ISSN 0515-9628

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

Химический журнал Армении

Chemical Journal of Armenia

Издается с 1947 г.

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բադոյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան *(գլխ. խմբագիր)*, Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Դ. Բ. Մարտիրոսյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաջյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան *(պատ. քարտուղար)*, Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян (зам. главного редактора). *С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян* (глав. редактор). *Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян, В. А. Мнацаканян, В. М. Тараян, С. А. Тер-Даниелян* (ответ. секретарь), *Г. А. Чухаджян*

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24գ, հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24г, тел. 56-08-31

© Издательство АН Армянской ССР

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.854.5

ИЗУЧЕНИЕ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БАРБИТУРОВОЙ И ТИОБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Л. В. ХАЖАКЯН, Э. А. МАРКАРЯН, А. С. АДЖИБЕКЯН и И. П. БАДАЛЯНЦ

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

Поступило 11 IX 1975

Изучены таутомерные формы и межмолекулярная ассоциация производных барбитуровой и тиобарбитуровой кислот [1] в растворах некристаллическом состоянии. Высказано предположение, что оксо-окси равновесие в растворах хлороформа с разбавлением смещается в сторону триоксоформы. При тион-тиольной таутомерии в растворах преобладает тиольная форма, относительное количество которой при разбавлении растет. В растворах все виды таутомерных форм находятся в виде ассоциатов.

Рис. 1, табл. 2, библ. ссылок 8.

О таутомерии барбитуровой кислоты написано очень много [2—6]. Предложен ряд схем таутомерного равновесия. Так, некоторые авторы [7] считают, что барбитуровая кислота в кристаллическом состоянии является триоксогексагидропиримидином. Доказательством этого мнения является отсутствие полос поглощения двойных связей типа C = C или C = N и наличие сильного поглощения C = O в ИК спектрах. В зависимости от pH среды в растворах могут иметь место одно-, дву- и 3-кратная енолизация. В литературе мало данных о таутомерном равновесии в жидкостях и о межмолекулярных взаимодействиях, особенно тиобарбитуровых кислот.

В настоящей статье приведены результаты исследования таутомерного равновесия и межмолекулярных взаимодействий некоторых производных барбитуровой и тиобарбитуровой кислот в [1].

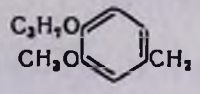
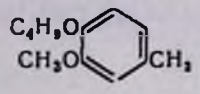
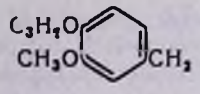
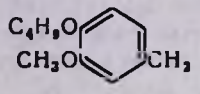
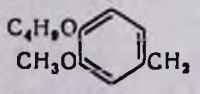
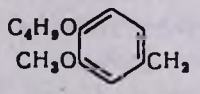
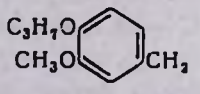
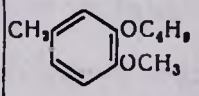
Измерения проведены на спектрофотометрах ИКС-22А с призмой из CaF_2 и UR-20. Спектры измерены для веществ в виде суспензии в вазелиновом масле и растворе хлороформа. Для установления наличия внутримолекулярного взаимодействия для некоторых соединений изучена концентрационная зависимость спектров.

Чистоту препаратов проверяли по ИК спектрам и методом ТСХ. Наличие групп CH_2, CH_3, водородов ароматического ядра установили методом ЯМР.

Результаты измерений приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

1,5,5-Тризамещенные барбитуровые кислоты

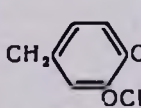
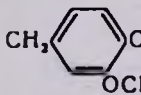
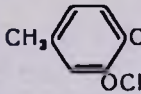
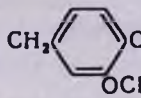
№	R_1	R_2	R_3	Вазелин. масло, $см^{-1}$ ν(NH), ν(OH)	Р-р в хлороформе, $см^{-1}$ ν(NH), ν(OH)	Вазелин. масло, $см^{-1}$ ν(C=X)	Р-р в хлороформе, $см^{-1}$ ν(C=X)
1		H	H	3120 3240	3120 3250	1695 1728 1775	1710 1740 1775
2		H	H	3120 3250	3120 3250	1695 1725 1775	1710 1730 1770
3		C_2H_5	H	3125 3240	3120 3250	1695 1728 1775	1710 1735 1770
4		H	C_6H_5	3250 3465 3540	3250 3420 3530	1650 1690 1725 1760	1655 1695 1730 1765
5		C_3H_7	C_6H_5		3250 3435 3550		1655 1695 1725 1760
6		C_3H_5	C_6H_5		3430 3530	1650—55 1690 1710	1650 1655 1690 1720 1760
7		C_3H_5	C_6H_5	3460 3550	3450 3460 3525		1650—55 1695 1720 1760
8	H	H			3450 3525		1650 1695 1720 1755

В спектрах 5-замещенных (в-ва № 1, 2, табл. 1) и 5,5-дизамещенных (в-во № 3) барбитуровых кислот отсутствует какое-либо поглощение в области 1600—1700 $см^{-1}$, соответствующее колебаниям связей C=C или C=N. Имеются очень сильные и четкие полосы, характерные для групп C=O при ~1700, 1730, 1770 $см^{-1}$, а также полосы групп NH в областях ~3120 и 3245 $см^{-1}$ [8]. Спектры в кристаллическом состоянии и растворе почти не различаются. Поглощение для групп OH не

обнаружено даже в очень разбавленных растворах. На основе этих данных можно предположить, что 5-замещенные и 5,5-дизамещенные барбитуровые кислоты являются производными триоксогексагидропиримидинов. Небольшое высокочастотное смещение полосы NH в растворах (3240 $см^{-1}$ в вазелиновом масле, 3250 $см^{-1}$ в растворе) указывает на частичное разложение ассоциатов при растворении, а такое же смещение полосы C=O от частоты 1690 до 1710 и от 1725 до 1735 $см^{-1}$ указывает на участие этой группы в ассоциатах в положениях 2, 4 и 6. Другими словами, все атомы кислорода барбитуровой кислоты участвуют в образовании ассоциатов.

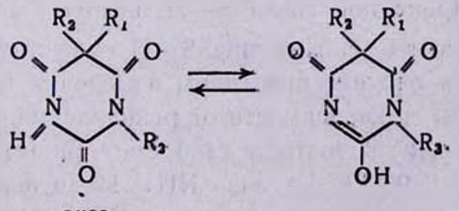
Таблица 2

N-Монозамещенные тиобарбитуровые кислоты

№	R	Вазелинов. масло, $см^{-1}$ $\nu_{(SH)}$, $\nu_{(OH)}$	Р-р в хлороформе, $см^{-1}$ $\nu_{(SH)}$, $\nu_{(OH)}$	Вазелинов. масло, $см^{-1}$ $\nu_{(C=X)}$	Р-р в хлороформе, $см^{-1}$ $\nu_{(C=X)}$
1		3200—3400 (широкая полоса) 3500	2425 2440 3410	1655 1700 1725 1755	1655 1710 1730 1760
2		3200—3400 (широкая полоса) 3500	2425 2440 3400		1650 1710 1740
3			2420 2440 3400		1650 1710 1740
4			2420 2415 3410		1650 1715 1735

При замещении водорода одной из групп NH на фенильный радикал (в-ва № 4, 5, 6, 8, табл. 1) в спектре появляется полоса, характерная для групп OH (3530 $см^{-1}$) и C=X (1650 $см^{-1}$).

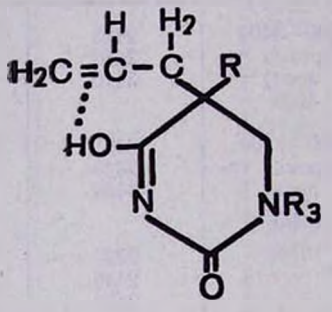
Согласно [2], тризамещенные барбитуровые кислоты существуют в виде двух таутомерных форм.



Очевидно, что полоса 3530 $см^{-1}$ соответствует валентному колебанию связи OH, 1655 $см^{-1}$—связи C=N для окси-формы, а 3250

3430 $см^{-1}$ —группам NH ассоциата и мономера, соответственно. Однако появление полосы 3530 $см^{-1}$ указывает и на то, что окси-форма существует в виде ассоциата, т. к. в очень разбавленных растворах, где молекула находится в виде мономера, эта частота составляет 3570 $см^{-1}$. В соответствии с этим с разбавлением интенсивность поглощения 3440 $см^{-1}$ растет. Этот рост происходит не за счет интенсивности полосы 3250 $см^{-1}$, а за счет уменьшения гидроксильного поглощения. Очевидно, разбавление приводит к разрушению ассоциатов и смещению таутомерного равновесия влево, в сторону оксо-формы.

При наличии в молекуле в положении 5 аллильного радикала (в-ва № 6, 7) в растворе полоса 3250 $см^{-1}$ исчезает, а наличие полос 3530 и 3450 $см^{-1}$ указывает на присутствие групп OH и NH. При дальнейшем разбавлении исчезает и полоса 3450 $см^{-1}$, остается только полоса, обусловленная ассоциированным OH при 3530 $см^{-1}$, принадлежащая, по всей вероятности, ассоциату внутримолекулярного типа

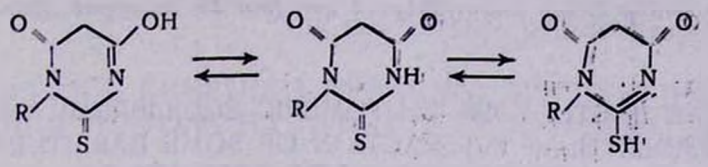


т. к. дальнейшее разбавление не приводит к появлению полосы мономерной OH. Надо полагать, что для этого случая в разбавленных растворах отсутствует и аминная форма.

Поведение производных тиобарбитуровой кислоты несколько отличается от поведения производных барбитуровой кислоты. Спектры веществ № 1—4 (табл. 2), измеренные для суспензий в вазелиновом масле, показывают отсутствие поглощений в области 2300—2500 $см^{-1}$, присущих тиольной форме. Полосы при 3500, 3200 и 1650 $см^{-1}$ свидетельствуют о наличии групп OH, NH и C=N. В растворе же хлороформа появляются две полосы 2425 и 2440 $см^{-1}$, первую из которых мы отнесли к ассоциированной связи S—H, вторую—к свободной.

Как уже было отмечено, группа S—H существует в виде мономера и ассоциата. На рисунке приведены изменения интенсивностей частот 2425 и 2440 $см^{-1}$ в зависимости от разбавления. Как видно, с разбавлением интенсивность частоты 2440 $см^{-1}$ растет за счет уменьшения интенсивности 3400 $см^{-1}$ (связь NH). Надо полагать, что разбавление смещает таутомерное равновесие $2 \rightleftarrows 3$ вправо, в сторону тиольной формы.

Из данных таблиц можно сделать заключение, что для производных тиобаритуровых кислот возможны следующие таутомерные превращения:



1 2 3

где формы 1,2 характерны для кристаллического состояния, т. к. в спектрах присутствуют полосы валентных колебаний OH (3500 $см^{-1}$).

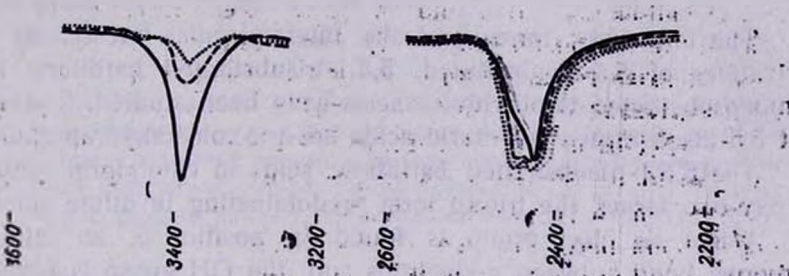


Рис. —— $C_1 = 0{,}0158$, - - - - - $C_2 = 0{,}0027$, ... $C_3 = 0{,}0013$ *м/л*.. Раствор в хлороформе.

C=N (1650 $см^{-1}$), NH (3400 $см^{-1}$) и карбонильной группы (1700, 1725, 1755 $см^{-1}$). Превращения же 2 ⇄ 3 происходят в растворе. Полосы 2420 и 2440 $см^{-1}$ характерны для группы S—H, полоса 3400 $см^{-1}$ — для группы NH. Связь C=N имеет поглощение с частотой 1650 $см^{-1}$, а карбонильная группа — 1710, 1740 $см^{-1}$.

ԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱԹԹՎԻ ԵՎ ԹԻՈԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱԹԹՎԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՏԱՈՒՏՈՄԵՐ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՌՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՄԻՋՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՐ ՄՊԵԿՏՐԱԼ ԱՆԱԼԻԶԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՑԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՑԱՆ, Ա. Ս. ՀԱՅՐԵԿՑԱՆ և Ի. Պ. ԲԱԴԱԼՑԱՆՑ

Ուսումնասիրված են 5,5-երկտեղակալված, 5,5,1-եռատեղակալված բարբիտուրաթթուների և N-տեղակալված թիոբարբիտուրաթթվի ածանցյալների տաուտոմեր ձևերը և միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները։ Ենթադրվում է, որ 5,5-երկտեղակալված բարբիտուրաթթուները տրիօքսոհեքսահիդրոպիրիմիդիններ են։ 5,5,1-եռատեղակալված բարբիտուրաթթուները քլորոֆորմի լուծույթում գոյություն ունեն օքսի-օքսո ձևով. նոսր լուծույթներում գերակշռում է տրիօքսի ձևը։ Երբ 5-դիրքում գտնվում է ալիլ խումբ, առաջանում է ներմոլեկուլային ջրածնական կապ π-էլեկտրոնների և OH խմբի միջև, որը շեղում է հավասարակշռությունը դեպի օքսի ձևը։

N-Դիրքում տեղակալված թիոբարբիտուրաթթուները բյուրեղային վիճակում գտնվում են թիոնային ձևով, լուծույթներում, սակայն գերակշռում է թիոլային ձևը, որի հարաբերական քանակը նոսրացնելիս ավելանում է։

Տառտոմեր ձևերը լուծույթներում գտնվում են ասոցված վիճակում։

AN IR STUDY OF TAUTOMERIC EQUILIBRIUM AND INTEPMOLECULAR INTERACTION OF SOME BARBITURIC AND THIOBARBITURIC ACID DERIVATIVES

L. V. KHAZHAKIAN, E. A. MARKARIAN, A. S. HAJIBEKIAN and I. P. BADALIANTS

The tautomeric forms and the intermolecular interactions of some derivatives of 5,5-disubstituted, 5,5,1-trisubstituted barbituric acids and N-monosubstituted thiobarbituric acids have been studied. It was assumed that 5,5-disubstituted barbituric acids are trioxohexahydropyrimidines.

The 5,5,1-trisubstituted barbituric acids in chloroform solution exist in oxy-oxo forms, the trioxo form predominating in dilute solutions.

When an allyl group is found in position 5, an intramolecular hydrogen bond between π-electrons and the OH group is formed which shifts the equilibrium towards the oxy form.

N-Substituted thiobarbituric acids in the crystalline state exist in the thione form, while the thiol form predominates in solutions the relative amount of which increases with dilution.

The tautomeric forms in solutions are in an associated state.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. С. Аджибекян, Г. М. Пароникян, Л. М. Саркисян, Э. А. Маркарян*, Арм. хим. ж., 28, 741 (1975).
2. *O. Rosen, F. Sandberg*, Acta Chem. Scand., 4, 666 (1950);
3. *M. Ridi*, Gazz. chim. Ital., 82, 23 (1952).
4. *A. Dox*, J. Am. Chem. Soc., 53, 1559 (1931).
5. *J. Fox, D. Shugar*, Bull. Soc. chim. Belg. 61, 44 (1952).
6. *Р. Я. Левина, Ф. К. Величко*, Усп. хим., 29, 929 (1960).
7. *Ю. Н. Шйклер, Ю. И. Померанцев*, ЖФХ, 30, 79 (1956.
8. *J. Florenge, M. Pozz*, C. r., 195, 614 (1932).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

УДК 66.011.001.57:541.127:(547.533+661.183.6—44)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В. Н. ПИСАРЕНКО, Е. С. МОРТИКОВ, А. В. СОЛОХИН, Б. С. КОЗЛОВ, С. Н. МАНУКЯН, Р. Б. ВИНН, Н. Ф. КОНОНОВ, В. В. КАФАРОВ и Х. М. МИНАЧЕВ

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступило 5 IV 1976

Исследована кинетика реакции диспропорционирования толуола на цеолитных катализаторах с использованием математических методов планирования и анализа эксперимента. Предложен вероятный механизм реакции диспропорционирования толуола, не противоречащий имеющимся экспериментальным данным. Построена адекватная кинетическая модель реакции диспропорционирования толуола и оценены кинетические константы.

Табл. 2, библ. ссылок 3.

Известно, что активными катализаторами реакций диспропорционирования и изомеризации алкилбензолов являются синтетические цеолиты [1, 2]. Однако детальное изучение механизма и кинетики реакции диспропорционирования на цеолитах до сих пор не проводилось, что является определенным сдерживающим фактором ее промышленной реализации. Поэтому целью настоящей работы явилось исследование с помощью статистических методов анализа и планирования эксперимента кинетики реакции диспропорционирования толуола на цеолитном катализаторе кислотного типа и построение ее адекватной кинетической модели.

Экспериментальное изучение кинетики реакции проводилось в проточно-циркуляционном реакторе типа Карберри объемом 60 *см*³ при атмосферном давлении в интервале температур 450—500°. В ходе опытов варьировалась объемная скорость подачи реагентов, температура в реакторе, состав исходной реакционной смеси (соотношение водород:толуол:бензол). В качестве разбавителя использовался гелий.

