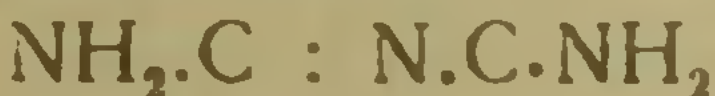
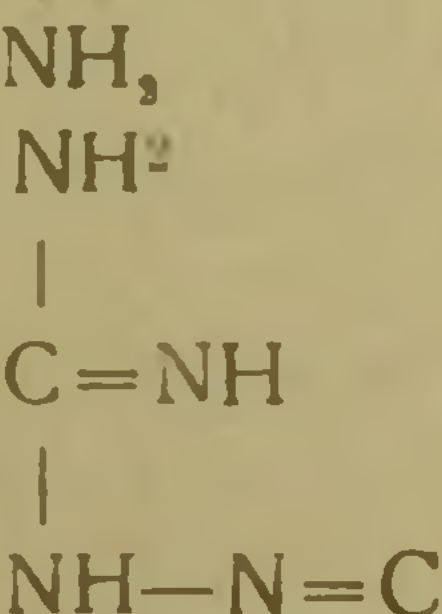
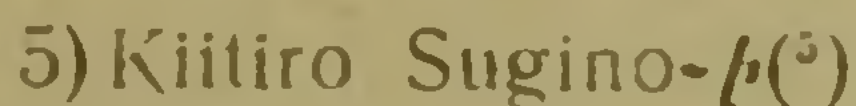
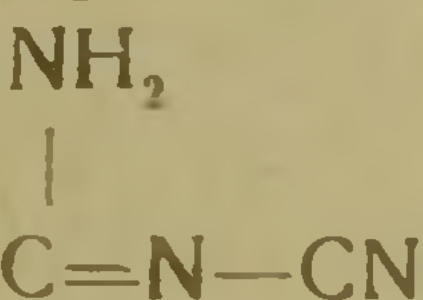
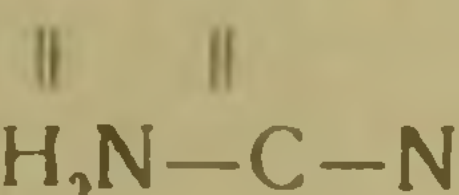
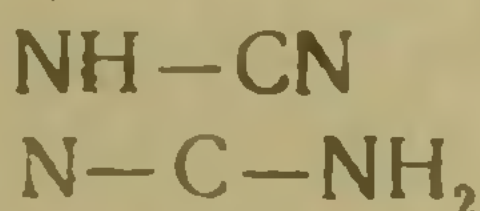
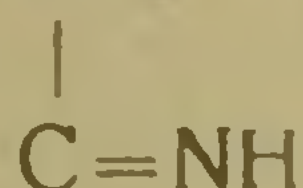
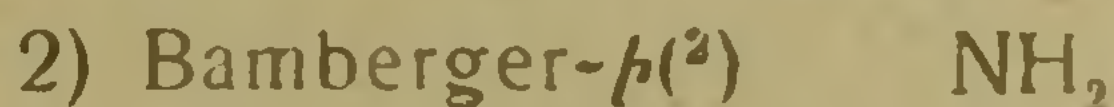
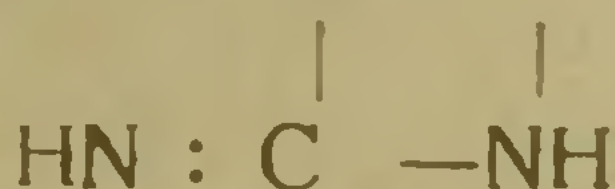


Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

## ԴԻՑԻԱՆԴԻԱՄԻԴԻ ՍՏՐՈՒԿՏՈՒՐԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

(Ներկայացրել է ակադեմիկոս Հ. Խ. Բալմիաթյանը 10 IV 1944)

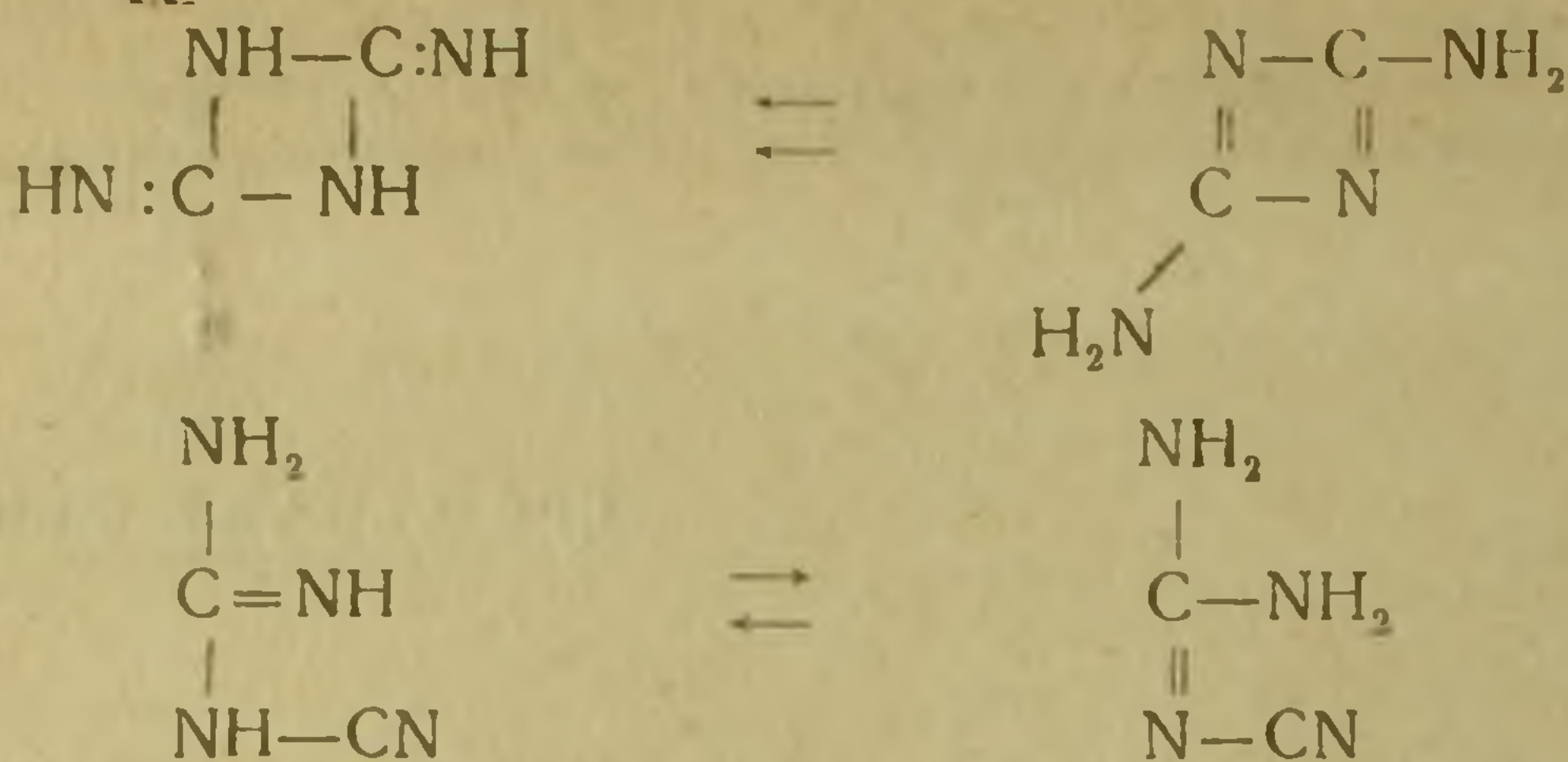
Գրականության մեջ դիցիանդիամիդի համար կարելի է գտնել հետևյալ ստրուկտուրային բանաձևերը.



