованием промежуточного активного комплекса рутения. Дальнейшее падение скорости реакции, возможно, связано как с постепенным изменением состава этого комплекса, так и с гидролизом N-метилпирролидона (N-МП), который протекает уже в 4% растворе щелочи [5]. Косвенным доказательством последнего может служить возрастание скорости реакции при последующих добавлениях в теряющий активность раствор порций свежего N-метилпирролидона; несмотря на разбавление раствора скорость реакции временно возрастает.

Как видно из табл. (оп. 13), в отсутствие соединений $Ru^{III, IV}$ реакция не протекает несмотря на наличие щелочи. Реакция не протекает и в водно-щелочном растворе соединений рутения в отсутствие N-метилпирролидона (оп. 12), служащего, по-видимому, не только комплексообразователем, но и лучшей средой для растворения ацетилен. Кроме того, реакция не имеет места и в отсутствие щелочи несмотря на присутствие соединений рутения (оп. 11).

Как видно из опытов 2, 5 и 6, при прочих равных условиях наилучшие результаты получаются при равных соотношениях N-метилпирролидона и воды.

Исследуемая каталитическая система по составу и взаимодействию компонентов весьма сложна. Как видно из рисунка, она неравновесна во времени, в связи с чем исследование кинетики реакции представляет большие трудности. Обсуждение механизма реакции и типа промежуточного активного комплекса является предметом дальнейших исследований.

Экспериментальная часть

Опыты проведены в проточном реакторе с фильтром Шотта № 1 при температурах 80 и 90°. Скорость пропускания ацетилен 50 мл/мин на 40 мл раствора. Продукты анализировались ГЖХ при 40°. Колонка длиной 3 м, заполнена хромсорб-ом-W (0,25—0,32 мм), пропитанным 20% β, β' -оксидипропионитрила. Скорость газа-носителя (гелия) 50 мл/мин.

Катализатор готовится растворением соли рутения в N-метилпирролидоне с последующим добавлением готового водного раствора гидроксида натрия соответствующей концентрации. Готовая смесь заливается в реактор в токе ацетилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ньюлэнд Ю., Фогт Р. — Химия ацетилена. М., ИЛ, 1947, с. 251.
2. Вартамян С. А. — Химия винилацетилена и его производных. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1966, с. 21.
3. Пат. 628731 (1949), Англия/Джонс В. Е., Баркер Р. Л. — С. А., 1950, vol. 44, p. 2543.
4. Пат. 844013 (1939), Франция — С. А., 1940, vol. 34, p. 6948.
5. Антонов В. Н., Лалидус А. С. — Производство ацетилена. М., Химия, 1970, с. 239.

ТРИАЗИНСОДЕРЖАЩИЕ МЕТИЛОЛПОЛИАМИДЫ—
МОДИФИКАТОРЫ КЛЕЕВ-РАСПЛАВОВ

Р. Д. ДАНИЕЛЯН, В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 XII 1985

Клеи-расплавы в связи с доступностью и технологичностью находят все возрастающее применение во многих отраслях народного хозяйства для склеивания металлических и неметаллических материалов, пластмасс, изготовления металлопластов и других целей [1]. Широкое применение находят и клеи-расплавы на основе канифоли. Одним из основных их недостатков является относительно низкая прочность склеивания ввиду слабой эластичности. Последнюю, как известно, можно увеличить путем введения различных модифицирующих добавок.

В настоящей работе исследовалась возможность использования *симм*-триазинсодержащих метилолполиамидов (ТМПА) в качестве модификаторов клея-расплава ГИПК-22-42, который готовят на основе полиэтиленадипinata, канифоли, ее эфиров, некоторых целевых добавок и парафина [2].

ТМПА получали оксиметилированием полиамида на основе хлорангидрида 2-диэтиламино-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси) - *симм* - триазина и гексаметилендиамина [3]. При этом оксиметилирование осуществляли в системе изопропиловый спирт: муравьиная кислота (1 : 1) при массовом соотношении полиамид : параформ 1 : 1. Продолжительностью кипячения указанной смеси от 1,5 до 10 ч варьировали содержание метилольных групп в ТМПА от 34 до 68% (содержание метилольных групп определяли по методу [4]).