Анализ содержания в реакционной смеси бензола, толуола, *п*-, *м*-, и *о*-ксилолов проводился газохроматографическим методом.

Специальными опытами, предусматривающими импульсный ввод индикатора в входной поток реагентов, установлено, что в диапазоне выбранных скоростей подачи исходных реагентов от 0,02 до 0,65 *л/мин* в реакторе реализуется гидродинамический режим идеального смешения. Экспериментально было показано также, что скорость реакции диспропорционирования толуола для гранул цеолитов по размерам

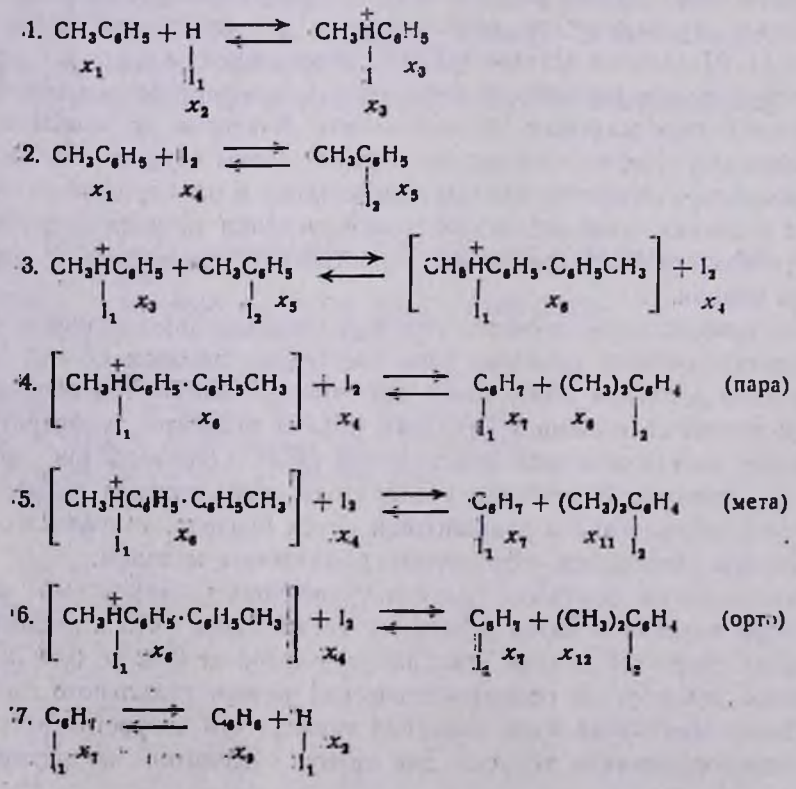
меньших, чем 3×4 *мм*, не лимитируется процессами внутридиффузионного переноса тепла и массы. Диапазон варьирования независимых переменных выбирался из условий, обеспечивающих стабильную работу катализатора в течение времени проведения экспериментов.

Из литературных данных [2, 3] известно, что реакция диспропорционирования толуола протекает через образование соединений карбоний-ионного типа, адсорбированных на поверхности цеолита. При этом адсорбционные коэффициенты в ряду ксилол, толуол, бензол соответственно уменьшаются, оставаясь величинами одного порядка. Медленными стадиями этих реакций являются стадии химического взаимодействия адсорбированных веществ.

Результаты предварительно поставленных опытов позволили установить, что при проведении реакции диспропорционирования толуола на промышленном образце цеолитного катализатора соотношения концентраций образующихся изомерных ксилолов постоянны с точностью до ошибки воспроизводимости и не зависят от условий проведения реакции. Причем постоянство соотношений концентраций соблюдается в реакторе Карберри как в областях стационарного, так и нестационарного протекания процесса.

Исходя из вышеизложенного предлагается следующая последовательность стадий химического превращения толуола (схема 1).

Схема 1



$$8.\ \underset{x_8\ \ \ \underset{I_2}{|}}{(CH_3)_2C_6H_4} \rightleftarrows \underset{x_{10}}{C_6H_4(CH_3)_2} + \underset{x_4}{I_2} \quad \text{(пара)}$$

$$9.\ \underset{x_{11}\ \ \ \underset{I_2}{|}}{(CH_3)_2C_6H_4} \rightleftarrows \underset{x_{13}}{C_6H_4(CH_3)_2} + \underset{x_4}{I_2} \quad \text{(мета)}$$

$$10.\ \underset{x_{12}\ \ \ \underset{I_2}{|}}{(CH_3)_2C_6H_4} \rightleftarrows \underset{x_{14}}{C_6H_4(CH_3)_2} + \underset{x_4}{I_2} \quad \text{(орто)}$$

$$11.\ \underset{\underset{I_1}{|}\ \ \ x_3}{CH_3\overset{+}{H}C_6H_5} + \underset{x_{15}}{H_2} \rightleftarrows \underset{x_{16}}{CH_4} + \underset{x_9}{C_6H_6} + \underset{\underset{I_1}{|}\ \ x_2}{H}$$

На основе теории стационарных реакций (при дополнительном предположении о квазиравновесии стадий 1,2, 3, 7, 8, 9, 10) была получена кинетическая модель процесса, содержащая 14 неизвестных параметров (схема 2).

$$R_т = -[2(R_п + R_м + R_{ор}) + R_{мет}]; \qquad R_б = R_п + R_м + R_{ор} - R_в;$$

$$R_п = x_3 x_5 \left[k_{+4} k_p^{(3)} - k_{-4} \frac{x_6 x_п}{k_p^{(1)} k_p^{(2)} k_p^{(7)} k_p^{(8)} x_т^2} \right]$$

$$R_м = x_3 x_5 \left[k_{+5} k_p^{(3)} - k_{-5} \frac{x_6 x_м}{k_p^{(1)} k_p^{(2)} k_p^{(7)} k_p^{(9)} x_т^2} \right]$$

$$R_{ор} = x_3 x_5 \left[k_{+6} k_p^{(3)} - k_{-6} \frac{x_6 x_{ор}}{k_p^{(1)} k_p^{(2)} k_p^{(7)} k_p^{(10)} x_т^2} \right]$$

$$R_в = k_{11} x_3 x_{15}; \qquad R_{мет} = -R_в$$

$$x_3 = \left(\frac{1}{k_p^{(1)} x_т} + 1 + k_p^{(2)} k_p^{(3)} x_т + \frac{x_6}{k_p^{(1)} k_p^{(7)} x_т} \right)^{-1}$$

$$x_5 = \left(\frac{1}{k_p^{(2)} x_т} + 1 + \frac{x_п}{k_p^{(2)} k_p^{(8)} x_т} + \frac{x_м}{k_p^{(2)} k_p^{(9)} x_т} + \frac{x_{ор}}{k_p^{(2)} k_p^{(10)} x_т} \right)^{-1}$$

где индексы *т*, *б*, *п*, *м*, *ор*, *мет* и *в* относятся соответственно к толуолу, бензолу, *п*, *м*, *о*-ксилолу, метану и водороду; R_i — скорость изменения концентрации i-го реагента; x_i — текущая концентрация i-го реагента; k_{+j}, k_{-j} — константы скорости прямой и обратной реакций j-ой стадии; $k_p^{(j)}$ — константа равновесия j-ой стадии.

Точечные оценки параметров кинетической модели определялись по принципу максимального правдоподобия, путем минимизации функционала $\Phi(p)$, характеризующего степень совпадения экспериментальных и рассчитанных по кинетической модели значений и отвечающего за оптимальные свойства получаемых оценок.

Для расчета элементов дисперсионной матрицы результатов наблюдений $D(\vec{x}_u)$ в трех различных точках $\vec{x}_1$, $\vec{x}_2$, $\vec{x}_3$ области экспериментирования G проводили 10 повторных измерений $\vec{y}_u$ вектора откликов системы $\vec{\eta}_u$.

На основе совокупности из трех выборок проверялась гипотеза H о равенстве дисперсионных матриц

$$H: D(\vec{x}_1) = D(\vec{x}_2) = D(\vec{x}_3)$$

где

$$D(x_j) = \frac{1}{N_j} A(x_j)$$

$$A(x_j) = \sum_{u=1}^{N_j} (\vec{y}_u^{(j)} - \vec{\bar{y}}^{(j)})(\vec{y}_u^{(j)} - \vec{\bar{y}}^{(j)})^T$$

$$\vec{\bar{y}}^{(j)} = \sum_{u=1}^{N_j} \vec{y}_u^{(j)} / N_j$$

где N_j — число повторных наблюдений в точке x_j; $N = \sum_{j=1}^{q} N_j$ — общее число наблюдений в выборках; q — число выборок.

Проверку гипотезы H проводили с использованием статистики Бартлетта V_1

$$W_1 = V_1 \left[\prod_{j=1}^{3} \left(\frac{1}{k_j} \right)^{k_j} \right]^{1/2pn}$$

где

$$n_j = N_j - 1; \qquad n = \sum_{j=1}^{3} N_j - 3; \qquad n_j = k_j n$$

$$V_1 = \frac{\prod_{j=1}^{3} |A_j|^{0,5n_j}}{|A|^{0,5n}}; \qquad A = \sum_{j=1}^{n} A_j;$$

Гипотеза H принимается как соответствующая результатам эксперимента, если

$$P\{-\rho \log W_1 \leqslant Z\} = P\{\chi_f^2 \leqslant z\} +$$

$$+ \omega_2 [P\{\chi_{f+4}^2 \leqslant z\} + P\{\chi_f^2 \leqslant z\}] + 0(n^{-3}) \geqslant 1 - \alpha$$

где α — выбранный уровень значимости; χ_f^2 — случайная переменная, распределенная по χ^2 закону с f степенями свободы.

$$f = 0{,}5(q-1)p(p+1)$$

$$\rho = 1 - \left(\sum \frac{1}{n_j} - \frac{1}{n}\right) \frac{2p^2 + 3p - 1}{6(p-1)(q-1)}$$

$$\omega_2 = \frac{p(p+1)}{48\rho^2}\left[(p-1)(p+2)\left(\sum \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n^2}\right) - 6(q-1)(1-p^2)\right]$$

где p — размерность вектора $\bar{y}_i$, $q = 3$.

Для рассматриваемого случая при $p = 5$ и $q = 3$ $f = 30$, $\rho = 0{,}737$, $\omega_2 = 0{,}114$. При выбранном уровне значимости $\alpha = 0{,}05$; $Z = 43{,}8$. Так как $\rho \log W_1 = 20{,}2 < z$, наблюдаемое значение величины V_1 оказывается незначительным. Следозательно, принимается гипотеза о равноточности измерений.

Анализ элементов информационной матрицы M, вычисленных по шести стартовым опытам, показывает, что в области стационарного протекания реакции диспропорционирования раздельная оценка всех 14 констант невозможна и поэтому последние определяются в виде некоторых комбинаций. При этом максимальное число констант (или комбинаций), допускающих оценку, определяется порядком наибольшего невырожденного минора информационной матрицы M. Ранг информационной матрицы M стартового плана равен 7, следовательно, должны существовать 7 допускающих оценку комбинаций кинетических констант.

Однако установление подобных комбинаций констант на ЭВМ для нелинейных по параметрам моделей представляет чрезвычайно трудоемкую задачу, требующую затрат значительного количества машинного времени. Поэтому предпочительным является иной путь.

Оцениваются по экспериментальным данным только индивидуальные, «независимые» константы, соответствующие некоторому неособенному минору информационной матрицы M. При этом остальные индивидуальные константы со статистически значимой параметрической чувствительностью, которые назовем зависимыми, задаются на основании априорной информации об их оценках. Естественно, что оценки независимых констант будут определяться как результатами эксперимента, так и задаваемыми численными значениями зависимых констант.

Согласно вышеизложенному, в качестве последних целесообразнее выбирать константы, объем априорной информации о которых максимален. Последнее дает возможность получить оценки независимых констант, лучше отражающих их физический смысл, чем при других вариантах выбора зависимых параметров. Очевидно, что численные значения, присваиваемые зависимым константам, не могут повлиять на предсказательную силу кинетической модели.

Заметим, что в общем мощность множества допускающих оценку констант определяется в свою очередь свойствами плана эксперимента. Она максимальна для оптимального плана, т. к. максимально число констант со статически значимой параметрической чувствительностью. При этом для нелинейных моделей ранг матрицы M и результаты анализа

на параметрическую чувствительность констант зависит от численных значений констант и, следовательно, процедура исследования максимально возможного числа оцениваемых констант должна проводиться на всех этапах последовательного прецизионного уточнения параметров.

В рассматриваемом случае в качестве независимых были выбраны константы $k_p^{(1)}$, $k_p^{(3)}$, k_{+4}, k_{+5}, k_{+6}, $k_p^{(7)}$, k_{+11}, соответствующие неособенному минору матрицы M. Стартовый план эксперимента, численные оценки полученных параметров и элементов матрицы $D(\bar{b})$ представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Условия проведения стартового эксперимента и результаты наблюдений*

Расход водорода, *л/мин*	Расход толуола (ж), *см³/мин*	Выходные концентрации веществ, *моль/л*				
		толуол	бензол	*п*-ксилол	*м*-ксилол	*о*-ксилол
0,45	0,35	$2,35\cdot10^{-3}$	$0,97\cdot10^{-4}$	$2,18\cdot10^{-5}$	$0,6\cdot10^{-4}$	$2,44\cdot10^{-5}$
0,12	0,23	$4,5\cdot10^{-3}$	$3,47\cdot10^{-4}$	$6,2\cdot10^{-5}$	$1,7\cdot10^{-4}$	$7,2\cdot10^{-5}$
0,17	0,25	$3,6\cdot10^{-3}$	$3,1\cdot10^{-4}$	$6,9\cdot10^{-5}$	$1,88\cdot10^{-4}$	$8,2\cdot10^{-5}$
0,30	0,24	$2,2\cdot10^{-3}$	$1,4\cdot10^{-4}$	$2,5\cdot10^{-5}$	$0,72\cdot10^{-4}$	$2,8\cdot10^{-5}$
0,20	0,38	$4,7\cdot10^{-3}$	$2,6\cdot10^{-4}$	$2,97\cdot10^{-5}$	$1,1\cdot10^{-4}$	$4,5\cdot10^{-5}$
0,05	0,16	$5,5\cdot10^{-3}$	$8,2\cdot10^{-4}$	$1,15\cdot10^{-4}$	$3,15\cdot10^{-4}$	$1,3\cdot10^{-4}$

* Объем катализатора 0,015 *л*.

Таблица 2

Значение оценок кинетических параметров

Число опытов		Значения параметров и их дисперсии														Ф	det M
		$K_p^{(1)}$	$K_p^{(2)}$	$K_p^{(3)}$	K_{+4}	K_{-4}	K_{+5}	K_{-5}	K_{+6}	K_{-6}	$K_p^{(7)}$	$K_p^{(8)}$	$K_p^{(9)}$	$K_p^{(10)}$	K_{11}		
Стартовые оценки параметров 6 опытов	K_l	$1,2\cdot10^{3}$	$3,5\cdot10^{3}$	$4,8\cdot10^{-2}$	$8,5\cdot10^{-2}$	$2,7\cdot10^{-1}$	$2,4\cdot10^{-1}$	$1,75\cdot10^{-1}$	$9,8\cdot10^{-2}$	$4,7\cdot10^{-1}$	$9,8\cdot10^{-4}$	$1,6\cdot10^{-3}$	$8,2\cdot10^{-4}$	$2,4\cdot10^{-3}$	$4,4\cdot10^{-1}$	48,7	$1,3\cdot10^{18}$
	$\sigma^2_{K_l}$	$1,6\cdot10^{7}$		$1,1\cdot10^{-2}$	$7,8\cdot10^{-3}$		$6,1\cdot10^{-2}$		$1\cdot10^{-2}$		$1,9\cdot10^{-5}$				$2,4\cdot10^{-1}$		
Уточненные оценки параметров 18 опытов	K_l	$9,9\cdot10^{1}$	$3,5\cdot10^{3}$	$1,25\cdot10^{-2}$	1,2	$2,7\cdot10^{-2}$	2,98	$1,7\cdot10^{-2}$	1,1	$3,8\cdot10^{-2}$	$3,8\cdot10^{-4}$	$1,6\cdot10^{-3}$	$8,2\cdot10^{-4}$	$2,4\cdot10^{-3}$	2,1	460	$1,4\cdot10^{23}$
	$\sigma^2_{K_l}$	$2,7\cdot10^{3}$		$2,4\cdot10^{-5}$	$1,1\cdot10^{-1}$		2,1		$1,9\cdot10^{-1}$		$4,2\cdot10^{-9}$				1,07		

Из табл. 2 следует, что точность оценок параметров невелика и, следовательно, они должны быть уточнены по дополнительным экспериментальным данным.

Расчет условий проведения двух последовательно планируемых опытов с использованием критерия D-оптимальности и их последующая реализация показали, что, несмотря на существенное уменьшение на несколько порядков детермината информационной матрицы, дисперсии оценок констант и коэффициенты корреляции оценок значительно не уменьшаются.

В этом отношении испытание критерия A-оптимальности дает существенно лучшие результаты, поэтому он и использовался в дальнейшем при оценке констант. Уточненные значения кинетических параметров и соответствующие им дисперсии, полученные с использованием критерия A-оптимальности, приведены в табл. 2, из которой следует, что 12 последовательно планируемых опытов, добавленные к стартовым, образуют локальный A-оптимальный план эксперимента. Причем интересно отметить, что величины дисперсий оценок констант для построенного локального A-оптимального плана существенно уменьшились по сравнению с соответствующими величинами дисперсий стартового плана.