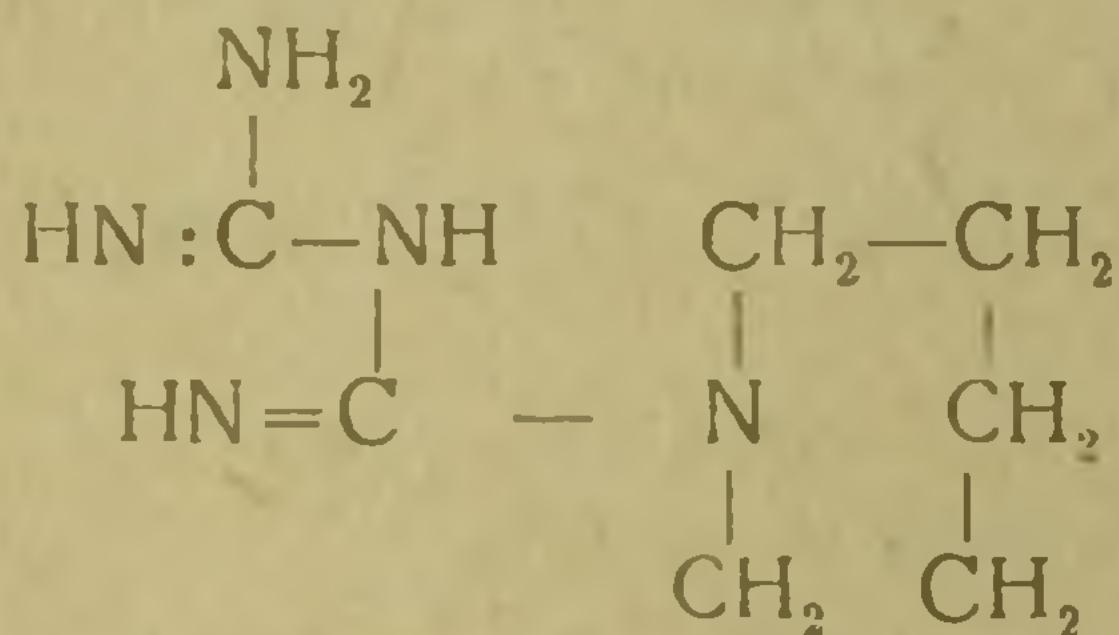
Այս ստրուկտուրային բանաձևերից յուրաքանչյուրն առանձին վերցրած՝ չի կարող լրիվ չափով արտահայտել դիցիանդիամիդի բոլոր հատկությունները (թե քիմիական և թե ֆիզիկական բնույթի):

Դիցիանդիամիդի հատկությունները չի կարելի լրիվ բացատրել նաև

տառաւորութիւնը ստորակառուցութեամբ: Տառաւորութիւնը կարող է լինել հետեւյալ բանաձեւերը.

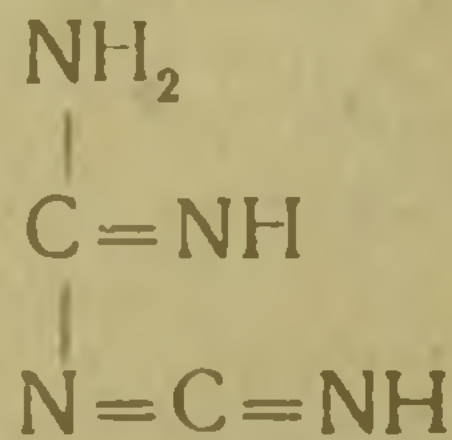


Hallwachs-ի և Klasson-ի ստորակառուցութեան արտահայտելով դիցիանդիամիդի քիչ թունավոր լինելը՝ չեն արտահայտում նրա լրիվ քիմիական հատկութիւնները: Այդ բանաձեւերի կիրառումը, դիցիանդիամիդի ռեակցիաների քիմիզմը բացատրելու համար, շատ սահմանափակ է: Ինչպես, օրինակ, ցույց է տվել Bamberger-ը, պիպերիդիլքիզուանիդի առաջացումը դիցիանդիամիդից ու պիպերիդինից՝ Hallwachs-ի և Klasson-ի ստորակառուցութեան հասկանալի չէ:

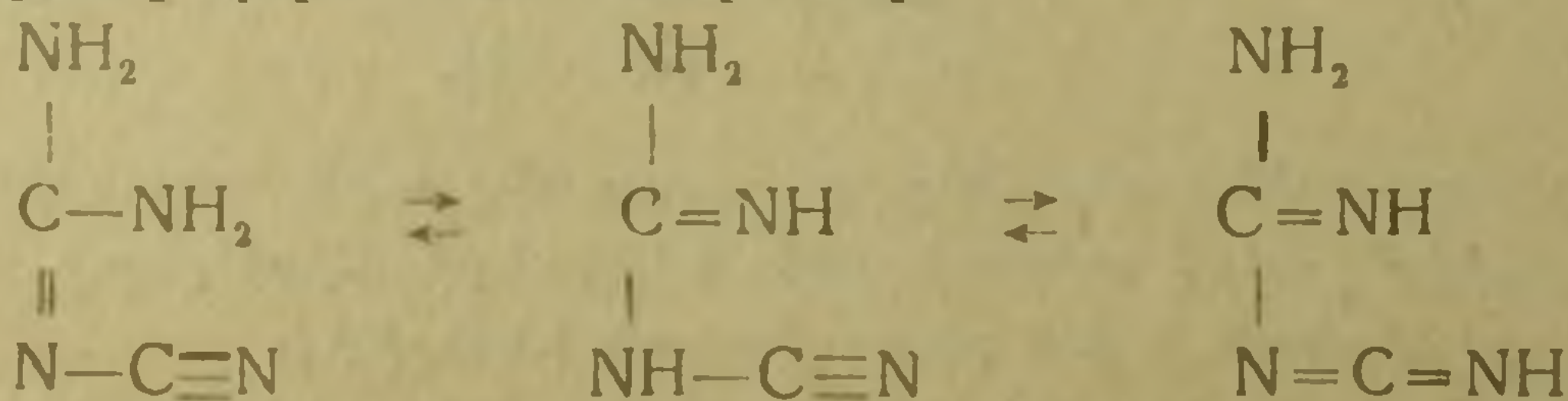


Իրենց հերթին Bamberger-ի և Pohl-ի ստորակառուցութեան բացատրելով դիցիանդիամիդի շատ հատկութիւններ՝ չեն բացատրում նրա քիչ թունավոր լինելը: Այդ ստորակառուցութեան անհասկանալի է մնում նաև  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_4$  մոլեկուլային բանաձեւ ունեցող միացութեան, ֆորմալդեհիդի, գուանիդինի և ամիակի առաջացումը դիցիանդիամիդի կատոդային վերականգնման ժամանակ: Այսպիսով՝ մինչև այժմ մենք պարզ պատկերացում չունենք դիցիանդիամիդի ստորակառուցութեան մասին:

Դիցիանդիամիդը թթուների հետ ռեակցիայով բնագաւառում մեր կատարած հետազոտութիւնները մեզ բերել են այն եզրակացութեան, որ դիցիանդիամիդի ստորակառուցութեան ավելի լավ է պատկերացնել այսպես՝



որի անցումը Bamberger-ի և Pohl-ի բանաձեւերին չի բացատրւում. դրանք կարելի է դիտել որպէս տառաւորութեան ձեւեր՝

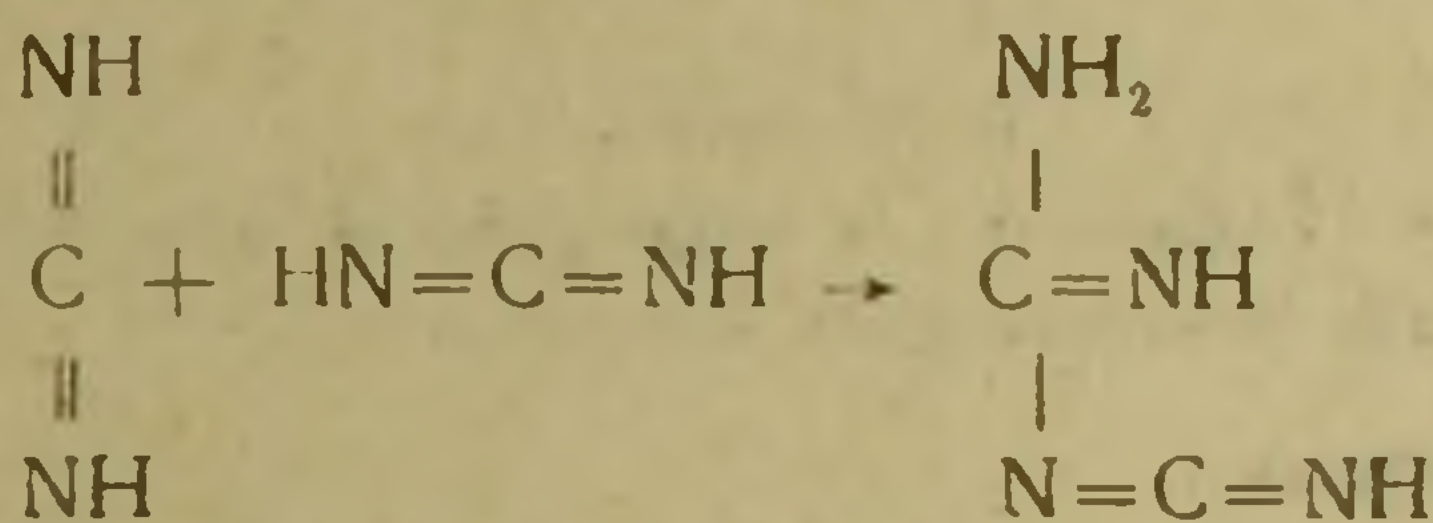


Մեր առաջարկած ստրուկտուրայի ճշտությունը հաստատվում է հետևյալ փաստերով.

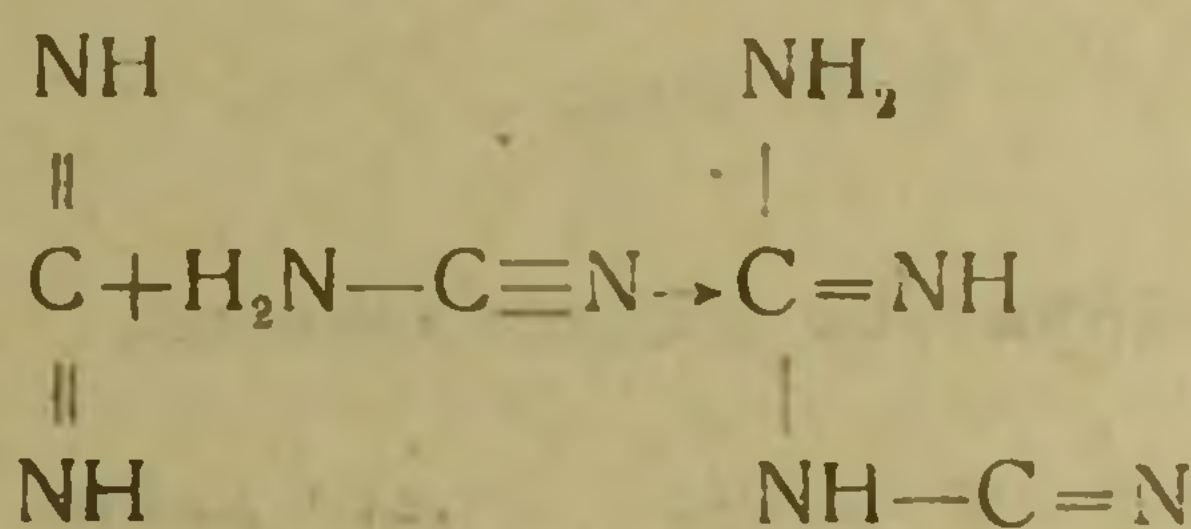
1. Մինչև այժմ հայտնի բոլոր հափասարումները, որոնք բացատրվում են Bamberger-ի բանաձևով, կարող են բացատրվել նաև այս բանաձևով:

2. Այդ ստրուկտուրան իր մեջ չի պարունակում ցիան խումբը, հետևաբար ավելի ճիշտ է արտահայտում դիցիանդիամիդի քիչ թունավոր լինելը:

3. Դիցիանդիամիդի մեր առաջարկած ստրուկտուրայի առաջացումը ցիանամիդի 2 մոլեկուլի պոլիմերիզացիայի ժամանակ՝ կարող է արտահայտվել հետևյալ հափասարումով.