Оказалось, что ТМПА легко совмещаются с клеем ГИПК-22-42 перемешиванием ингредиентов при 98—100°. Полученные клеи в расплавленном состоянии наносили на предварительно нагретую склеиваемую поверхность (образцы—Ст-3 : стекло, предварительно зашкуренные и обезжиренные ацетоном), клейки соединяли, выдерживали под нагрузкой 0,5 кг/см² в течение 15 мин при 20° и испытывали на прочность при равномерном отрыве ($\sigma_{отр}$) в соответствии с ГОСТ 14760—69.

Из данных рисунка (кр. 1) видно, что максимального значения $\sigma_{отр}$ достигает при использовании ТМПА, содержащего 58% метилольных групп (ТМПА-58); содержание ТМПА—5 масс.% во всех опытах. Дальнейшее увеличение содержания метилольных групп на прочности склеивания практически не сказывается. При этом $\sigma_{отр}$ контроля (без добавки ТМПА) составляет 11,3 кг/см².

Видно также (кр. 2), что максимальная прочность склеивания 15,2 кг/см² достигается при содержании ТМПА-58 в клеевой композиции 10 масс. %.

Для оценки значимости полученных результатов нами проведена их статистическая обработка в соответствии с [5]. Так, при определении $\sigma_{отр}$ клеевой композиции, содержащей 5 масс. % ТМПА (58% метил-ольных групп), по результатам 5 измерений получены значения $\sigma_{отр}$, равные 14,0; 14,0; 15,0; 14,5; 13,0 кг/см². Найдено, что среднее арифметическое значение $\bar{X} = 14,1$, среднее квадратичное отклонение $\sigma = 0,55$; коэффициент вариации $W = 3,9\%$ и средняя квадратичная ошибка среднего арифметического $\sigma_{\bar{X}} = 0,24$ кг/см².

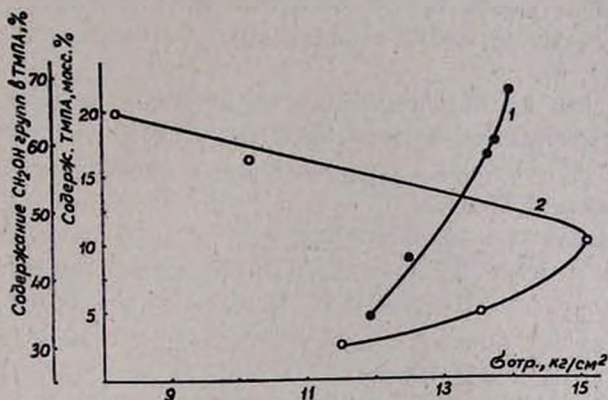


Рис. Зависимость прочности клеевых соединений от содержания метил-ольных групп в ТМПА (кр. 1) и содержания ТМПА-58 в клеевой композиции (кр. 2).

Установлено также, что введение ТМПА в клей ГИПК-22-42 в количестве 9 масс. % приводит к повышению термостойкости клея. Так, по данным кривых ТГ (дериватограф Q-1500 D, скорость нагрева 2,5°/мин), температура начала интенсивного разложения на воздухе (5% потери массы) клея ГИПК-22-42 составляет 225°, а клея модифицированного ТМПА—250°.

