

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

Կ Մ Ի Ա Գ Ր Ա Վ Ա Ն Կ Ո Է Ս Կ Ր Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Ինճիկյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Լ. Ա. Հատկոբյան, Հ. Ա. Մանանդյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մանոյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Ֆ. Վ. Միրզոյան,
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Կ. Տեր-Գանիբյան (*պատ. քարտուղար*)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Անօրգանական բիմիա

Հովհաննիսյան Է. Բ., Գալստյան Վ. Դ., Գրիգորյան Ս. Ա., Շահնազարյան Յ. Ս., Գրիգորյան Ա. Ս., Պետրոսյան Ժ. Ս. — Կալցիումի և բարիումի էլեկտրոալյուս-մասրիկատների սինթեզը. $KAlO_2 + K_2SiO_3$ ջրային լուծույթների $BaCl_2$ և $CaCl_2$ հետ փոխազդեցությամբ	186
Զոբանյան Դ. Ա., Իսրայելյան Վ. Ռ., Զախարով Լ. Ա. — Հայաստանի հուշարձան-ների շինարարական շաղախների ուսումնասիրությունը	191

Օրգանական բիմիա

Ղամբարյան Ն. Պ — Բիմիայի կառուցվածքային սլատկերացումները և նրանց մեկնարանություն հարցերը	194
Դավթյան Ս. Ժ., Ալեքսանյան Մ. Ժ., Զոբանյան Ժ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Չհազեցած միացությունների ռեակցիաներ: CXL. Ալկալիների հետ ացետիլացետոնի և ացետացացախաթթվական եթերի ռեակցիայի հիման վրա չհազեցած կետոնների սինթեզ	208
Գևորգյան Ա. Ա., Առաքելյան Ա. Ա., Զանիկյան Ա. Ա., Փանոսյան Հ. Ա. — Արոմատիկ ածխաջրածինների այլիլացումը որոշ այլիլային հայրգենիդներով երկաթի քլորիդի բյուրեղաէրատների ներկայությամբ	216
Սարգսյան Մ. Ս., Մկրտումյան Ս. Հ., Մանուկյան Ա. Թ., Գևորգյան Ա. Ա. — 4-Մեթիլ-4-քլորատերահիդրոպիրանի օքսիդացումը ազոտական թթվով	222
Նահապետյան Ս. Ս., Առաքելովա Է. Ռ., Մառեիշյան Ա. Ա., Ստրուկով Յու. Տ., Եկիլովեր Վ. Ս. — 2,5-Դիմեթիլ - 2,5-բիս (2-պրոպիլնիլօքսի)1,4-դիօքսանի բյուրեղական կառուցվածքը	227
Կոռյան Ս. Ա., Զախոյան Պ. Հ., Տիմոֆեևա Գ. Ի., Մովսիսյան Հ. Վ., Պողոսյան Ս. Ս., Պապիկյան Ս. Յ. — Պոլիուրետանային կառուցվածքի մոլիկուլային-զանգվածային բաշխվածության ազդեցությունը նրա հիման վրա սուինձների ամրության բնութագրերի վրա	231
Պողոսյան Գ. Մ., Հովհաննիսյան Դ. Ն., Մկրտչյան Ա. Տ., Տեր-Հովհաննիսյան Ա. Ժ. — Իզոցիանուրատային ցիկլ սպրունակոզ մոնոմերներ և պոլիմերներ, II. 5-Տեղակաված 1,3-դիօքսիմեթիլիզոցիանուրատների և նրանց հիման վրա պոլիմերների սինթեզը	236

Կարճ եռագորգումներ

Մարգարյան Շ. Ա. — Դիպլիլիսուլֆօքսիդների փոխազդեցությունը թթուների հետ	242
Մարգարյան Շ. Ա., Գրիգորյան Կ. Ռ. — Դիպրոպիլ- և դիբուտիլսուլֆօքսիդների լուծույթների ՄՄՌ-ի և ԻԿ սպեկտրները	245

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Неорганическая химия

<i>Оганесян Э. Б., Галстян В. Д., Григорян С. А., Шахназарян Ф. С., Григорян А. Е., Петросян Ж. С.</i> — Синтез гидроалюмосиликата кальция и бария взаимодействием водных растворов $KAlO_2 + K_2SiO_3$ с $BaCl_2$ и $CaCl_2$	185
<i>Чобанян Д. А., Иераелян В. Р., Захаров Л. А.</i> — Исследование строительных растворов памятников Армении	191

Органическая химия

<i>Гамбарян Н. П.</i> — Структурные понятия химии и вопросы их интерпретации	194
<i>Давтян С. Ж., Алексанян М. Ж., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. А.</i> — Реакции непредельных соединений, СХЛ. Синтез непредельных кетонов на основе реакции ацетилацетона и ацетуксусного эфира с алкинами	208
<i>Геворкян А. А., Аракелян А. С., Джанинян А. А., Паносян Г. А.</i> — Алкилирование ароматических углеводородов некоторыми аллильными галогенидами в присутствии кристаллогидратов хлорного железа	215
<i>Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Манукян А. Т., Геворкян А. А.</i> — Окисление 4-метил-4-хлортетрагидропирана азотной кислотой	222
<i>Нагапетян С. С., Аракелова Э. Р., Матнишян А. А., Стручков Ю. Т., Шкловск В. Е.</i> — Кристаллическая структура 2,5-диметил-2,5-бис(2-пропинилокси)-1,4-диоксана	227
<i>Кроян С. А., Чахоян П. А., Тимофеева Г. И., Мовсисян Г. В., Погосян С. С., Папикян С. Ц.</i> — Влияние молекулярно-массового распределения полиуретанового каучука на прочностные характеристики клеев на его основе	231
<i>Погосян Г. М., Оганесян Д. Н., Мкртчян А. Т., Тер-Оганесян А. Ж.</i> — Мономеры и полимеры с изоциануровыми циклами. II. Синтез 5-замещенных 1,3-диоксиметилизоциануратов и полимеры на их основе	236

Краткие сообщения

<i>Маркарян Ш. А.</i> — Взаимодействие дилкилсульфоксидов с кислотами	242
<i>Маркарян Ш. А., Григорян К. Р.</i> — ЯМР- ^{15}N и ИК спектры дипропил- и дибутилсульфоксидов в растворах	245

CONTENTS

Inorganic Chemistry

- Oganesian E. B., Galstian V. D., Grigorian S. A., Shakhnazarian P. S., Grigorian A. E., Petrossian Zh. S.* — Synthesis of Calcium and Barium Hydroxyalumosilicates by Interaction of Aqueous Solutions of $KAlO_2 + K_2SiO_3$ and $CaCl_2/BaCl_2$ 185
- Chobanian D. A., Israeliian V. B., Zakharov L. A.* — Physical and Chemical Factors Ensuring the Durability of Ancient Constructions in Armenia 191

Organic Chemistry

- Gambarian N. P.* — On the Structural Concepts in Chemistry and Other Interpretations 194
- Davitian S. Zh., Aleksimian M. Zh., Chobanian Zh. A., Badalian Sh. O.* — Reactions of Unsaturated Compounds. CXI. Synthesis of Unsaturated Ketones by Interaction Between Acetylacetone or Acetoacetic Acid Ester and Alkynes 208
- Gevorkian A. A., Arakeliani A. S., Jaminian A. A., Petrossian G. A.* — Alkylation of Aromatic Hydrocarbons by Some Allylic Halides in the Presence of Crystallohydrates of Ferric Chloride 215
- Sargsian M. S., Martumian S. A., Minukian A. T., Gevorkian A. A.* — The Oxidation of 4-Methyl-4-chlorotetrahydropyran by Nitric Acid 222
- Nagapetian S. S., Arakelova E. R., Matkishian A. A., Struchkov Yu. T., Shklover B. E.* — The Crystalline Structure of 2,5-Dimethyl-2,5-bis(2-Propynyloxy)-1,4-Dioxane 227
- Kroyan S. A., Chakhoyan P. A., Timofeeva G. I., Pogossian S. S., Papikyan C. Ts.* — Influence of Polyurethane Rubber Molecular-Weight Distribution on Strength Characteristics of Adhesive on Its Base 231
- Pogossian G. M., Oganesian D. N., Mkrtchian A. T., Ter-Oganesian A. Zh.* — Isocyanuric Ring Containing Monomers and Polymers. II. Synthesis of 5 Substituted 1,3-dihydroxymethylisocyanurates and Polymers on Their Basis 236

Short Communications

- Markarian Sh. A.* — An Interaction Between Dialkyl Sulfoxides and Acids 242
- Markarian Sh. A., Grigorian K. R.* — 1H NMR and IR-Spectra of Dipropyl- and Dibutylsulfoxides in Solutions 245



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.862;65;541.8.

СИНТЕЗ ГИДРОАЛЮМОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ
 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
 $KAlO_2 + K_2SiO_3$ с $BaCl_2$ и $CaCl_2$

Э. Б. ОГАНЕСЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, С. А. ГРИГОРЯН, Ф. С. ШАХНАЗАРЯН,
 А. Е. ГРИГОРЯН и Ж. С. ПЕТРОСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 III 1986

Методами растворимости, измерением рН, удельной электропроводности фильтратов выяснены условия образования и состав гидроалюмосиликатов кальция и бария, синтезированных взаимодействием водных растворов алюмината и метасиликата калия с хлоридами кальция и бария.

При мольных соотношениях $CaCl_2/KAlO_2 + K_2SiO_3 = 2$; $BaCl_2/KAlO_2 + K_2SiO_3 = \frac{1}{2}$ и выше образуются гидроалюмосиликаты кальция и бария составов: $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$; $2BaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$.

С помощью химического, кристаллооптического, ИК спектроскопического, рентгенографического, термографического анализов изучены синтезированные гидроалюмосиликаты кальция, бария.

Рис. 6, табл. 2, библиографических ссылок 5.

Баррер и Денни в гидротермальных условиях синтезировали цеолиты, содержащие в качестве катиона кальций [1]; Коизуми и Рой — кальцийалюмосиликатные цеолиты [2]; Баррер и Маршал получили 4 синтетических бариевых цеолита из гидратированных гелей $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$, в которых n менялось от 1 до 9 [3].

В литературе отсутствуют данные по синтезу гидроалюмосиликатов кальция и бария взаимодействием водных растворов $KAlO_2 + K_2SiO_3$ с $BaCl_2$ и $CaCl_2$.

Экспериментальная часть

Методами растворимости, измерением рН, удельной электропроводности фильтратов изучены системы $KAlO_2 - K_2SiO_3 - CaCl_2 - H_2O$ и $KAlO_2 - K_2SiO_3 - BaCl_2 - H_2O$ при постоянной концентрации исходных растворов $KAlO_2 + K_2SiO_3$. Изучалось влияние соотношения и концентрации реагентов на состав твердых фаз. В качестве исходных соединений взяты алюминат и метасиликат калия, приготовленные нами, $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ и $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ марки «ч. д. а.».

Методика эксперимента приведена в работе [4]. После равновесия системы осадки и фильтраты подвергались физико-химическому анализу. Al_2O_3 , SiO_2 , BaO осаждались соответственно аммиаком, соляной кислотой и серной кислотой, а CaO определялся трилоном Б.

Таблица 1

Взаимодействие в системе $KAlO_2-K_2SiO_3-CaCl_2-H_2O$ при постоянной концентрации $KAlO_2 + K_2SiO_3$ в исходном растворе

Молярное отношение исходных компонентов $CaO/Al_2O_3 + SiO_2$	Исходный раствор, г/л			Фильтрат, г/л			Удельная электр. фильтрата, $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$	рН фильт.	Осадок, %				Расчетный состав осадка
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃			CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	влаж-ность	
0,2	0,70	1,87	3,18	не обн.	не обн.	не обн.	0,0126	13,01	2,4	8,6	2,1	86,9	$0,33CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
0,5	1,75	1,87	3,18	.	.	.	0,028	13,02	6,3	9,7	3,6	80,6	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
1,0	3,50	1,87	3,18	.	.	.	0,026	12,60	6,5	5,7	2,0	83,0	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
1,5	5,25	1,87	3,18	.	.	.	0,023	12,39	7,8	4,1	3,0	83,1	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
2,0	7,0	1,87	3,18	.	.	.	0,020	9,84	7,5	2,95	1,9	87,6	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
3,0	10,50	1,87	3,18	3,55	.	.	0,027	9,4	7,4	2,75	1,60	88,15	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
4,0	14,0	1,87	3,18	7,2	.	.	0,036	8,87	10,0	4,8	2,6	82,6	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
5,0	15,75	1,87	3,18	12,55	.	.	0,037	8,86	9,3	5,0	3,1	82,1	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
6,0	21,0	1,87	3,18	14,1	.	.	0,052	7,59	8,7	4,24	2,58	84,6	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
8,0	28,0	1,87	3,18	21,2	.	.	0,062	7,41	8,5	3,2	2,3	85,6	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
9,0	31,5	1,87	3,18	27,3	.	.	0,071	7,18	9,0	3,55	2,28	84,6	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
12,0	42,0	1,87	3,18	35,2	.	.	0,086	7,13	14,1	6,1	4,0	76,0	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
16,0	56,0	1,87	3,18	48,9	.	.	0,118	7,05	11,0	4,3	2,38	81,9	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
20,0	70,0	1,87	3,18	63,1	.	.	0,131	7,23	12,1	5,1	2,7	80,2	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$

Таблица

Взаимодействие в системе $KAlO_2-K_2SiO_3-BaCl_2-H_2O$ при постоянной концентрации $KAlO_2 + K_2SiO_3$ в исходном растворе

Молярное отношение исходных компонентов $BaO/Al_2O_3+SiO_2$	Исходный раствор, г/л			Фильтрат, г/л			Удельная электр. фильтрация, $ОМ^{-1} \cdot см^{-1}$	рН фильт.	Осадок, %				Расчетный состав осадка
	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃			BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	влажн. по разн.	
0,1	0,95	1,87	3,12	не обн.	не обн.	не обн.	0,062	13,5	—	—	—	—	0,2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
0,25	2,40	1,87	3,12	.	.	.	0,063	12,8	8,9	5,3	9,8	76,0	0,5BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
0,5	4,78	1,87	3,12	.	*	.	0,073	12,4	16,4	6,7	10,1	67,5	BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
0,75	7,2	1,87	3,12	.	.	.	0,082	12,2	20,5	6,3	9,3	63,9	1,5BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
1,0	9,57	1,87	3,12	.	.	.	0,067	11,8	17,9	3,1	6,2	72,7	2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
1,5	14,34	1,87	3,12	4,75	.	.	0,070	10,1	18,9	4,9	7,1	69,1	2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
2,0	19,15	1,87	3,12	9,50	.	.	0,072	10,0	17,0	4,0	5,4	73,6	2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
2,5	23,93	1,87	3,12	14,2	.	.	0,077	9,5	15,1	4,3	7,0	73,6	2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
3,0	28,71	1,87	3,12	19,0	.	.	0,082	9,3	16,2	3,3	4,9	78,5	2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
3,5	33,49	1,87	3,12	23,85	.	.	0,092	9,4	18,7	4,5	6,3	70,5	2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
4,0	38,28	1,87	3,12	28,7	.	.	0,105	9,1	16,1	3,5	5,1	75,3	2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
4,5	43,0	1,87	3,12	33,4	.	.	0,113	9,0	30,0	6,2	9,1	54,2	2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · mH ₂ O

Согласно результатам химического анализа фильтратов и осадков (табл. 1, 2), составы твердой фазы при молярных соотношениях $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 2$, $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 1$ и выше можно представить соответственно формулами $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Составы твердых фаз рассчитаны методом «остаточной концентрации» [5]. Кривые зависимости растворимости, pH, удельной электропроводности от молярного соотношения исходных растворов также указывают на образование гидроалюмосиликатов кальция и бария (рис. 1, 2). По всем этим данным можно заключить, что в интервале молярных отношений $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 2 \div 20$ и $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 1 \div 4$ осаждаются соответственно гидроалюмосиликаты кальция и бария составов $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Проведены ИК спектроскопический, кристаллооптический, рентгенографический, термографический анализы вышеуказанных гидроалюмосиликатов кальция и бария. Результаты ИК спектроскопического исследования гидроалюмосиликатов кальция и бария показывают наличие в спектрах полос поглощения при $950\text{--}1250$ и $420\text{--}500 \text{ см}^{-1}$, приписываемых валентным и деформационным колебаниям Si, Al—O_4 . Кроме того, в спектрах присутствуют полосы поглощения при 1640 см^{-1} , отнесенные к деформационным колебаниям молекул воды.

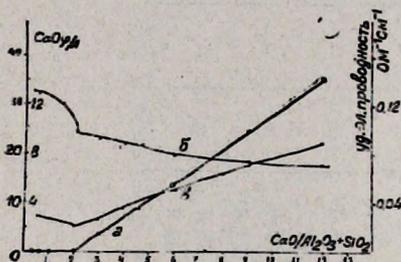


Рис. 1. Кривые зависимости растворимости (а), pH (б), уд. электропроводности (в) от молярного соотношения исходных компонентов $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$.

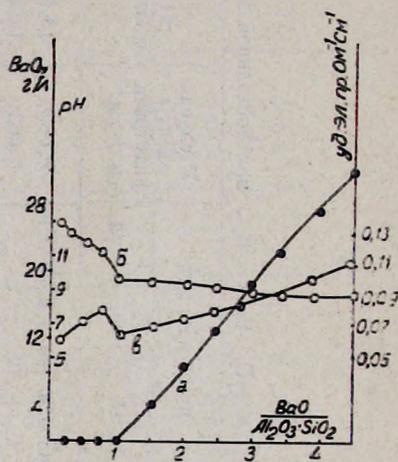


Рис. 2. Кривые зависимости растворимости (а), pH (б), уд. электропроводности (в) от молярного соотношения исходных компонентов $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$.

Несколько осадков из системы $\text{CaCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ высушивались при 100° и подвергались кристаллооптическому анализу. Это осадки сильно двупреломляющих кристаллов, которые составляют 30—40% поля, остальное поле более слабого преломления, $n_{\text{ср}} = 1,530$.

Гидроалюмосиликат бария представляет собой бесцветные, агрегатированные кристаллы, местами призматической формы, а также неправильные: $n_{\text{ср}} = 1,536$. На рис. 3,4 представлены дифрактограммы гидроалюмосиликатов кальция и бария. На них видны пики с соответ-

ствующими межплоскостными расстояниями (d/a) для гидроалюмосиликатов кальция и бария.

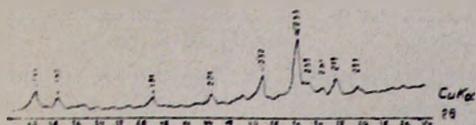


Рис. 3. Дифрактограмма гидроалюмосиликата кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

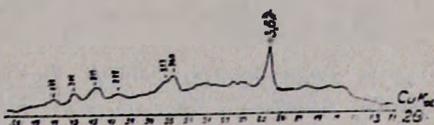


Рис. 4. Дифрактограмма гидроалюмосиликата бария $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Кривая дифференциального термического анализа гидроалюмосиликата бария $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ имеет один эндотермический эффект при 130° , связанный с удалением воды (рис. 5). Дериواتограмма (рис. 6) гидроалюмосиликата кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеет два эндотермических и один экзотермический эффекты при 80 , 340 и 790° . Низкотемпературный эндотермический эффект при 80° связан с потерей воды, в то время как экзотермический эффект при 340° — с полиморфным превращением. При 790° происходит разрушение кристаллической решетки с образованием аморфной фазы.

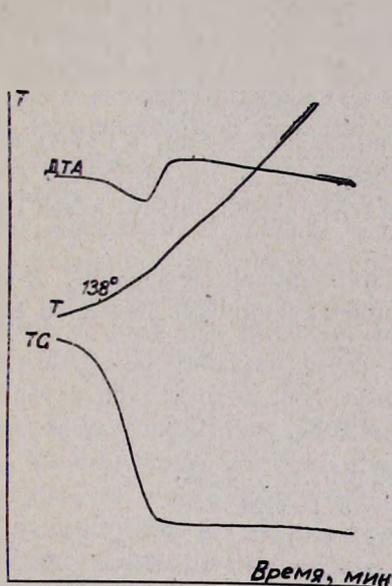


Рис. 5. Дериواتограмма гидроалюмосиликата бария $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

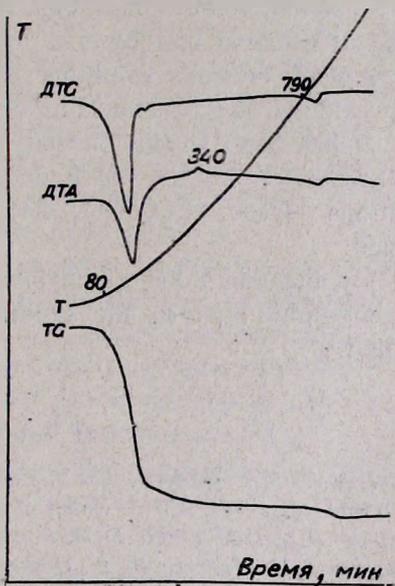


Рис. 6. Дериواتограмма гидроалюмосиликата кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

ԿԱԼՅԻՈՒՄԻ ԵՎ ԲԱՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈԱԼՅՈՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ.

$\text{KAlO}_2 + \text{K}_2\text{SiO}_3$ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐԻ BaCl_2

ԵՎ CaCl_2 ՀԵՏ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՍՅԱՆ, Ս. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,

Յ. Ս. ՇԱՀԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Ե. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ժ. Ս. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Լուծելիության, ֆիլտրատների pH-ի, տեսակարար էլեկտրահաղորդականության որոշման միջոցով ուսումնասիրված է կալցիումի և բարիումի հիդրո-

ալյումոսիլիկատների առաջացման պայմանները և որոշված են պինդ ֆազերի բաղադրությունները:

$$\text{Ցույց է տրված, որ } \frac{\text{CaCl}_2}{\text{KAlO}_2 + \text{K}_2\text{SiO}_3} = 2; \quad \frac{\text{BaCl}_2}{\text{KAlO}_2 + \text{K}_2\text{SiO}_3} = \frac{1}{2}$$

մոլյար հարաբերությունների ժամանակ առաջանում են կալցիումի և բարիումի հետևյալ հիդրոալյումոսիլիկատները՝ $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ և $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:

Մինթեզված միացություններն ուսումնասիրված են ինֆրակարմիր, սպեկտրոսկոպիական, թերմոգրաֆիական, բյուրեղագծափակական և ռենտգենոգրաֆիական մեթոդներով:

SYNTHESIS OF CALCIUM AND BARIUM HYDROXYALUMOSILICATES BY INTERACTION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF $\text{KAlO}_2 + \text{K}_2\text{SiO}_3$ AND $\text{CaCl}_2/\text{BaCl}_2$

E. B. OGANESSIAN, V. D. GALSTIAN, S. A. GRIGORIAN,
F. S. SHAKHNAZARIAN, A. E. GRIGORIAN and Zh. S. PETROSSIAN

By the methods of pH and conductivity measurements and of solubility estimation the conditions of the formation as well as the composition of calcium and barium hydroxyalumosilicates synthesised by interaction of aqueous solutions of potassium aluminate and metasilicate with calcium and barium chlorides have been determined.