Заключительная проверка адекватности кинетической модели полученным экспериментальным данным проводилась с использованием V_1 статистики Бартлетта. Для выбранного уровня значимости $\alpha = 0{,}5$ при $N_1 = 10$; $N_2 = 11$; $q = 2$, $p = 5$, $\det(E) = 2 \cdot 10^{-40}$; $\det(A + E) = 1{,}3 \cdot 10^{-38}$ имеем $V_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-23{,}2}$; $W_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-10{,}5}$; $\rho = 0{,}686$; $\omega_2 = 0{,}144$; $z = 25$. Тогда из выполнения неравенства $\rho \log W_1 = 7{,}1 < z$ следует, что наблюдаемая величина V_1 статистически незначима и принимается гипотеза о равенстве ковариационной матрицы A и матрицы остатков E; как следствие этого устанавливается адекватность кинетической модели.

Аналогично проводилось планирование эксперимента, оценка и уточнение кинетических параметров модели при проведении реакции диспропорционирования толуола при 500°.

ՑԵՈԼԻՏԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ ՏՈԼՈՒՈԼԻ ԴԻՍՊՐՈՊՈՐՑԻՈՆԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Ն. ՊԻՍԱՐԵՆԿՈ, Ե. Ս. ՄՈՐՏԻԿՈՎ, Ա. Վ. ՍՈԼՈԽԻՆ, Բ. Ս. ԿՈԶԼՈՎ,
Ս. Ն. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ռ. Բ. ՎԻՆՆ, Ն. Տ. ԿՈՆՈՆՈՎ,
Վ. Վ. ԿԱՖԱՐՈՎ և Խ. Մ. ՄԻՆԱՉԵՎ

Ցեոլիտային կատալիզատորների վրա ուսումնասիրված է տոլուոլի դիսպրոպորցիոնացման ռեակցիայի կինետիկան օգտագործելով էքսպերիմենտի պլանավորման և վերլուծման մաթեմատիկական մեթոդներ։ Առաջարկված է դիսպրոպորցիոնացման էքսպերիմենտալ տվյալներին չհակասող

Հավանական մեխանիզմ՝ կառուցված է տոլուոլի դիսպրոպորցիոնացման ադեկվատ կինետիկական մոդելը և գնահատված են կինետիկական հաստատունները։

INVESTIGATION OF THE TOLUENE DISPROPORTIONATION REACTION KINETICS ON ZEOLITE CATALYSTS

V. N. PISSARENKO, E. S. MORTIKOV, A. V. SOLOKHIN, B. S. KOZLOV, S. N. MANUKIAN, R. B. VINN, N. F. KONONOV, V. V. KAFAROV and Kh. M. MINACHEV

The toluene disproportionation reaction kinetics on zeolite catalysts has been investigated by applying mathematical methods of experimental planning and analysis.

A probable mechanism of toluene disproportionation not contradicting experimental facts was proposed. An adequate kinetic model of the reaction was built and kinetic constants evaluated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Х. М. Миначев, Я. И. Исаков,* Приготовление, активация и регенерация цеолитных катализаторов, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1971.
2. *C. W. Pukanic, F. E. Massoth,* J. Catalysis, 28, 304 (1937).
3. *H. Bremer, K. Wendlant Wiss Z. Techn, Hochsch,* Chem. Leuna-Merseburg, 1972, 14, № 4, 353.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

УДК 541.124+547.556.7+547.565.2

О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭХГ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ В НИТРОМЕТАНЕ

Г. А. КАЗАРЯН, Х. А. КИРАКОСЯН, А. Н. КАРАПЕТЯН, В. А. САРКИСЯН и С. Г. ЭНТЕЛИС

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 26 XI 1975

Изучен механизм полимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) серной кислотой в нитрометане. Методами гель-проникающей хроматографии, ИК спектроскопии, элюентной хроматографии и химическими анализами доказано образование трех видов полимеров. Установлен механизм обрыва растущей полимерной цепи.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 7.

В ряде работ [1, 2] исследован процесс полимеризации ЭХГ под действием BF_3 и $BF_3O(C_2H_5)_2$. Авторы предполагают, что большая часть полимера представляет собой макроциклы и циклизация осуществляется за счет передачи цепи на мономер. Известно [3], что при кислотно-основном катализе, если сохраняется прямолинейная зависимость между $\lg K_{эфф}$ реакции и кислотности среды с наклоном угла $\operatorname{tg}\alpha = 1$, 2, то можно предположить, что растущие центры находятся в равновесии со средой по всему ходу процесса. Вопрос о том, соблюдаются ли кислотно-основные закономерности катализа при полимеризации α-окисей катализаторами кислотного характера, в литературе не освещен. Отсутствуют также данные о полимеризации α-окисей серной кислотой.

В настоящей работе на основе аналитических данных предлагается механизм полимеризации ЭХГ серной кислотой в нитрометане.

Экспериментальная часть

Очистка нитрометана проводилась по [4]. ЭХГ сушили над прокаленным $CaCl_2$ и перегоняли на колонке длиной 0,5 *м*. Опыты проводили в термостатированном реакторе при 2°. Использовали 98% серную кислоту. Выделение и очистку продуктов реакции производили следующим образом: раствор количественно переносили в делительную воронку, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Раствор в нитрометане переносили во взвешенный стаканчик и сушили в вакууме при 60° до постоянного веса.

Анализы промывных вод показали, что в них также имеется полимерный продукт. Для краткости полимер, который после промывки остается в нитрометане, назовем продуктом А, а полимер, растворяющийся в воде, продуктом В. Анализ продуктов реакции на содержание ОН групп проводили по [5], качественный анализ серы, ненасыщенности и хлора в полимере—по [6]. ИК спектры сняты на приборе UR-20, гель-хроматограмма—на приборе фирмы «Waters Associates» (США) модели 200. Колонки для фракционирования полимеров были заполнены полистирольным гелем с проникающей способностью 10^2, 10^3 и 10^4 Å. В качестве элюента служил тетрагидрофуран. Длина колонки 1 *м* 20*см*, рабочая температура 35°, скорость элюента 1,5 *мл/мин*.

Элюентное хроматографирование производили следующим образом. Термостатированную колонку заполняли силикагелем марки КСК. В качестве элюента служил метилэтилкетон. Длина колонки 0,5 *м*. Скорость подачи элюента 1,8 *мл/мин*. Фракции отбирали через каждые 5 мин.

Эквивалентные молекулярные массы ($M_э$) определяли по формуле

$$M_э^{OH} = \frac{17 \cdot 100}{a}$$

где 17 — молекулярный вес группы ОН, a — ее содержание в полимере, вес. %.

Аналогично

$$M_э^{Cl} = \frac{35{,}5 \cdot 100}{a}.$$

Если считать, что в продуктах А и В только одна функциональная группа ОН, то $M_э^{OH} \approx \overline{M}_n$ (среднечисловой молекулярный вес). При этом среднечисловая функциональность по хлору $f_n^{Cl} = \frac{\overline{M}_n}{M_э^{Cl}}$. Результаты анализов и расчетов приведены в таблице.

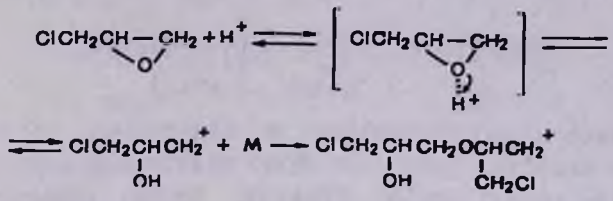
Таблица

Результаты анализов, $\overline{M}_n$ и $\overline{f}_n^{Cl}$ продуктов А и В

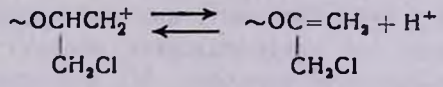
Продукт	OH, %	Cl, %	Бромное число	$\overline{M}_n$	$M_э^{Cl}$	$\overline{f}_n^{Cl}$	Наличие серы
А	5,1	26,6	0	300	134,0	2,5	есть
В	3,1	24,5	0	570	144,8	3,9	есть

Обсуждение результатов

Если предположить, что реакция идет по механизму



то при наличии обратимости во время роста цепи или при передаче цепи мономером должен получиться полимер с двойными связями



Согласно анализам, в продуктах реакции отсутствуют двойные связи. Это показывает, что протонное равновесие растущей полимерной цепи со средой в данных условиях отсутствует. Значит, процесс роста со средой необратимый.

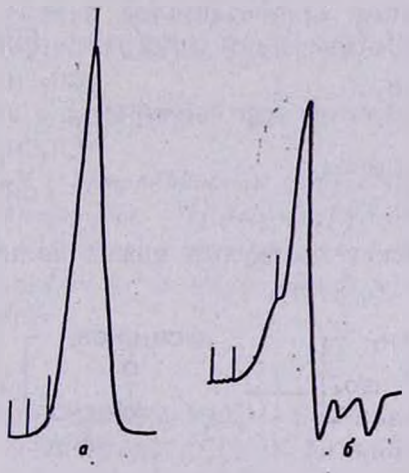
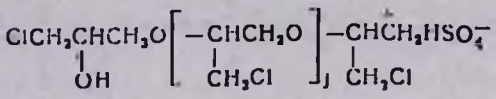


Рис. Гель-проникающая хроматограмма: *а* — продукт *А*, *б* — продукт *В*.

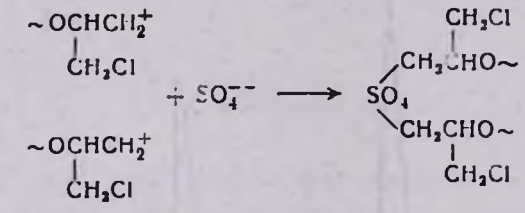
Гель-проникающая хроматограмма (рис. а, б) и ИК спектры показывают, что продукты А и В различные. Хроматограмма продукта В бимодальная, значит, он состоит из смеси двух полимеров B^1 и B^2. Если предположить, что во время деления в результате частичной растворимости низкомолекулярные фракции продукта А перешли в продукт В, то в его ИК спектрах должны были наблюдаться характерные поглощения продукта А (1190, 930, 985 $см^{-1}$). Однако такие поглощения отсутствуют. Следовательно, в результате реакции образуются три продукта.

Из таблицы видно, что продукт А содержит серу и в среднем 2—3 атома хлора. Появление серы в полимере можно объяснить обрывом цепи противоионом. Структуру продукта А можно представить так:

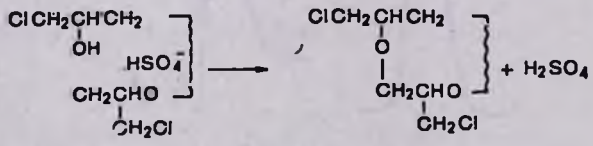


При гельхроматографировании в идентичных условиях, когда разделяемые вещества имеют примерно одинаковую структуру, сперва выходят высокомолекулярные фракции, потом низкомолекулярные. Кроме этого, при одинаковом молекулярном весе циклические молекулы выходят последними. Предположив, что продукт В состоит из низкомолекулярных линейных (B^1) и высокомолекулярных циклических (B^2) фракций, можно объяснить вид гель-хроматограммы продукта В. Чтобы доказать это предположение, продукт В фракционировали методом элюентной хроматографии. ИК спектральный анализ показал наличие ОН групп (3400 $см^{-1}$) в начальных фракциях, отсутствие их, а также серы в последних.

Продукт В содержит серу и в среднем 4 атома хлора (табл.). Так как B^1 имеет линейную структуру, то можно предположить, что он образуется по механизму

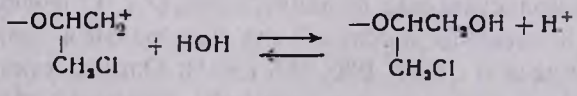


Образование циклических молекул В можно представить следующим образом:

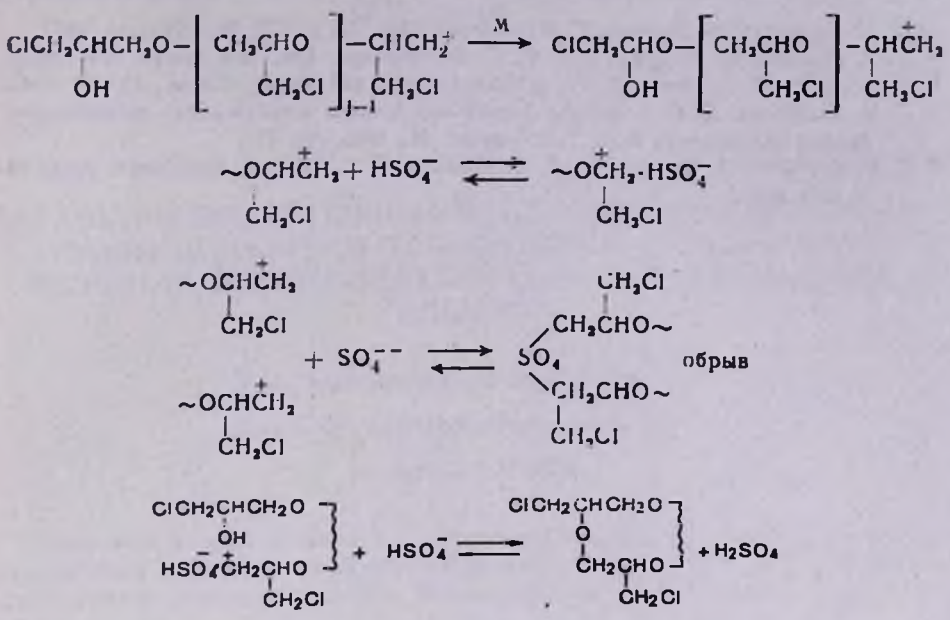


При увеличении концентрации H_2SO_4 в 5 раз равновесие смещается влево и продукт В практически не образуется. При этом выход полимеров растет до 100%.

В работе [7] было показано, что полностью удалить воду из ЭХГ невозможно. Исходя из этого нужно учесть передачу активного центра на молекулу воды.



Таким образом, для полимеризации ЭХГ серной кислотой можно предложить вышеприведенный механизм с продолженнем.



ՆԻՏՐՈՄԵԹԱՆՈՒՄ ԷՊԻՔԼՈՐՀԻԴՐԻՆԻ ԾԾՄԲԱԿԱՆ ԹՔՎՈՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Հ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Խ. Հ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Ա. Ն. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Վ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է նիտրոմեթանում էպիքլորհիդրինի ծծմբական թթվով պոլիմերացման մեխանիզմը։ Գել-թափանցիկ քրոմատոգրաֆիայի և ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով ապացուցված է երեք տիպի պոլիմերների առաջացումը։ Ենթադրվում է, որ աճող շղթայի խզումը պայմանավորված է հակաիոնի միացումով։

ON THE POLYMERIZATION MECHANISM OF EPICHLOROHYDRIN BY SULPHURIC ACID IN NITROMETHANE

H. A. KAZARIAN, Kh. H. KIRAKOSSIAN, A. N. KARAPETIAN and V. A. SARKISSIAN

From analytical data of the reaction products it might be assumed that polyepichlorohydrin was formed as a result of three competing acts of termination. A scheme of chain termination was suggested.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис,* Высокомол. соед., 5, 1133 (1969).
2. *Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис,* Высокомол. соед., 7, 1654 (1971).

3. *Н. М. Чирков, С. Г. Энтелис, Г. Б. Монелис,* Изв. АН СССР, М., 1955, стр. 496.
4. *Г. А. Казарян, Ю. Г. Крейндлин, Ф. С. Дьячковский,* Арм. хим. ж., 27. 449 (1974).
5. *C. L. Ogg, W. L. Porter, C. O. Willits,* Industr. and Engng, Chem., 17, 394, 1945.
6. *Т. Н. Кастерина, Л. С. Калинина,* Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, М., 1963, стр. 17.
7. *Г. В. Коровина, Д. Я. Россина, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис,* Высокомол. соед., 16 А, 1274 (1974).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

УДК 548.3+548.73

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ ТЕТРАЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 1,3,4,6-ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ 3-ГЕКСЕН-1,1,6,6-ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

З. А. АКОПЯН и С. Н. НАВАСАРДЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 V 1976

Определены параметры решеток и пространственные группы симметрии шести тетраэтиловых эфиров 1,3,4,6-тетразамещенных 3-гексен-1,1,6,6-тетракарбоновых кислот рентгенографическим методом. Обсуждаются *цис-* и *транс*-конфигурации указанных молекул.

Табл. 1, библ. ссылок 2.

Проведено рентгенографическое изучение шести тетраэтиловых эфиров 1,3,4,6-тетразамещенных 3-гексен-1,1,6,6-тетракарбоновых кислот. Методами качания в камере РКОП и фотографирования обратной решетки в камере КФОР (сняты нулевая и первая слоевые линии) определены сингония, параметры элементарной ячейки и пространственная группа симметрии. Измерены плотности кристаллов и рассчитаны рентгеновская плотность и число молекул в элементарной ячейке.

Пригодные для рентгенографической съемки монокристаллы были получены перекристаллизацией этих веществ из спирта и снимались на медном излучении. Результаты рентгенографического исследования приведены в таблице.

Представлялось интересным также определение *цис-* или *транс*-конфигурации молекул. Для эфиров № 1—4 пространственная группа и число молекул в ячейке позволяют однозначно определить симметрию молекулы, отвечающую 1, а следовательно, и *транс*-конфигурацию. Молекулы соединений № 5, 6 занимают общее положение в ячейке и их конфигурация может быть однозначно установлена лишь при полном определении структуры. Вышеуказанные соединения были синтезированы на кафедре органической химии ЕГУ [1,2]*.