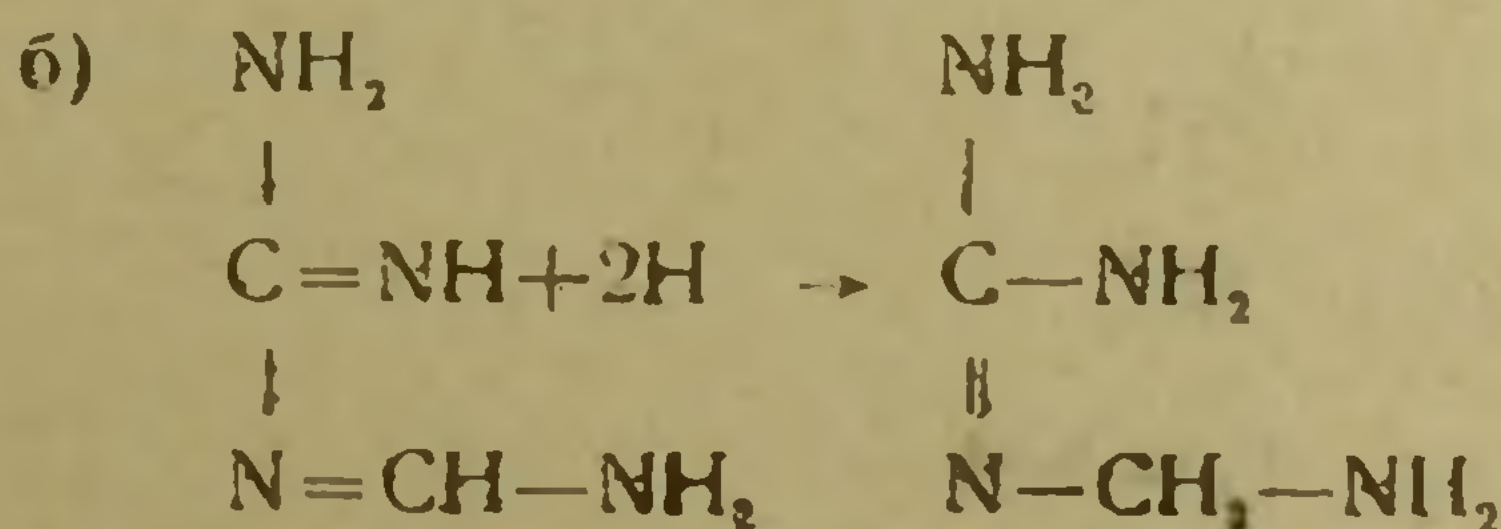
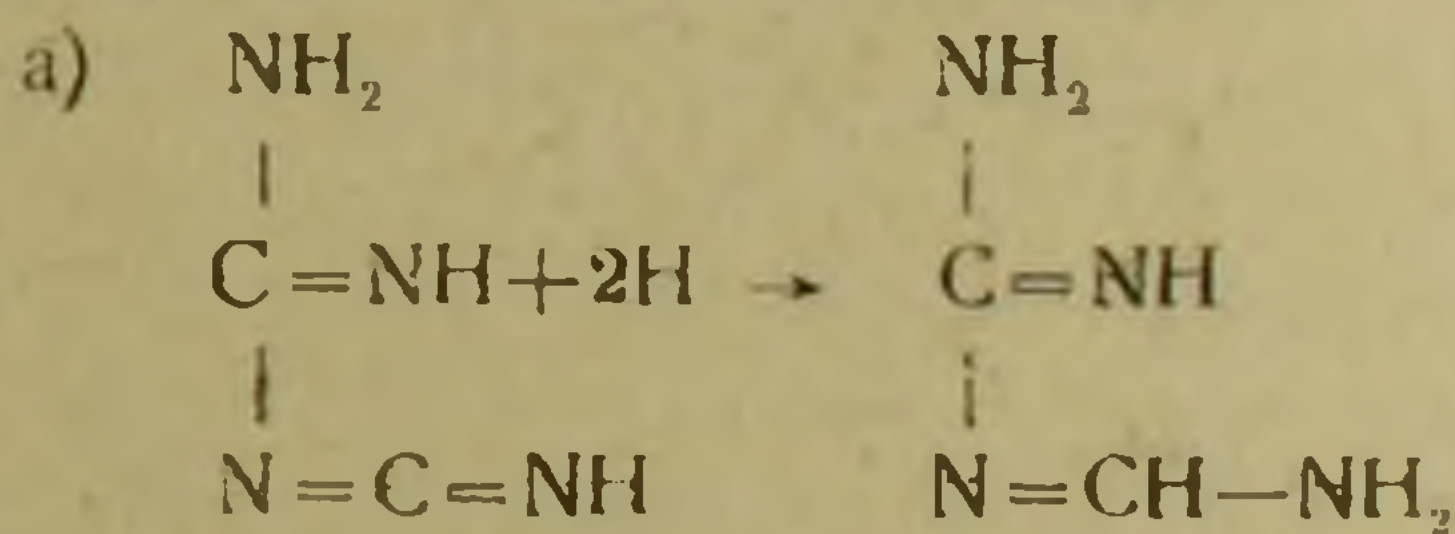