Таким образом, использование в качестве модификатора клея ГИПК-22-42 триазинсодержащего метилполлиамида в количестве до 10 масс. % позволяет достичь 35% прироста прочности клеевых соединений Ст-3:стекло и повышения термостойкости клея на 25°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кардашов Д. А., Петрова А. П. — Полимерные клеи. М., Химия, 1983, с. 95.
2. Авт. свид. 1164253 (1985), СССР/Шарай М. Т., Степанян С. И., Карамова Е. Х., Радевях Е. А., Якимиха А. Л. — Бюлл. изобр. 1985, № 24.
3. Погосян Г. М., Асатуриян И. А., Заплишный В. Н. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 11, с. 963.
4. Калинина А. С., Моторина М. А., Никитина Н. И., Хачапуридзе Н. А. — Анализ конденсационных полимеров. М., Химия, 1984, с. 199.
5. Баталин Г. И. — Расчеты по физиологической химии. Киев, Вища школа, 1977, с. 9.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.1232.2 : 549.5

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ МОНОФОСФАТА КАЛИЯ ТИТАНА

Монофосфат калия титана KTiOPO_4 является одним из наиболее перспективных материалов, обладающих нелинейными оптическими свойствами [1, 2].

В последнее время интенсивно исследуются нелинейные оптические, диэлектрические и электрические свойства монокристаллов KTiOPO_4 [3—5]. Однако в опубликованных работах нет данных о составе кристалла KTiOPO_4 .

Нами экспериментально обнаружено, что в системе KPO_3 — KTiOPO_4 существует область твердых растворов с общей формулой $\text{K}_{1+x}\text{TiP}_{1+x}\text{O}_{5+3x}$, где $0 \leq x \leq 0,38$. Исследования проводились на поликристаллических образцах, полученных керамической технологией, и кристаллах, выращенных методом раствора в расплаве. Проведены измерения удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости в температурном интервале 300—1300 К. Определены температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов (точка Кюри) и параметры элементарных ячеек твердых растворов. На основании полученных экспериментальных результатов установлено, что изменение значения x в $\text{K}_{1+x}\text{TiP}_{1+x}\text{O}_{5+3x}$ позволяет варьировать свойствами KTiOPO_4 .

В таблице приведены значения параметров элементарных ячеек и температур фазовых переходов твердого раствора $\text{K}_{1+x}\text{TiP}_{1+x}\text{O}_{5+3x}$ для некоторых значений x .

Таблица

x	$a, 10^{-10} \text{ М}$	$b, 10^{-10} \text{ М}$	$c, 10^{-10} \text{ М}$	$T, ^\circ\text{К}$
0,00	12,814	10,616	6,404	1240
0,02	12,817	10,588	6,407	1225
0,27	12,813	10,586	6,406	1215
0,38	12,767	10,588	6,412	1210

ЛИТЕРАТУРА

1. Zumsteg F. C., Blerlein J. D., Gier T. E. — J. Appl. Phys., 1976, vol. 47, № 11, p. 4980.
2. Дамазян Г. С., Есаян С. Х., Манукян А. Л. — Кристаллография, 1986, т. 31, вып. 2, с. 398.
3. Калесинкас В. А., Павлова Н. И., Рез Н. С., Григас И. П. — Лит. физич. сборник, 1982, т. 22, № 5, с. 87.
4. Яновский В. К., Воронкова В. И. — ФТТ, 1985, т. 27, вып. 7, с. 2183.

А. Г. АЙРАПЕТЯН,
Г. С. ДАМАЗЯН,
А. Н. МАНУКЯН

Армянский филиал ВНИИ "ИРЕА", Ереван

Поступило 17 X 1986

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 269—270 (1987 г.)

УДК 661.2+678.046.2+547.311.1

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Доминирующим направлением развития исследований полимерных полупроводниковых материалов в настоящее время является создание композитов, позволяющих, с одной стороны, улучшить стабильность органических полупроводников, с другой, придать им необходимые физико-механические и технологические свойства. За последние годы появилось большое количество работ по новым материалам, полученным полимеризацией ацетилена в растворе полимеров, таких как полиэтилен, полистирол, полибутадиен, полиизопрен и др. [1—3].