* Авторы выражают благодарность Л. А. Хачатрян за предоставление образцов для исследования и Ж. Г. Гавалян за участие в эксперименте.

Таблица

Результаты рентгенографического исследования

№ соединения	Название веществ	Параметры решетки	Плотность		Пространственная группа	n
			изм.	выч.		
1	Тетраэтиловый эфир 1,6-дибензил-3-гексен-1,1,6,6-тетракарбоновой кислоты	$a=11{,}38$ Å$\pm0{,}07$ $b=16{,}33$ A$\pm0{,}08$ $c=13{,}84$ A$\pm0{,}06$ $\sphericalangle\beta=139°39'$ $V=1665{,}13$ A^3	1,11	1,12	P $2_1/C$	2
2	Тетраэтиловый эфир 1,6-изоамил-3,4-дихлор-3-гексен-1,1.6,6-тетракарбоновой кислоты	$a=11{,}39$ A$\pm0{,}06$ $b=14{,}81$ A$\pm0{,}09$ $c=10{,}24$ A$\pm0{,}01$ $\sphericalangle\beta=114°30'$ $V=1571{,}32$ A	1,19	1,23	P $2_1/C$	2
3	Тетраэтиловый эфир 1,6-изоамил-3-гексен-1,1,6,6-тетракарбоновой кислоты	$a=11{,}08$ A$\pm0{,}06$ $b=13{,}97$ A$\pm0{,}05$ $c=10{,}53$ A$\pm0{,}09$ $\sphericalangle\beta=118°$ $V=1439{,}07$ A^3	1,14	1,19	P $2_1/C$	2
4	Тетраэтиловый эфир 1,6-дибутил-3,4-дихлор-3,4-дихлор-3-гексен-1,1,6,6-тетракарбоновой кислоты	$a=11{,}18$ A$\pm0{,}06$ $b=14{,}81$ A$\pm0{,}06$ $c=10{,}04$ A$\pm0{,}01$ $\sphericalangle\beta=114°$ $V=1518{,}62$ A^3	1,23	1,22	P $2_1/C$	2
5	Тетраэтиловый эфир 1,6-дипропил-3,4-дихлор-3-гексен-1,1,6,6-тетракарбоновой кислоты	$a=11{,}17$ A$\pm0{,}06$ $b=8{,}05$ A$\pm0{,}06$ $c=16{,}29$ A$\pm0{,}07$ $\sphericalangle\alpha=94°33'$ $\sphericalangle\beta=95°49'$ $\sphericalangle\gamma=90°12'$ $V=1452{,}62$ A^3	1,19	1,21	P $\bar{1}$ или P 1	2
6	Тетраэтиловый эфир 1,6-диэтил-3,4-дихлор-3-гексен-1,1,6,6-тетракарбоновой кислоты	$a=21{,}92$ A$\pm0{,}12$ $b=16{,}29$ A$\pm0{,}05$ $c=15{,}11$ A$\pm0{,}07$ $V=5395{,}41$ A^3	1,21	1,23	Pвсп	8

1,3,4,6-ՔԱՌԱՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 3-ՀԵՔՍԵՆ-1,1,6,6-ՏԵՏՐԱԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՏԵՏՐԱԷԹԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՏԱՐԲԱԿԱՆ ԲՋԻՋՆԵՐԻ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԸ ԵՎ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԽՄԲԵՐԻ ՍԻՄԵՏՐԻԱՆ

Զ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Ս. Ն. ՆԱՎԱՍԱՐԴՅԱՆ

Ռենտգենոգրաֆիական մեթոդով որոշված են 1,3,4,6-քառատեղակալված 3-հեքսեն-1,1,6,6-տետրակարբոնաթթուների տետրաէթիլէսթերների ցանցի պարամետրերը, սիմետրիայի տարածական խմբերը և քննարկված է նշված մոլեկուլներում ցիս- և տրանս-կոնֆորմացիաների հնարավորությունը։

PARAMETERS OF ELEMENTARY CELLS AND SYMMETRY OF SPACE GROUPS IN TETRAETHYL 1,3,4,6-TETRA-SUBSTITUTED 3-HEXEN-1,1,6,6-TETRACARBOXYLATES

Z. A. HAKOPIAN and S. N. NAVASSARDIAN

The lattice parameters and symmetry of space groups in six tetraethyl 1,3,4,6-tetrasubstituted 3-hexen-1,1,6,6-tetracarboxylates were determined by X-ray analysis. The possibility of cis and trans configurations of the mentioned molecules was discussed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. А. Хачатрян, А. А. Ахназарян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян,* ЖОрХ, 11, 35 (1975).
2. Авт. свид. № 350784 (1972), Бюлл. изобр. № 27 (1972).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

УДК 541 (64+127):547.538.141

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ АМИНОСПИРТОВ НА СРЕДНЮЮ СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ВОДНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ

Дж. Д. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 III 1976

Изучено влияние триэтанол-, этилдиэтанол-, диэтилэтанол- и триэтиламинов на среднюю степень полимеризации стирола в водных эмульсиях. Найдена симбатность между числом спиртовых групп в молекуле аминоспиртов и способностью последних к передаче цепи.

Рис. 3, библ. ссылок 3.

Ранее нами было изучено влияние триэтанол-(ТЭА), диэтилэтанол-(ДЭЭА), этилдиэтанол-(ЭДЭА) и триэтиламинов (ТЭ) на скорость полимеризации (W_n) стирола в водных эмульсиях, инициированной персульфатом калия (ПК) [1]. Было установлено, что в присутствии вышеуказанных аминов W_n увеличивается с увеличением числа спиртовых групп в молекуле. Было установлено также наличие «концентрационного запределивания» суммарной скорости $(W_n)_{\sim}$ расходования мономера после определенной пороговой концентрации как персульфата, так и всех четырех аминов $[A]_{\sim}$, зависящей от природы аминоспирта.

Интересно было изучить влияние тех же аминов на среднюю степень полимеризации ($\overline{P}$) с целью выяснить, симбатно ли изменяются скорость и средняя степень полимеризации с начальными концентрациями компонентов инициирующих систем.

Экспериментальная часть

Методы очистки реагентов и ведения процесса подробно описаны в [1]. Степень конверсии мономера определялась дилатометрически. При конверсии 35%, когда процесс протекает по стационарному режиму, латекс осаждался метанолом, содержащим ингибитор полимеризации. Полимер неоднократно промывался водой, затем метанолом и высушивался в вакууме при $t°<50°C$. Высушенный полимер переосаждался из бензольного раствора метанолом. Средний молекулярный вес $\overline{M}$ полистирола определялся вискозиметрически в бензоле при 30° по формуле

$$[\overline{\eta}] = 1{,}23\cdot10^{-4}\,[\overline{M}]^{0.74} \qquad (1)$$

Зависимость $\overline{P}$ от $[ПК]_0$ в присутствии аминоспиртов

Опыты по определению W_n хорошо воспроизводились в большом интервале начальных концентраций [ПК]. Однако нам не удалось получить воспроизводимые результаты по молекулярным весам при $[ПК]_0 > 4 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* (меньше пороговой концентрации запределивания). Из рис. 1 следует, что независимо от природы амина $1/\overline{P} \sim [ПК]_0^{\alpha}$, где $\alpha \cong 0{,}4$. Отсекаемый от оси ординат отрезок зависит от природы амина при постоянных температуре и концентрации эмульгатора (Е-30). Величина этого отрезка увеличивается с увеличением числа спиртовых групп в молекуле амина. Это можно объяснить увеличением в указанном порядке константы передачи цепи через амин.

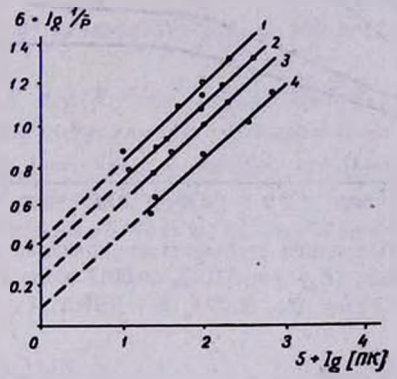


Рис. 1. Зависимость средней степени полимеризации ($\overline{P}$) от начальных концентраций персульфата $[ПК]_0$ при $[A]_0 = 0{,}0125$ *моль/л*, $[Эт]_0 = 2\%$, $t = 30°$, 1 — ТЭА, 2 — ЭДЭА, 3 — ДЭЭА, 4 — ТЭ.

Зависимость $\overline{P}$ от $[A]_0$

В присутствии аминов экспериментальные данные хорошо воспроизводятся. Как было показано в работе [1], существуют концентрации аминов $[A]_*$, при которых происходит запределивание W_n, причем увеличение числа оксигрупп в молекуле амина приводит к уменьшению $[A]_*$. Как видно из рис. 2, аналогичное явление имеется и в случае зависимости $\overline{P}$ от $[A]_0$, что соответствует зависимости W_n от $[A]_0^*$.

Зависимости, изображенные на рис. 3, можно выразить следующим обобщенным эмпирическим уравнением:

$$(1/\overline{P} - 1/\overline{P}_0)^{-1} = \frac{b}{[A]_0} + a \qquad (2)$$

a и b являются функциями от природы амина, а

* На рис. 2 на оси абсцисс отложены не A_0, а $A_0^{1/6}$ с целью сохранения идентичности с зависимостью, приведенной в работе [1].

$$\overline{P_0} = f\{[\text{ПК}]_0,\ [\text{Е-30}]_0 \text{ и } t^\circ\}$$

Из уравнения (2) следует, что

$$1/\overline{P} = 1/\overline{P_0} + \frac{[A]_0}{b + a[A]_0} \qquad (3)$$

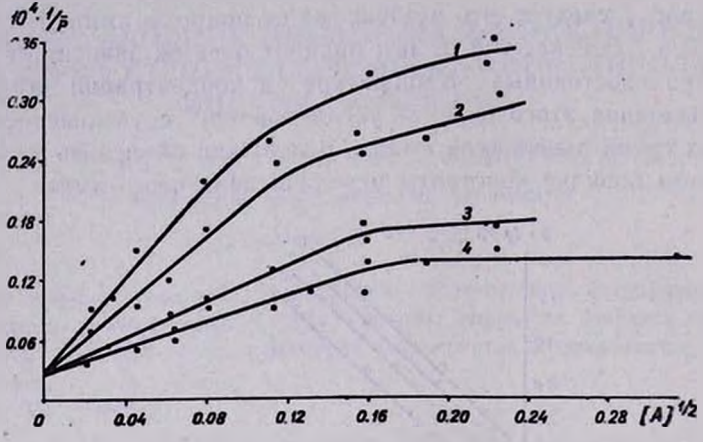


Рис. 2. Зависимость средней степени полимеризации от начальных концентраций аминов $[A_0]$ при $[\text{ПК}]_0 = 0{,}0017$ *моль/л*, $[\text{Эг}]_0 = 2\%$. $t = 30°$, 1 — ТЭА, 2 — ЭДЭА, 3 — ДЭЭА, 4 — ТЭ.

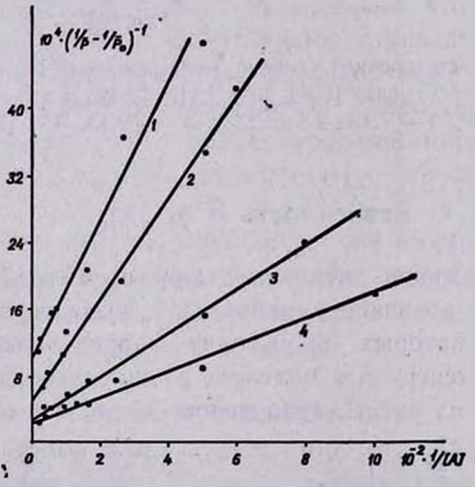


Рис. 3. Зависимость средней степени полимеризации от начальных концентраций аминов в координатах уравнения (2): 1 — ТЭА; 2 — ЭДЭА; 3 — ДЭЭА; 4 — ТЭ.

Исходя из увеличения растворимости амина в воде и уменьшения в «масле» с увеличением числа спиртовых групп можно полагать, что обрыв материальной цепи через молекулу амина происходит в слое эмульгатора. Так что ТЭА, являющийся, согласно нашим данным, наиболее эффективным передатчиком цепи среди изученных аминов, в

присутствии воды практически не растворяется в «масле» (в стироле и полимерно-мономерной частице). С другой стороны, полистирольные макрорадикалы практически отсутствуют в водной фазе. Эти данные указывают на то, что основным очагом роста и передачи цепи являются слои эмульгатора. Это заключение согласуется со следствиями, вытекающими из моделей, предложенных Медведевым [2] и Мелконяном [3].

ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱՅԻՆ ԷՄՈՒԼՍԻԱՆԵՐՈՒՄ ՍՏԻՐՈԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՄԻՋԻՆ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՎՐԱ

Ջ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիէթանոլ-, էթիլդիէթանոլ-, դիէթիլէթանոլ- և տրիէթիլամինների ազդեցությունը ջրային էմուլսիաներում ստիրոլի պոլիմերացման միջին աստիճանի վրա։ Ցույց է տրված, որ վերոհիշյալ ամինները հանդիսանում են շղթայի փոխանցիչներ, ըստ որում ամինի մոլեկուլում սպիրտային խմբերի թվի մեծացման հետ մեծանում է ամինի շղթան փոխանցելու ունակությունը։

EFFECT OF SOME AMINO ALCOHOLS ON THE MEAN POLYMERIZATION DEGREE OF STYRENE IN AQUEOUS SOLUTIONS

J. G. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

The effect of triethanol, ethyldiethanol, diethylethanol amines and triethylamine on the polymerization degree of styrene in aqueous emulsions has been studied.

It was assumed that the chain transfer ability of amines diminishes from triethanol amine to triethylamine.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Григорян,* Высокомол. соед., I6Б, 7 (1974).
2. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, под ред. акад. В. А. Каргина, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 5.
3. *Л. Г. Мелконян,* Уч. зап. ЕГУ, № 1, 111 (1970).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

УДК 541.127

О СВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ МИЦЕЛЛ

А. А. ШАГИНЯН и О. М. АЙВАЗЯН

Институт экспериментальной биологии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 II 1976

Исследовано влияние рода катиона и аниона электролита, а также мочевины на степень солюбилизации ряда веществ в мицеллах анионоактивного дифиля (пентадецилсульфонат натрия). Показано, что степень солюбилизации уменьшается прямолинейно с ростом стоксовского радиуса катиона, и что вещества, разрыхляющие структуру воды, приводят к уменьшению степени солюбилизации. Прямолинейное увеличение степени солюбилизации с ростом удельного гидрофобного объема мицеллы дало основание полагать, что последний является хорошим параметром, характеризующим солюбилизирующую способность мицелл.

Рис. 5, библ. ссылок 14.

Изучению процесса солюбилизации посвящено много работ [1—6], однако по настоящее время не установлена строгая корреляция между структурой мицелл и их солюбилизирующей способностью. Важность этого вопроса вытекает из существования специфических взаимодействий, имеющих место между молекулами солюбилизата и дифиля в мицеллах [7, 8], и крайней чувствительности структуры мицелл к внешним воздействиям [9].

С этой точки зрения представляет интерес наблюдение за изменением солюбилизирующей способности и структурных параметров мицелл под воздействием водорастворимых химически индифферентных веществ.

Для решения этой задачи нами исследовано влияние концентрации мочевины и электролита, а также рода аниона и катиона последнего на солюбилизацию неполярных и малополярных веществ в водно-мицеллярных растворах анионоактивного дифиля. Исследовано также влияние концентрации электролита и рода катиона на характеристическую вязкость мицелл.

Экспериментальные результаты и обсуждение

В качестве дифильного вещества был использован алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ промышленной марки К-30, характеристика которого приведена в [9]. В качестве водораствори-

мых добавок использованы HCl, LiCl, NaCl, KCl, CsCl, NH_4Cl, NaBr, KBr, $NaNO_3$, KNO_3, NaOH, мочевина марки «х.ч.», в качестве солюбилизата — *о*-ксилол (n_D^{20} 1,5054), *м*-ксилол (n_D^{20} 1,4972), *п*-ксилол (n_D^{20} 1,4958), бензол (n_D^{20} 1,5010), толуол (n_D^{20} 1,4969), гептан (n_D^{20} 1,3876), а также метилметакрилат (заводской продукт), промытый 5% раствором NaOH и водой до обесцвечивания, высушенный на безводном хлориде кальция и перегнанный в вакууме при 36° (n_D^{20} 1,4162, ρ_4^{20} = =0,945 *г/см*³). Величины солюбилизации определены по методике [10]. Вязкость растворов измерялась вискозиметром Убеллоде со временем истечения растворителя (бидистиллированная вода) 245,5 *сек*.

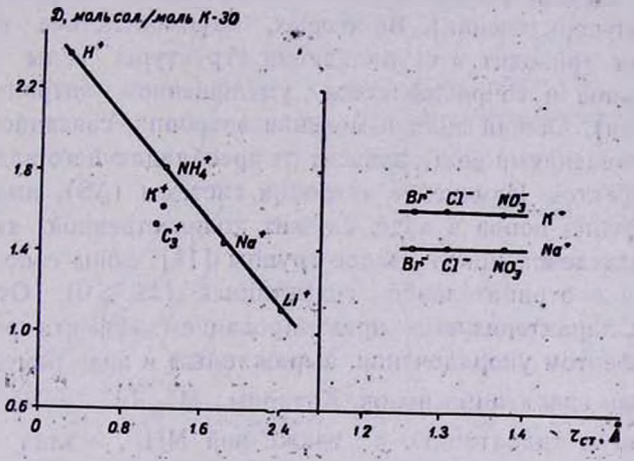


Рис. 1. Зависимость степени солюбилизации изомеров ксилола от величин гидратных радиусов катиона и аниона электролитов: HCl, LiCl, NaCl, KCl, CsCl, NH_4Cl, KBr, KNH_3, $NaNO_3$, NaBr. Концентрация электролита — 0,16 *моль/л*, t=22°С.