It has been shown that at molar ratio $[\text{CaCl}_2/\text{KAlO}_2 + \text{K}_2\text{SiO}_3 = 2;$ $\text{BaCl}_2/\text{KAlO}_2 + \text{K}_2\text{SiO}_3$ the hydroxyalumosilicates of the following compositions $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O};$ $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ have been formed.

By the methods of chemical, crystalloptical, R-spectral, X-ray, thermographic analysis the synthesised hydroxyalumosilicates have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Barrer R. M., Denny P. J. — J. Chem. Soc., 1961, v. 3, p. 983.
2. Koizumi M., Roy R. — J. Chem. Soc., 1953, v. 9, p. 4029.
3. Barrer R. M., Marshall D. J. — J. Chem. Soc., 1964, v. 7, p. 2296.
4. Бабаян Г. Г., Галстян В. Д., Оганесян Э. Б. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 2, с. 124.
5. Тинандев Н. В., Баусова И. В. — Химия редких элементов. М., Изд. АН СССР, 1955.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПАМЯТНИКОВ АРМЕНИИ

Д. А. ЧОБАНЯН, В. Р. ИСРАЕЛЯН и Л. А. ЗАХАРОВ

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 15 I 1986

Исследованы известково-песчаные растворы некоторых памятников средневековой архитектуры Армении. Показано, что в качестве песков в растворах преимущественно использовались местные породы, представляющие собой различные вулканыты, обладающие химической (гидравлической) активностью.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылки 5.

Эффективность восстановления памятников архитектуры зависит от правильного подбора растворной составляющей, обеспечивающей прочность сцепления. Для этого необходимо знать состав таковой в памятниках. С этой целью нами исследованы растворы 11 памятников, датируемых V—XIII в. н. э., находящихся в районах, где каменные материалы в основном представлены продуктами молодого вулканизма.

Используемые в качестве заполнителя (как крупного, так и мелкого) породы, как показали исследования, представлены пемзами, различными туфами, иногда шлаками и базальтами и другими вулканидами, развитыми в районах исследуемых памятников.

Известно, что многие стекловатые породы вулканического происхождения (туфы, шлаки и др.) обладают химической (гидравлической) активностью, т. е. способностью вступать в химическое взаимодействие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В работах [1—3] показано, что величина химической активности обусловлена петрогенетическим типом породы и наибольшей активностью из всех вулканических пород Армении обладают пемзы.

Качественный и количественный составы реакционноспособных компонентов пород в затвердевших известково-песчаных смесях нами определены так называемым «флорентинским» методом [4].

Как показали результаты определений, наряду с SiO_2 , активно взаимодействующим компонентом является Al_2O_3 .

Соотношение извести и песка в известково-песчаных растворах памятников было определено по нерастворимому остатку. Соотношение вяжущее (известь)—песок находилось в пределах от 1:1 до 1:4.

Соотношение 1:1 наблюдается в растворах, где песок представлен породами, обладающими высокой химической активностью—пемзами ириндского и анийского месторождений.

Соотношение 1:4 определено в растворах трех памятников, где в качестве песка использованы базальты и малоактивные разновидности туфов. Соотношение извести и песка 1:1 в растворах на пемзовых песках, очевидно, можно объяснить интенсивностью химического взаимодействия с образованием растворимых в HCl различных гидросилика-

тов и гидроалюминатов кальция. Это предположение подтверждается результатами петрографо-минералогического исследования. В прозрачных шлифах (рис. а) остатки пемзовых зерен (участки с микрофлюидальной текстурой) переплетаются с тонкодисперсными новообразованиями, размывая границы контакта. Новообразования глубоко проникают и заполняют поровое пространство породы.

Таблица

Результаты определения реакционноспособных компонентов пород, используемых в известково-песчаных растворах памятников

Порода	Переход SiO_2 и Al_2O_3 в раствор HCl с $d=1,12$, %					
	порода чистая		смесь извести и породы (30:70)			
			6 мес. твердения		12 мес. твердения	
SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	
Пемза ириндская	0,37	0,49	8,17	2,75	8,40	2,70
Пемза анийская	0,22	0,17	9,70	3,90	9,60	3,58
Туф ахавнатунский	0,20	0,25	5,25	1,38	5,48	1,82
Базальт	1,12	0,89	2,81	1,30	2,90	1,53

В другом случае, когда песок представлен малоактивной породой (базальтом или туфом), линия контакта прослеживается довольно четко (рис. б). Контактная зона осуществлена реакционной каймой, сложенной из тонкодисперсных новообразований. Реакционную кайму наблюдали и другие авторы [5].

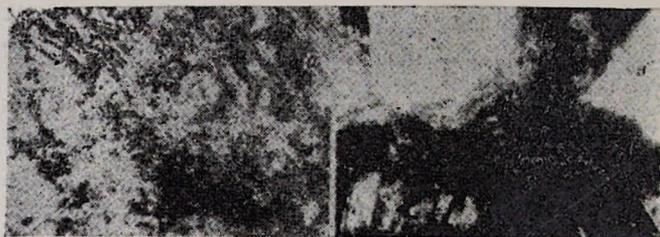


Рис. Микрофотографии шлифов растворов (ув. 90×): а — на пемзовом песке, б — на малоактивном туфовом песке.

Реакции протекали, в основном, со стеклофазой породы, о чем свидетельствует неизменность кристаллической составляющей пород.

К аналогичным выводам на основании рентгеновского изучения специально изготовленных смесей тонкомолотых пород и извести, твердевших в различных условиях, приходят и другие авторы [1].

Рентгеновское, электрографическое и термографическое исследования растворов памятников, показали, что новообразования представлены гидросиликатами и гидроалюминатами кальция, подобными новообразованиям гидратированного портландцемента. Количество новообразований возрастает с повышением активности используемой в качестве песка породы. Состав новообразований практически одина-

ков во всех растворах, хотя использованные породы довольно отличаются друг от друга и относятся к различным генетическим типам. Наличие во всех породах вулканического стекла, имеющего алюмосиликатный щелочной состав, обусловило подобие характера взаимодействия с известью. Некоторое уменьшение количества новообразований и увеличение карбонатной фазы в растворах на песках базальта и малоактивного туфа можно объяснить меньшим содержанием в них стеклофазы.

Физико-механические испытания образцов растворов показали, что прочностные показатели зависят от использованного песка. Наибольшими прочностями ($\sim 25,0$ МПа) обладают более гомогенные, мелкозернистые растворы на песках из активных разновидностей пемз и туфа.

Проведенное физико-химическое исследование известково-песчаных растворов древних сооружений показало, что в строительных растворах использованы преимущественно пески местных пород.

Соотношение извести и песка, по всей вероятности, подбиралось в основном из расчета 1 : 3, кроме случаев, когда использовались пески малсактивных пород (базальты). При необходимости высокие марки растворов ($\sim 15,0 \div 20,0$ МПа) можно получить, используя пески высокоактивных пород, не применяя цемента.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀՈՒՇԱՐՁԱՆՆԵՐԻ ՇԻՆԱՐԱՐԱԿԱՆ ՇԱՂԱԽՆԵՐԻ ՈՒՅՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ, Վ. Ռ. ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ և Լ. Ա. ՉԱԽԱՐՈՎ

Հոդվածում բերված են տվյալներ հրաբխածին ապարների՝ տուֆերի, պեմզաների, խարամների ծակոտկեն և միկրոծակոտկեն կառուցվածքի մասին: Հետազոտությունները կատարված են օպտիկական և էլեկտրոնային մանրադիտակների օգնությամբ: Այս եղանակներով ծակոտկեն կառուցվածքի ուսումնասիրություններն իրականացնելու համար կիրառված է նաև ապարները պոլիմերներով հագեցնելու մեթոդը: Ցույց է տրված, որ ապարների ապակենման ֆազը օժտված է բաց և փակ բնույթի ծակոտկենությամբ:

Բաց ծակոտկենությունը, որն արտահայտված է միկրոճեղքերով և միկրոմազանանոթներով, նպաստում է քիմիապես ակտիվ ապակենման ֆազի և կապակցանյութի միջև տեղի ունեցող ռեակցիաների ընթացքին՝ նմանեցնելով սրանց նուրբ դիսպերս սիստեմաների:

Միկրոծակոտկենությունը ստեղծում է զարգացած տեսակարար մակերևույթ, որով և նպաստում է կապակցման ամրության մեծացմանը:

PHYSICAL AND CHEMICAL FACTORS ENSURING THE DURABILITY OF ANCIENT CONSTRUCTIONS IN ARMENIA

D. A. CHOBANIAN, V. R. ISRAELIAN and L. A. ZAKHAROV

The results of physical and chemical investigations of sands-calcareous mortars of some monuments of medieval armenian architecture — the subjects of restoration — have been given. It has been established,

that as the sands of the mortars the local rocks had been used, representing the various volcanites with chemical (hydraulic) activity.

The feasibility of manufacturing of the required type of mortar on the basis of the sands, selected by their chemical activity without cement employment, has been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Багдасарян Л. Б., Захаров Л. А. — О природе активных минеральных добавок вулканического происхождения, Сб. тр. ЕрПИ, сер. хим., Ереван, 1971, т. 34, вып. 3, с. 169.
2. Турричани Р. — Вопросы химии пуццоланов, в кн. «Химия цемента», под ред. Тейлора Х. Ф. М., Стройиздат, 1969, с. 353.
3. Исраелян В. Р. — ДАН АрмССР, 1984, т. 29, № 3, с. 130.
4. Ли Ф. М. — Химия цемента и бетона. М., Гостройиздат, 1961, с. 645.
5. Попкова Л. П., Геворкян Х. О., Мчедлов-Петросян О. П. — Изв. АН АрмССР, сер. техн., 1964, т. 17, № 2, с. 61.

Армянский химический журнал, т. 41, стр. 194—208 (1988 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

СТРУКТУРНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ И ВОПРОСЫ ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИИ

Н. П. ГАМБАРЯН

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

Поступило 21 VII 1987

Проводится методологический анализ структурных понятий химии.

Понятия химической связи, гибридизации и заряда атома в молекуле рассматриваются с точки зрения их соответствия химической реальности. Намечаются границы применимости этих понятий и, в частности, обсуждается возможность распространения понятий химической связи и эффективного заряда на область π -комплексов переходных металлов.

1. В в е д е н и е

Как во всякой экспериментальной науке, в химии в процессе ее развития появляются теоретические концепции, вырабатываются теоретические понятия. В прошлом веке этот путь привел к поразительным успехам. Действительно, в самом начале века, в 1803 г., Дальтон пришел к понятию атома [1]. И уже очень скоро, в 1811 г., Авогадро совершенно четко сформулировал понятие о молекуле [2а]. Правда, современниками он понят не был, и широкое признание его взгляды получили только тогда, когда, опираясь на них, Канницаро критически

рассмотрел полувековое развитие химии (конгресс в Карлсруэ, 1860 г.) [26]. Одновременно Бутлеров, используя многие замечательные догадки своих предшественников, придал законченный, стройный вид теории химического строения [3]. А после работы Вант-Гоффа (1874 г.) [4a] можно сказать, что химия не только знала о существовании атомов и молекул, но и хорошо представляла себе их пространственное и химическое строение. Не говоря уже о том, что открытие Периодического закона с логической неизбежностью влекло за собой представление о сложном строении атомов.

Любопытно сравнить эти успехи с тем, что происходило в физике. И в физике пробивали себе дорогу атомистические представления. Борьба была бурной и шла с переменным успехом, и как раз к концу века казалось, что победа на стороне энергетики [5—9], а не главного борца за атомистику Больцмана [10]. Атмосфера 80-ых и 90-ых годов XIX столетия отражена в высказывании: трудно тогда было восстать против авторитета таких людей, как Вильгельм Оствальд, Георг Гельм, Эрнст Мах [11].

И все же, отдавая должное гениальной проницательности химиков XIX столетия, не следует забывать, что успехи химической теории касались вопроса, как устроено вещество, а на вопрос, почему оно устроено таким образом, ответа не было. Природа сил химического сродства оставалась непонятной.

2. Химическая связь

Ответ на вопрос, почему между атомами в молекуле возникает связывание, какие силы удерживают атомы вместе, был получен только тогда, когда сразу вслед за созданием квантовой механики была рассчитана молекула водорода [12].

Оказалось, что никаких особых, специально химических сил нет, что атомы в молекуле связываются исключительно в результате обычных электростатических сил притяжения между отрицательно заряженными электронами и положительными ядрами, притяжения по закону Кулона. Но вот электроны под действием этих сил движутся по законам не классической, а квантовой механики. Они не двигаются по траекториям, их движение нельзя характеризовать определенными положением и скоростью. Оно характеризуется волновой функцией.

Волновая функция основного состояния атома водорода сферически симметрична, это хорошо известная *s*-орбиталь. Это функция в пространстве, квадрат которой определяет плотность электронного облака в атоме водорода.

В молекуле водорода электроны находятся не на атомных, а на молекулярной орбитали ψ , охватывающей оба атома водорода. Приближенно ее можно представить [13a] как сумму атомных орбиталей φ_1 и φ_2 (рис. 1a)

$$\psi = (\varphi_1 + \varphi_2)/N$$

Плотность электронного облака определяется квадратом молекулярной орбитали

$$(\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + 2\varphi_1\varphi_2)/V^2$$

Члены φ_1^2 и φ_2^2 соответствуют электронным облакам атомов, но самым замечательным в этом выражении является член $2\varphi_1\varphi_2$ — так называемый интерференционный член. Из-за него плотность электронного облака в молекуле не равна суммарной плотности атомных облаков, облако деформировано, а именно, в области между атомами, где величина интерференционного члена заметна, возникает избыток электронной плотности. Отрицательное облако стягивает положительные ядра. Образуется двухэлектронная, двухцентровая химическая связь.

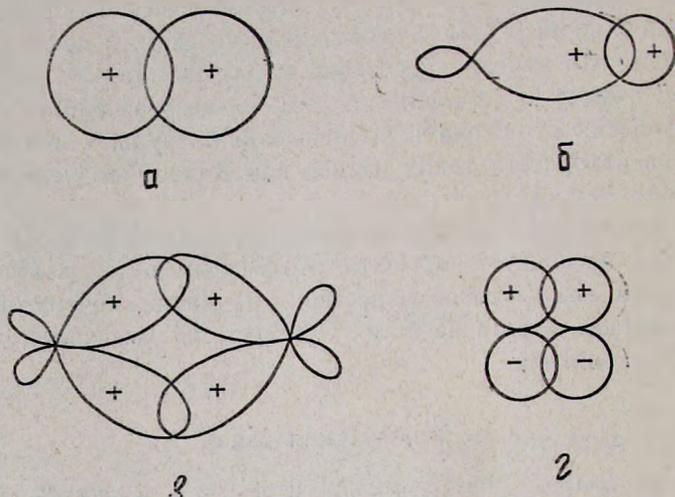


Рис. 1. Двухцентровые связи: а) связь Н—Н в водороде, б) связь С—Н в метане, в) две изогнутые связи С—С в этилене, г) π -связь С—С в этилене.

Это, конечно, очень грубое описание, но в нем отражено одно из самых существенных отличий квантовой механики от классической [14], в результате которого складывать надо волновые функции, а не плотности. И это приводит к такому электронному облаку, которое обеспечивает химическую связь.

Хотелось бы подчеркнуть тот факт, что деформация электронного облака невелика. При удалении от ядра плотность электронного облака очень быстро убывает, и на середине связи суммарная плотность атомных облаков минимальна. Не следует думать, что химическая связь возникает из-за появления максимума электронной плотности в середине связи, нет, деформация электронного облака сводится только к тому, что минимум не так глубок. Связанная с образованием химической связи деформация электронного облака еле заметна, а велики электростатические силы. Мы не осознаем величины электростатических сил, потому что очень малы заряды, с которыми приходится сталкиваться. Представление о силе электростатического притяжения может дать следующий мысленный эксперимент: допустим, что удалось разбить один моль водорода и поместить все протоны на Северный полюс в Ледовитый океан, а все электроны на Южный полюс в Антарктиду. Притяжение между разнесенными так далеко протонами и электронами только одного моля водорода превысило бы 200 тонн.

После расчета молекулы водорода природа сил химического сродства стала совершенно ясной, но химия, естественно, не могла ограничиться тем, что вопрос о химической связи в молекуле водорода решен с исчерпывающей точностью и полнотой [15]. Химии нужна теория, которая могла бы описать свойства всех молекул. И важнейшим шагом на пути построения такой теории был перенос понятия двухэлектронной, двухцентровой химической связи и на другие молекулы. Рассмотрим этот перенос на примере метана.

У углерода четыре валентные орбитали: одна s -орбиталь и три p -орбитали. Если завязать три p -орбитали в связи с тремя первыми атомами водорода, то для связи с четвертым атомом водорода останется s -орбиталь углерода. Но ведь в метане все атомы водорода равноправны, следовательно, с таким же успехом s -орбиталь могла бы связаться не с четвертым, а с третьим, вторым или первым атомом водорода, и т. к. все эти четыре структуры совершенно эквивалентны, то нельзя отбросить ни одну из них, и надо решать задачу на резонанс четырех структур. Это достаточно сложная задача. К счастью, решение ее можно значительно упростить, если заранее скомбинировать атомные орбитали углерода и построить из одной s -и трех p -орбиталей четыре новые эквивалентные гибридные sp^3 -орбитали [16, 17]. Эти гибридные орбитали направлены по осям тетраэдра, каждая к своему атому водорода. Структура, в которой связи завязываются между атомами водорода и направленными именно на них гибридными орбиталями, настолько выгоднее тех структур, в которых водород связывается с «чужими» орбиталями, что последние можно отбросить. Не надо рассматривать резонанс четырех структур, достаточно ограничиться только одной. Но, самое главное, можно с хорошей степенью приближения решать не пяти-, а двухцентровую задачу [136] для связи C—H, построенной из одной тетраэдрической орбитали и атомной орбитали соответствующего атома водорода (рис. 16). Остальные атомы водорода будут связаны с углеродом точно такими же связями.

Особенно заметны удобства гибридизации при переходе к большим молекулам. Ведь с ростом молекулы количество резонансных структур, которые надо рассматривать без гибридизации, растет с астрономической быстротой. Пользуясь же тетраэдрическими орбиталями, можно непринужденно перенести на все соединения насыщенного углерода понятие двухэлектронной, двухцентровой химической связи и ограничиться для описания самой большой молекулы только одной структурой.

И все же, несмотря на несомненные удобства понятия о гибридизации, вот уже полвека то там, то тут, то с большим, то с меньшим ожесточением возникают споры о гибридизации. В основном содержание их сводится к вопросу о том, что такое гибридизация: математический прием или явление.

Гибридизация очень упрощает рассмотрение, но результаты расчета молекул не зависят от того, используем ли мы в нем базис гибридных или атомных орбиталей. И, значит, никакой эксперимент не сможет ответить на вопрос, есть ли гибридизация «на самом деле»?

Эксперимент не может помочь в выборе между двумя математически эквивалентными описаниями. Выбор диктуется целесообразностью. В то же время сам факт, что с помощью тетраэдрической гибридизации удается так хорошо описывать насыщенные соединения углерода, говорит о том, что она адекватно отражает основные стороны их строения.

Но с гибридизацией связаны трудности и другого рода. Мы вернемся к ним ниже.

А сейчас перейдем к описанию ненасыщенных соединений. Начнем с этилена. В этилене атомы углерода связаны двумя связями. Построим их из тетраэдрических орбиталей. Эти орбитали направлены не по линии связи, а под углом к ней (рис. 1в). Связи изогнуты, перекрывание хуже, и двойная связь в этилене слабее, чем сумма двух простых связей. Из рисунка видно, что связь укорочена, а если вывернуть группы CH_2 из плоскости, то перекрывание тетраэдрических орбиталей еще ослабится, связи начнут рваться, это невыгодно, и в этилене нет свободного вращения, молекула сохраняется плоской. Это старое, еще доквантово-химическое описание, основанное на Вант-Гоффовском представлении о тетраэдрическом углероде [46]. Его энергично отстаивал Полинг [18]. Но, несмотря на страстную запальчивость Полинга, общепринятым является другое описание. Считается, что в этилене s -орбиталь углерода комбинируется только с двумя p -орбиталями, при этом образуются три эквивалентные, лежащие в плоскости под 120° друг к другу тригональные sp^2 -гибридные орбитали, они обеспечивают σ -связи $\text{C}-\text{H}$ и σ -связь $\text{C}-\text{C}$. При этом у каждого атома углерода остается одна p -орбиталь с осью, перпендикулярной плоскости молекулы (рис. 1г). Эти p -орбитали перекрываются по π -способу и образуют вторую связь между атомами углерода: π -связь. π -Перекрывание слабее и π -связь слабее σ -связи, поэтому прочность двойной связи меньше прочности двух простых связей. При сближении атомов π -перекрывание увеличивается, поэтому π -связь стягивает атомы, связь укорочена. Если выводить группы CH_2 из плоскости, π -перекрывание нарушается, π -связь начинает рваться, поэтому нет свободного вращения, молекула сохраняется плоской [19, 20]. Как видно, свойства двойной связи объясняются и при этом описании. Более того, оба описания отражают не только важнейшие свойства двойной связи, они одинаково отражают все ее свойства, потому что математически они просто эквивалентны [21]. Следовательно, никакой эксперимент не может различить их, не может разрешить вопрос, какие же «на самом деле» орбитали у углерода в этилене: тетраэдрические, тригональные, или вообще не гибридизованные.

Преимущества σ, π -описания обнаруживаются при переходе к большим сопряженным и ароматическим молекулам.