Нами получены новые композиционные материалы полимеризацией ацетилена на поверхностях графита, сажи и активированного угля, обработанных металлокомплексными катализаторами типа $\text{CoX}_2\text{—NaBH}_4$ в среде органических растворителей. Соли кобальта и никеля восстанавливали в суспензиях термообработанных графита, сажи и активированного угля в спирте боргидридом натрия в инертной атмосфере. Полученный таким образом и нанесенный на поверхность носителя катализатор достаточно активен и ведет процесс полимеризации ацетилена при температурах до -75° . Показано, что по сравнению с исходным катализатором, нанесенный на поверхность активированного угля, более активен. Выход полимера на единицу веса катализатора увеличивается. По данным ИК спектров, полимер содержит 60—65% *цис*-структуры. Рентгеноструктурные исследования показали кристаллическую структуру полимера.

Образующийся гель полиацетилена с вышеперечисленными наполнителями достаточно устойчив и может быть переработан в плотные прочные материалы. Плотность пленок, пластинок и таблеток, полученных из наполненных композитов, находится в пределах 0,6—1,2 г/см³. Электропроводность таблеток в зависимости от содержания наполнителя находится в пределах от 10^{-11} для чистого полиацетилена до $10^{+2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для наполненного графитом полиацетилена. Полученные материалы сохраняют свойства полиацетилена, могут быть дотированы акцепторами или донорами, способны электрохимически обратимо окисляться и восстанавливаться. Композиты могут применяться в качестве перспективных органических полупроводников с низким исход-

ным удельным сопротивлением или материалов для электродов в химических источниках тока.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Whenk G. E., Galvin M. E.* — J. Phys., 1983, vol. 44, C3, p. 151.
2. *Bates F. S., Baker G. L.* — Macromol., 1983, vol. 16, p. 707.
3. *Dandreaux G. F.* — J. Phys., 1983, vol. 44, C3, p. 135.

А. А. МАТНИШЯН,

А. К. АБРАМЯН

Поступило 26 IX 1986

Անօրգանական հիմքա

Գաբրիելյան Գ. Ա., Պետրոսյան Բ. Վ., Դյուկյան Օ. Կ., Խալիլե Վ. Դ. — $Ba(PO_3)_2 - PbF_2(AlF_3)$ և $Ba(PO_3)_2 - PbF_2 - AlF_3$ համակարգերում ազատ լինելի մի բանի ֆիզիկաքիմիական հատկությունները	211
Կարախանյան Ս. Ս., Սալամյան Է. Ա., Սդիպարյան Զ. Պ., Կարապետյան Տ. Ի., Միրզայան Գ. Տ. — $Na_2CO_3 + Ca(NO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2NaNO_3 - H_2O$ թափառար փոխազդերը համակարգի բաղադրամասերի փոխազդեցության ուսումնասիրությունը	214

Օրգանական հիմքա

Քորոսյան Գ. Հ., Ավագյան Ս. Ս., Նազարբյան Ա. Խ., Սարգսյան Ս. Ն., Կարապետյան Լ. Պ., Թափանգյան Կ. Մ., Բաբայան Ա. Թ. — 2-Օքսիէթիլային իսոմեր պարունակող չորբորգային ամոնիումային աղերի սինթեզը և ազդեցիկը հատկության ուսումնասիրությունը	231
Քորոսյան Գ. Հ., Նազարբյան Ա. Խ., Փաշայան Ա. Ա., Բաբայան Ա. Թ. — Ամոնիումային աղերը ալիլացման սեպերաներում, XXX. 2-Օքսիէթիլային իսոմեր պարունակող չորբորգային ամոնիումային աղերի վարքը հիմնային միջավայրում	237
Վարդանյան Ռ. Ս., Շահինյան Ռ. Ս., Ղազարյան Ժ. Վ., Լիդեյման Ս. Վ., Սարուշկով Յու. Տ., Սարգսյան Թ. Պ., Պարսնիկյան Գ. Մ. — Տեսարանիզացիայի մի բանի ցիկլիկ անոնցյալները սինթեզը և անոնիլացման հատկությունները: 1-Ֆենիլ-3-մեթիլ-5-(3,2-դիմեթիլ-4-սեստանիզոպրոպիլ)պիրազոլի բյուրեղական և մոլեկուլային կառուցվածքը	231
Ավետիսյան Ա. Ա., Վանյան Է. Վ., Դյուկյան Զ. Ի., Գալստյան Հ. Հ. — Հետազոտությունները չհագեցած լակտոնների բնագավառում, XCII. 3-Ցիանոկոմարիտի սինթեզը սալիցիլալդեհի և ցիանոացիաթթվի էսթերի փոխազդեցությամբ	239
Գրիգորյան Զ. Դ., Հարությունյան Ռ. Ս., Բեյլերյան Ն. Մ., Բաբայան Վ. Հ. — Բենզիլդեքստրոսի ազդեցությունը կալիումի պերուլիֆոսֆատի հալուցված ստերոլի էստերին պոլիմերացման կինետիկայի վրա	242