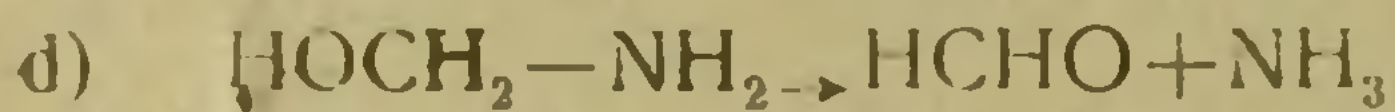
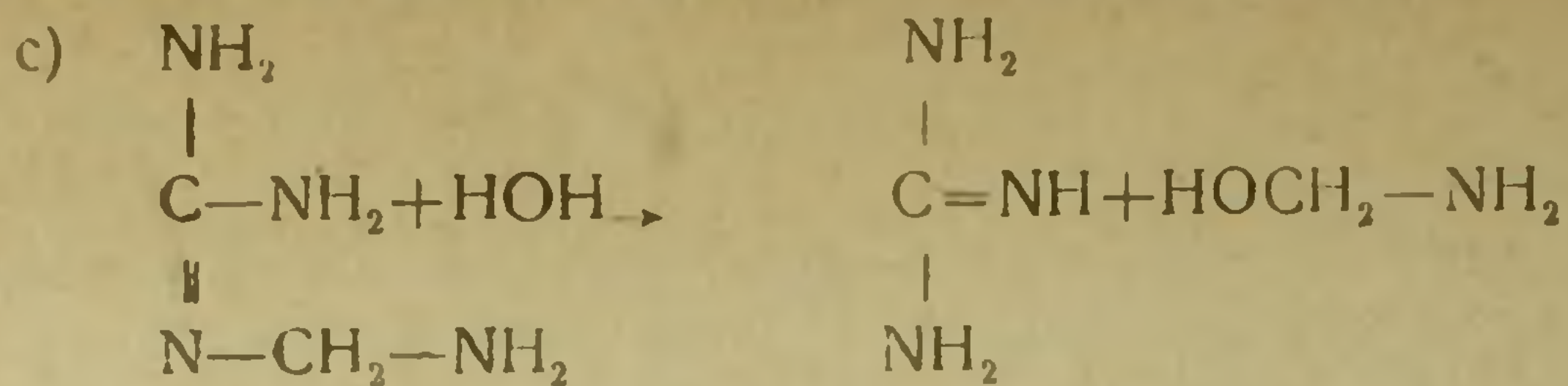
Ցիանամիդի պոլիմերիզացիան այդ հավասարումով ավելի հնարավոր է, քան հետևյալով.



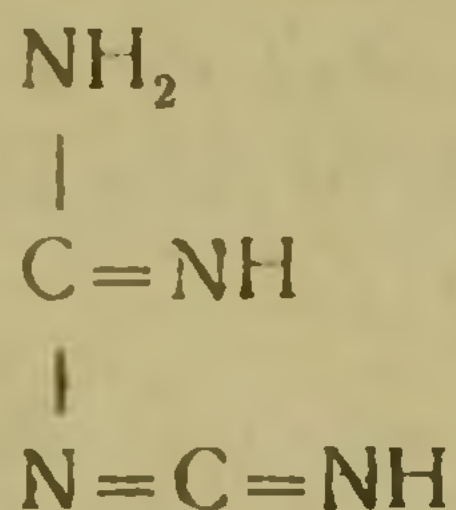
4. Դիցիանդիամիդի մեր առաջարկած ստրուկտուրան ունենալով ավելի սխեմատիկ կառուցվածք՝ ավելի կայուն կլինի, քան Bamberger-ի առաջարկած ստրուկտուրան:

5. Շլնելով մեր ստրուկտուրային բանաձևից, կարելի է եզրակացնել, որ դիցիանդիամիդի քիչ հնարավոր իզոմիտրիլ ձևը, առաջարկված Kiitiro Sugino-ի կողմից, գոյություն չունի. Դիցիանդիամիդի կատոդային լիքականգնման ժամանակ տեղի ունեցող պրոցեսները կարող են արտահայտվել ստորև բերված հափասարումներով՝





6. Որ դիցիանդիամիդն էրոբ ունի հետևյալ կառուցվածքը՝



հաստատվում է նաև Hughes-ի (7) ավյալներով՝ դիցիանդիամիդի կրիստալական կառուցվածքի հետազոտման ժամանակ:

ՀՍՍՌ Գիտ. Ակադեմիայի

Դիմիտրիան Ինստիտուտ

Երևան, 1944, Մարտ

М. Т. Давтян

### 0 структуре дициандиамида

Для дициандиамида в литературе можно найти следующие структурные формулы:

1. Hallwachs-a<sup>(1)</sup>

$$\begin{array}{c}
 \text{NH} - \text{C}:\text{NH} \\
 | \quad | \\
 \text{HN}:\text{C} - \text{NH}
 \end{array}$$
2. Bamberger-a<sup>(2)</sup>

$$\begin{array}{c}
 \text{NH}_2 \\
 | \\
 \text{C} = \text{NH} \\
 | \\
 \text{NH} - \text{CN}
 \end{array}$$
3. Klasson-a<sup>(3)</sup>

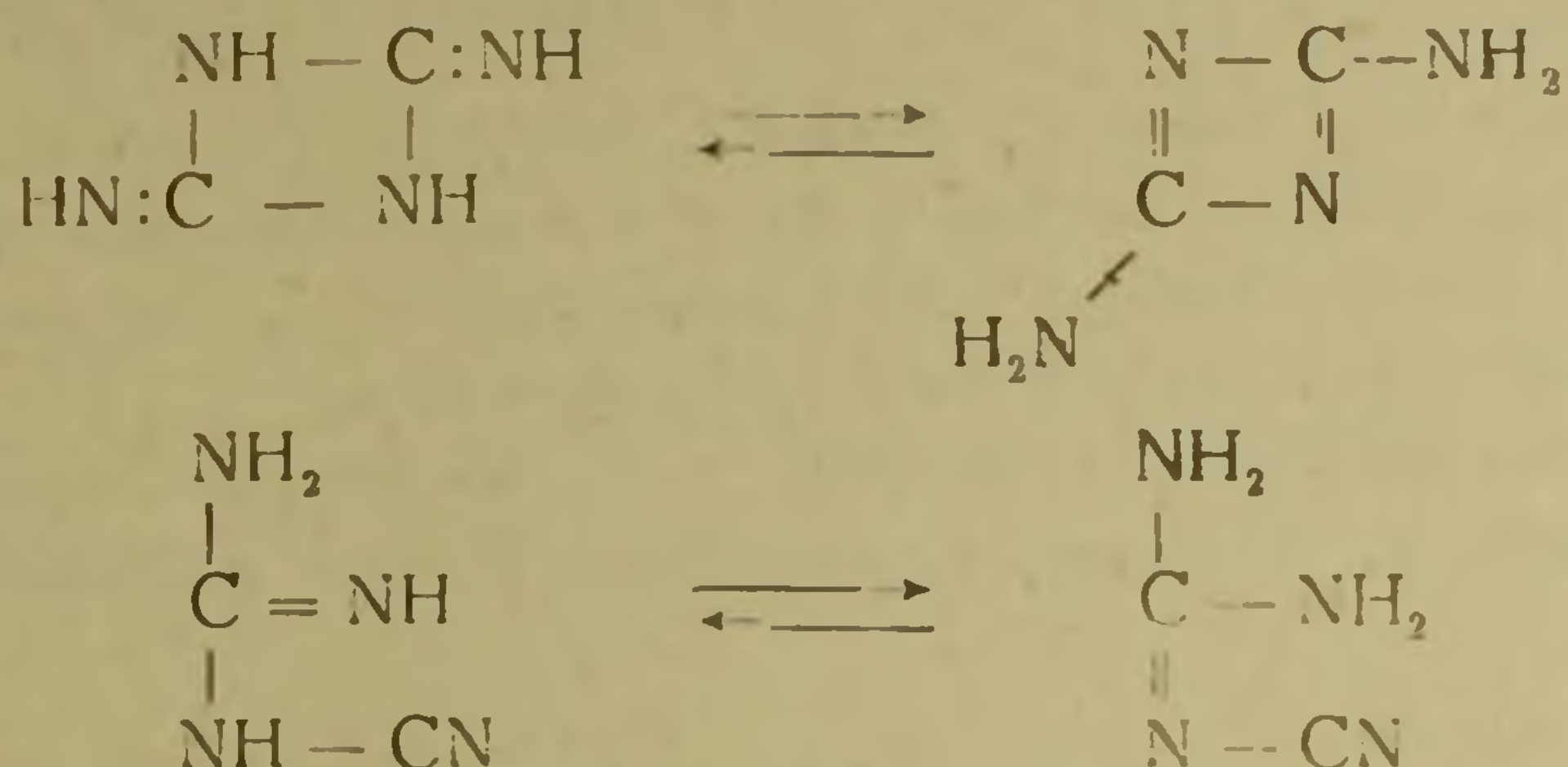
$$\begin{array}{c}
 \text{N} - \text{C} - \text{NH}_2 \\
 || \quad || \\
 \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{N}
 \end{array}$$
4. Pohl-a<sup>(4)</sup>