С помощью тригональных орбиталей углерода строится плоский σ -скелет этих молекул, а из p -орбиталей строятся молекулярные π -орбитали, охватывающие всю ненасыщенную систему. На них располагаются π -электроны. π -Электронное облако в известном смысле независимо от скелета, его можно рассматривать отдельно [22]. Понятно,

как это упрощает изучение свойств ненасыщенных систем, ведь все самые важные и интересные особенности больших сопряженных молекул определяются свойствами именно π -электронов.

Поскольку σ, π -описание математически эквивалентно описанию с помощью тетраэдрического углерода, то теоретически ясно, что можно было бы получить те же результаты и с помощью последнего. Но при этом описание страшно усложнилось бы, потеряло бы всякую прозрачность. Так что никто этого не делал, даже сам Полинг. Остается дословно повторить то, что мы сказали о тетраэдрической гибридизации: сам факт, что с помощью тригональной гибридизации удается так хорошо описывать сопряженные соединения, говорит о том, что она адекватно отображает основные стороны их строения.

А теперь обратим внимание на следующее: с помощью тетраэдрических sp^3 -гибридных орбиталей строятся двухэлектронные, двухцентровые σ -связи насыщенного атома углерода. С помощью тригональных sp^2 -гибридных орбиталей строятся двухэлектронные двухцентровые σ -связи, образующие σ -скелет сопряженных и ароматических молекул. Из p -орбиталей углерода в этих молекулах двухцентровые связи не строятся, а строятся молекулярные π -орбитали, охватывающие всю сопряженную систему, т. е. при описании π -электронного облака сопряженных молекул отказываются от понятия двухцентральной связи. Отказ от основного и самого плодотворного химического понятия, естественно, может быть только вынужденным. Этот отказ вынужден тем, что если в линейных сопряженных системах еще и остается какое-то «воспоминание» об отдельных связях, правда очень искаженных, измененных иногда до неузнаваемости, то в ароматических системах об отдельных связях уже и говорить нечего. π -Электронные системы ароматических молекул представляют собой единое целое, их не удается естественно разбить на отдельные локализованные связи.

А как в насыщенных системах? Все ли так уж прозрачно с отдельными, локализованными, двухцентровыми связями? Вернемся к метану. Определим прочность четыре эквивалентных связей C—H метана.

В молекуле водорода прочность связи определяется затратой энергии на разрыв связи, на диссоциацию молекулы на два изолированных атома водорода. При отрыве от метана атома водорода затрачивается 100 ккал/моль*, при отрыве второго—90, при отрыве третьего—120 и четвертого—80 ккал/моль [23]. Сейчас нас не интересует, почему различаются, и так сильно, эти числа. Нас интересует другое. Мы знаем, что в метане все связи C—H одинаковы, хотим знать прочность этих одинаковых связей и вдруг наталкиваемся на трудность. Причем трудность вовсе не в измерении прочности связи, трудность в том, что считать прочностью связи C—H в метане. Совершенно естественное, однозначное определение, что такое прочность связи, при переходе от молекулы водорода к метану перестает работать, отвечает не на тот вопрос. Определение перестает быть однозначным. Дадим другое определение: сложим приведенные числа и разделим на 4, т. е. примем за

* Приводятся округленные значения.

прочность связи среднюю прочность, благо все связи эквивалентны. Ну а если один из водородов заменить на хлор, нельзя же усреднять прочности неодинаковых связей. Приходится снова изменить рецепт. Сделать, например, так: оценить прочность связи $C-H$ из метана, прочность связи $C-Cl$ из четыреххлористого углерода и приписать эти прочности связям $C-H$ и $C-Cl$ в хлористом метиле. Именно такая логика лежит в основе всевозможных аддитивных схем. Ну а если сумма полученных таким образом прочностей связей отличается от экспериментальной суммарной прочности связей в CH_3Cl , то вводится поправка на взаимодействие связей, какой-нибудь инкремент. Таким и был классический ход исследования: изучались свойства отдельных связей, изучалось взаимное влияние связей. Основанием для такой логики исследования служит тот факт, что эти взаимные влияния достаточно слабы.

Обратим внимание на то, что мы рассмотрели три молекулы H_2 , CH_4 и CH_3Cl и нам пришлось три раза изменить определение прочности связи. Следует подчеркнуть, что это отнюдь не случайно. Тут можно бы сделать выводы из всего сказанного, но сначала вернемся еще раз к метану.

Итак, мы описали метан с помощью четырех совершенно одинаковых и более или менее независимых связей $C-H$. Рассмотрим фотоэлектронный спектр метана. В области ионизации валентных электронов наблюдается пик при 23 эВ и система пиков при 14 эВ. Толкование спектра прозрачно. Пик при 23 эВ соответствует ионизации с молекулярной орбитали, построенной из s -орбитали углерода и симметричной комбинации атомных орбиталей всех атомов водорода. Пики при 14 эВ соответствуют ионизации с трех молекулярных орбиталей одинаковой энергии, построенных из p -орбиталей атома углерода и соответствующих по симметрии комбинаций атомных орбиталей водородов [24]. Все совершенно ясно, но где же тетраэдрическая гибридизация и четыре одинаковых связи? Стоит ли повторять, что мы получили бы те же потенциалы ионизации, если бы исходили в расчете не из атомных, а из гибридных орбиталей? Только решение стало бы сложным и картина запутанной. Так что при изучении ионизации метана представление о четырех связях $C-H$, о гибридизации не только бесполезно, но и вредно.

Вот теперь подведем итоги.

Всякая молекула представляет собой связанную силами электростатического взаимодействия единую систему, построенную из относительно малоподвижных ядер и облака быстро движущихся электронов. Достижения современной расчетной техники позволяют очень точно рассчитывать все свойства молекул и гораздо более сложных, чем водород. Но такое целостное описание служит решению частных, конкретных задач. Оно совершенно не подходит в качестве основы для общей химической теории—теории, способной объяснить и предсказать основные свойства неограниченных множеств молекул. Такая задача разрешима только потому, что в сознании химика молекула состоит из частей. И главным химическим понятием является понятие о свя-

зях, как тех основных структурных единицах, на которые расчленяются молекулы. Тетраэдрические гибридные орбитали идеально подходят для построения двухцентровых связей атома углерода в насыщенных соединениях. Они отражают и расположение этих связей в пространстве и их относительную независимость друг от друга. Для описания сопряженных молекул больше подходит тригональная гибридизация. Она позволяет построить двухцентровые связи σ -скелета, непринужденно отражает плоское строение этого скелета и объясняет относительную независимость π -электронного облака молекулы.

Однако мысленное разбиение целого на части всегда условно. Поэтому условно и понятие химической связи, условны и ее характеристики. Не удивительно, что ни для одного из свойств связей нет однозначного определения. Однозначного определения нет и для самого понятия связи. Условность понятия химической связи ярко проявляется в том, что целесообразность представления о связях углерода, о его гибридизации зависит не только от класса рассматриваемых молекул, но и от того, какое свойство молекулы изучается. При изучении химических свойств, ЯМР, ЯКР, ЭПР спектров, колебаний и т. д. представление о связях сохраняет всю свою ценность, но при облучении молекулы ультрафиолетовыми или тем более гелиевыми квантами, энергия которых гораздо больше энергии связей, молекула отвечает как целое. При изучении таких свойств молекул отпадает всякая нужда в представлении о связях, о гибридизации.

Понятие о двухэлектронной, двухцентральной связи используется не только в органической химии. С полным успехом оно используется и в элементоорганической химии переходных элементов. Орбитали переходных элементов III и высших периодов гораздо диффузнее орбиталей элементов II периода. Поэтому связи переходных элементов III и высших периодов не так прочны, легко поляризуются и взаимодействие их друг с другом, а также с π -электронами и неподеленными парами довольно заметно. Жаль, что этот изменившийся характер и степень взаимодействия часто не учитываются. Из-за этого широко распространяются всякие, на наш взгляд, ложные концепции, вроде концепции о d -орбиталях [25]. Но в целом можно сказать, что эти взаимодействия не так уж сильны, и понятие о связи полностью сохраняет свою ценность для элементоорганических соединений переходных элементов.

Что касается органических соединений переходных элементов, то считается, что для обширнейшего класса π -комплексов переходных металлов понятие связи неприменимо. Это мнение основано на том, что, например, в ферроцене $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ на одинаковом расстоянии от железа находится десять атомов углерода (рис. 2), а десять связей атом железа не может образовать, для этого у него не хватает ни электронов, ни орбиталей. Для описания электронного строения π -комплексов используется метод молекулярных орбиталей, но этот метод плохо приспособлен для перенесения результатов расчета одной молекулы на другие и для того, чтобы служить основой качественного языка химии.

В действительности π -комплексы переходных металлов можно описывать с помощью химических связей, но для этого понятие связи надо обобщить.

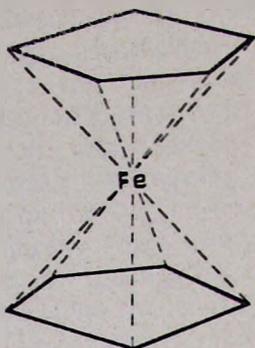


Рис. 2. Ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.



Рис. 3. Схема образования обобщенных химических связей σ - и π -типа.

Обобщенная химическая связь строится из орбитали металла и из подходящей по симметрии молекулярной π -орбитали лиганда. Так же, как и обычная связь, эта связь двухэлектронная, но не двухцентровая, потому что в ней роль второго партнера связи играет не атом, а π -система лиганда. На рис. 3 схематически изображены обобщенные химические связи металла с кольцом—связи δ и π -типа. Связей π -типа две. Выше отмечалось, что условием плодотворности понятия связи является не слишком сильное взаимодействие между ними, чтобы это взаимодействие можно было трактовать в терминах взаимного влияния не изменившихся в своих основных свойствах связей. Этому условию обобщенные химические связи удовлетворяют [26, 27]. Так что не стоит металлоорганикам так легко сдаваться и отказываться от использования в своей области самого ценного химического понятия—понятия связи. Оно очень облегчило бы описание и понимание колоссального экспериментального материала в бурно развивающейся области π -комплексов переходных металлов.

3. Эффективные заряды

Химическая связь, бесспорно, самое важное из структурных понятий химии. Следующим по значимости является, вероятно, понятие заряда атома в молекуле. Это понятие связано с полярностью, ионностью связей, пожалуй, одной из самых важных для химии характеристик связи.

В молекуле водорода распределение электронной плотности симметрично, ни в ком не вызывает сомнения, что на долю каждого ядра достается его половина, и атомы в молекуле нейтральны. Если атомы неодинаковы, то распределение электронной плотности уже несимметрично, у молекулы появляется дипольный момент. Чем больше притягивается электронное облако в область одного из атомов, тем дипольный момент больше. Можно представить себе, что с одного из атомов электронная плотность утекла, на нем создан заряд $+q$, эта электронная плотность перетекла на другой атом, который приобрел заряд $-q$, в результате у молекулы появился дипольный момент $\mu = ql$, где l —расстояние между атомами. В действительности дипольный момент и расстояние измеряются экспериментально, а формула служит для определения эффективного заряда атома в молекуле $q = \mu/l$ [28]. Чем больше q , тем больше полярность, ионность связи. При полном переходе электрона с одного атома на другой связь будет чисто ионной.

Предположим, что в NaF чисто ионная связь, что Na полностью потерял свой электрон и его заряд равен $+1$, а заряд фтора -1 . Какой будет у этой молекулы дипольный момент? В изолированном анионе фтора электронное облако сферически симметрично, у него нет дипольного момента. Но в NaF электронное облако аниона фтора деформировано действием положительного заряда катиона натрия. Если мы мысленно уберем натрий, оставив замороженным электронное облако аниона фтора, то у такого деформированного иона будет не только отрицательный заряд -1 , но и дипольный момент. Направлен этот дипольный момент будет так, чтобы частично компенсировать дипольный момент, возникший от перехода электрона с натрия на фтор. В результате эффективный заряд по формуле $q = \mu/l$ будет меньше единицы, несмотря на предположение о полном переходе электрона. Такой подробный рассказ нужен, чтобы показать, что при самом, казалось бы, естественном определении эффективного заряда атома для самого простого случая уже возникают осложнения и неувязки. Ну а в многоатомной молекуле, особенно, если у атомов есть неподеленные пары, определение эффективных зарядов атомов из дипольного момента оказывается слишком сложной и, главное, неоднозначно решаемой задачей.

Может быть, сделать наоборот. Определять ионность связей из их химических и физических свойств, а из ионности связей эффективные заряды?

Рассмотрим ряд NaF , MgF_2 , AlF_3 , SiF_4 , PF_5 , SF_6 [29]. Электроотрицательность элементов в этом ряду все растет и растет, связь эле-

мент-фтор становится все менее полярной. И действительно, первые члены ряда типичные соли, а последние—газы. Не совсем понятно только, почему свойства этих соединений изменяются в ряду совсем не постепенно. Температура плавления фтористого алюминия 1200° , а четырехфтористый кремний—газ. Почему именно здесь должна так резко меняться полярность связи? Да и дальше. Пятифтористый фосфор еще очень активен химически, а шестифтористая сера—совершенно «мертвый» газ [30].

Объяснение связано с тем, что у элементов в приведенном ряду растет заряд ядра, орбитали их все сильнее сжимаются и атомы уменьшаются. Размеры натрия, магния и алюминия таковы, что около них могут свободно поместиться шесть атомов фтора, и в кристаллах этих соединений атом элемента связан не только со своими атомами фтора, но и с «чужими», так что в сущности они представляют собой огромные полимерные молекулы. Этим, а не исключительной ионностью связи объясняется то, что эти вещества—типичные соли. Кремний меньше и не слишком склонен повышать свое координационное число. Шести атомам фтора около него уже тесновато. Нет у него и орбитальной насыщенности—все его четыре валентные орбитали заняты в связях—и между молекулами SiF_4 существуют только слабые вандерваальсовы взаимодействия. Это газ с температурой кипения около -90° .

Далее, связи $\text{Si}-\text{F}$ и $\text{P}-\text{F}$ полярны, поэтому на атомах Si и P в соединениях SiF_4 и PF_5 заметный положительный заряд и они очень подвержены нуклеофильной атаке. Почему же так инертен элегаз SF_6 , не может же связь $\text{S}-\text{F}$ быть совсем неполярной? Инертность элегаза объясняется тем, что атом серы так плотно прикрыт «шубой» из атомов фтора, что никакому нуклеофилу до серы не добраться.

Этот пример показывает: свойства соединений определяются таким сложным комплексом факторов самой разной природы, что их не положить в основу определения ионности связей и эффективных зарядов.

Но на вооружении современных химиков находится масса физических методов: ЯМР и ЯКР спектры, ν -спектроскопия и оптическая спектроскопия, спектры ЭПР и колебательные спектры, фотоэлектронные и фоторентгеновские спектры, рентгеновские эмиссионные спектры и спектры поглощения и т. д. Каждый из этих методов оказывает химии неоценимую помощь, без них современная химия просто неммыслима. И в каждом из этих методов определяют эффективные заряды. Внутри одного метода значения зарядов получаются обычно вполне логичные, и специалисты склонны считать, что они получают экспериментальные значения эффективных зарядов, и мало смущаются, если в другом методе значения получаются другие, просто: «наши заряды и заряды, совпадающие с нашими, правильные, а не совпадающие—неверны». В чем причина такого странного положения?

Дело в том, что на самом деле в каждом из этих методов экспериментально получают вовсе не эффективные заряды, а получают соответствующую экспериментальную картину, которую уже с помощью теории связывают с эффективными зарядами. Тут даже не важно, что

теории эти обычно грубы, что делается масса дополнительных допущений, что в конце концов часто все сводится просто к корреляциям. Важнее то, что фактически в каждом методе эффективный заряд во все не измеряется, а ему дается своя дефиниция. В физике заряд, например, электрона измеряется многими разными способами, некоторые из них точнее, другие грубее, но всеми способами измеряется одна и та же величина—заряд электрона. Она и получается у всех одинаковой, только более или менее точной. При определении эффективного заряда атома в молекуле ситуация противоположная, в каждом методе определяются разные вещи, только название всем этим вещам дается одинаковое—эффективный заряд. Не удивительно, что значения эффективных зарядов получаются разные.

Так может быть определять заряды теоретически, с помощью квантово-химических расчетов? Но... методов расчета очень много, и все они приближенные, и приближения в них разные.

Но допустим даже, что удалось получить безупречное распределение электронной плотности, что с ним делать дальше? Все равно придется так или иначе разделять по атомам электронное облако и...

Теоретические определения, что такое эффективный заряд, тоже разные, и таких разных определений очень много.

Несмотря на такую малоутешительную картину, в обзоре [31] сделан вывод, что определенные различными способами эффективные заряды в какой-то степени коррелируют между собой и, значит, использование этого понятия имеет смысл. Но этот вывод относится к неорганическим соединениям. Рассмотрим на примере сэндвичей (молекулы, в которых атом металла находится между двумя кольцами, как в ферроцене. См. рис. 2), можно ли перенести этот оптимистический вывод на π -комплексы переходных металлов.

Любое структурное химическое понятие возникает из попытки мысленно разбить молекулу на части. Заряды атомов отражают попытку разбить на части электронное облако молекулы и приписать эти части атомам. При этом различаются два основных подхода к такому разбиению [32]: в одном на части разбивается пространство, и эффективный заряд определяется частью электронного облака, попадающей в окрестности атома. В другом пытаются определить, как изменилось при образовании молекулы заполнение атомных орбиталей.

При обоих этих подходах разбиение электронного облака проводится легче, естественнее, если орбитали атомов маленькие, компактные. В сэндвичах орбитали металла большие, диффузные, и кольца расположены внутри электронного облака металла.

Чтобы легче понять, к каким осложнениям в определении эффективного заряда приводит диффузность валентных орбиталей, прибегнем к мысленному эксперименту. Представим себе воображаемый сэндвич, в котором ядра атомов расположены так же, как в настоящем, а электронное облако представляет собой наложение неизменившихся, «замороженных» электронных облаков изолированных атома металла и колец. Кольца при этом окажутся внутри области валентных орбиталей металла и, т. к. им надо приписать какой-то объем, то, тем

самым, объем, приходящийся на атом металла, уменьшится. И при всех связанных с объемом определениях эффективного заряда на металле получится положительный заряд, хотя по принятому нами условию электронное облако атома металла не изменилось. Или, раз кольца находятся внутри электронного облака металла, то все методы, которые отражают повышение электронной плотности около ядра атома, покажут отрицательный заряд на кольцах, хотя по условию электронное облако кольца не изменилось.

С другой стороны, кольца находятся в области, в которой находятся и пустые орбитали металла, они как бы заполняют эти орбитали своей электронной плотностью, и на металле появляется отрицательный заряд. А ведь, по условию, металл не изменился.

Итак, мы рассмотрели воображаемый сэндвич, в котором на кольцах и металле не должно быть заряда, т. к. их электронные облака, по предположению, неизменны. И нашли, что несмотря на замораживание электронных облаков металла и колец, принятые определения эффективного заряда приводят к тому, что заряды на них есть, причем, не говоря уж о величине, могут быть различны в зависимости от определения даже знаки этих зарядов.

После такого умозрительного рассмотрения понятнее становится разноречивость в величинах эффективного заряда металла в сэндвичах. Например, для атома железа в ферроцене приводятся значения от $+1,80$ до $-0,61$ [33].

Картина далеко не радужная. Никакой уверенности в возможности переноса на π -комплексы оптимистического заключения обзора [31] она не вызывает. С другой стороны, пессимистический вывод также кажется преждевременным. Решение вопроса о целесообразности применения к π -комплексам понятия эффективного заряда требует еще большой работы как по сбору материала, так и, главное, по осмыслению этого материала.

4. Заключение

Итак, на примере двух основных структурных понятий химии мы увидели, что они возникают на почве неизбежной для химии потребности в мысленном расчленении молекулы на части. Потому что главная цель химической теории—понять, какие должны быть свойства у молекулы, состоящей из таких-то и таких частей.

Триумфальные успехи теории химического строения доказывают, что достижение этой цели требует мысленного расчленения молекулы на химические связи, из которых сконструированы структурные формулы.

Нужно ясно представлять себе характер структурных понятий химии, таких как химическая связь, эффективный заряд, структурная формула, их кардинальное отличие от таких понятий, как атом, молекула. В XIX веке реальное существование атомов и молекул могло казаться сомнительным даже тем, кто не сомневался в эвристической ценности этих понятий. Теперь мы знаем, что атомы существуют и что молекулы

построены из атомов. Затратив 392 ккал/моль, можно разбить метан на атом углерода и четыре атома водорода, затратив около 25000 ккал/моль, можно разбить метан на ядро атома углерода, четыре протона и десять электронов. Но никаким образом, ни в настоящем, и ни в каком будущем, не удастся разбить метан на четыре связи C—H.

Химические связи—эти основные структурные единицы теории—это не реальности, а теоретические построения, идеализация. И разложить метан на связи—абстрактные, мысленные объекты—можно только мысленно.

Чрезвычайная плодотворность, необходимость для химии теории химического строения свидетельствуют, что структурные формулы правильно отражают многие свойства молекул, важные черты химической реальности. И все же структурные формулы, так же, как и отдельные связи, это мысленные, а не реальные объекты.

В этом отношении структурная формула метана ничем не отличается от структур Кекуле для бензола и, как справедливо указал Полинг [34], ниспровергатели теории резонанса, основывавшиеся в своей критике на «воображаемости предельных структур», должны были, последовательности ради, заодно отказаться и от структурных формул, и от теории химического строения, и от понятия химической связи.

Неизбежным следствием условности и неоднозначности мысленного разбиения целого на части является расплывчатость, интуитивность структурных понятий химии. Попытки преодолеть эту расплывчатость приводят только к тому, что для каждого из этих понятий существует множество разных определений. Изменить это положение нельзя: сама природа химической закономерности такова, что она не поддается математической формализации.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фигуровский Н. А. — Очерк общей истории химии. Развитие классической химии в XIX столетии, М., Наука, 1979, 32 с.
2. Джуа М. — История химии. М., Мир, 1975, (а) 180 с. (б) 210 с.
3. Быков Г. В. — История классической теории химического строения. М., Изд. АН СССР, 1960.
4. Чичибабин А. Е. — Основные начала органической химии, М., Л., ГИЗ, издание 2, 1929, (а) 55 с. (б) 225 с.
5. Helm G. — Die Lehre von der Energie, Leipzig, 1887.
6. Оствальд В. — Натурфилософия, М., 1902.
7. Оствальд В. — Философия природы. С.-Петербург, 1903.
8. Мах Э. — В сб. «Новые идеи в философии», № 2. С.-Петербург, 1912, 133 с.
9. Мах Э. — Механика. С.-Петербург, 1909.
10. Больцман Л. — Статьи и речи. М., Наука, 1970.
11. Планк М. — Единство физической картины мира. М., Наука, 1966, 188 с.
12. Heitler W., London F. — Z. Physik, 1927, v. 44, p. 455.
13. Кулсон Ч. — Валентность. М., Мир, 1965, (а) гл. 4, (б) гл. 7.
14. Дирак П. — Принципы квантовой механики. М., Наука, 1979, гл. 1.
15. James H., Coolidge A. — J. Chem. Phys., 1933, v. 1, p. 825.
16. Pauling L. — JACS, 1931, v. 53, p. 1367.
17. Stater J. C. — Phys. Rev., 1931, v. 37, p. 481.