Կարևոր նախադասումներ

Փուլադյան Ի. Ա., Ղուկասյան Պ. Ս., [Նալբանդյան Ա. Բ.] — Ացետոնի գոլորշիաֆոզ հեղուկներից ալիլոլների ջրածնի մեթոդով	246
Սարգսյան Ա. Լ., Մկրտչյան Ս. Լ., Աղասարյան Ա. Վ. — Դադայան Ս. Ա. — Ելքի շատ պարամետրերով բաղադրված պրոցեսների օպտիմիզացիան	249
Կարախանյան Ս. Ս., Գրիգորյան Գ. Հ. — Լուծելիության հետազոտումը $MgC_4H_4O_4 - C_4H_4O_4 - H_2O$ համակարգում 25°C-ում	252
Արտյոմովա Օ. Ն., Գրիգորյան Գ. Հ. — Ցիանուրաթթվ-մազնեղիկումի ջրերից ջուր համակարգը 50°C-ում	254
Խանգաղյան Հ. Խ., Արշալույս Ա. Մ., Ոսկանյան Մ. Գ. — Ազոտի որոշման Դյուվան-Պրեզլի եղանակի ձևափոխված տարբերակ	255
Կոնկովա Ս. Գ., Սաֆարյան Ա. Ա., Գրիգորյան Ռ. Թ., Հակոբյան Ա. Ն. — Հետազոտություններ օրգանական մեթոլությունների ջրաբացման և ջրածնայինային փոխարկումների բնագավառում, XXII. 2-Ացետիլ-3,4,6-տրի-ջլոբրիլոֆենիլի ռեակցիայի և կրոտոնային կոնգենիտան արգասիքի ուսումնասիրությունը	258
Բաբայան Ա. Հ., Աղբալյան Ս. Գ. — Ցիանուրաթթվի ռեակցիան մի քանի էլեկտրոնային օլեֆինների հետ	261
Կուկուլև Վ. Պ., Գալստարյան Լ. Ա., Բալյուշինա Ն. Ա., Զուխարյան Գ. Ա., Մաքսյան Վ. Ա. — Ացետիլենի զեմերացումը Ru^{III} և Ru^{IV} հիմնային լուծույթներում	263
Դանիելյան Ռ. Դ., Զալյուշին Վ. Ն., Պոդոսյան Գ. Մ. — սիմ-Տրեյալին պարունակող մեթիլ-պոլիմերները հալույթ-սոսիսների մոդիֆիկացումներ	266

Հայրապետյան Ա. Գ., Դամազյան Գ. Ս., Մանուկյան Ա. Լ. — Գինգ լուծույթներ կալիումի և իտալի ճինֆոսֆատի հիման վրա	263
Մանուկյան Ա. Ա., Աբրահամյան Ա. Կ. — Նոր կոմպոզիցիոն նյութեր ստերեոսկո- պույրը պոլիացելիների հիման վրա	269