С целью выяснения влияния рода катиона (H^+, Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, NH_4^+) и аниона (Cl^-, Br^-, NO_3^-) электролита на солюбилизацию нами исследовано влияние HCl, LiCl, NaCl, KCl, CsCl, NH_4Cl и KBr, KNO_3, NaBr, $NaNO_3$ на величину солюбилизации ксилола в 5 вес. % водно-мицеллярном растворе К-30. Концентрация электролита поддерживалась равной 0,16 *моль/л*. В качестве параметра, характеризующего ион в воде, принят его гидратный радиус по Стоксу. На рис. 1 приведена зависимость степени солюбилизации изомеров ксилола (*моль сол./моль* К-30) от величин гидратного радиуса катиона и аниона. Как видим, увеличение гидратного радиуса катиона приводит к прямо пропорциональному уменьшению степени солюбилизации ксилола (степени солюбилизации *о-*, *м-* и *п*-ксилолов идентичны), в то время как род аниона практически не влияет на степень солюбилизации. Уменьшение степени солюбилизации с увеличением радиуса гидратированного катиона обусловлено затруднением приближения иона к заряженной поверхности мицеллы [1]. Однако из полученной закономерности K^+ и Cs^+ выпадают в сторону малых степеней со-

любилизации. Для выяснения причины этого отклонения необходимо учитывать двоякую роль ионов в водно-мицеллярном растворе.

Влияние ионов на структуру мицелл и через нее на солюбилизацию должно быть связано с их способностью непосредственно взаимодействовать с заряженной поверхностью мицелл и изменять структуру воды.

Изменение термодинамических свойств воды при введении в нее ионов связано с двумя вкладами их в изменение структуры воды. Во-первых, взаимодействие иона с молекулами воды приводит к нарушению взаимной упорядоченности ее молекул, характерной для чистой воды. Этот эффект сопровождается увеличением энтропии раствора (эффект разупорядочения). Во-вторых, взаимодействие иона с молекулами воды приводит к стабилизации структуры воды в гидратной оболочке ионов и сопровождается уменьшением энтропии (эффект упорядочения). Общий знак изменения энтропии, связанного со структурными изменениями воды, зависит от преобладающего влияния одного из этих эффектов. Изменение энтропии системы (ΔS), имеющее место при растворении ионов в воде, служит количественной характеристикой для разделения ионов на две группы [11]: ионы с положительной ($\Delta S < 0$) и с отрицательной гидратацией ($\Delta S > 0$). Отрицательная гидратация характеризуется превалированием эффекта разупорядочения над эффектом упорядочения, выражаемым в виде изменения энтропии воды при гидратации ионов. Катионы H^+, Li^+ и Na^+, имеющие положительную гидратацию, а также ион NH_4^+, малая отрицательная гидратация которого может компенсироваться образованием водородных связей с кислородом группы $-SO_3$ молекул К-30, действуют на структуру мицелл и, следовательно, на их солюбилизирующую способность через непосредственное взаимодействие с их заряженной поверхностью. Катионы же K^+, Cs^+, имеющие отрицательную гидратацию и по ее величине располагающиеся в ряду $K^+ < Cs^+$, должны вызывать изменение структуры мицелл как через кулоновское взаимодействие, так и разрыхление структуры воды на поверхности мицелл. И действительно, как видно из рис. 1, величина степени солюбилизации ксилола выпадает из общей закономерности в сторону уменьшения в ряду $K^+ < Cs^+$.

На рис. 2 приведены кривые изменения характеристической вязкости системы, являющейся параметром, определяющим структуру мицелл, в зависимости от концентрации и типа электролита. Из величин $[\eta]$, согласно [9], вычтен эффект электровязкости. Расположение K^+, по влиянию на $[\eta]$, в лиотропном ряду моновалентных катионов и выпадание Cs^+ из этого ряда дают основание полагать, что по влиянию на структуру мицелл эффект разрыхления воды в случае Cs^+ более значителен, чем в случае K^+.

Для выяснения влияния разрыхления структуры воды на изменение степени солюбилизации в отсутствие кулоновского взаимодействия нами исследовано влияние концентрации мочевины на степень солюбилизации толуола, гептана, метилметакрилата и изомеров ксилола. Как видно из рис. 3, увеличение концентрации мочевины приводит к уменьшению степени солюбилизации толуола, гептана и ксилола, а на степень солюбилизации метилметакрилата почти не влияет, что, очевидно, обусловлено способностью молекул мочевины расшатывать структуру воды [12] на поверхности мицелл. На полученных результатах, несомненно, может сказываться также способность мочевины самой, хотя и в малых количествах, солюбилизироваться в мицеллах.

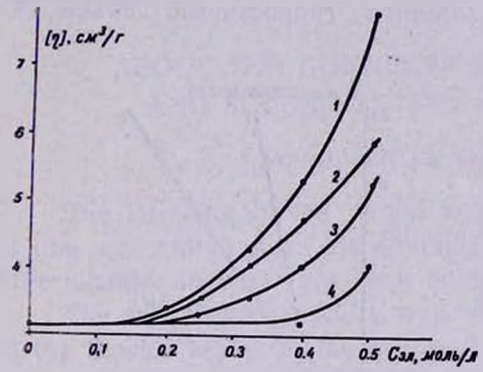


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости водно-мицеллярного раствора от концентрации: 1—KCl, 2—CsCl, 3—NaCl, 4—LiCl. $t=22°$.

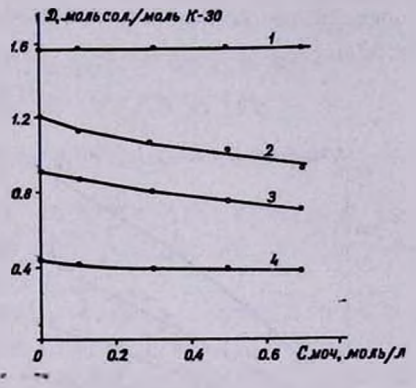


Рис. 3. Зависимость степени солюбилизации метилметакрилата (1), толуола (2), изомеров ксилола (3) и гептана (4) от концентрации мочевины. $t=22°$.

В работах [3—6] увеличение солюбилизации в присутствии электролита связывается с увеличением числа агрегации мицелл, что не имеет конкретного физического смысла. Как нами было установлено [9], под влиянием электролита в мицеллах происходят сложные структурные изменения, сопровождающиеся увеличением внутримицеллярной компактности, уменьшением степени гидратации и асимметризацией мицелл. Все это приводит к увеличению гидрофобности мицелл. Мерой гидрофобности является отношение гидрофобного объема (V — объем мицеллы без гидратной оболочки) к величине площади поверхности мицеллы (S), т. е. удельный гидрофобный объем мицеллы (V/S). Гидрофобизация мицеллы в первую очередь должна привести к увеличению V/S. На рис. 4 приведена зависимость V/S от концентрации NaCl для мицелл К-30, имеющих форму вытянутого и сплюснутого эллипсоидов вращения. V и S вычислены с использованием значений величин малой и большой полуосей мицелл, имеющих форму эллипсоидов вращения [9]. Как вид-

но из рис. 4, увеличение концентрации электролита приводит к росту V/S. Для определения влияния гидрофобности мицелл на степень солюбилизации нами исследовано влияние концентрации NaCl на степень солюбилизации бензола и изомеров ксилола (рис. 4). На основании данных рис. 4 получена зависимость степени солюбилизации бензола и ксилола от удельного гидрофобного объема мицелл, имеющих форму вытянутого и сплюснутого эллипсоидов вращения. Как видно из рис. 5, степень солюбилизации независимо от формы мицелл растет прямо пропорционально увеличению V/S. Эти данные дают основание полагать, что удельный гидрофобный объем мицеллы является удобным параметром для определения ее солюбилизирующей способности. Полученное увеличение степени солюбилизации бензола с ростом V/S говорит в пользу механизма, предполагающего, что зоной преимущественной локализации бензола является гидрофобный объем мицеллы [13].

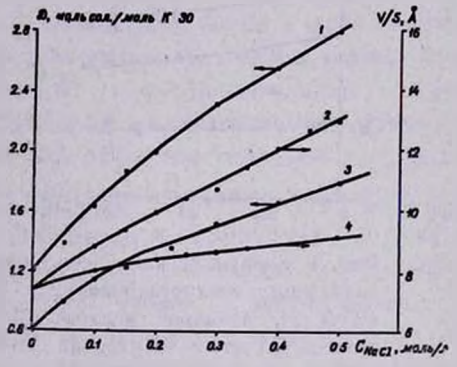


Рис. 4. Зависимость степени солюбилизации бензола (1), изомеров ксилола (3), а также V/S мицелл, формы вытянутого (4) и сплюснутого (2) эллипсоидов вращения от концентрации NaCl. $t=22°$.

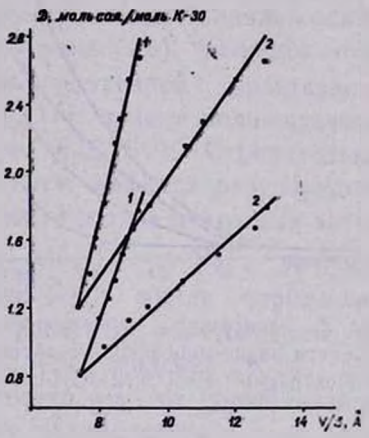


Рис. 5. Зависимость солюбилизации бензола (○) и изомеров ксилола (●) от V/S для мицелл формы вытянутого (1) и сплюснутого (2) эллипсоидов вращения.

Исходя из вышеизложенных соображений, механизм действия мочевины на солюбилизирующую способность мицелл можно представить следующим образом. Расшатывание структуры воды на поверхности мицеллы мочевиной [12], вследствие увеличения ККМ [14], приводит к уменьшению размеров и, следовательно, удельного гидрофобного объема мицелл, тем самым вызывая уменьшение степени солюбилизации неполярных веществ (рис. 3). Однако в случае веществ, способных в ощутимых количествах локализоваться на поверхности мицелл, уменьшение степени солюбилизации, вызванное уменьшением V/S, может компенсироваться увеличением количества солюбилизата на поверхности мицелл за счет роста их суммарной поверхности, что и наблюдается в случае метилметакрилата (рис. 3).

ՄԻՑԵԼԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԵՎ ՆՐԱ ՍՈԼՅՈՒԲԻԼԱՑՄԱՆ ԸՆԴՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՄԻՋԵՎ ԵՂԱԾ ԿԱՊԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ՇԱՀԻՆՅԱՆ և Հ. Մ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ

Հետազոտված է էլեկտրոլիտի կատիոնի և անիոնի, ինչպես նաև միզանյութի կոնցենտրացիայի ազդեցությունն անիոնային երկսեր նյութի ($C_{15}H_{31}SO_3Na$) միցելներում մի շարք նյութերի սոլյուբիլացման վրա։

Ցույց է տրված, որ սոլյուբիլացման աստիճանը կատիոնի ստոքսյան շառավիղի մեծացումից փոքրանում է ուղղագծային օրենքով։

Սոլյուբիլման աստիճանի ուղղագծային աճը կախված միցելի տեսակարար հիդրոֆոբ ծավալի աճից թույլ է տալիս ենթադրելու, որ վերջինս կարող է հանդիսանալ միցելի սոլյուբիլող ընդունակությունը բնորոշող հարմար պարամետր։

ABOUT THE CONNECTION BETWEEN STRUCTURE AND SOLUBILIZATION ABILITY OF MICELLES

A. A. SHAHINIAN and H. M. AYVAZIAN

The influence of the cation and the anion of electrolytes and that of urea concentration on the solubilization ability of the the anionic amfifile micelles in water has been investigated.

The solubilization ability was shown to decrease with an increase in the Stock's radius of the cation. As the linear increase in the solubilization degree depends on the micelle specific hydrophobic volume change the latter may become a suitable parameter characterizing the micelle solubilization ability.

ЛИТЕРАТУРА

1. *P. Mukerjee, K. J. Mysels, P. Kapauan*, J. Phys. Chem., 71, 4166 (1967).
2. *E. W. Anacker, R. D. Geer*, J. Colloid Interface Sci., 35, 411 (1971).
3. *К. Шинода, Т. Накагаотва, Б. Тамамуси, Т. Иссемура*, Коллоидные поверхностноактивные вещества, Изд. «Мир», М., 1966.
4. *П. А. Демченко*, Исследоваение в области коллоидной химии поверхностноактивных веществ, Киев, 1964; *П. А. Демченко, В. А. Ярощенко*, Колл. ж., 35, 751 (1973).
5. *В. А. Волков, С. Л. Талмуд*, Колл. ж., 28, 343 (1966).
6. *H. Klevens*, Chem-Rev., 41, 1 (1950).
7. *А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Д. А. Варданян*, Колл. ж., 38, 209 (1976).
8. *А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Д. А. Варданян*, Колл. ж., 38, № 5 (1976).
9. *Ю. Е. Налбандян, А. А. Шагинян, О.М. Айвазян, Ш. А. Маркарян, Л. Г. Мелконян*, Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума, Пущино, 1976, стр. 27.
10. *А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Л. Г. Мелконян*, Арм. хим. ж., 27, 904 (1974).
11. *Г. А. Крестов*, Термодинамика ионных процессов в растворах, Изд. «Химия», Л., 1973.
12. *M. Aby-Hamidyyah*, J. Phys. Chem., 69, 2720 (1965).
13. *J. C. Eriksson*, Acta Chem. Scand., 17, 1478 (1963).
14. *M. J. Schick*, J. Phys. Chem., 68, 3785 (1969).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.32+546.33+546.681+548.736.4

ИЗУЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ Ga_2O_3—K_2O—H_2O ПРИ 20—90°С

С. В. ГЕВОРКЯН, Д. Г. АСЛАНЯН и Л. А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 III 1976

Изучена диаграмма растворимости системы Ga_2O_3—K_2O—H_2O при 20—90°. Показано, что характер изменения кривых растворимости для всех температур один и тот же: в равновесии с растворами левых ветвей кривых находится безводная окись галлия Ga_2O_3, правых—водорастворимые галлаты калия $K_2O{\cdot}Ga_2O_3{\cdot}nH_2O$. Максимум растворимости окиси галлия в растворах едкого кали составляет: ~52,5% Ga_2O_3 при содержании 15% K_2O (для 90°), ~38% Ga_2O_3 при ~20% K_2O (для 60°) и ~37% Ga_2O_3 при ~23% K_2O (для 20°).

С повышением содержания едкого кали в растворе вышеуказанных концентраций для всех температур растворимость гидрогаллатов падает. Повышение температуры от 20 до 90° понижает содержание воды в кристаллогидратах от 7 до 4 молей.

Рис. 2, библ. ссылок 5.

Ранее нами была исследована диаграмма растворимости системы Ga_2O_3—Na_2O—H_2O при 20—90° [1], а также исследована нами при 90° [3], а Ивановым-Эмином [2]—при 20° изотерма растворимости системы Ga_2O_3—K_2O—H_2O.

В настоящей работе исследованы еще две изотермы растворимости этой системы при 60 и 20°. Методики экспериментов и анализов описаны в [1,4,5].

Кривая на рис. 1 представляет собой равновесную изотерму растворимости системы Ga_2O_3—K_2O—H_2O при 60°. Она состоит из двух, сходящихся в максимуме, ветвей: АВ—растворимости окиси галлия (кривая галлатных растворов, находящихся в равновесии с Ga_2O_3), ВС—растворимости гидрогаллата калия $K_2O{\cdot}Ga_2O_3{\cdot}5H_2O$.

Максимум на кривой растворимости получен экстраполяцией левой и правой ветвей и равен ~38% Ga_2O_3 при содержании 20% K_2O. При повышении содержания окиси калия в растворе от 0 до 20% растворимость Ga_2O_3 в фильтрате увеличивается, достигая ~38%, а при дальнейшем повышении уменьшается до 12% при 43% K_2O.

В равновесии с растворами левой ветви кривой находится безводная кристаллическая Ga_2O_3, а правой—гидрогаллат калия ($K_2O{\cdot}Ga_2O_3$.

·$5H_2O$). При содержании окиси калия выше 43% кривая попадает в область кристаллизации гидроокиси калия.

Кристаллы гидрогаллата калия—изотропные прозрачные, бесцветные ромбы с коэффициентом преломления 1,53, определенным иммерсионным способом. Они хорошо растворимы в воде, очень гигроскопичны, расплываясь на воздухе, образуют в результате гидролиза $Ga_2O_3 \cdot 3H_2O$. На рис. 2 приведены для сравнения все три изотермы растворимости системы Ga_2O_3—K_2O—H_2O при 20, 60 и 90°. Они имеют одинаковый ход кривых и состоят из двух ветвей, сходящихся в максимуме. Левые ветви изотерм, соответствующие растворимости окиси галлия в едком кали при 20, 60 и 90°, показывают, что с увеличением концентрации едкого кали растворимость окиси галлия растет, причем при увеличении концентрации щелочи до 12—13% K_2O почти линейно, а затем кривая при 13—20% K_2O поворачивает круто вверх и незначительному увеличению концентрации едкого кали в 0,5—1% отвечает повышение растворимости окиси галлия на 10—20%.