18. Полинг Л. — «Кекуле и химическая связь», в сб. Теоретическая органическая химия. М., ИЛ, 1963. 7 с.
19. Hückel E. — Z. Physik. 1930. v. 60. p. 23.
20. Penney W. G. — Proc. Roy. Soc. (L). 1931, v. A1 4. 166; v. A1 6. p. 223.
21. Hall G. G., Lennard-Jones J. — Proc. Roy. Soc. (L), 10 1. v. A2 15, p. 357.
22. Lycos P. G., Parr R. G. — J. Chem. Phys., 19 6. v. 24. p. 1166; v. 25. p. 1311.
23. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П. — Усп. хим., 1958, т. 27, № 12, 1419 и 1421 с.
24. Бейкер А., Беттеридж Д. — Фотоэлектронная спектроскопия. М., Мир, 1975. 48 с.
25. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., Эпштейн Л. М. — Усп. хим., 1976, т. 45, № 7, 1316 с.
26. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., Брайнина Э. М., Фрейдлина Р. Х. — ДАН СССР, 1968, т. 183, № 6, 1324 с.
27. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П. — Химическая связь в органических комплексах переходных металлов, в кн. «Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов. кн. 1, М., Наука, 1975, 9 с.
28. Сиджаик П. В. — Природа связей в химических соединениях. Л., ОНТИ, 1936, 133 с.
29. Паулинг Л. — Природа химической связи. М.—Л., ГОНТИ, 1947, 48 с.
30. Некрасов Б. В. — Основы общей химии. М., Химия, 1973, т. 1, 326 с.
31. Левин А. А., Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. — Усп. хим., 1969, т. 38, № 2, с. 193.
32. Баринский Р. Л., Нефедов В. И. — Рентгено-спектральное определение заряда атомов в молекулах. М., Наука, 1966, 8 с.
33. Клименко Н. М. — Итоги науки и техники, сер. «Строение молекул и химическая связь», т. 6, М., ВИНТИ, 1978, 58 с.
34. Pauling L. — The Nature of the Theory of Resonance in Perspectives in organic chemistry, Ed. Todd A., Dedicated to R. Robinson, London, N. Y., Interscience-publisher, 1955, 1.

Армянский химический журнал, т. 41, № 4, стр. 208—214 (1988 г.)

УДК 546.492+547.3+547.442.3+547.484.34

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХЛ. СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНА И АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА С АЛКИНАМИ

С. Ж. ДАВТЯН, М. Ж. АЛЕКСАНИЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

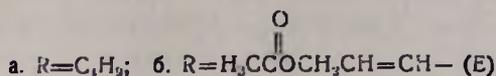
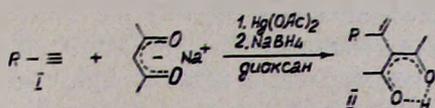
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 V 1986

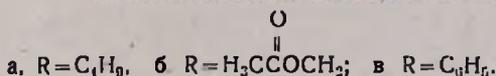
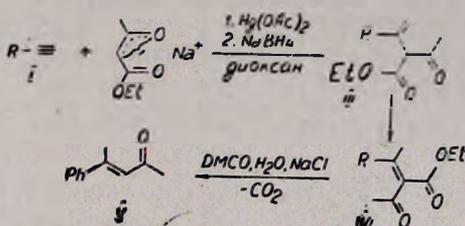
Разработан региоспецифичный путь алкенилирования ацетилацетона и ацетоуксусного эфира алкинами, а также стереоселективный метод синтеза (E)—диенонов. Табл. 2, библиограф. ссылки 10.

В последние годы с использованием электрофильного содействия солей ртути в реакциях присоединения различных нуклеофилов к непредельным системам был разработан общий метод функционализации последних [1]. В предыдущих работах на примере фенил-, алкенилацетиленов и ацетата 2-пропин-1-ола установлено, что в присутствии ацетата ртути ацетилацетон при 20—30° хемоселективно присоединяется к тройной связи, и после демеркурирования боргидридом натрия вы-

деляются неперелые 1,3-дикетоны [2, 3]. В настоящем сообщении приводятся данные по расширению области приложения найденной реакции. Так, в нее были вовлечены бутилацетилен и ацетат 2-пентен-4-ин-1-ола. В результате взаимодействия их с натрийацетилацетоном происходит алкенилирование последнего с образованием винилзамещенных производных ацетилацетона (II)



Для выяснения поведения других СН-кислот исследована реакция алкинов с ацетоуксусным эфиром. Интересно, что натрийацетоуксусный эфир в аналогичных условиях присоединяется к терминальным ацетиленам (бутил-, фенилацетилены и ацетат 2-пропин-1-ола) при нагревании при 60°, а после демеркурирования наряду с продуктом алкенилирования III в основном образуется продукт прототропной изомеризации последнего—сопряженный кетоэфир IV.



В случае ацетата 2-пропин-1-ола и фенилацетилена IV был выделен с помощью колоночной хроматографии. Положение двойной связи и наличие функциональных групп в соединении IV подтверждалось ПМР и ИК спектрами. В спектре ПМР IVб в области $\delta=1,85 \div 2,21$ м. д. наблюдаются три синглетных сигнала, относящиеся к двум метильным группам, связанным с карбонильной группой (2,03 и 2,21 м. д.), и метильной группе при двойной связи (1,86 м. д.). В спектре также присутствуют сигналы, характерные для протонов этоксилюющей и оксиметиленовой групп. В ИК спектре наблюдаются полосы поглощения С=С-связи при 1630, кетогруппы при 1700 и сложноэфирных групп при 1720 и 1740 см⁻¹. Данные ПМР и ИК спектров IVв идентичны с литературными данными [4]. Отметим, что после выделения из реакционной смеси соединений IV (б, в) остается смесь, где по данным ГЖХ, ИК и ПМР основным продуктом является III. В ИК спектре смеси обнаружены полосы поглощения 910, 3100, 1590—1640 см⁻¹ (С=С сопр., С=О), 3350—3600 см⁻¹ (ОН енол.), а в спектре ПМР—сигналы при $\delta=5,15$ м и 5,3 м (2H, =CH₂), 12,8 с (1H, OH) для

IIIб и при $\delta = 5,07$ д и $5,65$ д ($2\text{H}, =\text{CH}_2, J = 1,7 \text{ Гц}$), $12,9$ с (H, OH) для IIIв [4]. Определение структур остальных компонентов смеси (10—20% по ГЖХ) не представлялось возможным. Далее, на примере $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ показано, что декарбоксилирование всей смеси приводит к непредельному кетону V.

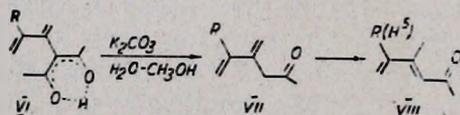
Располагая удобным способом синтеза непредельных 1,3-дикетонов VI, [3], казалось целесообразным изучить их поведение в условиях щелочного расщепления. Успешное решение этого вопроса дало бы возможность получить непредельные кетоны, представляющие интерес в качестве ключевых соединений в тонком органическом синтезе. Оказалось, что непредельные 1,3-дикетоны VI при длительном нагревании в присутствии поташа или едкого кали, а также при перегонке над ними не подвергаются кетонному расщеплению. При добавлении воды легко происходит расщепление с образованием смеси диенонов VII и VIII, причем при добавлении метанола в смеси увеличивается содержание VIII. Последний является единственным продуктом реакции при увеличении количества поташа (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость соотношения диенонов VII и VIII от количества поташа и природы растворителя

Количество, моли		Растворитель	Соотношение	
поташа	VI (R=H)		VII	VIII
0,005	0,01	—	—	—
0,005	0,01	H ₂ O	3	2
0,01	0,01	H ₂ O	1	2
0,01	0,01	H ₂ O—CH ₃ OH	1	3
0,02	0,01	H ₂ O—CH ₃ OH	0	1

Приведенные данные показывают, что при расщеплении соединений VI образуются диеноны VII с экзометиленовой группой, которые можно выделить при помощи колоночной хроматографии; последние в условиях реакции подвергаются прототропной изомеризации с образованием смеси E и Z сопряженных диенонов VIII с преобладанием E-изомера. [например, в случае VIII (R=H) соотношение E : Z составляет 9 : 1].



а. R=H; б. R=CH₃

Отнесение VIIIа к E-конфигурации сделано на основе ПМР спектров по величинам хим. сдвигов протона H⁵ (δ 6,40 м. д.), а также протонов метильной группы $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ (δ 2,15 м. д.). В ПМР спектре соединения VIII а наблюдается также характерный сигнал для Z-изомера с величиной хим. сдвига протона $=\text{CH}_2$ -группы, находящегося в области

дезкранирующего влияния карбонильной группы δ 7,72 м. д. [5, 6]. Следует отметить, что в отличие от β -кетоалленов, где прототропия приводит к Z-диенону [7.], в данном случае VII превращается высоко-стереоселективно в E-диенон VIII. Сопоставление полученных результатов по присоединению ацетилацетона и ацетоуксусного эфира к бутил-, фенил-ацетиленам, ацетатам 2-пропин-1-ола, 2-пентен-4-ин-1-ола с ранее имеющимися данными [2, 3] позволяет заключить, что реакция региоспецифично приводит к алкенилированным продуктам. Расщепление полученных 1,3-дикетоннов в присутствии поташа в водно-метанольном растворе сопровождается прототропией с образованием с высокой стереоселективностью E-диеноннов.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ГМДС). ИК спектры получены на спектрофотометре «Specord-75» в тонком слое. ГЖХ проведена на приборе ЛХМ-80, колонки 1 м×3 мм, заполненные хроматоном N-AW-DMCS (0,2—0,25 мм), пропитанным 5% ХЕ-60 и 2 м×3 мм хроматоном N-AW-DMCS (0,16—0,2 мм), пропитанным 5% SE-30. Синтез и чистота продуктов контролировались методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках «Silufol UV-254» (Kavalier) в системах гептан : эфир или пентан : эфир. Для хроматографии на колонке использовался силикагель 40/100 мкм (ЧССР). Пятна обнаруживали при облучении УФ светом или проявлении раствором КМпО₄ при 20°.

3-(1-Бутилвинил)-2,4-пентандион (II, R С Н). К 8 г (0,025 моля) ацетата ртути в 50 мл диоксана добавляют по каплям 4,1 г (0,05 моля) бутилацетилен. Перемешивают 1 ч и прибавляют 6,1 г (0,05 моля) натрийацетилацетона, полученного взаимодействием I, 15 г (0,05 моля) натрия с 25 мл ацетилацетона в 100 мл диоксана. Реакционную массу перемешивают 4,5 ч и оставляют 16 ч при комнатной температуре. После этого порциями добавляют 1 г (0,026 моля) порошкообразного боргидрида натрия (БГН). Перемешивают еще 2 ч, добавляют 100 мл эфира, а через 30 мин 50 мл воды. Экстрагируют 2×100 мл эфира, сушат сульфатом магния. После удаления растворителя продукт реакции перегоняют в вакууме. Получают 7,6 г (83%) II (R=C₄H₉), т. кип 86°/5 мм, n_D^{20} 1,4750. ПМР спектр (в ССl₄), δ , м. д.: 0,92 м [3H, CH₃—(Вц)], 1,1—1,6 м (4H, CH₂CH₂), 1,98 с (6H, СОСН₃), 2,10 м (2H, =ССН₂), 4,96 уш и 5,22 уш (2H, =СН₂), 16,42 уш (1H, ОН). ИК спектр, ν , см⁻¹: 915, 3090 (=СН₂), 159)—1630 (С=С сопр. С=О), 3350—3500 (ОН енол). Найдено %: С 73,03, Н 9,80. С₁₁Н₁₈О₂. Вычислено %: С 72,52; Н 9,89.

E-3-(1-Метилен-4-ацетокси-2-бутенил)-2,4-пентандион (II, R=O
 \parallel
 Н₃ССОСН₂СН=СН). Аналогично из 1,3 г (0,004 моля) ацетата ртути, 1 г (0,008 моля) ацетата 2-пентен-4-ин-1-ола (E), 0,97 г (0,008 моля) натрийацетилацетона в 50 мл диоксана получают 0,6 г (33%) II

O
||

[R=H₃CCOCH₂CH⁶=CH^a], т. кип. 131°/3 мм, n_D²⁰ 1,5070. ПМР спектр, (в CCl₄), δ, м. д.: 1,95 с (6H, COCH₃), 2,01 с (3H, ОСОСН₃), 4,59 д (2H, ОСН₂, J=6,0 Гц), 5,16 уш и 5,47 уш (2H, =СН₂), 5,63 д. т (1H, Н⁶, J_{CH, CH₂} = 6,0 Гц), 6,47 д (1H, Н^a, J_{a, 6} = 14,7 Гц), 16,47 с (1H, ОН). ИК спектр, ν, см⁻¹: 905, 960, 3040, 3090 (=СН₂, =СН), 1210—1230

O
||

(СОС), 1590—1630 (С=С сопр., С=О), 1740 (ОС), 3400—3550 (ОН енол.)

Этиловый эфир 2-ацетил-3-метил-2-гептеновой кислоты (IV, R=С₄H₉). К 8 г (0,025 моля) ацетата ртути прибавляют 50 мл диоксана и прикапывают 4,1 г (0,05 моля) бутилацетилен. Перемешивают 1 ч и прибавляют 7,6 г (0,05 моля) натрияцетоуксусного эфира в 100 мл диоксана. Температуру смеси доводят до 60°, перемешивают 4 ч и восстанавливают 1 г (0,026 моля) порошкообразного БГН. После обработки подобно IIa получают 10 г (94%) IVa, т. кип. 131°/13 мм, n_D²⁰ 1,4540. Спектр ПМР (в CCl₄), δ, м. д.: 0,89 м [3H, СН₃(Bu)], 1,25 т (3H, ОСН₂СН₃, J=7,0 Гц), 1,1—1,6 м (4H, СН₂СН₂), 1,88 с (3H, =ССН₃), 2,12 с (3H, СОСН₃), 2,17 м (2H, =ССН₂), 4,15 к (2H, ОСН₂, J=7,0 Гц). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1230 (СОС), 1625 (С=С сопр.), 1690

O
||

(С=О сопр.), 1720 (ОС). Найдено %: С 68,23; Н 9,95. С₁₂H₂₀O₃. Вычислено %: С 67,92; Н 9,43.

Этиловый эфир 2-ацетил-3-метил-4-ацетокси-2-бутеновой кислоты (IV, R=H₃CCOCH₂). Аналогично вышеуказанному из 8 г (0,025 моля

O
||

ацетата ртути, 4,9 г (0,05 моля) ацетата 2-пропин-1-ола, 7,6 г (0,05 моля) натрияцетоуксусного эфира в 150 мл диоксана получают 6,5 г смеси, перегнавшейся при 112—120°/1 мм. Выход IVб по ГЖХ 67%. Индивидуальный продукт IVб выделен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (40/10) мк.м, образец—сорбент 1:50, элюент гептан:эфир 4:1, контроль по ТСХ (R_f 0,28) гептан:эфир 1:1. ПМР спектр, (в CCl₄), δ, м. д.: 1,30 т (3H, ОСН₂СН₃, J=7,0 Гц), 1,86 с (3H, =ССН₃), 2,03 с (3H, СОСН₃), 2,21 с (3H, ОСОСН₃), 4,23 к (2H, ОСН₂СН₃, J=7,0 Гц), 4,90 с (2H, ОСН₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1210—1230 (СОС), 1630 (С=С), 1700 (С=О), 1720 и 1740 (ОС).

O
||

Этиловый эфир α-ацетил-β-метилкоричной кислоты (IV, R=С₆H₅). Аналогично из 8 г (0,025 моля) ацетата ртути, 5,1 г (0,05 моля) фенилацетилен, 7,6 г (0,05 моля) натрияцетоуксусного эфира в 150 мл диоксана получают 6,4 г смеси, перегнавшейся при 130—137°/3 мм. Выход IVв по ГЖХ 38%, контроль по ТСХ (R_f 0,34) гептан:эфир 1:1. ПМР спектр (в CCl₄) δ, м. д.: 1,25 т (3H, ОСН₂СН₃, J=7,1 Гц), 1,75 с (3H, СН₃), 2,36 с (3H, СН₃), 4,21 к (2H, ОСН₂СН₃, J=7,1 Гц), 7,15—7,35 м (5H, С₆H₅). ИК спектр, ν, см⁻¹: 700, 770, 1500, 1585, 1600, 3030, 3065, 3085

(аром. кольцо), 1620 (C=C сопр.), 1705 (C=O), 1725 (OC сопр.) [4].

2-Фенил-2-пентен-4-он (V). К 2 г (0,0342 моля) хлористого натрия, 1 мл воды, 20 мл ДМСО прибавляют 0,5 г смеси, полученной присоединением натрийацетоуксусного эфира к фенилацетилену, и нагревают реакцию смесь при 155—160°. Контроль за реакцией осуществляют по ТСХ (гептан:эфир 1:2). После окончания реакции к реакционной массе прибавляют 20 мл воды, экстрагируют пентаном (3×20 мл) и высушивают сульфатом магния. Получают 0,2 г V с т. кип. 102°/4 мм, n_D^{20} 1,5700 [8].

Расщепление 3-(1-метилден-2-пропенил)-2,4-пентандиона (VIa). К 1,4 г (0,01 моля) поташа прибавляют 5 мл воды, 2,5 мл метанола. Перемешивают до растворения поташа и прикапывают 1,5 г (0,01 моля) 3-(1-метилден-2-пропенил)-2,4-пентандиона. Реакционную массу перемешивают при температуре кипения смеси до полного расщепления исходного diketона. Контроль за реакцией осуществляют по ТСХ (гептан:эфир 1:1). Органический слой извлекают эфиром (2×30 мл). Водный слой насыщают сульфатом магния и экстрагируют эфиром (2×30 мл). Эфирные экстракты объединяют и высушивают над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме, смесь VII и VIII (R=H) перегнана при 46°/11 мм, общий выход 0,4 г (36%). Индивидуальные продукты VII и VIII выделяют с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (40/100 мкм), образец-сорбент 1:50, элюент пентен:эфир 4:1, контроль по ТСХ гептан:эфир 1:1 (R_f 0,42 и 0,48, соответственно). ПМР и ИК спектры VIIa и VIIIa приведены в табл. 2.

Таблица 2

Данные ИК и ПМР спектров соединений VIIa-5, VIIIa-6

Соединение	ИК спектр, ν , cm^{-1}	ПМР спектр (в CCl_4), δ , м. д.
VIIa	1595 (C=C сопр.), 1710 (C=O)	2,03 с (3H, COCH ₃), 3,16 с (2H, CH ₂), 4,9—5,3 м (4H, =CH ₂), 6,36 дд (1H, =CH, $J=18,0$ и $10,6$ Гц) [9]
VIIIa	920, 970, 995, 3100 (=CH), 1585, 1620 (C=C сопр.), 1683 (C=O сопр.)	2,16 с (3H, COCH ₃), 2,20 д (3H, =CCH ₃ , $J=1,2$ Гц), 5,31 дд и 5,60 дд (2H, =CH ₂), 6,05 уш (1H, =CH), 6,35 дд (1H, CH ₂ =CH—, $J=17,5$ и $10,0$ Гц) [10].
VIIб	910, 3105 (=CH ₂), 1595, 1610 (C=C сопр.), 1710 (C=O)	1,90 уш (3H, =CCH ₃), 1,98 с (3H, COCH ₃), 3,21 с (2H, CH ₂), 5,00 уш (2H, —CH ₂), 5,07 уш (1H, =CH), 5,30 уш (1H, =CH)
VIIIб	905, 970, 3015, 3110 (=CH, =CH ₂), 1585, 1610 (C=C сопр.), 1680 (C=O сопр.)	1,92 уш (3H, CH ₂ =CCH ₃), 2,13 с (3H, COCH ₃), 2,17 д (3H, =CCH ₃ , $J=1,0$ Гц), 5,22 уш и 5,41 уш (2H, =CH ₂), 6,19 к (1H, =CH)

Расщепление 3-(1-метилен-2-метил-2-пропенил)-2,4-пентандиона (VI6). Аналогично вышеуказанному методу из 3,2 г (0,02 моля) 3-(1-метилен-2-метил-2-пропенил)-2,4-пентандиона, 2,8 г (0,02 моля) поташа в растворе 10 мл воды и 5 мл метанола получают смесь VII и VIII (R=CH₃) (30:70 по ГЖХ) с общим выходом 1,2 г (48%). Смесь перегнана при 62—64°/12 мм. Контроль по ТСХ пентан:эфир 3:1 (R_f 0,46 и 0,53, соответственно). Выделение колоночной хроматографией проводили на силикагеле (40/100 мкм), образец-сорбент 1:50, элюент пентан:эфир 4:1. ПМР и ИК спектры VIIб и VIIIб приведены в табл. 2.

4-Метил-3,5-гексадиен-2-он. Аналогично из 3 г (0,02 моля) 3-(1-метилен-2-пропенил)-2,4-пентандиона, 5,6 г (0,04 моля) поташа в растворе 10 мл воды и 10 мл метанола получают 1,3 г (60%) VIIIа с т. кип. 48°/13 мм.

ՉԶԱԿԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CXL. ԱԿԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ԱՅՏՆԻՍԱՅՏՏՈՒՆ ԵՎ ԱՅՏՏՈՐՔԱՅԱԽԱՐՔՎԱԿԱՆ ԵԹԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՉԶԱԿԵՑԱԾ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Ս. Ժ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Մ. Ժ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ Լ Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Մշակվել է ալկիններով ացետիլացետոնի և ացետոքացախարթվական եթերի ռեգիոսպեցիֆիկ ալկենիլացման եղանակ, ինչպես նաև E-դիենոնների ստերեոսելեկտիվ սինթեզի մեթոդ.