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Неорганическая химия

Габриелян Г. С., Петросян Б. В., Геокчян О. К., Халилев В. Д. — Неко- торые физико-химические свойства стекол в системах $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ - $\text{PbF}_2(\text{AlF}_3)$ и $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ - PbF_2 - AlF_3	211
Караханян С. С., Саямян Э. А., Егизарян Дж. П., Карапетян Т. И., Мирзоян Г. Т. — Изучение взаимодействия компонентов в четверной взаимной системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. .	214

Органическая химия

Торосян Г. О., Авагян С. С., Назаретян А. Х., Саргсян С. Н., Карапетян Л. П., Тагмазян К. Ц., Бабалян А. Т. — Синтез и исследование ин- гибирующей активности четвертичных аммониевых солей, содержа- щих 2-оксипропиловую группу	221
Торосян Г. О., Назаретян А. Х., Пашаян А. А., Бабалян А. Т. — Аммоние- вые соли в реакциях алкилирования. XXX. Поведение четвертичных аммониевых солей, содержащих 2-оксипропиловую группу в щелочной среде	227
Вартанян Р. О., Шагинян Р. С., Казарян Ж. В., Линдеман С. В., Струч- ков Ю. Т., Саркисян Т. П., Пароникян Г. М. — Синтез и антиму- тагенные свойства некоторых циклических производных тетрагидропи- рана. Кристаллическая и молекулярная структура 1-фенил-3-метил- 5-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пиразола	231
Аветисян А. А., Ванян Э. В., Гезальян Дж. И., Галстан А. Г. — Иссле- дование в области ненасыщенных лактонов. ХСII. Синтез 3-цианопро- пина взаимодействием салицилового альдегида с циануксусным эфиром	239
Григорян Дж. Д., Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М., Бабаханян А. Х., Бабалян В. О. — Влияние бензилдециламина на кинетику эмульсионной полимеризации стирола, инициированной персульфатом калия	242

Краткие сообщения

Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Парофазное гидри- рование ацетона методом спилловера водорода	246
Саркисян А. Л., Мкртчян С. Л., Агасарян А. В., Дадаян С. А. — Оптима- лизация многофакторных процессов со многими параметрами выхода .	249
Караханян А. С., Григорян Г. О. — Исследование растворимости в системе $\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_4$ - $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ - H_2O при 25°C	252
Артемова О. Е., Григорян Г. О. — Система циануровая кислота—хлорид магния—вода при 50°C	254
Ханзадян А. Х., Аташян С. М., Восканян М. Г. — Модифицированный вариант определения азота по Дюма—Преглю	255
Конькова С. Г., Сафарян А. А., Григорян Р. Т., Акопян А. Н. — Исследо- вания в области хлорирования органических соединений и превраще- ний хлорпроизводных. XXII. Изучение реакции и продукта крононо- вой конденсации 2-ацетил-3,4,5-трихлорфенола	258

<i>Бабаян А. А., Азбалаян С. Г.</i> — Реакция циануровой кислоты с некоторыми электрофильными олефинами	261
<i>Куколев В. П., Гаспарян Л. А., Балюшина Н. А., Чухаджян Г. А., Матосян В. А.</i> — Димеризация ацетилен в щелочных растворах Ru^{III} и Ru^{IV}	263
<i>Даниелян Р. Д., Запашинский В. Н., Погосян Г. М.</i> — Триазинсодержащие метилолполнамиды — модификаторы клеев-расплавов	266

Письма в редакцию

<i>Айрапетян А. Г., Дамазян Г. С., Манукян А. Н.</i> — Твердые растворы на основе монофосфата калия титана	268
<i>Матнишян А. А., Абрамян А. К.</i> — Новые композиционные материалы на основе стереорегулярного полиацетилена	269

CONTENTS

Inorganic Chemistry

<i>Gabriellian G. S., Petrossian B. V., Geokhchian O. K., Khalilev V. D.</i> — Some Physico-Chemical Properties of Glasses in $Ba(PO_3)_2-PbF_2-AlF_3$ and $Ba(PO_3)_2-PbF_2-AlF_3$ Systems	211
<i>Karakhanian S. S., Sayamian E. A., Yeghyazarian J. P., Karapetian T. I., Mirzoyan G. T.</i> — A Study of Components Interaction in $Na_2CO_3 + Ca(NO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2NaNO_3 - H_2O$ Reversible System at $25^\circ C$. .	214