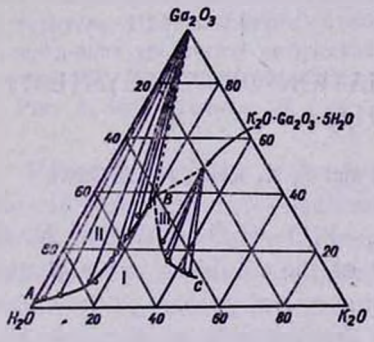


Рис. 1. Изотерма растворимости системы Ga_2O_3—K_2O—H_2O при 60°.

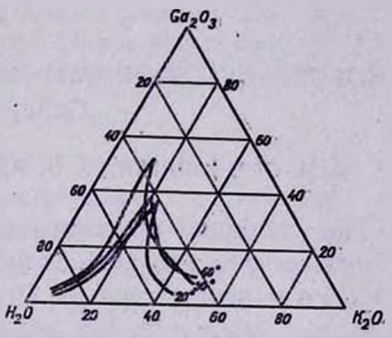


Рис. 2. Диаграмма растворимости системы Ga_2O_3—K_2O—H_2O при 20—90°.

Правые ветви изотерм, изображающие растворимость водорастворимых гидрогаллатов калия, показывают, что растворимость гидрогаллатов уменьшается как с повышением концентрации едкого кали, так и с понижением температуры. При этом в кристаллогидратах имеет место изменение количества молей воды от 4 до 7—8.

Из рис. 2 видно, что с повышением температуры увеличиваются и высоты максимумов: для 20° максимум соответствует ~37% Ga_2O_3 (при ~23% K_2O), для 60°—~38% Ga_2O_3 (при ~20% K_2O) и для 90°—~52% Ga_2O_3 (при ~15% K_2O).

Из приведенного следует, что максимумы растворимости окиси галлия в растворах галлата калия с повышением температуры сдвигаются в область более низких по K_2O концентраций.

Ga_2O_3-K_2O-H_2O ՍԻՍՏԵՄԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 20—90°

Ս. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Դ. Գ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Ga_2O_3-K_2O-H_2O սիստեմի լուծելիության դիագրամը 20—90°, ցույց է տրված, որ բոլոր ջերմաստիճանների համար լուծելիության կորերի փոփոխության բնույթը նույնն է, լուծելիության կորի ձախ մասի վրա գտնվող լուծույթները հավասարակշռության մեջ են անջուր բյուրեղական գալիումի օքսիդի Ga_2O_3, իսկ աջ մասի լուծույթները՝ ջրում լուծելի կալիումի հիդրոգալատների $K_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot nH_2O$ հետ։ Լուծույթներում կծու կալիումի պարունակությունը բարձրացնելիս ընկնում է հիդրոգալատների լուծելիությունը, իսկ K_2O-ի 40—45%-ից բարձր լինելու դեպքում տեղի է ունենում ոչ թե կալիումի գալատի, այլ կալիումի հիդրօքսիդի նստեցում։

Ջերմաստիճանի բարձրանալու դեպքում (20—90°) տեղի է ունենում կալիումի գալատի նստվածքում բյուրեղաջրի քանակի իջեցում 7-ից մինչև 4 մոլ։

SOLUBILITY DIAGRAMM INVESTIGATION OF THE SYSTEM Ga_2O_3—K_2O—H_2O

S. V. GUEVORKIAN, D. G. ASLANIAN and L. A. KHACHATRIAN

The solubility diagramm of Ga_2O_3—K_2O—H_2O between 20 and 90°C has been investigated. The character of the solubility curve changes was shown to be the same for all temperatures. Anhydrous gallium oxide was in equilibrium with the solutions on the left side of the solubility curve, while water-soluble potassium gallates K_2O—Ga_2O_3—nH_2O were in equilibrium with those on the right side.

The hydrogallate solubility was reduced on increasing the potassium oxide content in these solutions. Above a 40—45% concentration of the latter potassium hydroxide separated out. In case of increasing the temperature from 20 up to 90°C the crystallohydrate content in the potassium gallate was reduced from 7 down to 4 moles.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. В. Геворкян, Н. А. Гурович,* Изв. АН Арм. ССР, 10, 6 (1957), стр. 388.
2. *Б. Н. Иванов-Эмин, Л. А. Нисельсон, Н. И. Гвоздева,* ЖНХ, 7, 5 (1962).
3. *С. В. Геворкян, Л. Г. Асланян, С. Т. Костанян,* Арм. хим. ж., 25, 113 (1972).
4. *В. Я. Аносов, С. А. Погодин,* Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, М.,-Л., 1947, стр. 678.
5. *Р. Пришибл,* Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, М., 1960, стр. 311.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

УДК 543.062+546.681

СОЭКСТРАКЦИЯ В СИСТЕМЕ ХЛОРГАЛЛАТ-АНИОН—ОСНОВНОЙ КРАСИТЕЛЬ—ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

В. М. ТАРАЯН и А. Н. ПОГОСЯН

Ереванский государственный университет
Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 IV 1976

Исследована экстракция галлия из сернокислых растворов в присутствии хлорида натрия и основного красителя метилового зеленого (МЗ) в зависимости от кислотности водной фазы, концентрации МЗ, анионного лиганда и природы органического растворителя. При понижении кислотности, а также повышении концентрации МЗ и хлорид-иона увеличение оптической плотности в 1,5 раза обусловлено соэкстракцией хлорида МЗ. Последняя подавляется при замене бензола смесью бензол-этилацетат.

Рис. 4, библ. ссылок 10.

Ранее детальным исследованием ряда систем [1—9] было установлено, что при экстракционно-фотометрическом определении микроколичеств некоторых элементов основными красителями при определенных условиях извлекаются ионные ассоциаты с отношением компонентов—анионный комплекс элемента: катион красителя=1:2 или 1:1,5. Исследование спектров поглощения экстрактов показало, что в реакции принимают участие однопротонированные катионы красителя. Следовательно, указанное соотношение компонентов в экстрагируемом соединении имеет место в результате соэкстракции простой соли красителя (RX) с соответствующим ионным ассоциатом. Представлялось интересным выяснить, насколько распространено наблюденное явление в практике экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств различных элементов. В качестве исследуемой была избрана система: хлоргаллат-анион—основной краситель метиловый зеленый (МЗ)—органический растворитель.

Экспериментальная часть

Исходный раствор метилового зеленого (МЗ) готовили растворением навески препарата фирмы «Reanal» (С. I. 42590) в воде, запасной раствор галлия—растворением точной навески металлического галлия (о. ч.) в соляной кислоте, а затем для приготовления рабочих растворов разбавляли его в мерной колбе дистиллированной водой.

Кислотность водной фазы регулировали серной кислотой. В качестве анионного лиганда использовали хлорид натрия или лития. Из

органических растворителей пригодными оказались бензол, изообъемная смесь бензол-дихлорэтан и смесь бензола с этилацетатом (1:9). Равновесные значения pH водной фазы измеряли стеклянным электродом на потенциометре ЛПУ-01, а оптическую плотность экстрактов — при помощи спектрофотометра СФ-4А.

Методика. В пробирку с притертой пробкой емкостью 25 *мл* помещали измеренные объемы растворов кислоты, галлия, хлорида натрия, а после охлаждения раствора реагент-краситель и разбавляли водой до 10 *мл*. Подготовленный раствор встряхивали 1—2 мин. с равным объемом экстрагента ($V_{орг} = V_{води} = 10$ *мл*). Затем смесь центрифугировали и измеряли оптическую плотность экстрактов.

Влияние кислотности водной фазы на соотношение компонентов в экстрагируемом хлоргаллате МЗ. Для построения кривых насыщения соответствующие точки снимали при аналогичной концентрации МЗ, но при различной кислотности водной фазы: 7М, 5,5М и pH 1. Из приведенных на рис. 1а данных следует, что при экстракции из 7,0 М по серной кислоте водной фазы перегиб на кривой насыщения наступает при сравнительно низкой концентрации красителя.

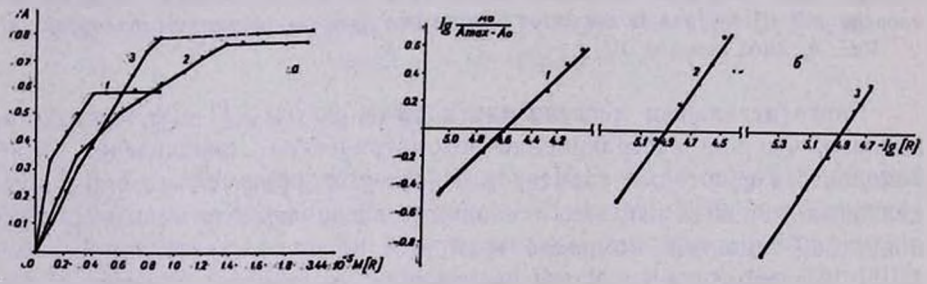


Рис. 1. а. Кривые насыщения бензольных и бензол-дихлорэтановых экстрактов в зависимости от кислотности водной фазы. [Ga]=7,15·10^{-5} М, $V_{орг}=V_{вод}=10$ *мл*, λ_{max}=630—635 *нм*. 1 — [H_2SO_4]=7,0 М, [NaCl]=1,8 М; экстрагент — бензол : дихлорэтан, 1 : 1; 2 — [H_2SO_4]=5,5 М; [NaCl]=1,8 М; экстрагент — бензол : дихлорэтан, 1 : 1, 3 — pH=1,0. [LiCl]=10 М, экстрагент — бензол.

б. Определение отношения компонентов в экстрагируемых соединениях методом сдвига равновесия: 1 — [H_2SO_4]=7,0 М, n=1,0, экстрагент — бензол : дихлорэтан, 1 : 1; 2 — [H_2SO_4]=5,5 М, n=1,5, экстрагент — бензол : дихлорэтан, 1 : 1; 3 — pH=1,0, n=1,6 экстрагент — бензол.

С понижением кислотности водной фазы (5 М H_2SO_4) постоянное значение оптической плотности наблюдается при заметно более высокой концентрации реагента-красителя (кр. 2). Дальнейшее снижение кислотности осуществляли ранее нами разработанным методом [10], где извлечение хлоргаллат-аниона проводили за счет повышения концентрации анионного лиганда, а именно, из 10 М по хлориду лития растворов. Разницу в оптической плотности экстрактов в области насыщения для кр. 1, 2, 3, несомненно, следует объяснить различным отношением компонентов в экстрагируемом соединении. Последнее было

подтверждено методом сдвига равновесия (рис. 1б)*. При этом отношение компонентов, т. е. число *n*, в исследуемых соединениях меняется от 1,0 до 1,6 параллельно снижению кислотности.

Влияние концентрации реагента-красителя на отношение компонентов в экстрагируемом хлоргаллате МЗ. С этой целью кривые насыщения снимали при постоянной кислотности (5,5 М H_2SO_4) водной фазы и постоянной концентрации анионного лиганда (1,8 М NaCl), но при переменной концентрации МЗ (рис. 2а). Перегиб на приведенных кривых наблюдается при различной концентрации реагента. При самой низкой концентрации реагента область насыщения характеризуется заметно более низким значением оптической плотности, примерно в 1,5 раза, по сравнению с кр. 2, 3 и 4, характеризующимися одним и тем же значением оптической плотности. Это свидетельствует о том, что повышение оптической плотности, вызванное повышением концентрации реагента-красителя, тем не менее приводит к одному и тому же постоянному отношению компонентов в экстрагируемом соединении. Этот вывод был подтвержден методом сдвига равновесия (рис. 2б).

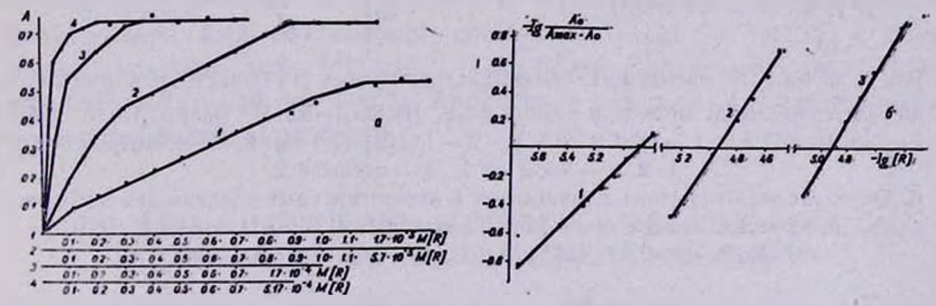


Рис. 2. а. Кривые насыщения бензол-дихлорэтановых экстрактов в зависимости от концентрации реагента в водной фазе. [Ga]=7,5·10^{-5} М; [NaCl]=1,8 М; [H_2SO_4]=5,5 М; $V_{орг}=V_{вод}=10$ *мл*, $\lambda_{max}=630$—635 *нм*. 1, 2, 3, 4 — масштаб 1, 2, 3, 4, соответственно.

б. Определение отношения компонентов в экстрагируемых соединениях методом сдвига равновесия при различной концентрации реагента, экстрагент — бензол : дихлорэтан, 1 : 1. [H_2SO_4]=5,5 М; [Ga]=7,15·10^{-5} М; [NaCl]=1,8 М. 1 — $n=1{,}1$, 2, 3 — $n=1{,}5$.

Влияние концентрации анионного лиганда на отношение компонентов в экстрагируемом хлоргаллате МЗ. В этой серии опытов кривые насыщения снимали при постоянной кислотности (5,5 М H_2SO_4), но при трех различных концентрациях хлорида натрия (0,9, 1,8, 2,7 М). Перегиб на приведенных кривых отмечается при несколько отличной концентрации МЗ и для достижения максимальной и постоянной оптической плотности экстракта при 0,9 М NaCl требуется заметно повы-

* Аналогичные результаты были получены и методом изомольных серий.

сить концентрацию МЗ (рис. 3а, кр. 1). При дальнейшем повышении концентрации NaCl перегиб на кривой насыщения наблюдается при несколько более низкой концентрации МЗ, но максимальное и постоянное значение оптических плотностей соответствующих экстрактов совпадает, что свидетельствует об аналогичном соотношении компонентов в хлоргаллате МЗ (рис. 3а, кр. 2 и 3). Необходимо отметить, что дальнейшее одновременное повышение концентрации лиганда и МЗ практически не влияет на оптическую плотонсть экстрактов хлоргаллата МЗ, т. е. на соотношение компонентов в последнем (рис. 3б, кр. 4).

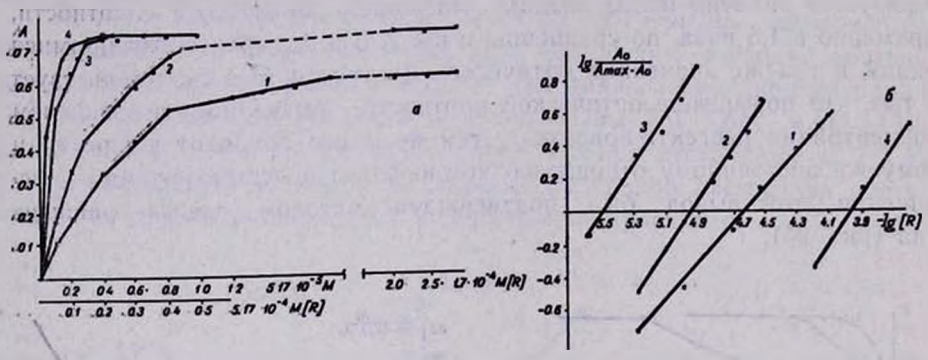


Рис. 3. а. Кривые насыщения бензол-дихлорэтановых (1 : 1) экстрактов при различном содержании лиганда в водной фазе. $[H_2SO_4]=5{,}5$ М; $[Ga]=7{,}15\cdot10^{-5}$ М; $\lambda_{max}=630$—635 *нм*. 1 — [NaCl] = 0,9 М; 2 — [NaCl] = 1,8 М; 3, 4 — [NaCl] = 2,7 М; 1, 2, 3 — масштаб 1, 4 — масштаб 2.

б. Определение отношения компонентов в экстрагируемых соединениях методом сдвига равновесия, экстрагент — бензол : дихлорэтан, 1 : 1, 1 — $n=1{,}1$, [NaCl] = = 0,9 М; 2 — $n=1{,}5$, [NaCl] = 1,8 М; 3, 4 — $n=1{,}5$, [NaCl] = 2,7 М.

Приведенные данные доказывают, что повышение оптической плотности экстрактов примерно в 1,5 раза при пониженной кислотности, а также при повышении концентрации МЗ и хлорид-иона обусловлено соэкстракцией простой соли красителя. Извлекается, очевидно, соединение ионного ассоциата $[R^+GaCl_4^-]$ с простой солью реагента с соотношением компонентов $GaCl_4^- : R^+ = 2 : 3$.