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXL. SYNTHESIS OF UNSATURATED KETONES BY INTERACTION BETWEEN ACETYLACETONE OR ACETOACETIC ACID ESTER AND ALKYNES

S. Zh. DAVTIAN, M. Zh. ALEKSANIAN, Zh. A. CHOBANIAN
and Sh. O. BADANIAN

A regiospecific alkenylation of acetylacetone and acetoacetic acid ester by alkynes as well as a stereoselective synthesis of (E)-dienones have been elaborated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Баданян Ш. О., Давтян С. Ж., Чобанян Ж. А., Вардапетян С. К. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 7, с. 407.
2. Давтян С. Ж., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 4, с. 259.
3. Давтян С. Ж., Паносян Г. А., Киноян Ф. С., Баданян Ш. О. — ЖОрХ, 1988, т. 24, вып. 1, с. 92.
4. Schulte K. E., Rucker G., Feldkamp J. — Chem. Ber., 1972, v. 105, s. 24.
5. Teisseire P., Corbier B. — Recherches, 1969, v. 17, p. 5; РЖХ, 1969, 23Ж563.
6. Woflugel J., Maujean A., Chiuiche J. — Tetrah. Lett., 1973, v. 18, p. 1635.
7. Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 424.
8. Karl C. L., Maas E. J., Reusch W. — J. Org. Chem., 1972, v. 37, № 18, p. 2834.
9. Rousseau G., Drouin J. — Tetrah., 1983, v. 39, № 13, p. 2377.
10. Adams D. R., Bhainagar S. P., Coosoi R. C. — J. Chem. Soc. Perkin Trans., Part I, 1975, v. 15, p. 1502.

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕКОТОРЫМИ АЛЛИЛЬНЫМИ ГАЛОГЕНИДАМИ В ПРИСУТСТВИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ХЛОРОНОГО ЖЕЛЕЗА

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН, А. А. ДЖАНИНЯН и Г. А. ПАНОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VII 1986

Исследовано алкилирование ароматических углеводородов некоторыми аллильными галогенидами в присутствии кристаллогидратов хлорного железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Реакция идет в мягких условиях (80—90°, 30—180 мин перемешивания) и приводит к моноалкилированным продуктам с выходами 10—93%.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Недавно было показано, что кислотнo-каталитическое дегидрохлорирование некоторых третичных и бензильных галогенидов под влиянием водных растворов кислот может найти применение в препаративных синтезах [1]. В описанных условиях ни первичные, ни вторичные хлориды не дегидрохлорируются. Очевидно, что для кислотнo-каталитического дегидрохлорирования важным фактором является гетеролиз связи С-галоген: соединения с легко гетеролизующимися связями С-галоген дегидрохлорируются, соединения же с менее гетеролизующейся связью С-галоген не вступают в эту реакцию.

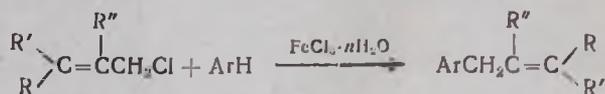
Логичным продолжением этих работ является изучение аналогичной реакции с аллильными галогенидами, которые, как известно [2], имеют сравнимые с третичными и бензильными галогенидами подвижности атомов галогена.

В качестве модельного примера испробована реакция легкодоступного 1,3-дихлорбутена-2 (1,3-ДХБ-2). Выяснилось, что при нагревании этого дихлорида с моногидратом или водным раствором *n*-толуолсульфокислоты в бензоле (взятом для регулирования температуры реакции) дегидрохлорирования не наблюдается даже после 10-часового нагревания. Было предположено, что гетеролиз аллильной связи С—Сl идет в недостаточной степени. С целью стимулирования реакции к смеси 1,3-дихлорбутена-2, бензола и моногидрата *n*-толуолсульфокислоты был прибавлен шестигидрат хлорного железа. При нагревании этой смеси до 80—90° произошло довольно интенсивное выделение хлористого водорода. После обычной обработки и разгонки выяснилось, что в результате реакции происходит не дегидрохлорирование, а алкилирование бензола 1,3-дихлорбутеном-2, причем каталитический эффект гидрата хлорного железа (III) проявлялся независимо от присутствия *n*-толуолсульфокислоты. Этот факт показался нам достаточно интересным, поскольку для алкилирования обычно применяются безводные хлориды алюминия, железа, олова и др. Присутствие даже небольших

количество воды приводит к дезактивации катализатора и резкому снижению выхода алкилата. Поэтому считается общепринятым, что непременным условием алкилирования по Фриделю-Крафтсу является использование безводных катализаторов [3]. Исключение составляют фенольные соединения (в том числе анизол), которые при использовании кристаллогидратов железа алкилируются бензилхлоридом и рядом алкил- и циклоалкилгалогенидов. Реакция идет при нагревании компонентов при 120—160° в течение несколько часов [4]. Если для алкилирования анизола, например хлористым бензилом, требуются столь жесткие условия, то надо было ожидать, что при таких низких температурах, как 80—90°, бензол и ряд его простых производных, 1,3-дихлорбутен-2, имеющим сравнимую с хлористым бензилом реакционную способность, вовсе не проалкилируются.

Однако нами показано, что 1,3-ДХБ-2 алкилирует даже бромбензол. Правда, в этом случае выход алкилата всего 25%. Общность реакции была показана на довольно большом ряде моно- и дизамещенных бензолов (табл. 1). В результате образуются смеси продуктов *o*- и *p*-алкилирования, в которых преобладают более полярные по ГЖХ *p*-изомеры. Выходы 51—75%. Другой гидрат железа—FeCl₃·12H₂O, дает аналогичные результаты.

Интересно отметить, что хлористый и бромистый аллилы с бензолом дают продукты алкилирования с выходами около 10%, а хлористый металлил—19%. Бромистый изоамил, 1,4-дихлорбутен-2, хлористый гексил, эпихлоргидрин и этиленхлоргидрин в рассматриваемых условиях вовсе не алкилируют ароматическое ядро.



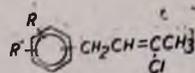
а. R=CH₃; R'=R''=H; б. R=R'=Cl; R''=CH₃.

Образование низких выходов алкилатов, по-видимому, нельзя объяснить малой реакционной способностью связи С-галоген. Например, 2-метил-1,1,3-трихлорпропен-1 с бензолом и рядом его моно- и дизамещенных аналогов образует алкилаты с более высокими выходами (табл. 2), чем это удается с 1,3-дихлорбутен-2, хотя последний по реакционной способности превосходит указанный трихлорид в достаточной степени. При перемешивании смеси хлоридов с бензолом при 80° реакция с 1,3-ДХБ-2 завершается после 30—50 мин перемешивания, а 2-метил-1,1,3-трихлорпропен-1 за это время реагирует лишь на 10—20% (ГЖХ контроль).

Экспериментальная часть

Чистоту, идентичность и соотношение *o*- и *p*-изомеров синтезированных соединений контролировали ГЖХ на приборах ЛХМ-80-1 и ЛХМ-8МД с катарометрами на набивных колонках длиной 2 и 3 м и диаметром 3 мм, наполненных 15% «Apiezon L» и 15% «ПЭГА» на «Chromaton NAW». Температура разделения 130—180°, скорость газа-

Некоторые характеристики 4-арил-2-хлорбутенов 2



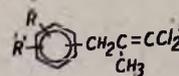
R	R'	Выход, %	Т кип. С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %						ГМР спектр, δ , м. д., J=Гц	Соотношение о- и п-изо- меров	ИК спектр, ν , см ⁻¹
						C		H		Cl				
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
H	H	75	69–70/4	1,5321	1,0438	71,86	72,07	6,45	6,60	21,54	21,32	1,97 с (3H, CH ₃), 3,24 д (2H, CH ₂ , 7,3), 5,36 т (1H, =CH, 7,3), 7,0 с (5H, C ₆ H ₅)	—	710, 1630, 3035, 3080
CH ₃	H	80	92–93/3	1,5340	1,0210	72,90	73,13	7,02	7,20	20,02	19,66	2,02 с (3H, CH ₃), 2,2 с (3H, CH ₃ Ar), 3,34 д (2H, CH ₂ , 8), 5,48 т (1H, =CH, 8), 6,95 и 7,0 с (4H, C ₆ H ₄)	1:4	750, 810, 860, 1505, 1645, 3050
OH	H	61	123–125/2	1,5578	1,1345	66,12	65,75	5,85	6,02	19,14	19,45	1,9 с (3H, =CCH ₃), 3,17 и 3,32 д (2H, CH ₂ , 7,3), 5,45 т (1H, =CH, 7,3), 5,73 ш (1H, OH), 6,78 м (4H, C ₆ H ₄)	1:3	810, 1135, 1620, 1710, 1730, 3080, 3500
CCH ₃	H	77	112–114/3	1,5365	1,0810	66,88	67,17	6,45	6,61	18,35	18,06	2,18 с (3H, =CCH ₃), 3,38 д (2H, CH ₂ , 8), 3,68 и 3,75 с (3H, OCH ₃), 5,57 т (1H, =CH, 8), 6,88 м (4H, C ₆ H ₄)	1:4	760, 825, 1510, 1600, 1635, 3030, 3050, 3075

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Br	H	25	105-108/3	1,5598	1,4156	48,55	48,87	3,98
<i>m</i> -C ₃ H ₇	H	53	105-107/5	1,5230	1,0849	74,96	74,82	8,39
COCH ₃	H	51	142-143/3	1,5410	1,1076	63,85	64,14	5,52
CH ₃	<i>m</i> -CH ₃	89	96-97/2	1,5330	1,0192	73,75	74,03	7,56

Продолжение таблицы 1

10	11	12	13	14	15
4,08	47,35	47,05	2,08 с (3H, =CCH ₃), 3,38 н 3,55 д (2H, CH ₂ , 8), 5,5 м (1H, =CH), 7,25 м (4H, C ₆ H ₄)	1:4	810, 830, 1500, 1630, 3035, 3080
8,15	17,55	17,02	1,22 д [6H, (CH ₃) ₂ , 8], 2,11 с (3H, =CCH ₃), 2,5—3,8 м (3H, CH ₂ и CH), 5,58 τ (1H, =CH, 5,3), 7,1 с (4H, C ₆ H ₄)	1:3	710, 760, 1450, 1510, 1600, 1625, 3030, 3060
5,79	16,15	15,81	2,02 с (3H, COCH ₃), 2,2 с (3H, =CCH ₃), 3,32 м (2H, CH ₂), 5,5 τ (1H, =CH, 6,6), 6,95 м (4H, C ₆ H ₄)	1:3	760, 810, 1450, 1510, 1625, 1715, 3030, 3060
7,72	18,65	18,25	2,02 с (3H, =CCH ₃), 2,2 с [6H, Ar(CH ₃) ₂], 3,33 д (2H, CH ₂ , 7,7), 5,32 τ (1H, =CH, 7,7), 6,85 с (3H, C ₆ H ₃)	—	780, 830, 900, 1450, 1510, 1620, 3080

Некоторые характеристики 3-арил-2-метил-1,1-дихлорпропанов-I



R	R'	Выход, %	кип. т. С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ, %						ПМР спектр. δ , м. д., $J=Гц$	Соотношение о-п-изомеров	ИК спектр, ν , см $^{-1}$
						С		Н		Cl				
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
H	H	80	97-98/4	1,5471	1,1781	59,65	59,70	4,37	4,97	34,82	35,32	1,76 с (3H, =CCl ₂), 3,54 с (2H, CH ₂), 7,19 с (5H, C ₆ H ₅)	—	710, 770, 1500, 1630, 3035, 3080
CH ₃	H	89	102-104/4	1,5453	1,1615	61,29	61,39	5,51	5,58	32,65	33,02	1,71 и 1,76 с (3H, =CCH ₃), 2,24 и 2,28 с (3H, CH ₃ Ar), 3,52 и 3,57 с (2H, CH ₂), 7,1 и 7,15 с (4H, C ₆ H ₄)	1:1	750, 810, 860, 1380, 1450, 1500, 1645, 3050
C ₂ H ₅	H	86	115-117/4	1,5386	1,1351	62,98	62,88	6,00	6,11	29,56	31,00	1,2 т (3H, CH ₃ , 7,5), 1,70 и 1,76 с (3H, =CCH ₃), 2,6 к (2H, CH ₂ , 7,5), 3,53 и 3,60 с (2H, CH ₂), 7,05 м (4H, C ₆ H ₄)	3:7	760, 810, 1510, 1600, 1630, 3020, 3050
изо-C ₃ H ₇	H	87	112-114/2	1,5366	1,1191	64,00	64,10	6,53	6,58	30,00	29,21	1,22 д [(6H, (CH ₃) ₂ , 7,0)], 1,71 и 1,78 с (3H, =CCH ₃), 2,87 м (1H, CH), 3,55 и 3,67 с (2H, CH ₂), 7,15 м (4H, C ₆ H ₄)	3:7	710, 760, 1450, 1510, 1600, 1625, 3030, 3060

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CH ₃ O	H	84	126—127/4	1,5502	1,2110	57,02	57,14	5,13	5,19	30,80	30,73	1,75 с (3H, =CCH ₃), 3,50 н 3,59 с (2H, CH ₂), 3,72 н 3,80 с (3H, OCH ₃), 6,95 м (4H, C ₆ H ₄),	1:1	760, 830, 1510, 1600, 1635, 3025, 3040, 3075
C ₂ H ₅ O	H	84	133—134/4	1,5410	1,1686	58,56	58,77	5,60	5,71	28,09	28,97	1,34 н 1,38 т (3H, CH ₃ , 7,2), 1,74 с (3H, =CCH ₃), 3,47 н 3,60 с (2H, CH ₂), 3,90 н 3,95 к (2H, OCH ₂), 6,9 м (4H, C ₆ H ₄)	1:1,5	750, 820, 1450, 1500, 1600, 1620, 3020, 3080
OH	H	77	88—90**	—	—	55,25	55,29	4,58	4,60	33,00	32,71	1,75 н 1,77 с (3H, =CCH ₃), 3,48 н 3,60 с (2H, CH ₂), 4,70 ш (1H, OH), 6,85 м (4H, C ₆ H ₄), 7,02 м (2H) н 6,71 м (2H) (C ₆ H ₄ , 9,0)	1:4	810, 1100, 1200, 1600, 1620, 1710, 1730, 3080, 3500
OH	CH ₃ -o	78	140—141/4	1,5632	1,2173	57,31	57,14	5,58	5,19	30,00	30,73	1,74 с (3H, =CCH ₃), 2,16 с (3H, CH ₃ Ar), 3,43 н 3,56 с (2H, CH ₂), 5,75 ш (1H, OH), 6,85 м (3H, C ₆ H ₅)	—	750, 830, 1450, 1500, 1600, 1620, 3030, 3500
CH ₃	CH ₃ -m	89	130—131/4	1,5408	1,1443	63,11	62,88	6,20	6,11	31,62	31,00	1,53 н 1,68 с (3H, =CCH ₃), 2,20 н 2,25 с (6H, CH ₃ Ar), 3,51 н 3,62 с (2H, CH ₂), 6,86 н 6,94 ш (3H, C ₆ H ₅)	—	780, 830, 900, 1450, 1510, 1620, 3080

* Отнесение изомеров сделано на основании аналогии данных по ГЖХ *o*- и *n*-изомерных спиртов.

** Т, пл.

носителя (гелий) 50—60 мл/мин. ИК спектры сняты на приборе ИКС-14А, ПМР спектры—на «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ГМДС.

Алкилирование ароматических соединений 1,3-дихлорбутеном-2. В колбу помещают 25 мл ароматического соединения, 0,5 г (0,002 моля) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 6,25 г (0,05 моля) 1,3-ДХБ-2. Смесь нагревают при 75—80° ~ 1 ч. Смесь выливают в воду, органический слой отделяют, избыток ароматического соединения отгоняют и перегоняют алкилированный аддукт. Выходы, некоторые физико-химические характеристики, а также данные ПМР и ИК спектров приведены в табл. 1.

Алкилирование ароматических соединений 1,1,3-трихлор-2-метилпропеном-1. В колбу помещают 25 мл ароматического соединения, 0,5 г (0,002 моля) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 7,95 г (0,05 моля) 1,1,3-трихлор-2-метилпропена-1. Смесь нагревают при 75—100° ~ 3 ч. Смесь выливают в воду, органический слой отделяют, избыток ароматического соединения отгоняют и перегоняют алкилат. Выходы, некоторые физико-химические характеристики, а также данные ПМР и ИК спектров приведены в табл. 2.

ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼԱՑՈՒՄԸ ՈՐՈՇ ԱԼԻԼԱՅԻՆ
ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐՈՎ ԵՐԿԱԹԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԲՅՈՒՐԵԴԱՀԻԴՐԱՏՆԵՐԻ
ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ա. Ա. ՋԱՆԻՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մի շարք ալիլհալոգենիդներով արոմատիկ ածխաջրածինների ալկիլացման ռեակցիան երկաթի քլորիդի բյուրեղահիդրատների ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ և $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ ռեակցիան ընթանում է մեղմ պայմաններում (80—90°, 30—180 րոպե տաքացնելիս) և բերում է մոնոալկիլացված արգասիքների 10—90% ելքերով:

ALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS BY SOME
ALLYLIC HALIDES IN THE PRESENCE OF CRYSTALLOHYDRATES
OF FERRIC CHLORIDE

A. A. GEVORKIAN, A. S. ARAKELIAN, A. A. JANINIAN
and G. A. PANOSSIAN

The alkylation reaction of aromatic hydrocarbons by some allylic halides in the presence of crystallohydrates of ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) has been studied. The reaction proceeds under the mild conditions (80—90°C, 30—180 min of stirring) and results in the formation of monoalkylated products with 10—90% yields.

C. L. C. control on relative reactivity of the employed halides shows that 1,3-dichloro-2-butene is more active than 2-methyl-1,1,3-trichloro-1-propene or allyl chloride and bromide either.

In the case of alkyl substituted benzene derivatives isomeric mixtures of ortho- and para-alkylated products are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аракелян А. С., Геворкян А. А., Дворянчиков А. И. — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 6, с. 1311.
2. Пространственные эффекты в органической химии/Под ред. М. С. Ньюмэн. М., ИЛ, 1960.
3. Томас Ч. — Безводный хлористый алюминий в органической химии. М., ИЛ, 1949.
4. Алиевз М. К., Ахмедов К. Н. — ЖОрХ, 1983, т. 19, вып. 10, с. 2131.

Армянский химический журнал, т. 11, № 4, стр. 222—227 (1988 г.)

УДК 547.812+547.461+547.473

ОКИСЛЕНИЕ 4-МЕТИЛ-4-ХЛОРТЕТРАГИДРОПИРАНА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

М. С. САРГСЯН, С. А. МКРТУМЯН, А. Т. МАНУКЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

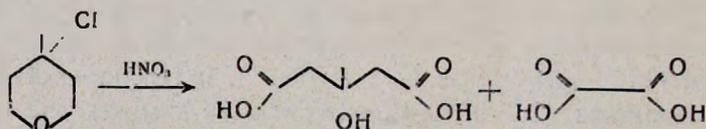
Поступило 25 VII 1986

Исследовано окисление 4-метил-4-хлортетрагидропирана азотной кислотой, приводящее к образованию 3-гидрокси-3-метилглутаровой и щавелевой кислот. Показано, что щавелевая кислота является продуктом окисления промежуточных соединений дигидро-, а 3-гидрокси-3-метилглутаровая кислота—тетрагидропиранового строения, образующихся дегидрохлорированием или замещением атома хлора в исходном хлориде.

Библ. ссылок 17.

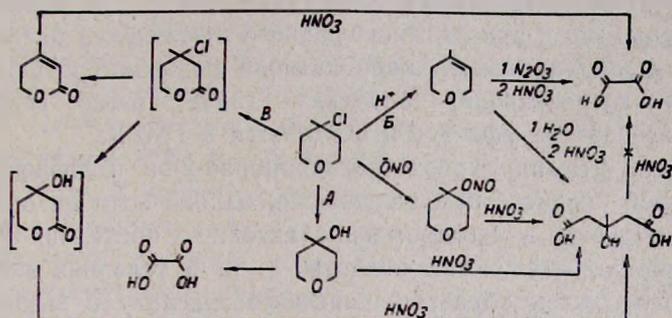
Известно, что 4-хлортетрагидропиран и 4-гидрокси-4-метилтетрагидропиран легко окисляются азотной кислотой с образованием 3-хлор- и 3-гидрокси-3-метилглутаровых кислот, соответственно [1, 2]. Исходя из этого следовало ожидать, что аналогично прореагирует и 4-метил-4-хлортетрагидропиран (МХТГП), получающийся гидрохлорированием 4-метилтетрагидропирана (МТГП) и 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана (МДГП) [3].

Однако выяснилось, что при окислении МХТГП азотной кислотой при 40° 3-метил-3-хлорглутаровая кислота не образуется. Основными продуктами реакции являются 3-гидрокси-3-метилглутаровая (ГМГК) и щавелевая кислоты, образующиеся с выходами 41 и 28%, соответственно.



Вопрос выяснения химизма этого превращения интересен тем, что МХТГП моделирует собой 4-нуклеофугозамещенную тетрагидропиранильную систему, которая, по всей вероятности, генерируется в ходе аналогичного окисления МТГП [4], 4,4-оксаметилтетрагидропирана [5], 4-гидроксиметил-4-гидроцитетрагидропирана [6] и других родственных соединений [7, 8] в лимонную кислоту.

Обнаруженный факт можно объяснить тремя наиболее вероятными схемами. Первая (А) из них включает непосредственное замещение хлора на гидроксильную группу и дальнейшее окисление образовавшегося 4-гидрокси-4-метилтетрагидропирана в ГМГК и щавелевую кислоту. Вторая (Б)—дегидрохлорирование МХТГП в МДГП, который далее в условиях окисления, как показано ранее [9], образует щавелевую и 3-гидрокси-3-метилглутаровую кислоты. Третья схема (В)—прямое окисление оксанового цикла МХТГП. Оно могло привести к образованию 4-метил-4-хлортетрагидропиран-2-она, который при замене хлора на гидроксильную группу и дальнейшем окислении мевалолактона привел бы к ГМГК, а при дегидрохлорировании—к дегидромевалолактону. Ожидалось, что последний, как и другие производные дигидропирана [10], при окислении азотной кислотой приводит к щавелевой кислоте.