Organic Chemistry

<i>Torossian G. H., Avaglan S. S., Nazaretian A. Kh., Sargsstan S. N., Karapetian L. P., Tahmazian K. Ts., Babayan A. T.</i> — Synthesis of 2-Oxyethyl Contained Quaternary Ammonium Salts and Their Inhibition Properties Investigations	221
<i>Torossian G. H., Nazaretian A. Kh., Pashayan A. A., Babayan A. T.</i> — Ammonium Salts in Alkylation Reactions. XXX. On Behaviour of 2-Oxyethyl Group Contained Quaternary Ammonium Salts in Basic Medium	227
<i>Vartanian R. S., Shaghinian R. S., Ghazarian Zh. V., Lindeman S. V., Struchkov Yu. T., Sarkisian T. P., Paronikian G. M.</i> — Synthesis and Antimutagenic Properties of Some Cyclic Derivatives of Tetrahydropyran. The Crystalline and Molecular Structure of 1-Phenyl-3-methyl-5-(2,2-dimethyl-4-tetrahydropyranyl)pyrazole	231
<i>Avetissian A. A., Vanian E. V., Gezallan J. I., Galstian H. H.</i> — Investigations on the Field of Unsaturated Lactones. XCII. Synthesis of 3-Cyanocumarin by Interaction of Salicylic Aldehyde with Cyanoacetic Ester	239
<i>Grigorian J. D., Harutyunian R. S., Beylerian N. M., Babakhanian A. V., Babayan A. H.</i> — The Influence of Benzyldecylamine on the Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization Initiated with Potassium Persulfate	242

Short Communications

<i>Poladian E. A., Ghukasian P. S., Nalbandian A. B.</i> — Gas-Phase Hydrogenation of Acetone by Hydrogen Spillover Method	246
<i>Sargsian A. L., Mkrtchian S. L., Aghassarian A. V., Dadayan S. A.</i> — Optimization of Multifunctional Processes with Many Output Parameters	249
<i>Karakhanian A. S., Grigorian G. H.</i> — A Study of the Solubility in $MgC_4H_2O_4-C_4C_4O_4-H_2O$ System at $25^\circ C$	252

<i>Artyomova O. E., Grigorian G. H.</i> —Cyanuric Acid—Magnesium Chloride— Water System at 50°C	254
<i>Khanzadlan H. Kh., Atashian S. M., Voskanian M. G.</i> —A Modified Va- riant of the Dumas-Pregl Method for the Determination of Nitrogen	255
<i>Konkova S. G., Safarian A. A., Grigorian R. T., Hakopian A. E.</i> —Inves- tigations of Organic Compounds Chlorination and Reactions of Chlo- roproducts. XXII. A Study of Crotonic Condensation of 2-Acetyl-3,4,5- Trichlorothiophene and Reactions of the Resulting Products	253
<i>Babayan A. H., Aghballian S. G.</i> —Cyanuric Acids Reactions with Some Electrophilic Olefines	261
<i>Kukolev V. P., Gasparian L. A., Balyushina N. A., Chukhajian G. A., Ma- tossian V. A.</i> —Dimerization of Acetylene in the Alkaline Solutions of Ru ^{III} and Ru ^{IV}	263
<i>Danielian R. D., Zaplishnly V. N., Poghosian G. M.</i> —S-Turazine Con- tained Methylpolyamides as Modifiers of Molten Adhesives	266

Letters of the Editor

<i>Hayrapetian A. G., Damazian G. S., Manukian A. L.</i> —The Solid Solutions of Potassium Titanium Monophosphate	268
<i>Matnishian H. A., Abrahamian A. K.</i> —The Novel Materials of Stereore- gular Polyacetylene	269