$$\begin{array}{c}
 \text{NH}_2 \\
 | \\
 \text{C} = \text{N} - \text{CN} \\
 | \\
 \text{NH}_2
 \end{array}$$
5. Kiitiro Sugino<sup>(5)</sup>

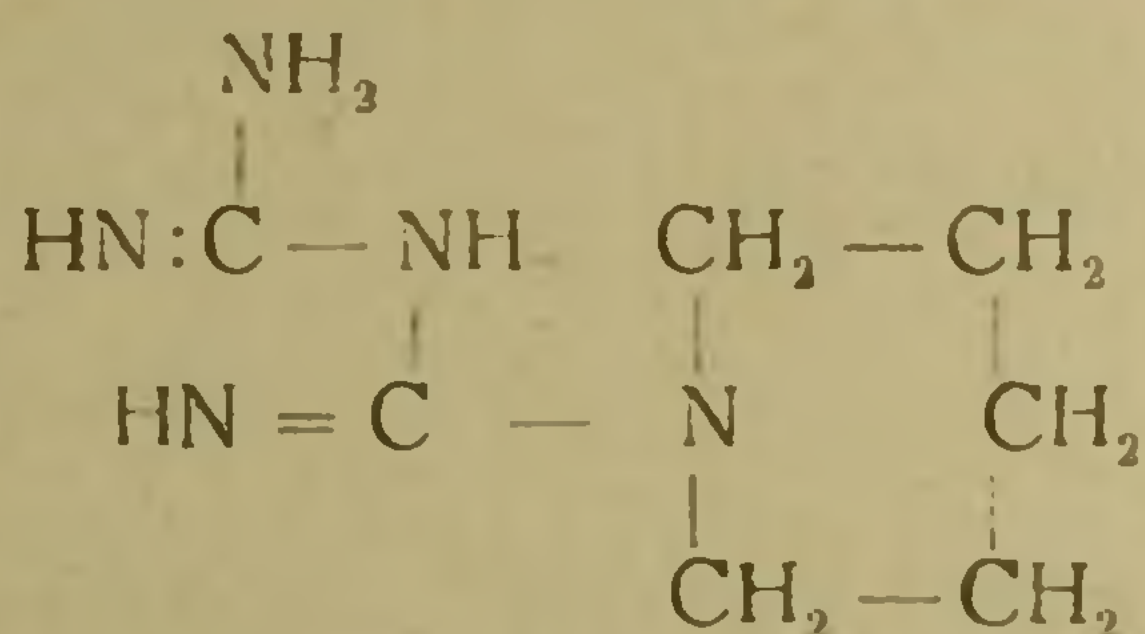
$$\begin{array}{c}
 \text{NH}_2 \\
 | \\
 \text{C} = \text{NH} \\
 | \\
 \text{NH} - \text{N} = \text{C}
 \end{array}$$
6. (6)
$$\text{NH}_2 \cdot \text{C}:\text{N} \cdot \text{C}:\text{NH}_2$$

Каждая из этих написанных структур, взятая в отдельности, не в состоянии охватывать все свойства (химического или биологического характера) дициандиамида.

Свойства дициандиамида невозможно полностью объяснить также на основе таутомерных структур. Таутомерами могут быть следующие формулы:

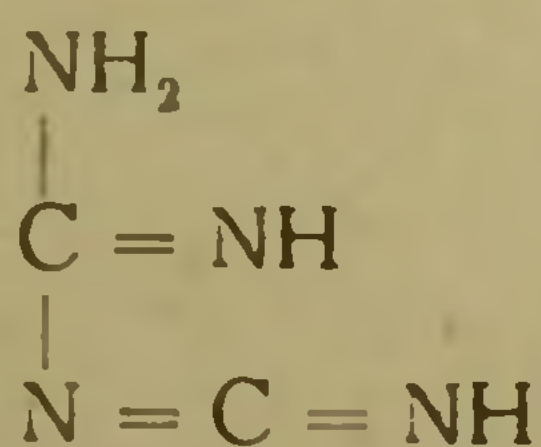


Структуры Hallwachs-а и Klasson-а, выражая малоядовитое свойство дициандиамида, однако не выражают его полного химического характера. Применение этих формул для объяснения химизма реакции дициандиамида очень ограничено. Как, например, было указано Vamberger-ом, из структуры, Hallwachs-а или Klasson-а совсем не понятно образование пиперидилбигуанида из дициандиамида и пиперидина:

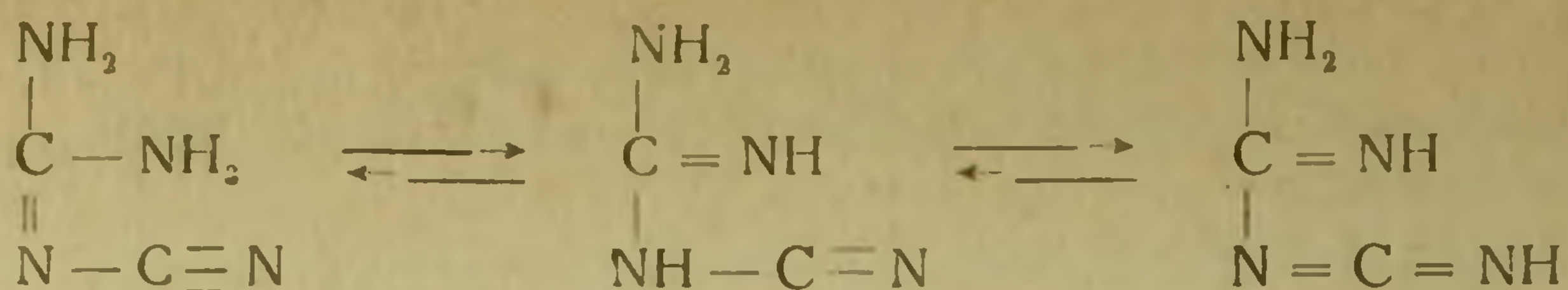


В свою очередь структуры, предложенные Vamberger-ом и Pohl-ом, объясняя очень многие свойства дициандиамида, не объясняют его малоядовитости.