Все рассматриваемые схемы предполагают дегидрохлорирование или замещение атома хлора на гидроксильную группу под действием водных растворов азотной кислоты. Этот вопрос, по существу касающийся реакционной способности производных 4-хлортетрагидропирана, был рассмотрен в работе [11]. Следуя данным [11], можно считать вероятным, что под влиянием азотной кислоты происходит дегидрохлорирование, но не замещение хлора на гидроксильную группу; промежуточно генерирующиеся катионоидные частицы легче депротонируются, чем присоединяют такой слабый нуклеофил, как вода. Правда, в данном случае имеется вероятность стабилизации этих частиц нитрат-анионом, присутствующим в реакционной среде. Однако специально поставленным с нитратом натрия опытом показано, что после многочасового нагревания при 40° МХТГП не дает ни нитрата МТГП, ни продукта его гидролиза—4-гидрокси-4-метилтетрагидропирана или МДГП. Следовательно, предполагаемая реакция замещения с нитрат-анионом не может служить реальным источником образования ГМГК. Логичнее принять, что в условиях окисления происходит дегидрохлорирование с образованием МДГП, который далее присоединяет воду или оксиды азота. В первом случае реакция окисления приводит к ГМГК, а во втором—щавелевой кислоте. Однако наблюдаемое соотношение ГМГК и щавелевой кислоты, получающихся из МХТГП, сильно отличается от получающегося при окислении самого МДГП в тех же условиях эксперимента. Из МХТГП больше получается ГМГК,

а не щавелевой кислоты, как этого следовало бы ожидать, если бы единственным источником щавелевой кислоты был МДГП. Последний, имея несравненно большую склонность к реакции с оксидами азота, а не с водой [9], в рассматриваемых условиях в основном дает щавелевую кислоту. Значит, существует также иной путь образования ГМГК. Поэтому пришлось проверить реакционную способность МХТГП по отношению к нитрит-аниону, присутствующему в виде азотистой кислоты в реакционной среде в небольших по сравнению с нитрат-анионом количествах. Не исключалось, что он благодаря наличию α -эффекта [12] с МХТГП проявит столь же высокую реакционную способность в реакции замещения, как и пероксид водорода [13]. Действительно, выяснилось, что в условиях, когда нитрат натрия вовсе не дает продуктов замещения или дегидрохлорирования, нитрит натрия с МХТГП образует смесь 45% 4-гидрокси-4-метилтетрагидропирана и 15% МДГП. Превалирование количества спирта по сравнению с МДГП говорит о том, что в присутствии сильного нуклеофила депротонирование тетрагидропиранильного карбокатиона подавляется. Образующийся 4-метил-4-тетрагидропиранилнитрит далее легко гидролизуется (также благодаря α -эффекту) и окисляется в ГМГК.

Выделить 4-метил-4-хлортetraгидропиран-2-он и провести его окисление азотной кислотой нам не удалось, однако если он образуется и дегидрохлорируется в дегидромевалолактон, то последний может служить источником щавелевой кислоты, т. к. в условиях эксперимента дегидромевалолактон образует щавелевую кислоту с выходом 80%.

И наконец, показано, что в условиях эксперимента ГМГК не может служить источником щавелевой кислоты.

Итак, наиболее вероятно, что основная часть ГМГК образуется в результате замещения МХТГП азотистой кислотой, а щавелевая кислота—окислением МДГП или дегидромевалолактона, если последний образуется как промежуточный продукт реакции.

Когда основная часть этого исследования была сделана, появилось сообщение [14], согласно которому, окисление МХТГП в 3-метил-3-хлорглутаровую кислоту (выход 80%) происходит при проведении реакции при комнатной температуре. Однако нами выявлено, что ни при комнатной, ни при более низкой температуре 3-метил-3-хлорглутаровая кислота не образуется: продуктом окисления в основном является ГМГК (и частично щавелевая кислота).

Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены на спектрометре «Perkin-Elmer 12B» с рабочей частотой 60 МГц в четыреххлористом углероде. Анализы ГЖХ проводили на хроматографе «Chrom-4» с катарометром на 2 м колонке с 15% «Cariezon L» на «Chromatopon N-AW-DMCS». Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин, температура 80—120°.

Взаимодействие 4-метил-4-хлортetraгидропирана (МХТГП) с азотной кислотой. Нагревают 100 мл 50% азотной кислоты до 55—60° и

прибавляют 0,5 г МХТГП. После того как начинается бурное выделение оксидов азота, реакционную смесь охлаждают и при 35—40° прибавляют еще 13,0 г (всего 0,1 моля) МХТГП и перемешивают при этой температуре 5 ч до прекращения выделения оксидов азота. Отгоняют основную часть азотной кислоты, прибавляют воду (2×50 мл) и полностью отгоняют. Выпавшие кристаллы высушивают в присутствии пятиоксида фосфора при 50° до постоянного веса. Для разделения щавелевой кислоты от ГМГК кристаллическую массу промывают горячим (40—50°) изоамилацетатом до отрицательной реакции с хлористым кальцием. Получают 6,6 г (41%) ГМГК, т. пл. 109° (из ацетона) [15]. После отгонки изоамилацетата получают 3,4 г (28%) дигидрата щавелевой кислоты, т. пл. 100° (из воды) [16]. Полученные кислоты идентифицированы также в виде их полных метиловых эфиров.

Взаимодействие МХТГП с нитритом натрия. Смесь 6,7 г (0,05 моля) МХТГП, 7 г (0,1 моля) нитрита натрия и 20 мл воды перемешивают при 40° 16 ч, затем прибавляют 20 мл воды, экстрагируют эфиром и эфирный экстракт сушат сульфатом магния. После отгонки эфира получают 3,2 г смеси, перегнавшейся при 50—80°/40 мм, которая, по данным ПМР, содержит 12% МДГП и 88% МХТГП. Конверсия МХТГП составляет 57%. Выход МДГП 15% (в расчете на прореагировавший МХТГП). К водному слою добавляют бензол и полностью удаляют воду с помощью водоотделителя Дина-Старка. После отгонки бензола получают 1,5 г (45%, в расчете на прореагировавший МХТГП) 4-гидрокси-4-метилтетрагидропирана, т. кип. 81—84°/12 мм, n_D^{20} 1,4575 [17].

В аналогичных условиях при применении нитрата натрия вместо нитрита натрия МХТГП возвращается без изменения.

Щавелевая кислота. К раствору 100 мл 50% азотной кислоты прибавляют 0,5 г нитрита натрия, затем при 35—40° прибавляют 11,2 г (0,1 моля) 4-метил-5,6-дигидропиран-2-она (дегидромевалолактона) и перемешивают при этой температуре 7 ч до прекращения выделения оксидов азота. Отгоняют основную часть азотной кислоты, прибавляют воду (2×50 мл) и полностью отгоняют. Отфильтровывают выпавшие кристаллы и после высушивания получают 10 г (80%) дигидрата щавелевой кислоты, т. пл. 101° (из воды).

Окисление МХТГП азотной кислотой. а). К раствору 100 мл 50% азотной кислоты при 20° прибавляют 0,5 г нитрита натрия и затем 13,5 г (0,1 моля) МХТГП. Перемешивают реакционную смесь при этой же температуре 5 ч. Отделяют органический слой, промывают водой, сушат сульфатом магния. Получают 3,9 г МХТГП (конверсия 29%). Из раствора азотной кислоты аналогичным образом получено 3 г (25%) дигидрата щавелевой кислоты и 7,1 г (46%) ГМГК. Выходы рассчитаны на прореагировавший МХТГП.

б). Аналогично при взаимодействии МХТГП с азотной кислотой при 0° конверсия МХТГП за 5 ч незначительна.

4-ՄԵԹԻԼ-4-ՔԼՈՐՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ԱՁՈՏԱԿԱՆ ԹԹՎՈՎ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ս. Հ. ՄԿՐՏՈՒՄՅԱՆ, Ա. Թ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ Լ Ա. Ա. ԴԵՎՈՐԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4-մեթիլ-4-քլորտետրահիդրոպիրանի օքսիդացումը ազոտական թթվով, որը բերում է 3-հիդրօքսի-3-մեթիլգլուտարաթթվի և թրթնչկաթթվի առաջացմանը:

Ցույց է տրված, որ թրթնչկաթթուն ստացվում է միջանկյալ առաջացող դիհիդրոպիրանային կառուցվածքի միացության օքսիդացումից, իսկ 3-հիդրօքսի-3-մեթիլգլուտարաթթուն՝ տետրահիդրոպիրանային կառուցվածքի միացության օքսիդացումից: Նշված միջանկյալ նյութերը ելային քլորիդի դեհիդրօքլորացման կամ քլորի ատոմի տեղակալման արդյունք են:

THE OXIDATION OF 4-METHYL-4-CHLOROTETRAHYDROPIRAN BY NITRIC ACID

M. S. SARGSIAN, S. A. MKRTUMIAN, A. T. MANUKIAN
and A. A. GEVORKIAN

The oxidation of 4-methyl-4-chlorotetrahydropyran by nitric acid leads to the formation of 3-hydroxy-3-methylglutaric and oxalic acids (but not the expected 3-chloro-3-methylglutaric acid) with 41% and 28% yields, correspondingly.

It has been assumed that in acidic media the dehydrochlorination of 4-methyl-4-chlorotetrahydropyran to 4-methyl-5,6-dihydro-2H-pyran takes place as well as the substitution of chlorine by 'nitrite (but not nitrate) ion with the formation of nitrite of 4-methyltetrahydropyranol.

It has been shown that oxalic and 3-hydroxy-3-methylglutaric acids are just the products of oxidation of those dihydro- and tetrahydropyranic intermediates, correspondingly. Oxalic acid could also be formed by oxidation of dehydromevalolactone but not via oxidation of 3-hydroxy-3-methylglutaric acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Stapp P. R., Drake C. A. — J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 122.
2. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 577.
2. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, 3, с. 186.
4. Авт. свид. 1154265 (1985), СССР/Геворкян А. А., Аракелян А. С., Саргсян М. С., Косян С. М., Блажин Ю. М., Огородников С. К., Маилян Ш. М., Мацоян С. Г., Казарян П. И. — Бюлл. изобр, 1985, № 17.
5. Геворкян А. А., Саргсян М. С., Петросян К. А., Мкртумян С. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, с. 133.
6. Геворкян А. А., Казарян П. И., Саргсян М. С., Петросян К. А., Мкртумян С. А. — ХГС, 1983, № 7, с. 891.
7. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 2, с. 129.
8. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 494.

9. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — ЖОрХ, 1987, т. 23, вып. 10, с. 2220.
10. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 512.
11. Арикелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А. — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 6, с. 1311.
12. Греков А. П., Вегелов В. Я. — Усп. хим., 1978, т. 47, № 7, с. 1200.
13. Дворянчиков А. И. — Синтез и некоторые реакции галогентетрагидропиранов, полученных на основе 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана и 4-метилтетрагидропирана. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1985, 18 с.
14. Сюрин А. В. — Окислительные реакции в ряду ди- и тетрагидропиранов и некоторые превращения продуктов окисления. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Уфа, БГУ, 1986, 20 с.
15. Tschesche R., Machlied H. — Appl., 1960, v. 631, p. 61.
16. Словарь орг. соед. — ИЛ, М., 1979, т. 3, с. 322.
17. Огородников С. К., Идлис Г. С. — Производство изопрена. Л., Химия, 1973, с. 289.

Армянский химический журнал, т. 41, № 4, стр. 227—230 (1988 г.)

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 2,5-ДИМЕТИЛ- 2,5-бис(2-ПРОПИНИЛОКСИ)-1,4-ДИОКСАНА

С. С. НАГАПЕТЯН, Э. Р. АРАКЕЛОВА, А. А. МАТНИШЯН,
Ю. Т. СТРУЧКОВ и В. Е. ШКЛОВЕР

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

Поступило 11 VI 1986

Структура 2,5-диметил-2,5-бис(2-пропинилокси)-1,4-диоксана расшифрована прямым методом по программе MULTAN и уточнена блоком-дианалитическим методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении. $R=0,05$.

Кристаллы моноклинные: $a=7,208(4)$, $b=6,532(4)$, $c=12,618(1)$ Å. $\beta=95,110(5)^\circ$, $v=593,2$ Å³, $z=2$, пространственная группа $P2_1/c$. Молекула занимает в кристалле частное положение в центре симметрии, следовательно, представляет собой транс-изомер.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Ранее было показано [1], что пропаргиловый спирт в присутствии катализатора $HgO-BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ в интервале температур от -10 до 22° тетрамеризуется с образованием 2,5-диметил-2,5-бис(2-пропинилокси)-1,4-диоксана (I). Окислительной дегидрополиконденсацией I получен растворимый полимер высокой молекулярной массы. Для объяснения особенностей поликонденсации необходимо установление геометрической структуры исходного мономера I. С этой целью проведено рентгеноструктурное исследование.

Экспериментальная часть

Мономер перекристаллизован из этанола. Кристаллы соединения (1) моноклинные, при 20°: $a = 7,208(4)$, $b = 6,532(4)$, $c = 12,648(1)$ Å, $\beta = 95,110(5)^\circ$, $v = 593,2$ Å³, $M = 224$, $d_{\text{выч}} = 1,262 \cdot \text{см}^{-3}$, $z = 2\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$, пространственная группа $P2_1/c$. Параметры ячейки и интенсивности 1217 независимых отражений измерены при 20° на автоматическом четырехкружном дифрактометре „Хилгер-Уоттс“ (1.МоК α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$). В расчетах использовано 922 независимых отражений с $J \geq 2\sigma$. Структура расшифрована прямым методом (программа MULTAN) и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении.

Окончательный R фактор = 0,05. Все расчеты проведены на ЭВМ «Эклипс S/200» по программам INEXTL [2]. Координаты атомов приведены в таблице. Длины связей и валентные углы даны на рис. 1.

Таблица

Координаты атомов ($\times 10^4$ для атомов O и C, $\times 10^3$ для атомов H) и их эквивалентные изотропные тепловые параметры (Å²)

Атом	X	Y	Z	B
O (1)	-210 (2)	2067 (2)	4702 (1)	2,39 (3)
O (2)	1260 (2)	1623 (2)	6419 (1)	2,36 (3)
C (1)	1454 (3)	1438 (3)	5312 (2)	2,23 (4)
C (2)	-1789 (3)	820 (3)	4876 (2)	2,45 (5)
C (3)	2987 (3)	2754 (4)	4935 (2)	3,21 (6)
C (4)	862 (3)	3641 (3)	6789 (2)	2,89 (5)
C (5)	2579 (4)	4781 (4)	7147 (2)	3,42 (6)
C (6)	3954 (4)	5645 (4)	7425 (2)	4,42 (7)
H (2.1)	-218 (3)	106 (4)	552 (2)	3,4 (5)
H (2.2)	-277 (3)	121 (4)	444 (2)	3,0 (5)
H (3.1)	321 (4)	239 (5)	433 (2)	4,7 (6)
H (3.2)	270 (4)	426 (5)	495 (5)	5,5 (7)
H (3.3)	421 (5)	195 (6)	535 (3)	7,7 (9)
H (4.1)	25 (3)	333 (4)	723 (2)	4,1 (6)
H (4.2)	225 (4)	463 (4)	705 (2)	5,1 (6)
H (6)	502 $\frac{1}{2}$ (4)	623 (4)	768 (2)	4,8 (6)

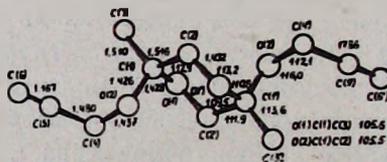


Рис. 1. Строение centrosимметричной молекулы I. Погрешности длин связей O—C 0,002 Å, C—C 0,003 Å, валентных углов C=O—C 0,1°, C=C—C и C—C—O 0,2°.

Обсуждение результатов

Молекула I занимает в кристалле частное положение в центре симметрии, следовательно, I представляет собой *транс*-изомер. 1,4-Диоксанный цикл имеет обычную для него конформацию кресла (см. например, [3]). Атомы С (1) и С (1') отклоняются от плоскости, проведенной через четыре остальные атомы цикла, на 0,623 (2) и -0,623 (2) Å, что соответствует перегибу цикла по линиям О (1) ... С (2) и О (1') ... С (2') на $\pm 28,4^\circ$. Длины связей С—С 1,516 (3) Å, С—О 1,428 и 1,432 (2) Å, валентные углы СОС 113,2 (1) $^\circ$ и ОСС 109,5 и 112,9 (2) $^\circ$ в 1,4-диоксановом цикле I хорошо согласуются с литературными данными (например, соответственно 1,494; 1,405; 1,435 Å и 110,4; 111,9; 110,6 $^\circ$ в [3]). Как видно из рис. 1, 2-пропонилокси-заместители занимают аксиальные, а Ме-группы — экваториальные положения в 1,4-диоксановом цикле. Длины связей С \equiv С 1,167 (3) Å, \equiv ССН₂ 1,480 (3) Å, как и валентные углы С \equiv СС 178,6 (2) $^\circ$, С \equiv С—С—О 112,1 (2) $^\circ$, и $\begin{matrix} \diagup & & \diagdown \\ \text{C} & - & \text{O} & - & \text{C} \\ \diagdown & & \diagup \end{matrix}$ 116,0 (2) $^\circ$ также обычные. Например, в молекуле 2,4-гексадин-1,6-ди-(*n*-пентилокси)бензоата соответствующие величины составляют С \equiv С 1,180 и 1,172 (5) Å, \equiv С—С $\begin{matrix} \diagdown & & \diagup \\ \text{C} & - & \text{C} \end{matrix}$ 1,454 и 1,486 (5) Å, С—О 1,422 и 1,424 (5) Å, С \equiv С—С 177,5 и 177,4 (4) $^\circ$, \equiv С—С—О 111,4 и 111,7 (4) $^\circ$, С—О—С 115,8 и 116,5 (4) $^\circ$ [4].

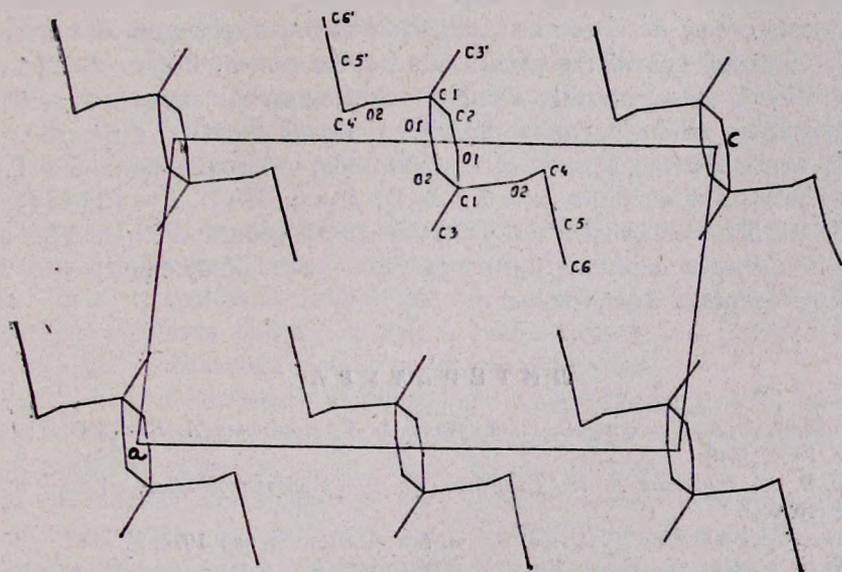


Рис. 2. Проекция *ac* кристаллической структуры I.

На рис. 2 показана кристаллическая структура I. Сокращенных межмолекулярных контактов в кристалле I нет. Кратчайшие межмолекулярные контакты С (6) ... С (6) 3,596 (3) Å наблюдаются между концевыми атомами С (6) ацетиленовых групп молекул, связанных винтовыми осями $2_1 \left(\frac{1}{2} y \frac{1}{4} \right)$ и $2_1 \left(\frac{1}{2} y - \frac{3}{4} \right)$.

2,5-ԿԻՄԵԹԻԼ-2,5-ԲԻՍ(2-ՊՐՈՊԻՆԻԼՕՔՍԻ)-1,4-ԴԻՕՔՍԱՆԻ
ԲՅՈՒՐՆՂԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Ս. Ս. ՆԱԶԱՊԵՏՅԱՆ, Է. Բ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ, Ա. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ,
Յու. Ս. ՍՏՐՈՒՉԿՈՎ և Վ. Ե. ՇԿԼՈՎՆԵՐ

$C_{12}H_{16}O_4$ կառուցվածքը (մոնոմեր, որի օքսիդացուցիչ դեհիդրոպոլիկոն-դենսացմամբ ստացվում է պոլիմեր բարձր մոլեկուլային զանգվածով, որն ունի հետաքրքիր հատկություններ կապված նրա ֆոտոքիմիական քայքայման առանձնահատկությունների հետ) հաշված է MULTAN ծրագրավորման ուղիղ մեթոդով և ճշգրտված է բլոկ անկյունագծային ամենափոքր քառակուսային մեթոդով անիզոտրոպիական մոտավորությամբ ոչ ջրածնական ատոմների համար: Զրածնական ատոմները գտնված են Ֆուրյեի տարբերության մեթոդով և ճշգրտված անիզոտրոպիական մոտավորությամբ:

THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF 2,5-DIMETHYL-
2,5-bis(2-PROPYNYLOXY)-1,4-DIOXANE

S. S. NAGAPETIAN, E. R. ARAKELOVA, A. A. MATNISHIAN,
Yu. V. STRUCHKOV and B. E. SHKLOVER

The structure of the title compound (monomer from which a high-molecular polymer is prepared by oxidative dehydropolycondensation having interesting properties due to the peculiarity of its photochemical destruction) has been ascertained with the direct method by using MULTAN program and the parameters for the non-hydrogen atoms have been refined anisotropically by a block-diagonal leastsquare method. The hydrogen atoms location has been found from a differential of Fourier synthesis and refined by anisotropical approximation. $R = 0,05$. The crystals are monoclinic, $a = 7,208(4)$, $b = 6,532(4)$, $c = 12,648(1)$ Å, $\beta = 95,110(5)^\circ$, $v = 593,2$ Å³, $z = 2$, the space group — $P2_1/c$. The molecule takes up a central position in the center of symmetry and therefore represents a *trans*-isomer.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Матнишян А. А., Григорян С. Г., Мкртчян А. А., Арутюнян А. В. — ЖОрХ, 1983, т. 19, с. 1549.
2. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, с. 1029.
3. Barnes J. C., Wezley T. J. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1976, p. 1786.
4. Shklover U. E., Struchkov Yu. T., Bagirov J. A., Konstantinov J. J., Americ Yu. B. — Z. Kristallogr., 1987, v. 173, № 1—2, p. 25.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВОГО КАУЧУКА НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЛЕЕВ НА ЕГО ОСНОВЕ

С. А. КРОЯН, П. А. ЧАХОЯН, Г. И. ТИМОФЕЕВА, Г. В. МОВСИСЯН,
С. С. ПОГОСЯН и С. Ц. ПАПИКЯН

Научно-производственное объединение «Полимерклея», Кировакан

Поступило 13 V 1986

Изучена зависимость физико-механических свойств клеевых композиций на основе полиуретановых каучуков от молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) последних. С этой целью методами фракционирования, вискозиметрии и седиментационного анализа изучены молекулярно-массовые характеристики и ММР ряда промышленных партий полиуретанового каучука марки УК-1. Показано, что прочность на сдвиг склеенных изделий при прочих равных условиях зависит главным образом от ширины ММР, причем наилучшие показатели имеют клеевые композиции на основе УК-1 с $ММ=60 \cdot 10^3$ и ММР, приближающимся к наиболее вероятному распределению. Сужение ММР при одной и той же ММ, а также увеличение ММ выше $60 \cdot 10^3$ ведут к ухудшению прочностных характеристик клеевых композиций.