Влияние природы органического растворителя на отношение компонентов в хлоргаллате МЗ. Возможность соэкстракции должна зависеть от природы растворителя, применяемого для извлечения ионного ассоциата. В вышеописанных опытах применяли бинарную смесь бензол-дихлорэтан и бензол. Интересно было проверить влияние природы растворителя на отношение компонентов в экстрагируемом ионном ассоциате. С этой целью в качестве экстрагента была испытана бинарная смесь бензол-этилацетат (1:9). В соответствующих водных фазах галлий практически отсутствует. Поэтому меньшая оптическая плотность бензол-этилацетатного экстракта по сравнению с оптической плотностью бензольного экстракта (рис. 4, кр. 1 и 2) говорит об

отсутствии соэкстракции простой соли МЗ. На этом основании в случае применения смеси бензол-этилацетат следовало ожидать соот-

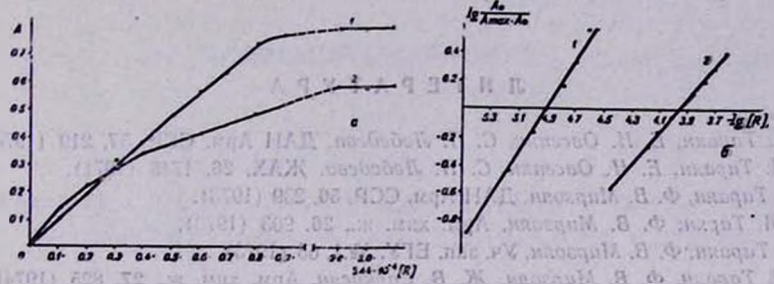


Рис. 4. а. Кривые насыщения экстрактов в зависимости от природы органического растворителя. [LiCl] = 10 М, pH = 1,0, [Ga] = $7{,}15 \cdot 10^{-5}$ М, λ_{max} = 630—635 *нм*. 1 — экстрагент — бензол, [R] = $3{,}44 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — экстрагент — бензол : этилацетат, 1 : 9, [R] = $3{,}44 \cdot 10^{-4}$ М.

б. Определение отношения компонентов в экстрагируемых соединениях методом сдвига равновесия. 1 — n = 1,6, экстрагент — бензол; 2 — n = 1,1, экстрагент — бензол—этилацетат, 1 : 9.

ветствующей разницы и в отношении компонентов. В органическую фазу должен был извлекаться ионный ассоциат $[R^+GaCl_4^-]$ с соотношением компонентов 1:1, что и было подтверждено методом сдвига равновесия (рис. 4б, кр. 1 и 2). Аналогично результаты были получены и методом изомольных серий.

ՀԱՐԱԿԻՑ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ ՔԼՈՐԴԱԼԱՏ–ԱՆԻՈՆ—ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ—ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԼՈՒԾԻՉ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ա. Ն. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Հետազոտված է գալիումի էքստրակցիան ծծմբաթթվային լուծույթներից նատրիումի քլորիդի և հիմնային ներկանյութ մեթիլային կանաչի (ՄԿ) ներկայությամբ, կախված ջրային ֆազի թթվայնությունից, ՄԿ կոնցենտրացիայից անիոնային լիգանդի կոնցենտրացիայից և օրգանական լուծիչի բնույթից։ Թթվայնության նվազման, ինչպես նաև ներկի և քլորիդ-իոնի կոնցենտրացիայի բարձրացման դեպքում օպտիկական խտության աճը 1,5 անգամ պայմանավորված է ներկի քլորիդի հարակից էքստրակցիայով։ Վերջինս ճնշվում է բենզոլը բենզոլ-էթիլացետատ (1:9) խառնուրդով փոխարինելիս։

COEXTRACTION IN A CHLOROGALLATE ANION—BASIC DYE—ORGANIC SOLVENT SYSTEM

V. M. TARAYAN and A. N. POGHOSSIAN

Gallium extraction was investigated in sulphuric acid solutions. It was shown that the simple salt of the dye was coextracted when the

acidity was decreased and the anion ligand and reagent dye concentrations were increased. On replacing benzene by a benzene-ethyl acetate mixture the latter phenomenon is depressed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева,* ДАН Арм. ССР, 57, 219 (1970).
2. *В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева.* ЖАХ, 26, 1745 (1971).
3. *В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян,* ДАН Арм. ССР, 56, 239 (1973).
4. *В. М. Тарян, Ф. В. Мирзоян,* Арм. хим. ж., 26, 903 (1973).
5. *В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян,* Уч. зап. ЕГУ, № 1, 65 (1973).
6. *М. В. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян,* Арм. хим. ж., 27, 825 (1974).
7. *В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, С. П. Лебедева, В. В. Багреев, Ю. А. Золотов,* ЖАХ, 29, 2372 (1974).
8. *В. М. Тараян, А. Н. Погосян,* Арм. хим. ж., 28, 985 (1975).
9. *В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян,* Арм. хим. ж., 28, 992 (1975).
10. *В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. Н. Погосян,* ДАН Арм. ССР, 54, 104 (1972).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.812+661.717.3

ГИДРОЛИЗ 4-КАРБЭТОКСИ-5,6,6-ТРИАЛКИЛ-3,6-ДИГИДРОПИРОНОВ-2 В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

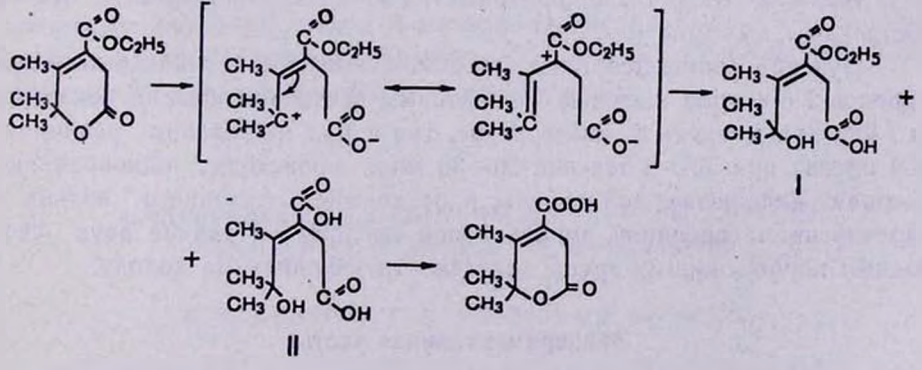
А. А. АВЕТИСЯН, С. Х. КАРАГЕЗ и М. Т. ДАНГЯН
Ереванский государственный университет

Поступило 29 III 1976

Изучено взаимодействие 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 с водой, водной и спиртовой щелочью. Установлено, что под действием воды происходит раскрытие лактонного кольца, а в зависимости от условий реакции и одновременный гидролиз сложноэфирной группы. Нагревание реакционной смеси приводит к циклизации продуктов реакции.
Библ. ссылок 3.

Ранее нами было показано, что при взаимодействии 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиронов-2 с водными растворами различных первичных и вторичных аминов происходит раскрытие лактонного кольца по связи 1—6 с образованием замещенных моноэфиров соответствующих двухосновных аминокислот [1].

Аналогичное явление наблюдалось с 6-алкил-3-карбэтоксипиронами, образующими под действием различных аминов α-карбэтоксиаминоалкадиен-2,4-овые кислоты вместо ожидаемых амидов 6-алкил-α-пирон-3-карбоновых кислот [2]. Своеобразное поведение 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиронов-2 с водными аминами можно объяснить протеканием реакции по механизму SN_1 согласно схеме



В данной работе изучен гидролиз 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиронов-2 в водно-органических средах.

Нами установлено, что 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропироны-2 исключительно легко гидролизуются уже под действием воды. Реакцию проводили как при комнатной температуре, так и при нагревании. За ходом ее следили по изменению pH среды. Измерение pH проводили на pH-метре ЛПУ-01. Измеряли pH 47 *г* 10^{-3} М раствора в течение 2,5 час. каждые полчаса. pH раствора падает с 2,90 до 2.75.

Так же измерялась и удельная электропроводность раствора. Оказалось, что она повышается в течение 1,5 час, после чего остается постоянной. Измерения проводились на реоходном мосту р-38 с использованием платиновой ячейки, расстояние между электродами $l = 10$ *см*, площадь электродов 1 $см^2$.

Исследования показали, что при проведении реакции на холоду в течение 7—8 час. получается смесь этилового эфира α-карбоксиметил-β, γ-диметил-γ-оксипентен-2-овой кислоты и соответствующей свободной кислоты с выходами до 16 и 34%, соответственно. Строение полученных веществ доказано спектральными данными и химическими методами.

В ИК спектрах найдены характерные частоты поглощения в областях 3384, 3396, 3490 $см^{-1}$, характерные для OH группы, и 1628, 1630 $см^{-1}$ — для двойной связи.

При повышении температуры (80°, 7 час.) выход кислоты повышается до 39%, а эфира снижается до 14%. Более длительное нагревание (15 час.) реакционной смеси при той же температуре приводит к образованию смеси α-карбоксиметил-β, γ-диметил-γ-оксипентен-2-овой кислоты и продукта ее циклизации—4-карбокси-5,6,6-триметил-3,3-дигидропирона-2 с выходами 56 и 20%, соответственно.

При проведении реакции на холоду в течение 48 час. единственным продуктом, получающимся с почти количественным выходом (до 85%), является α-карбоксиметил-β, γ-диметил-γ-оксипентон-2-овая кислота. Специально поставленными опытами установлено, что длительным нагреванием (до 8 час., при ~90°) α-карбоксиметил-β, γ-диметил-γ-оксипентен-2-овая кислота может быть подвергнута циклизации с образованием 4-карбокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 с количественным выходом (~82%).

Изучение взаимодействия 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиронов-2 с водной щелочью и спиртовым раствором щелочи показало, что как при комнатной температуре, так и при нагревании реакционной смеси при 50° в течение 20—30 мин. происходят одновременно гидролиз сложноэфирной группы и раскрытие лактонного кольца с образованием свободной дикарбоновой кислоты. Наличие двух свободных карбоксильных групп доказано титрованием на холоду.

Экспериментальная часть

Гидролиз 4 - карбэтокси - 5,6,6-триметил - 3,6 - дигидропирона - 2.

а) Смесь 3 *г* (0,014 моля) 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропи-

рона-2 и 8 *мл* воды оставляли при комнатной температуре на 7 час. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали. Получено 0,95 *г* (33,6%) α-карбоксиметил-β, γ-диметил-γ-оксипентен-2-овой кислоты (II) с т. пл. 80—81° (из ксилола). Найдено %: C 53,50; H 7,3. $C_9H_{14}O_5$. Вычислено %: C 53,46; H 6,93.

Получено также 0,5 *г* (15,6%) этилового эфира α-карбоксиметил-β, γ-диметил-γ-оксипентен-2-овой кислоты (I) с т. пл. 103—104° (из гексана). Найдено%: C 57,80; H 7,75. $C_{11}H_{18}O_5$. Вычислено %: C 57,39; H 7,82.

б) Смесь 1,2 *г* (0,006 моля) 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 и 3 *мл* воды оставляли на 48 час. при комнатной температуре. После отгонки воды получен 1 *г* (83,3%) II с т. пл. 80—81° (из ксилола).

в) Смесь 2 *г* (0,009 моля) 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 и 5 *мл* воды кипятили 7 час. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали. Получено 0,5 *г* II с т. пл. 80—81°. После отгонки воды из фильтрата и перекристаллизации из ксилола получено еще 0,2 *г* II. Общий выход II 38,8%. Одновременно выделено 0,3 *г* (14,3%) I с т. пл. 103—104° (из гексана).

г) Смесь 2 *г* (0,009 моля) 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 и 5 *мл* воды кипятили 15 час. После отгонки воды получен 1 *г* (55,5%) II и 0,3 *г* (19,3%) 4-карбокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 с т. пл. 180—181° (из ксилола) [3].

Щелочной гидролиз 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2. Смесь 1,5 *г* (0,007 моля) эфиролактона и 12 *г* 20% спиртового раствора едкого натра нагревали при 50° 30 мин. Реакционную массу подкисляли разбавленной (1:1) соляной кислотой, экстрагировали эфиром и эфирные вытяжки сушили над сульфатом магния. После отгонки растворителя получено 0,7 *г* (61,4%) II с т. пл. 80—81° и 0,3 *г* (23,2%) 4-карбокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 с т. пл. 180—181° (из ксилола).

Циклизация α-карбоксиметил-β,γ-диметил-γ-оксипентен-2-овой кислоты. Раствор 0,8 *г* (0,004 мол) α-карбоксиметил-β, γ-диметил-γ-оксипентен-2-овой кислоты в 6 *мл* воды кипятили 8 час. После перекристаллизации из ксилола получено 0,6 *г* (81,5%) 4-карбокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 с т. пл. 180—181°.

4-ԿԱՐԲԷԹՕՔՍԻ-5,6,6-ՏՐԻՄԵԹԻԼ-3,6-ԴԻՀԻԴՐՈ-2-ՊԻՐՈՆԻ ՀԻԴՐՈԼԻԶԸ ՋՈՒՐ-ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ս. Խ. ԿԱՐԱԳՅՈԶՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4-կարբէթօքսի-5,6,6-տրիմեթիլ-3,6-դիհիդրո-2-պիրոնի հիդրոլիզը ջուր-օրգանական միջավայրում։ Ցույց է տրված, որ ջրի ներ-

կայուքյամբ ընթանում է լաքտոնային օղակի բացում և կախված ռեակցիայի պայմաններից միաժամանակ նաև էսթերային խմբի հիդրոլիզ։ Ռեակցիոն խառնուրդի երկարատև տաքացումը բերում է ռեակցիայի պրոդուկտի ցիկլացման՝ 4-կարբօքսի-5,6,6-տրիմեթիլ-3,6-դիհիդրո-2-պիրոնի առաջացմամբ։

HYDROLYSIS OF 4-CARBETHOXY-5,6,6-TRIALKYL-3,6-DIHYDRO-2-PYRONES IN AQUEOUS-ORGANIC MEDIUM

A. A. AVETISSIAN, S. Kh. KARAGYOZ and M. T. DANGHIAN

The hydrolysis of 4-carbethoxy-5,6,6-trimethyl-3,6-dihydro-2-pyrone has been studied in an aqueous-organic medium. It was established that opening of the lactone ring takes place in the presence of water together with simultaneous hydrolysis of the ester group depending on the reaction conditions.

Heating of the reaction mixture for a long time brings to cyclization of the reaction product forming 4-carboxy-5,6,6-trimethyl-3,6-dihydro-2-pyrone.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Аветисян, К. Г. Акопян, А. Г. Акопян, М. Т. Дангян,* Арм. хим. ж., 26, 478 (1973).
2. *Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов,* ЖОХ, 28, 3020 (1958).
3. *А. А. Аветисян, К. Г. Акопян, М. Т. Дангян,* Арм. хим. ж., 26, 36 (1973).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

УДК 546.271+547.37

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,4-ДИАЛКОКСИБУТЕН-2-ИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ТЕТРА-*н*-БУТИЛДИБОРАНОМ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, С. М. МАРКАРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 IV 1976

Показано, что 1,4-диалкоксибутен-2-иловые эфиры при нагревании с тетра-*н*-бутилдибораном образуют алкокси (ди-*н*-бутил)боран, 4-алкоксибутен-1 и продукт гидроборирования последнего—4-алкоксибутил(ди-*н*-бутил)боран. Реакция может быть успешно осуществлена и при комнатной температуре.

Библ. ссылок 9.

Ранее нами было показано, что простые эфиры, содержащие группы с β, γ-двойной связью, при взаимодействии с тетра-*н*-бутилдибораном подвергаются гидроборированию с образованием β-алкоксиорганоборанов, дающих в результате β-отщепления алкены-1 и алкокси(ди-*н*-бутил)бораны [1].

В настоящей работе изучено взаимодействие 1,4-диэфиров с β, γ-непредельным общим радикалом строения I с тетра-*н*-бутилдибораном.

$$ROCH_2CH=CHCH_2OR$$
Iа, б

Iа. R=CH_3; Iб. R=C_2H_5

Нетрудно заметить, что из-за симметричности молекулы непредельного диэфира в результате атаки молекулой борана может образоваться только один продукт гидроборирования с атомом бора, находящимся в β-положении к одной эфирной группе и в γ-положении к другой. β-Распад этого продукта должен привести к ненасыщенному моноэфиру с концевой двойной связью по схеме

$$ROCH_2CH=CHCH_2OR + 1/2[(C_4H_9)_2BH]_2 \longrightarrow \underset{\underset{OR}{|}}{\overset{\overset{(C_4H_9)_2}{|}}{CH_2CH_2CHCH_2}}\overset{\overset{|}{B}\quad\overset{|}{OR}}{} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (C_4H_9)_2BOR + ROCH_2CH_2CH=CH_2$$

Последний в условиях реакции может подвергнуться гидроборированию с образованием насыщенного δ-алкоксибутил(ди-*н*-бутил)борана.

$$ROCH_2CH_2CH=CH_2 + 1/2[(C_4H_9)_2BH]_2 \longrightarrow ROCH_2CH_2CH_2CH_2B(C_4H_9)_2$$

Поставленные опыты оправдали наши ожидания. Взаимодействие 1,4-диметоксибутена-2 (Iа) с тетра-*н*-бутилдибораном при 95—100° в течение 10 час. привело к образованию метокси(ди-*н*-бутил)борана, 4-метоксибутена-1 и продукта его гидроборирования—4-метоксибутил(ди-*н*-бутил)борана с выходами 51, 40 и 10%, соответственно. Окислением последнего перекисью водорода в присутствии водного раствора едкого натра получен хроматографически чистый 1-окси-4-метоксибутан. Для идентификации 4-метоксибутена-1 и 4-метоксибутил(ди-*н*-бутил)борана был осуществлен их встречный синтез по схеме

$$CH_2=CHCH_2MgBr + ClCH_2OCH_3 \longrightarrow CH_2=CHCH_2CH_2OCH_3 \xrightarrow{1/2[(C_4H_9)_2BH]_2}$$

$$\longrightarrow (C_4H_9)_2BCH_2CH_2CH_2CH_2OCH_3 \xrightarrow{H_2O_2,\ NaOH} HOCH_2CH_2CH_2CH_2OCH_3$$

Сравнение ненасыщенного эфира и спиртоэфира проводилось с помощью ГЖХ, а также на основании физико-химических констант, сравнение δ-алкоксиборана—на основании последних и определения молекулярного веса (криоскопически).