На основе этих структур остается также непонятным образование соединения молекулярной формулы  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_4$ , формальдегида, гуанидина и аммиака при катодном восстановлении дициандиамида. Таким образом, до сих пор мы не имеем ясного представления о структуре дициандиамида. Наши исследования в области реакции дициандиамида с кислотами привели нас к заключению, что структуру дициандиамида лучше всего представить так:



возможность перехода которого в формулы Vamberger-а или Pohl-а не исключена; их можно рассматривать, как таутомерные формулы:

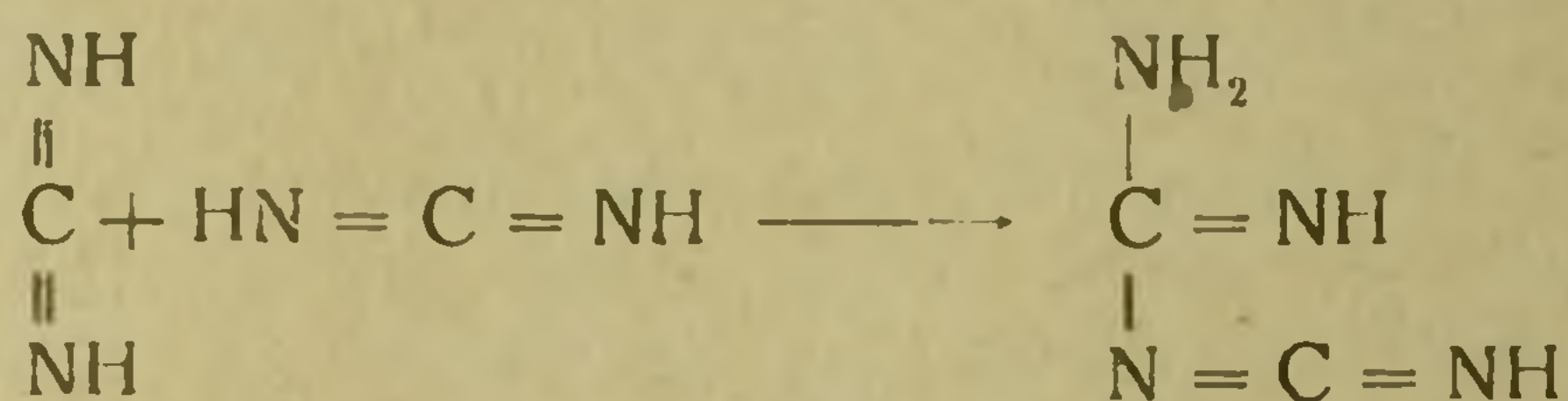


Правильность предложенной нами структуры подтверждается следующими фактами:

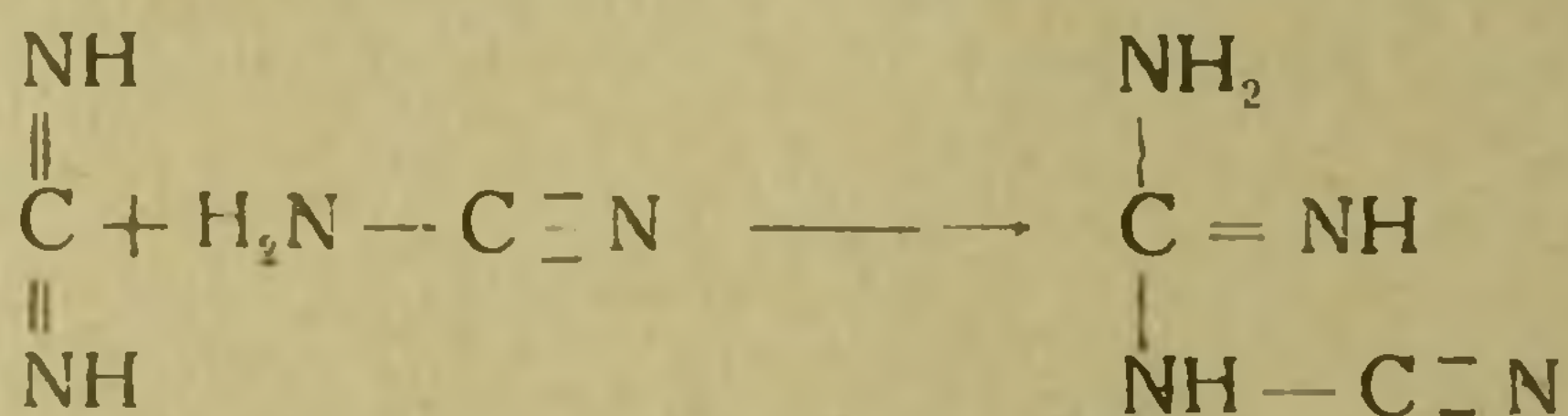
1. Она может заменить формулу Bamberger-а во всех до сих пор известных уравнениях, могущих быть объяснимыми его формулой.

2. Она не содержит в себе циан группу и следовательно правильно выражает малоядовитость дициандиамида.