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

Нередко исследователи встречаются с фактом невоспроизводимости свойств полимерных композиций, например, клеев, получаемых на основе различных промышленных партий одной марки уретанового каучука (УК), соответствующего техническим условиям, при сохранении всех прочих условий приготовления и эксплуатации клеевых композиций.

Очевидно, что одной из причин этого является молекулярная неоднородность УК, которая не учитывается при создании клеевых композиций. Следует отметить также, что до настоящего времени физико-химические свойства растворов УК, а следовательно, их молекулярно-массовые характеристики остаются малоизученными.

Цель данной работы—установление взаимосвязи между молекулярными параметрами полиуретанового каучука и прочностными характеристиками клеевых композиций на его основе.

Исследования проводили на ряде промышленных партий полиуретанового каучука марки УК-1 и клея ГИПК-235 (ТУ 6-05-251-75-83), изготовленного на основе этих партий. Проведено препаративное фракционирование двух партий каучука методом распределения между двумя жидкими фазами в системе этилацетат—*n*-гептан. Для исходных полимеров и фракций определена характеристическая вязкость в ацетоне при $(25 \pm 0,05)^\circ$.

Средневесовую молекулярную массу \bar{M} фракций и исходных образцов рассчитывали из седиментационных данных по методу неуставившегося равновесия [1]. Для 4—5 концентраций в диапазоне 0,2—1,0 г/дл определяли $\bar{M}^{каж}$ и графической экстраполяцией $1/\bar{M}^{каж}$ на

бесконечное разбавление находили истинную величину \bar{M} . Опыты проводили на аналитической ультрацентрифуге 3170 (фирма MOM, Венгрия) при $(25 \pm 0,1)^\circ$ в ацетоне и трифторуксусной кислоте (ТФК). Удельный парциальный объем \bar{v}_0 и плотность растворителя ρ_0 , необходимые для расчета \bar{M}_w , определяли пикнометрически.

Коэффициенты седиментации S_0 для четырех концентраций в ацетоне в диапазоне 0,2—1,0 г/дл для фракций и исходных образцов определяли из данных скоростной седиментации при скорости вращения ротора 50000 об/мин и температуре ротора $(25 \pm 0,1)^\circ$. Графической экстраполяцией $1/S_0$ на бесконечное разбавление находили значение константы седиментации.

Испытания образцов из стали, поливинилхлорида (ПВХ), клеенных клеем ГИПК-235, на сдвиг проводили согласно ГОСТ 14759-69 на разрывной машине типа Р-05 ГОСТ 7855-74.

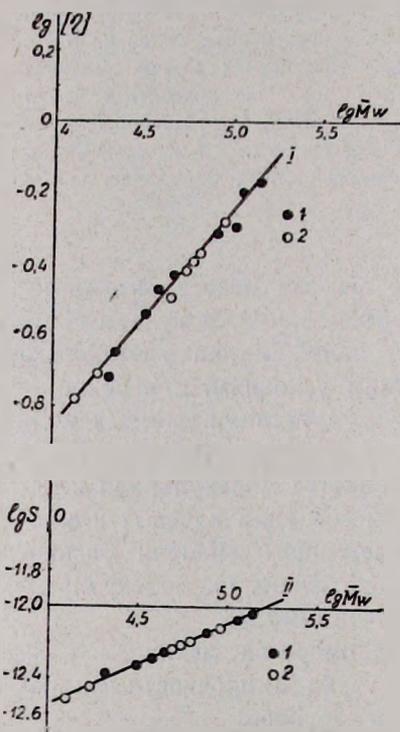


Рис. 1. Экспериментальные зависимости: характеристической вязкости $[\eta]$ (пр. I) и константы седиментации S_0 (пр. II) от молекулярной массы \bar{M}_w в ацетоне узких фракций промышленных партий полиуретанового каучука марки УК-1 в двойных логарифмических координатах (1 — партия № 81, 2 — партия 229).

По измеренным значениям $[\eta]$, S_0 и \bar{M}_w фракций двух образцов УК-1 в ацетоне построены зависимости $[\eta]$ от \bar{M}_w (ур. 1) и S_0 от \bar{M}_w (ур. 2) в двойных логарифмических координатах (рис. 1), которым отвечают следующие параметры уравнений Марка—Куна—Хаувинка:

$$[\eta] = K_\eta \cdot M^a \quad \text{и} \quad S_0 = K_S \cdot M^{1-b}.$$

$$[\eta] = 6,3 \cdot 10^{-4} M^{0,59} \quad (1)$$

$$S_0 = 3,28 \cdot 10^{-15} M^{0,47} \quad (2)$$

По данным фракционирования с использованием ур. (1) и из седиментационных данных согласно [2], с использованием ур. (2) для двух промышленных партий УК-1 (обр. 2 и 4, табл.) построены интегральные и дифференциальные кривые ММР и рассчитаны коэффициенты полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n .

Таблица

№ образца партии	[η] (ацетон), д.л./г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$S_0 \cdot 10^{13}$, см ³ /с·дин	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Прочность при сдвиге, МПа		
					СТЗ—СТЗ	СТЗ—ПВХ	ПВХ—ПВХ
1 (240)	0,84	198	10,4	—	0,25	0,17	0,16
2 (103)	0,80	182	10,0	—	0,20	0,15	0,15
3 (81)	0,44	67/60*	6,3	1,9/1,8	1,50	0,76	1,30
4 (229)	0,42	59/55*	5,9	1,3/1,3	0,41	0,41	0,57

* Числа в числителе определены из данных соединений, в знаменателе — из данных по фракционированию.

В таблице приведены некоторые молекулярно-массовые характеристики исследуемых партий УК-1, а также прочностные характеристики изделий, склеенных клеем ГИПК-235, имеющим в качестве основы исследуемые партии каучука марки УК-1.

Из литературных данных известно, что полиуретановые каучуки склонны в определенных условиях к агрегации макромолекул. Для проверки такой возможности нами была измерена \bar{M}_w промышленных партий УК-1, кроме ацетона, в трифторуксусной кислоте (ТФК), являющейся сильным конкурентом за активные функциональные группы, ответственные за образование ассоциатов. Эксперименты показали, что значения \bar{M}_w , определенные в ацетоне и ТФК, практически одинаковы. Кроме того, на отсутствие ассоциатов макромолекул указывают близкие значения \bar{M}_w , рассчитанные по методу неустановившегося равновесия в ацетоне у дна ($\bar{M}_w = 200 \cdot 10^3$) и у мениска кюветы ($\bar{M}_w = 198 \cdot 10^3$). В противном случае \bar{M}_w , определенная у дна, была бы намного выше, чем у мениска.

Анализ молекулярно-массовых характеристик, приведенных в таблице, показывает, что исследуемые партии, синтезированные в полном соответствии с техническими условиями, заметно различаются величинами $[\eta]$, S_0 и \bar{M}_w , причем их можно выделить в две различные группы—более высокомолекулярную (партии 240 и 103, обр. 1 и 2) и более низкомолекулярную (партии 81 и 229, обр. 3 и 4). Значения $[\eta]$, S_0 и \bar{M}_w образцов внутри каждой группы практически одинаковы. Из данных таблицы следует также, что клеевые композиции, полученные на основе обр. 3 и 4, имеют значительно лучшие прочностные характеристики по сравнению с полученными на основе обр. 1 и 2, причем наилучшими прочностными характеристиками обладает клей, полученный на основе обр. 3.

Так как все исследованные промышленные партии каучука УК-1 отвечают техническим условиям и молекулярные массы обр. 3 и 4 практически одинаковы, то причиной столь большой разницы в прочностных показателях (примерно втрое) может быть либо различная химическая структура (или топология) полимерной цепи, формирующаяся в условиях синтеза, либо различное ММР.

Как видно из рис. 1, экспериментальные точки образцов 3 и 4 описываются одной и той же зависимостью $[\eta]$ (пр. I) и S_0 (пр. II) от \bar{M}_w , что однозначно свидетельствует об идентичности гидродинамического поведения макромолекул этих образцов в растворе. Это означает, что химическое строение и топология макромолекул этих образцов каучука УК-1 одинаковы и не могут быть причиной столь различных прочностных характеристик.

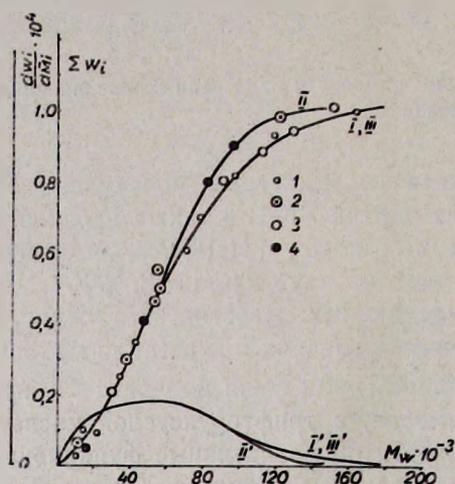


Рис. 2. Интегральные (I, II, III) и дифференциальные (I', II', III') кривые молекулярно-массового распределения промышленных партий полиуретанового каучука марки УК-1, I, I' — партия № 81, II, II' — партия 229, III, III' — кривая наиболее вероятного распределения, рассчитанная для данной степени завершения реакции $P=0,989$ по уравнению Флори [3]. 1, 2 — по фракционированию, 3, 4 — на основании седиментационных данных.

На рис. 2 представлены кривые ММР этих двух партий каучука УК-1, построенные по данным фракционирования и седиментации. Из рисунка видно, что наблюдается хорошее совпадение кривых ММР, полученных двумя независимыми методами, что свидетельствует о хорошей селективности фракционирования и воспроизводимости результатов.

Из рис. 2 видно также, что в процессе синтеза промышленной партии 81 каучука УК-1 (обр. 3) формируется ММР, приближающееся к наиболее вероятному распределению с коэффициентом полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n , близким к двум [3]. В то же время в случае синтеза партии 229 (обр. 4) формируется ММР, более узкое, чем наиболее вероятное распределение — коэффициент полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,3$.

Так как ММР является отражением тех физических и химических процессов, которые имеют место в условиях синтеза полимеров, то такое различие в ММР указывает, что в процессе синтеза полиуретановых каучуков марки УК-1 не всегда соблюдаются условия формирования оптимального ММР. Таким оптимальным ММР в данном случае является наиболее вероятное распределение с коэффициентом полидисперсности, близким к двум. Возможно также, что и в случае высокомолекулярных образцов (обр. 1 и 2) причиной столь низкой прочности на сдвиг является отклонение ММР от наиболее вероятного распределения, а не только одна ММ.

Выявление возможных причин формирования столь разных ММР для каучуков одной химической структуры и близким ММ является задачей самостоятельных исследований. В данной работе важен вывод о том, что формирование различных ММР для каучуков одной химической структуры с близким ММ приводит к существенному различию прочностных характеристик клеев на их основе при прочих равных условиях синтеза полимеров, приготовления и эксплуатации клеевых композиций.

**ՊՈԼՒՐԵԹԱՆԱՅԻՆ ԿԱՌՉՈՒԿԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ-ՉԱՆԳՎԱԾԱՅԻՆ
ԲԱՇԽՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՐԱ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍՈՍԻՆՁՆԵՐԻ
ԱՄՐՈՒԹՅԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՎՐԱ**

Ս. Ա. ԿՐՈՅԱՆ, Գ. Է. ՉԱԽՈՅԱՆ, Գ. Ի. ԽԻՄՈՅԵՅՎԱ,
Հ. Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ, Ս. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Ս. Յ. ՊԱՊԻԿՅԱՆ

Փորձնականորեն հաստատված է պոլիուրետանային կաուչուկի հիման վրա սոսինձների ամրության կախվածությունը կաուչուկի մոլեկուլային բնութագրող մեծություններից: Ցույց է տրված, որ սոսնձված իրերի շարժի ամրությունը, մնացած անփոփոխ պայմաններում, կախված է գլխավորապես մոլեկուլային-զանգվածային բաշխվածությունից, ընդ որում լավագույն ցուցանիշներ ունեն 60000 մոլեկուլային զանգված ունեցող և ամենահավանականին ձգտող մոլեկուլային-զանգվածային բաշխվածությամբ կաուչուկի հիմքով սոսնձային բաղադրությունները:

**INFLUENCE OF POLYURETHANE RUBBER MOLECULAR-WEIGHT
DISTRIBUTION ON STRENGTH CHARACTERISTICS OF ADHESIVE
ON ITS BASE**

S. A. KROYAN, P. A. CHAKHOYAN, G. I. TIMOFEEVA, S. S. POGOSSIAN
and C. Ts. PAPIKIAN

Relationship between polyurethane rubber molecular parameters and strength characteristics of adhesives on its base has been found experimentally. It has been shown that a shear strength of adhesive-bonded articles under the similarity of all other conditions depends essentially on width of molecular-weight distribution (MWD), and what's more the adhesive compositions based on rubber with $NW = 60,000$ with MWD approaching to the most probable distribution have the best qualities, MWD narrowing at the same MW values, as well as MW increase leads to the worsening of strength characteristics of adhesive compositions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Archibald W. J. — J. Appl. Phys., 1917, v. 18, № 1, p. 362.
2. Gosling J. J. — J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 74, № 12, p. 1548.
3. Flory P. J. — Chem. Rev., 1946, v. 29, № 1, p. 137.

Армянский химический журнал, т. 41, № 4, стр. 236—242 (1988 г.)

УДК 647.872.3/874/875

МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ С ИЗОЦИАНУРОВЫМИ ЦИКЛАМИ

II. СИНТЕЗ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСИМЕТИЛИЗОЦИАНУРАТОВ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Г. М. ПОГОСЯН, Д. Н. ОГАНЕСЯН, А. Т. МКРТЧЯН и А. Ж. ТЕР-ОГАНЕСЯН

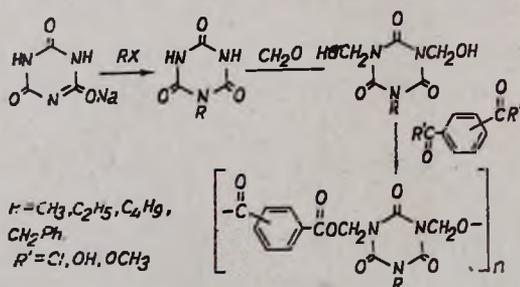
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 VI 1986

Синтезирован и охарактеризован ряд 5-замещенных 1,3-диоксиметилизоциануратов. На основе указанных соединений и терефталевой (изофталевой) кислот, а также их хлорангидридов и эфиров методом высокотемпературной поликонденсации в растворе получены полиэфиры, содержащие изоциануровые циклы в главной полимерной цепи. Изучены некоторые свойства полученных полимеров.

Рис. 1, табл. 3, библиографических ссылок 8.

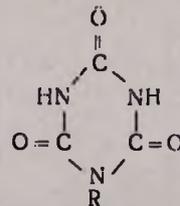
Ранее [1] нами было сообщено о возможности применения 1,3-диоксиметилизоцианурата в качестве поликонденсационного мономера при синтезе полиэфиров, содержащих изоциануровые циклы в главной полимерной цепи. С целью повышения растворимости исходных мономеров, а также полученных полимеров в органических растворителях представлял интерес синтез 5-замещенных 1,3-диоксиметилизоциануратов и полиэфиров на их основе. Синтез указанных мономеров и полимеров осуществляли по схеме:



Строение синтезированных монозамещенных изоциануратов и 5-замещенных 1,3-диоксиметилизоциануратов (табл. 1,2) установлено данными ИК спектроскопии, индивидуальность — методом ТСХ, а состав — элементным анализом. Ограниченная растворимость указанных соединений (кроме бензилизотиоцианурата) в дейтерированных растворителях исключает возможность подтверждения структур методом ПМР спектроскопии.

Таблица 1

Монозамещенные изоцианураты

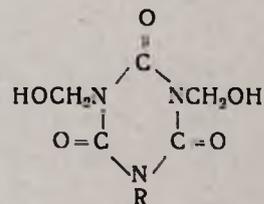


R	Выход, %	Т. пл., °С	R _f	Найдено, %			Вычислено %			ИК спектр, ν, см ⁻¹		
				С	Н	Ν	С	Н	Ν	С=O	NH	CH _{аром}
CH ₃	47	281—282 (бензол)	0,59	33,60	3,50	29,81	33,57	3,52	29,35	3100—3900 1695	3230	
C ₂ H ₅	52	273—274 (бензол)	0,58	38,41	4,45	26,41	38,22	4,49	26,73	1690	3230	
C ₄ H ₉	61	266—267 (метанол)	0,66	45,36	5,96	22,71	45,41	5,99	22,68	1695	3230	
CH ₂ C ₆ H ₅ *	68	257—258 (метанол + ДМФА + вода)	0,55	54,83	4,21	19,30	54,79	4,13	19,16	1695	3230	3090—3060

* Спектр ПМР, δ, м. д.: 6,61 с (C₆H₅), 4,32 с (CH₂C₆H₅), 1,28 с (2NH).

Таблица 2

5-Замещенные 1,3-диоксиметилизоцианураты



R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, ν, см ⁻¹	
				C	H	N	C	H	N	C=O	-CH ₂ OH
CH ₃	72	165—166	0,62	35,21	4,47	20,81	35,47	4,46	20,67	3100—3900, 1690	1035, 3470
C ₂ H ₅	71	151—152	0,68	38,53	5,10	19,27	38,71	5,1	19,34	1690	1060, 3400, 3470
C ₄ H ₉	76	132—133	0,64	44,29	6,09	17,23	44,08	6,16	17,12	1695	1075, 3480
CH ₂ C ₆ H ₅	78	121—125	0,60	51,81	4,52	14,95	51,65	4,69	15,04	3100—3900, 1695	1035, 3480

Синтез полиэфиров осуществляли методом высокотемпературной поликонденсации в растворе и расплаве. Высокотемпературную поликонденсацию в растворе проводили взаимодействием 5-*R*-1,3-диоксиметилизоциануратов [$R = \text{CH}_3$ (МДМЦ), C_2H_5 (ЭДМЦ), C_4H_9 (БУДМЦ)], $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (БЕДМЦ)] с изофталевой (ИК), терефталевой (ТК) кислотами и их хлорангидами (ХИК и ХТК, соответственно).

Высокотемпературную поликонденсацию в расплаве осуществляли взаимодействием 5-бензил-1,3-диоксиметилизоцианурата с диметилтерефталатом.

Выходы и некоторые свойства полученных полиэфиров приведены в табл. 3. Синтезированные полиэфиры представляют собой порошки серого и коричневого цвета, растворимые в *m*-крезоле, ДМФА и диоксане.

В ИК спектрах полиэфиров обнаружены поглощения в областях, характерных для изоцианурового кольца (763 см^{-1}), сложноэфирной группы ($1730, 1060, 1690 \text{ см}^{-1}$).

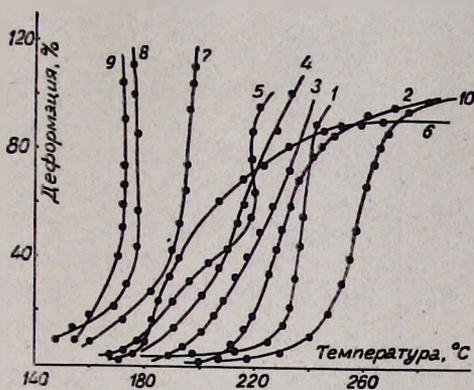


Рис. Термомеханические кривые полиэфиров на основе: 1 — БЕДМЦ + ХИК, 2 — БЕДМЦ + ИК, 3 — МДМЦ + ХИК, 4 — ЭДМЦ + ХИК, 5 — БЕДМЦ + ХТК, 6 — БЕДМЦ + ТК, 7 — МДМЦ + ХТК, 8 — БУДМЦ + ХИК, 9 — БУДМЦ + ХТК, 10 — БЕДМЦ + диметилтерефталат.

Полученные полиэфиры имеют близкие значения t размягчения и t стеклования (табл. 3), что, по-видимому, связано с тем, что на них одинаково влияют молекулярная симметрия, структурная жесткость и межмолекулярное взаимодействие [2].

Термомеханические кривые полиэфиров (рис.) не имеют выраженной области высокоэластичности, что, очевидно, связано с жесткостью макромолекул.

Экспериментальная часть

Температуры плавления мономеров и полимеров определяли на микронагревателе «Voitius» с наблюдательным устройством РНМК-05. Температуру стеклования полимеров определяли на приборе Цетлина [3] при нагрузке $3,45 \text{ кг/см}^2$, характеристическую вязкость — в капиллярном вискозиметре Уббелодде при 20° для растворов полимеров в ДМФА. ИК спектры мономеров и полимеров снимали на спектромет-

ре UR-10 в вазелиновом масле. Спектр ПМР снят в ацетоне на приборе «Perkin-Elmer» (60 МГц), внешний стандарт-ТМС при 30°. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254», проявитель—пары йода, подвижная фаза для 5-замещенных изоциануратов диоксан-гексан (1:2,5), а для 5-замещенных 1,3-диоксиметилизоциануратов—диоксан—гексан (2:3).