3. Образование предложенной нами структуры дициандиамида при полимеризации двух молекул цианамида может выражаться согласно уравнению:

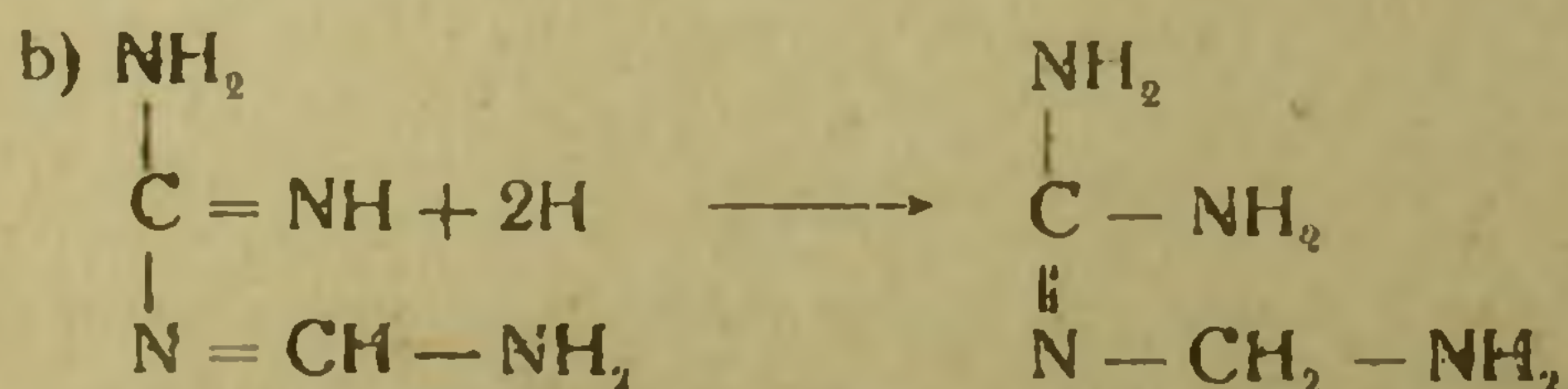
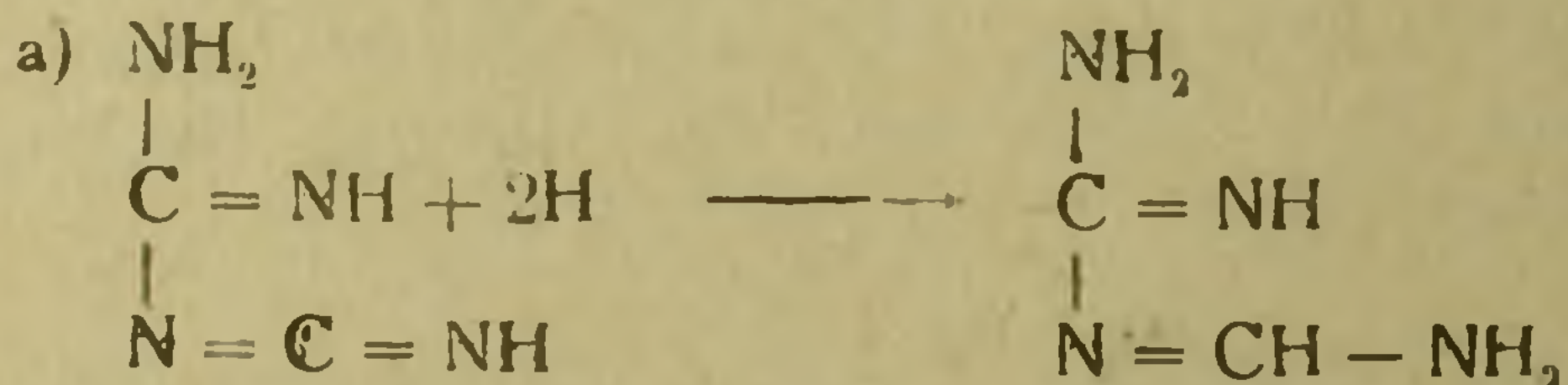


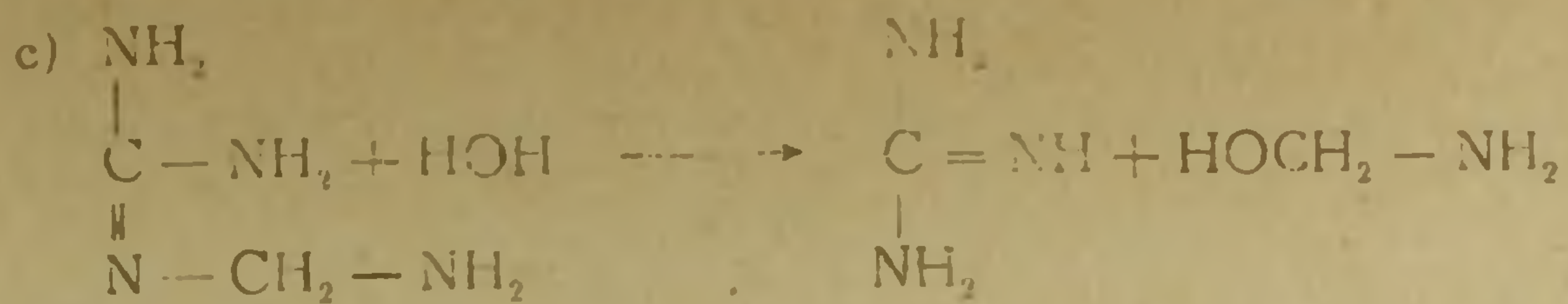
Полимеризация цианамида по этому уравнению вероятнее, чем по следующему уравнению:



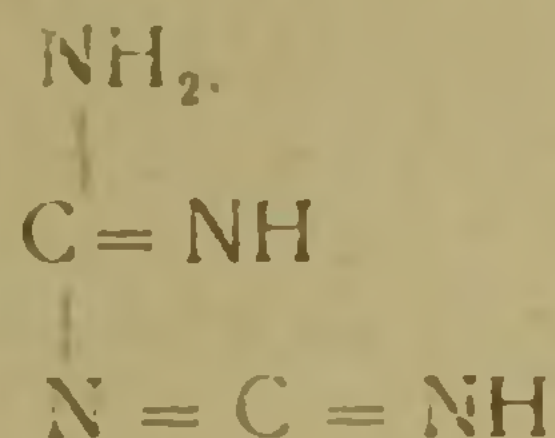
4. Предложенная нами структура дициандиамида, имея сравнительно симметричное строение, будет гораздо устойчивее формулы, предложенной Bamberger-ом.

5. Исходя из предложенной нами структурной формулы дициандиамида, можно сделать заключение, что маловероятная изонитрильная форма дициандиамида, предложенная Kiitiro Sugino, не существует. Процессы, протекающие при катодном восстановлении дициандиамида, могут выражаться нижеприведенными уравнениями:





6. Что дициандиамид может иметь строение:



подтверждается также данными Hughes-a<sup>(7)</sup>, при исследованиях кристаллического строения дициандиамида.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Hallwachs*. Ann. 153. 293 (1870). 2. *Eug. Bamberger*. Ber. 16. 1074 (1883).
3. *Klasson*. Ber. 18. 3105 (1885). 4. *Franz Pohl*. 3. Prakt. Chem. [2] 77. 533—48 (1908).
5. *Kiitiro Sugino*. C. A. 34. 2795 (1940). 6. *Renato Perotte*. C. I. 1035 (1909). 7. *By E. W. Hughes*. V Am. Chem. Soc. 1258 (1940).