Таблица 3

Выходы и свойства полиэфиров на основе 5-замещенных 1,3-диоксиметилизоциануратов и ТК, ИК, ХТК и ХИК

Полиэфир на основе	Выход полимера, %	Т. размягч. полимера, °С	Т. стеклов. полимера, °С	$[\eta]$, дл/2, (ДМФА, 25°)	N, %	
					найденно	вычислено
БЕДМЦ + ХТК	73	210—220	178	0,29	10,41	10,26
БЕДМЦ + ТК	66	185—195	170	0,28	10,51	10,26
БЕДМЦ + ХИК	74	225—235	220	0,27	10,29	10,26
БЕДМЦ + ИК	72	200—210	204	0,30	10,39	10,26
МДМЦ + ХТК	73	178—185	169	0,20	12,21	12,64
МДМЦ + ХИК	69	186—192	191	0,27	12,46	12,64
ЭДМЦ + ХТК	69	169—177	157	0,26	12,31	12,09
ЭДМЦ + ХИК	75	181—189	174	0,19	11,83	12,09
БУДМЦ + ХТК	68	163—170	150	0,20	11,98	11,56
БУДМЦ + ХИК	70	166—173	159	0,21	12,04	11,56
БЕДМЦ + диметилтетрафталат*	82	241—251	226	0,31	10,39	10,26

* Полиэфир получен в расплаве.

Исходные соединения. Хлорангидриды терефталевой и изофталевой кислот получали по методике [4]. Этерификацией терефталевой кислоты в избытке метанола при нагревании в присутствии серной кислоты синтезировали диметилтерефталат [5]. Взаимодействием оксида цинка с 20% уксусной кислотой получали ацетат цинка [6]. Мононатриевую соль ЦУК получали по [7].

Использованные для поликонденсации растворители очищали общепринятыми методами [8].

Общий метод получения монозамещенных изоциануратов. Смесь 0,55 моля тонкоразмельченной мононатриевой соли ЦУК, 0,55 моля алкилгалогенида и 50 мл ДМФА нагревали 16 ч при 110—115°. Затем смесь охлаждали, отфильтровывали осадок и удаляли ДМФА в вакууме 18—20 мм. Остаток растворяли в воде, выпавший осадок отфильтровывали и сушили при 40—60° до постоянной массы.

Выходы и некоторые свойства монозамещенных изоциануратов приведены в табл. 1.

Общий метод получения 5-замещенных 1,3-диоксиметилизоциануратов. Смесь 0,04 моля монозамещенного изоцианурата и 0,1 моля 40% формалина нагревали до 100° (температуру поднимали постепен-

ю) при перемешивании в течение 5—6 ч. В вакууме отгоняли воду и непрореагировавший формальдегид, остаток перекристаллизовывали из смеси диоксан + метанол (табл. 2).

Высокотемпературная поликонденсация в растворе. В поликонденсационную пробирку с газоподводящей трубкой помещали 0,6 М растворы 5-алкил-1,3-диоксиметилизоцианурата и ХТК (ХИК, ТК, ИК) в дитолилметане. Реакционную смесь нагревали в металлической бане 3 ч при 160—180° и 9 ч при 180—240°. В течение этого периода через реакционную массу пропускали медленный ток азота. После охлаждения смесь обрабатывали петролевым эфиром и отфильтровывали. Образовавшийся полимер растворяли в ДМФА и высаждали диэтиловым эфиром, сушили в вакууме при 40° до постоянной массы.

Полученные таким образом полиэферы хорошо растворимы в полярных растворителях (ДМФА *m*-крезол, диоксан и др.) и мало растворимы в обычных органических растворителях.

Высокотемпературная поликонденсация в расплаве. В конденсационную пробирку помещали 0,08 моля диметилтерефталата, 0,19 моля БЕДМЦ и 0,05 г ацетата цинка. Пробирку погружали в баню со сплавом Вуда с температурой 180—190° и выдерживали в течение 3 ч. В течение всего процесса реакции через расплав пропускали медленный ток азота. К концу полиэтерификации поднимали температуру до 220°/10 мин в течение 30 мин, затем 1,5 ч до 240°/1—2 мин. Образовавшийся полимер (темно-серый блок) очищали переосаждением раствора в ДМФА диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при 40° до постоянной массы. Полученный полимер растворим в *m*-крезоле, ДМФА, диоксане и муравьиной кислоте.

ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԱՅԻՆ ՑԻԿԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ.

II. 5-ՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱԾ. 1,3-ԴԻՈՔՍԻՄԵԹԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶԸ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Դ. Ե. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա. Տ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ և Ա. Ժ. ՏՆՐ-ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Սինթեզված և բնութագրված են մի շարք 5-տեղակալված 1,3-դիօքսիմեթիլ-իզոցիանուրատներ: Նշված միացությունների և տերեֆտալաթթվի (իզոֆտալաթթվի), ինչպես նաև նրանց ջրոտանհիդրիդների հիման վրա բարձր շերմաստիճանային պոլիկոնդենսացման մեթոդով լուծույթում ստացվել են գլխավոր պոլիմերային շղթայում իզոցիանուրատային ցիկլ պարունակող պոլիէսթերներ: Ուսումնասիրված է ստացված պոլիմերների որոշ հատկությունները:

ISOCYANURIC RING CONTAINING MONOMERS AND POLYMERS

II. SYNTHESIS OF 5-SUBSTITUTED 1,3-DIHYDROXYMETHYLISOCYANURATES AND POLYMERS ON THEIR BASIS

G. N. POGOSSIAN, D. N. OGANESSIAN, A. T. MKRTCHIAN
and A. Zh. TER-OGANESSIAN

The scope of 5-substituted 1,3-dihydroxymethylisocyanurates has been synthesised and by the method of high temperature polyconden-

sation with terephthalic (isophthalic) acids of their chlorides the polyesters containing isocyanuric ring have been obtained. Some properties of the synthesised polymers have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Оганесян Д. И., Мкртчян А. Т., Погосян Г. М.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 3, с. 151.
2. Оудиан Дж.—Основы химии полимеров. М., Мир, 1974, к. 36.
3. Цетлин Б. Л., Гаврилов В. И., Великовская Н. А., Кочкин В. В.—Зав. лаб., 1956, № 22, с. 352.
4. Серенсон У., Кембел Г.—Препаративные методы химии полимеров. М., ИЛ, 1963, с. 107, 150.
5. Григорьев А. П., Федотова О. Я.—Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М., Высшая школа, 1977, с. 89.
6. Карякин Н. В., Ангелов И. И.—Чистые химические вещества. М., Химия, 1974, с. 403.
7. Островерхов В. Г., Вакарчук И. С.—Учр. хим. ж., 1962, т. 28, с. 95.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.—Органические растворители. М., ИЛ, 1958, с. 519.

Армянский химический журнал, т. 41, № 4, стр. 242—244 (1988 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ С КИСЛОТАМИ

Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 I 1987

При исследовании системы сульфоксид—кислота, как правило, в качестве сульфоксида используют самый распространенный среди них—диметилсульфоксид (ДМСО) [1, 2]. Между тем, применение сульфоксидов с длинными углеводородными радикалами представляет новые возможности для изучения комплексообразования в системе сульфоксид—кислота. Например, на основании изменений спектральных параметров ЯМР ^1H и ИКС диэтилсульфоксида (ДЭСО), при его взаимодействии как с карбоновой, так и серной кислотами можно определить состав комплекса [2, 3].

В продолжение работ по изучению физико-химических свойств диалкилсульфоксидов [4] в данной статье представлены результаты по измерению электропроводности и относительной вязкости смесей ДЭСО как с карбоновой (CH_3COOH), так и с минеральной (H_2SO_4) кислотами. Эти результаты сравнены с аналогичными данными для системы ДМСО—кислота. Полученные ЯМР- ^1H спектры смесей дипропилсульфоксида (ДПСО) и дибутилсульфоксида (ДБСО) с кислотами подтверждают значимость предложенного нами подхода для опреде-

ления состава и характера комплексов сульфоксид-кислота по изменению химических сдвигов и мультиплетной структуры сигналов углеродородных протонов сульфоксида.

Спектры ЯМР- ^1H смесей сульфоксид-кислота сняты на спектрометра «TESLA BS-497» (100 МГц) и «Hitachi Perkin-Elmer R-201 В» (60 МГц). Влияние кислоты на химические сдвиги протонов сульфоксидов определено по изменению величины $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$ без использования стандартов.

Измерения относительной вязкости проводили с помощью модифицированного капиллярного вискозиметра Уббелодде. Для приготовления смесей кислоты (в особенности H_2SO_4) медленно добавляли к сульфоксиду, который охлаждался на льду, чтобы избежать нагрева и возможного термораспада.

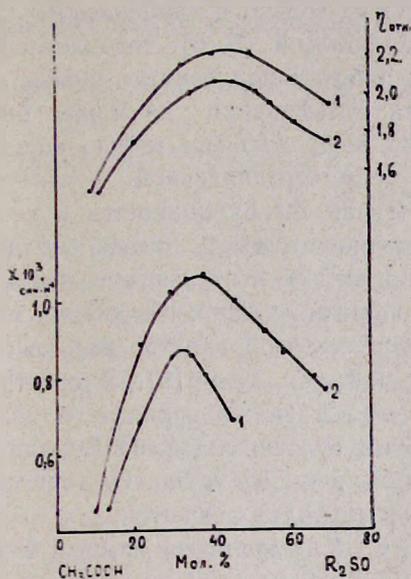


Рис. 1. Относительная вязкость ($\eta_{\text{отн}}$) и удельная электропроводность (χ) в системах ДЭСО—уксусная кислота (1) и ДМСО—уксусная кислота (2).

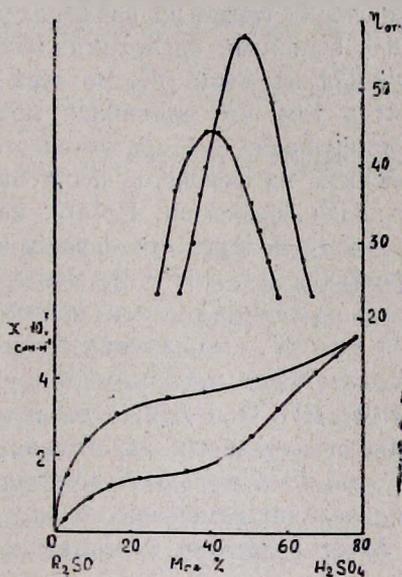


Рис. 2. Относительная вязкость ($\eta_{\text{отн}}$) и удельная электропроводность (χ) в системах ДЭСО— H_2SO_4 (1) и ДМСО— H_2SO_4 (2).

На рис. 1 представлены зависимости удельной электропроводности (χ) и относительной вязкости [$\eta_{\text{отн}}$] для бинарных систем ДЭСО— CH_3COOH и ДМСО— CH_3COOH . Система ДМСО—уксусная кислота была изучена и ранее [1]. Однако с целью сравнения рассмотрена и эта система. Как видно, максимумы на этих кривых появляются в области от 0,3 до 0,4 мольных долей сульфоксида, что может соответствовать комплексу состава 2 сульфоксид : 1 кислота.

На рис. 2 приведены эти же зависимости для смесей ДМСО— H_2SO_4 . Как видно из рис. 1 и 2, система ДЭСО—кислота по сравнению с системой ДМСО—кислота характеризуется большей вязкостью и меньшей электропроводностью. Максимум на кривой зависимости $\eta_{\text{отн}}$ от мол. дол. H_2SO_4 для ДЭСО (кр. 1) соответствует комплексу состава 1 : 1, а в случае ДМСО—2 ДМСО : 1 H_2SO_4 (кр. 2). Сущест-

вание комплексов 2:1 и 1:2 для смесей ДЭСО—H₂SO₄ было показано методом ЯМР в работе [3]. Если зависимости удельной вязкости имеют максимумы, то вид кривых электропроводностей имеет σ-образную форму. Отсутствие максимума в этом случае указывает на то, что электропроводность серной кислоты больше электропроводности взаимодействующей смеси. Очевидно, это связано с существованием в области от 0,4 до 0,7 мол. доли ДЭСО конкурирующих взаимодействий между молекулами ДЭСО с H₂SO₄, с одной стороны, и молекулами H₂SO₄—H₂SO₄—с другой. То обстоятельство, что в системе ДЭСО—H₂SO₄ при больших содержаниях серной кислоты имеет место ассоциативное взаимодействие молекул H₂SO₄, было показано на основании данных ЯМР-¹H [3]. Те же результаты одновременно указывали на отсутствие полностью протонированной формы ДЭСО. Это было установлено также на примерах ДМСО не только с карбоновыми [2], но и с сильными кислотами: метансульфоновой [5, 6], толуолсульфоновой [7], соляной [8]. Во всех этих работах полученные данные говорят о том, что единичная молекула сульфоксида не может быть протонирована. Это обстоятельство, на наш взгляд, можно хорошо объяснить на основе существования самоассоциативной структуры диалкилсульфоксидов. Протон кислоты как бы вклинивается в сетку ассоциатов молекул сульфоксидов и мигрирует между ними с большой скоростью (10¹³—10¹⁴ с⁻¹). Интересно отметить, что в системе диэтиловый эфир—серная кислота происходит ионизация (протонирование) эфира, и вместе с тем кривая зависимости удельной электропроводности проходит через максимум при χ_{H₂SO₄} ≈ 0,8 мол. доли [9]. В спектрах ЯМР-¹H ДПСО и ДБСО добавление кислот также приводит к изменению спектральных характеристик этих сульфоксидов. Наблюдается заметный слабopольный сдвиг для α-CH₂ и β-CH₂ групп. Одновременно происходит изменение числа линий в сигналах этих групп.

Автор выражает благодарность Р. С. Арутюняну за помощь в работе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

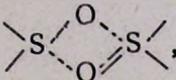
1. Хазова И. В., Чесноков В. Ф. — ЖОХ, 1970, т. 40, вып. 1, с. 7.
2. Markarian Sh. A., Beylerian N. M. — Spectrochim. Acta, 1935, v. 41a, № 10, p. 1173 и ссылки, приведенные там.
3. Маркарян Ш. А. — ЖФХ, 1986, т. 60, № 10, с. 2616.
4. Маркарян Ш. А., Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Бейлерян Н. М. — Изв. вузов, химия и хим. технология, 1985, т. 28, вып. 9, с. 18.
5. Williams T. M., Kreevoy M. — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 21, p. 5499.
6. Кирилова А. П., Майоров В. Д., Серебрянская А. И., Либрович Н. Б., Гурьянова Е. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1986, № 11, с. 2435.
7. Kampshulte-Scheuing I., Zundel G. — J. Phys. Chem., 1970, v. 74, № 11, p. 2363.
8. Bertoluzzi A., Volora S., Fini G., Battaglia M. A., Monti P. — J. Raman. Spectr., 1981: v. 11, № 6, p. 430.
9. Рудницкая А. А., Майоров В. Д., Либрович Н. Б., Фиалков Ю. Я. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, № 5, с. 960.

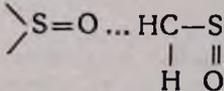
ЯМР-¹H И ИК СПЕКТРЫ ДИПРОПИЛ- И ДИБУТИЛСУЛЬФОКСИДОВ В РАСТВОРАХ

Ш. А. МАРКАРЯН и К. Р. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 01 1987

В предыдущих работах нами было показано, что на характер межмолекулярных взаимодействий диалкилсульфоксидов определенное влияние оказывает углеводородный радикал. Было показано, что ассоциация между молекулами может происходить не только по диполь-дипольному взаимодействию , но и образованием водо-

родной связи . Для полного представления:

ассоциативного характера диалкилсульфоксидов нами были изучены растворы дипропил- (ДПСО) и дибутил- (ДБСО) сульфоксидов.

Исследуемые сульфоксиды (ДПСО, ДБСО) взяты в виде готовых препаратов, очищены и перегнаны в атмосфере азота.

Спектры ЯМР-¹H записаны на спектрометре «TESLA BS-497» (100 МГц). Химические сдвиги измерены относительно внутреннего стандарта ГМДС. Следует отметить, что сигнал CH₃ группы сульфоксидов практически не смещается с разбавлением. Исходя из этого в некоторых случаях влияние концентрации на химический сдвиг оценивали по изменению $\Delta\delta_{\alpha\text{-CH}_2\text{CH}_3}$, которая измерена относительно центра мультиплета $\alpha\text{-CH}_2$ группы и центральной линии триплета CH₃ группы. Температура измерений 30°.

Спектры ИК сняты на спектрофотометре UR-20 в области 700—1200 см⁻¹.

На рис. 1 представлены изменения $\Delta\delta_{\alpha\text{-CH}_2\text{CH}_3}$ для ДПСО, ДБСО от их концентраций в бензоле и тетрахлоруглероде. Для сравнения приведены кривые, полученные ранее для ДЭСО. Из рис. 1 видно, что во всех случаях разбавление приводит к смещению сигналов в сторону сильного поля. Это означает, что инертный растворитель тетрахлоруглерод (или бензол) разрушает ассоциаты, в результате чего увеличивается экранирование на метиленовых протонах. Величина $\Delta\delta_{\alpha\text{-CH}_2\text{CH}_3}$ в случае бензола значительно больше, чем в случае CCl₄. Согласно [3], дополнительный сдвиг в случае бензола обусловлен взаимодействием π -системы бензола с сульфинильной группой сульфоксида. Этот сдвиг называется индуцированным. Индуцированный бензолом сдвиг для ДМСО имеет наибольшее значение: $\Delta = \delta_{\text{CCl}_4} - \delta_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,93 - 0,1 = 0,83$. Результаты суммированы в таблице.

Как видно из таблицы, с увеличением углеводородного радикала уменьшается величина индуцированного сдвига. Это означает, что величина индуцированного сдвига зависит от размеров молекулы. В случае ДМСО взаимодействие π -системы с $S=O$ группой более значительно, чем для остальных. Этому взаимодействию мешают не только стерические препятствия, но и ассоциация между молекулами сульфоксидов, которая в ряду ДЭСО—ДПСО—ДБСО увеличивается. Добавление C_6H_6 и CCl_4 к чистому ДПСО приводит также к изменению мультиплетной структуры ЯМР- 1H спектров (рис. 2), что, очевидно, связано с изменением степени неэквивалентности как α - CH_2 , так и β - CH_2 протонов из-за разрушения самоассоциатов. (Данные анализа спектров с помощью ЭВМ будут приведены в дальнейших публикациях).

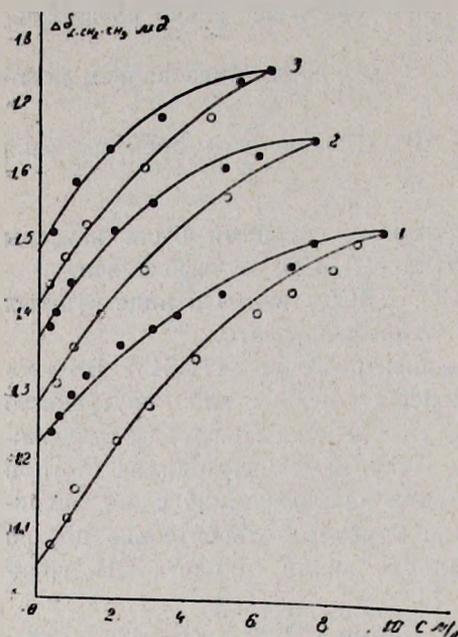


Рис. 1. Изменение химических сдвигов метиленовых протонов ДЭСО (1), ДПСО (2) и ДБСО (3) при разбавлении в бензоле (о) и в CCl_4 (●).

Таблица
Величина индуцированного химического сдвига для диялкилсульфоксидов

Диялкил-сульфоксид	* $\Delta = \delta_{CCl_4} - \delta_{C_6H_6}$, м. д.
ДМСО	0,83
ДЭСО	0,19
ДПСО	0,10
ДБСО	0,06

* Для определения Δ использованы значения δ , полученные при экстраполяции концентраций до нуля.

Отметим, что при разбавлении происходит также изменение соотношений полос ИК поглощения $S=O$ группы ДПСО, аналогично тому, как это имело место для ДЭСО: уменьшение интенсивности полосы при 1030 и увеличение при 1070 cm^{-1} . Низкочастотная полоса соответствует ассоциативной форме, а высокочастотная — неассоциативной. Интересно отметить, что в случае ДБСО характер ИК и ЯМР- 1H спектров растворов практически не меняется при разбавлении в апротонных растворителях, а величина индуцированного химического сдвига имеет наименьшее значение в ряду изученных сульфоксидов. Такое поведение можно объяснить тем, что с увеличением длины углеводородной цепи в процессах самоассоциации участвуют не только

α -, но и β -протоны сульфоксида. Поэтому эти ассоциаты трудно разрушаются. Участие и роль углеводородных цепей диалкилсульфоксидов с длинными R даны в работе [4], где рассмотрено мицеллообразующее свойство диалкилсульфоксидов с $C > 4$.

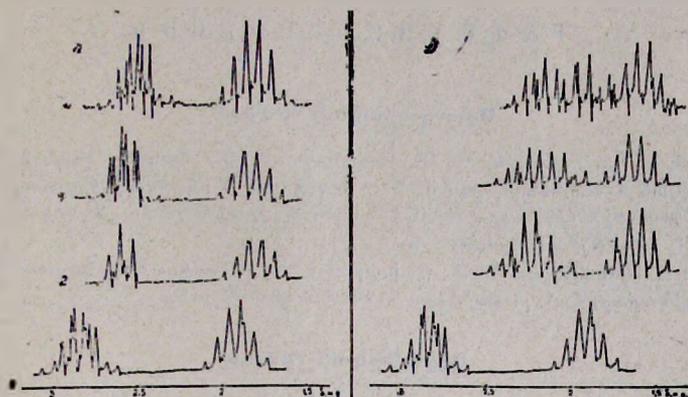


Рис. 2. Спектры ЯСР- ^1H метиленовых протонов ДПСО, полученные в CCl_4 (а) и в бензоле (б). В обоих случаях 1—чистый ДПСО, 2—1,5 м/л, 3—0,75 м/л, 4—0,1 м/л.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Маркарян Ш. А., Давтян В. С., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 343.
2. Маркарян Ш. А., Давтян В. С., Бейлерян Н. М. — ЖСХ, 1984, т. 25, № 3, с. 155.
3. Lett R., Marquet A. — Tetrah., 1974, v. 30, № 18, p. 3379.
4. Funasaki N., Hada S. — J. Colloid and Interface Sci., 1978, v. 64, № 3, p. 454.