Данные, аналогичные реакции с 1,4-диметоксибутеном-2, были получены при взаимодействии 1,4-диэтоксибутена-2 (Iб) с тетра-*н*-бутилдибораном. В этом случае имело место образование 54% этокси(ди-*н*-бутил)борана, 42% 4-этоксибутена-1 и 10% продукта его гидроборирования.

Как показали опыты, реакция диэфиров Iа,б с тетра-*н*-бутилдибораном может быть успешно осуществлена и при комнатной температуре. При 3-дневном стоянии при комнатной температуре получаются примерно такие же выходы продуктов реакции, что и при 10-часовом нагревании при 95—100°.

Следует отметить, что Шарфкином и Полом [2] изучено взаимодействие 1,4-дигалогенобутенов с дибораном. В результате реакции были получены 4-галогенобутен и продукт его гидроборирования.

Экспериментальная часть

1. Взаимодействие 1,4-диметоксибутен-2-илового эфира с тетра-н-бутилдибораном. а) При нагревании. К 8,5 *г* (0,0733 моля) 1,4-диметоксибутен-2-илового эфира [3] небольшими порциями прибавлено 8,0 *г* (0,0634 моля) тетра-*н*-бутилдиборана. Наблюдается сильное саморазогревание смеси (95—100°). После прибавления всего количества тетра-*н*-бутилдиборана реакционная смесь нагревалась 10 час. при 100°. Перегонкой получено 5,1 *г* (51%) метокси(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 63—67°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4155 [4]; 2,2 *г* (40%) 4-метоксибутен-1-илового эфира с т. кип. 64—68°/650 *мм*, n_D^{20} 1,3920 [5] и 1,4 *г* (10%) δ-метоксибутил(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 90—94°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4390. Найдено %: С 73,79; Н 13,61; В 5,15. $C_{13}H_{29}BO$. Вычислено %: С 73,58; Н 13,67; В 5,18. $M_{кр}$ 210, выч. 212. Окислением последнего получен

4-метоксибутанол-1 (80%) с т. кип. 71—72°/13 *мм*, n_D^{20} 1,4220 [6]. Обратно получено 3,4 *г* (40%) исходного эфира.

б) *При комнатной температуре.* Опыт проводился аналогично предыдущему при комнатной температуре. Из 6,7 *г* (0,0577 моля) 1,4-диметоксибутен-2-илового эфира и 6,4 *г* (0,0508 моля) тетра-*н*-бутилдиборана после 3-дневного стояния перегонкой получено 3,6 *г* (45,2%) метокси(ди-*н*-бутил)борана, 1,6 *г* (36,5%) 4-метоксибутен-1-илового эфира и 1,2 *г* (10,4%) δ-метоксибутил(ди-*н*-бутил)борана. Обратно выделено 3,3 *г* (49,2%) исходного эфира.

II. *Взаимодействие 1,4-диэтоксибутен-2-илового эфира с тетра-н-бутилдибораном. а) При нагревании.* Опыт проводился аналогично 1а. Из 9,4 *г* (0,065 моля) 1,4-диэтоксибутен-2-илового эфира [3] и 7,2 *г* (0,0571 моля) тетра-*н*-бутилдиборана получено 5,3 *г* (54%) этокси(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 72—75°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4160 [7, 8]; 2,4 *г* (42%) 4-этоксибутен-1-илового эфира с т. кип. 85—86°/650 *мм*, n_D^{20} 1,3965 [5] и 1,3 *г* (10%) δ-этоксибутил(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 103—113°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4298. Найдено %: C 73,98; H 13,59; B 4,76. $C_{14}H_{31}BO$. Вычислено %: C 74,33; H 13,71; B 4,86. $M_{кр}$ 227, выч. 226. Окислением последнего получен 4-этоксибутанол-1 с т. кип. 79—80°/13 *мм*, n_D^{20} 1,4230 [9]. Обратно выделено 3,8 *г* (40,4%) исходного эфира.

б) *При комнатной температуре.* Опыт проводился аналогично 1б. Из 8,9 *г* (0,018 моля) 1,4-диэтоксибутен-2-илового эфира и 6,8 *г* (0,054 моля) тетра-*н*-бутилдиборана получено 5,1 *г* (55,5%) этокси(ди-*н*-бутил)борана, 2,4 *г* (44%) 4-этоксибутен-1-илового эфира и 1,6 *г* (13%) δ-этоксибутил(ди-*н*-бутил)борана. Обратно выделено 3,3 *г* (37%) исходного эфира.

Окисление δ-метоксибутил(ди-н-бутил)борана. К 3,8 *г* (0,018 моля) δ-метоксибутил(ди-*н*-бутил)борана при охлаждении льдом и перемешивании в течение 15 мин. добавлена смесь 10 *мл* 3 М раствора едкого натра и 10 *мл* 30% перекиси водорода, а через некоторое время еще 10 *мл* H_2O_2. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 6 час. Раствор экстрагирован эфиром, эфирный раствор высушен. Перегонкой получено 1,3 *г* (70%) 4-метоксибутанола-1 с т. кип. 70—73°/12,5 *мм*, n_D^{20} 1,4218 [6].

1,4-ԴԻԱԼԿՕՔՍԻԲՈՒՏԵՆ-2-ԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԵՏՐԱ-Ն-ԲՈՒՏԻԼԴԻԲՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱՐԴԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Յույց է տրված, որ 1,4-դիալկօքսիբուտեն-2-իլ եթերների և տետրա-ն-բուտիլդիբորանի փոխազդեցությունից ստացվում են մեթօքսի(դի-ն-բուտիլ)բորան, 4-մեթօքսիբուտեն-1 և վերջինիս հիդրոբորացված պրոդուկտը—4-մեթօքսի(դի-ն-բուտիլ)բորան։

INTERACTION OF 1,4-DIALKOXY-2-BUTENYL ETHERS WITH TETRA-*n*-BUTYLDIBORANE

H. B. BAGHDASSARIAN, S. M. MARKARIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown that by the interaction of the title ethers with tetra-*n*-butyldiborane methoxy(di-*n*-butyl)borane, 4-methoxybutene-1 and 4-methoxy-(di-*n*-butyl)borane are produced, the latter being the hydroboration product of 4-methoxybutene-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 28, 120 (1975).
2. *J. G. Sharffkin, S. H. Pohl,* J. Org. Chem., 29, 2050 (1964).
3. *А. Н. Пудовик,* ЖОХ, 19, 1179 (1949); *Г. М. Мкрян, А. А. Погосян,* ЖОрХ, 5, 1746 (1969).
4. *Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев,* Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1756; *Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев,* ДАН СССР, 136, 828 (1961).
5. *Parlselle,* Ann. Chim. et Phys., [8], 24, 327, 330.
6. *Palomaa, Jansson,* Ber., 64, 1607 (1931). *Palomaa, Erlkoski,* Ber., 71, 575 (1938).
7. *W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees,* J. Chem. Soc., 1964, 740.
8. *Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов,* ДАН СССР, 126, 575 (1959).
9. *Polomaa, Jansson,* Ber., 64 1609 (1931). *Wall, Claussen,* J. Am. Chem. Soc., 61, 2680 (1939).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

УДК 547.538.141

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-АЛКОКСИМЕТИЛ-4-ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Г. М. ПОГОСЯН, Э. В. ВАНЯН, Л. М. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 X 1974

Изучена радикальная полимеризация 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот в растворе в диметилформамиде в присутствии 0,5 мол.% (от мономера) динитрила азоизомасляной кислоты при 80°. Показано, что в изученном ряду убывание скорости полимеризации в зависимости от величины алкоксильной группы происходит в последовательности: $CH_3O > C_2H_5O > C_3H_7O > C_4H_9O$. Изучены термомеханические свойства полученных полимеров и установлено, что по мере удлинения цепи алкоксильной группы понижается температура стеклования. Показано, что при введении в молекулу 2-алкоксиметилстирола карбоксильной группы значительно повышается температура стеклования полученных полимеров.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 4.

Ранее нами было показано, что способность к радикальной полимеризации 2-алкоксиметилстиролов повышается с увеличением длины цепи алкоксильной группы [1].

В настоящей работе приводятся результаты радикальной полимеризации синтезированных нами ранее [2] некоторых 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот.

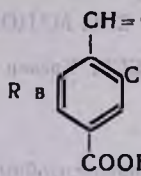
Полимеризацию указанных мономеров проводили в растворе в диметилформамиде (ДМФА) в присутствии 0,5 мол. % (от мономера) динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Выход, характеристическая вязкость [η] и температура стеклования (T_c) полученных полимеров приведены в таблице.

Для оценки способности 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот к полимеризации исследована зависимость выхода полимера от продолжительности процесса при 80° в присутствии 0,5 мол.% ДАК. На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации. Как видно из рисунка, глубина превращения всех мономеров вначале возрастает и примерно через 3 часа становится практически постоянной. Максимальная глубина полимеризации 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот в зависимости от величины алкоксигруппы составляет 60—78%. При сопоставлении кинетических кривых видно, что по скорости полимеризации мономеры образуют ряд: $CH_3O > C_2H_5O > C_3H_7O > C_4H_9O$ Изучены термомеханические свойства полученных полимеров. Как видно из полученных данных (табл. и рис. 2), с увеличением длины

алкоксильной группы T_c понижается. Введение в молекулы 2-алкоксиметилстиролов карбоксильной группы значительно повышает T_c полученных полимеров.

Таблица

Полимеризация 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот в 30% растворе в ДМФА в присутствии 0,5 мол. % ДАК (от мономера) при 80°; продолжительность полимеризации 5 час.

R в 	Выход полимера, %	[η] полимера, *дл/г*	T_c полимера, °C
CH_3	77,5	0,21	210
C_2H_5	75,2	0,23	205
C_3H_7	67,3	0,06	201
C_4H_9	61,2	0,21	190

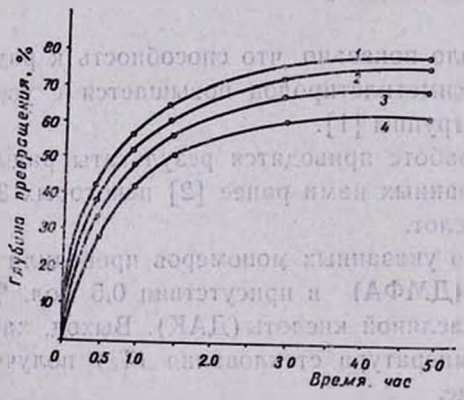


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот в растворе в ДМФА от продолжительности реакции; концентрация мономера 30%, инициатор ДАК 0,5 мол. % (от мономера), температура 80°. 1 — 3-метоксиметил-4-винилбензойная кислота, 2 — 3-этоксиметил-4-винилбензойная кислота, 3 — 3-пропоксиметил-4-винилбензойная кислота, 4 — 3-бутоксиметил-4-винилбензойная кислота.

Полимеры 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот представляют собой белые порошки, растворимые в диметилформамиде, метаноле и не растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах.

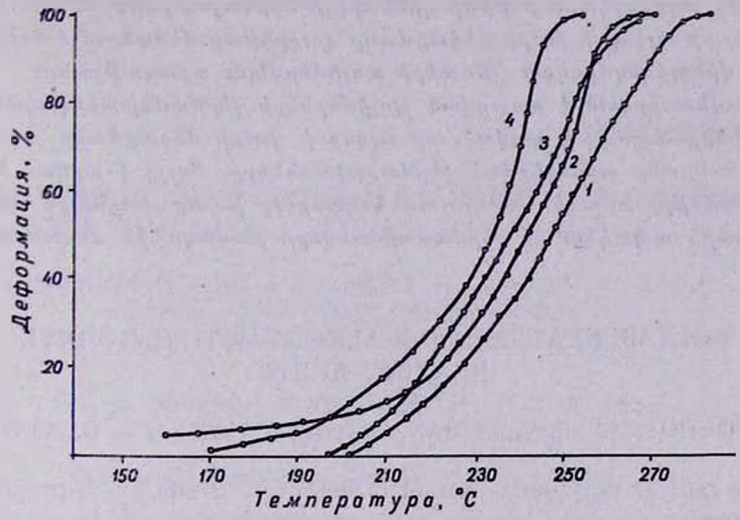


Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот. 1 — 3-метоксиметил-1-винилбензойная кислота, 2 — 3-этоксиметил-4-винилбензойная кислота, 3 — 3-пропоксиметил-4-винилбензойная кислота, 4 — 3-бутоксиметил-4-винилбензойная кислота.

Экспериментальная часть

Исходные 3-алкоксиметил-4-винилбензойные кислоты синтезировали по [2] и очищали 2-кратной перекристаллизацией из водного спирта (20%).

Полимеризацию синтезированных мономеров проводили в растворе ампульным методом [3]. Образовавшиеся полимеры очищали 2-кратным осаждением из диметилформамидных растворов диэтиловым эфиром. Полимеры отфильтровывали и после повторного осаждения сушили при 54° в вакууме (10—20 *мм*) до постоянного веса.

Термомеханические свойства очищенных образцов полимеров изучали на приборе, сконструированном Цетлиным и сотр. [4], позволяющем определять T_c порошкообразных высокомолекулярных веществ. При определении T_c прилагаемая нагрузка была равной 0,34 *кг/см*^{2}. Характеристические вязкости поли-3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот определяли, используя подкисленные диметилформамидные растворы при 20°.

3–ԱԼԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼ–4–ՎԻՆԻԼԲԵՆԶՈՅԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Է. Վ. ՎԱՆՅԱՆ, Լ. Մ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 3–ալկօքսիմեթիլ–4–վինիլբենզոյական թթուների ռադիկալային պոլիմերացումը դիմեթիլֆորմամիդի լուծույթում 0,5 մոլ.% (ըստ

մոնոմերի) ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ 80%-ում։ Ցույց է տրված, որ ալկօքսի խմբի մեծացմանը զուգընթաց մեծանում է 3-ալկօքսիմեթիլ-4-վինիլբենզոյական թթուների պոլիմերվելու արագությունը։

Ուսումնասիրված է ստացված պոլիմերների ջերմամեխանիկական հատկությունները և ցույց է տրված, որ ալկօքսի խմբի մեծացմանը զուգընթաց ընկնում է նրանց ապակեցման ջերմաստիճանները։ Ցույց է տրված նաև, որ 2-ալկօքսիմեթիլստիրոլի մոլեկուլում կարբօքսիլ խումբ մտցնելիս ստացված պոլիմերների ապակեցման ջերմաստիճանները բավականին մեծանում են։

POLYMERIZATION OF 3-ALKOXYMETHYL-4-VINYL BENZOIC ACIDS

G. M. POGHOSSIAN, E. V. VANIAN, L. M. HAKOPIAN and S. G. MATSOYAN

The radical polymerization of 3-methoxy, 3-ethoxy, 3-propoxy and 3-butoxymethyl-4-vinyl benzoic acids in dimethylformamide solution and in the presence of 0.5 mol. % (based on the monomer) of azoisobutyric acid dinitrile has been investigated. It has been shown that the polymerization rate increases with the increase of alkoxy groups.

The thermomechanical properties have been also investigated and it was established that the glass-transition temperature of the polymer is lowered with an increase in the chain length of alkoxy groups.

It has been shown that the glass-transition temperature increased considerably, when a carboxylic group was inserted into the 2-alkoxymethylstyrene molecule.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, Э. В. Ванян, С. Г. Мацоян,* Высокомол. соед., 13Б, 242 (1971).
2. *Г. М. Погосян, Э. В. Ванян, Л. М. Акопян, С. Г. Мацоян,* Арм. хим. ж., 26, 1046 (1973).
3. *Г. М. Погосян, Л. М. Акопян,, Э. В. Ванян, С. Г. Мацоян,* Высокомол. соед., 12Б, 142 (1970).
4. *Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин,* Зав. лаб., 22 352 (1956).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

УДК 542.952.6+677.862.23

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИС-γ-ХЛОРКРОТИЛИЗОЦИАНУРАТА С ВИНИЛКАРБОКСИЛАТАМИ

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА, ВИНИЛПРОПИОНАТА С ТРИС-γ-ХЛОРКРОТИЛИЗОЦИАНУРАТОМ В ВОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ

К. С. КОЧАРЯН, Г. П. ОГАНЕСЯН, Г. А. ИСАЯН, Д. А. СИМОНЯН и А. Г. САЯДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 30 III 1976

Изучена совместная полимеризация винилацетата (ВА), винилпропионата (ВПр) с трис-γ-хлоркротилизоциануратом (ТХКИЦ) в эмульсионной системе. Установлены некоторые закономерности этого процесса. Выяснены состав сополимера и его некоторые физико-механические свойства. Показано, что сополимерная водная дисперсия своими адгезионными и некоторыми физико-механическими свойствами, а также липкостью превосходит водную дисперсию гомополимеров.

Рис. 2. табл. 4, библ. ссылок 4.

Ранее нами была показана возможность введения в полимерную цепь винилкарбоксилатов изоциануровых звеньев путем совместной полимеризации в присутствии свободно-радикальных инициаторов в массе и растворителях, приводящей к получению растворимых и плавких форсополимеров [1]. При исследовании сополимеризации винилкарбоксилатов с ТХКИЦ в эмульсионной системе первоначальной задачей был выбор подходящей эмульсионной системы и установление оптимального режима процесса, позволяющих получить дисперсию, пригодную для применения в качестве адгезивов. Испробовались кислая и щелочная инициирующие системы: редокс [2] (перекись водорода—сульфат железа—уксусная кислота) и персульфат аммония, бикарбонат натрия [3]. В обеих системах в качестве эмульгатора применялись оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ) или поливиниловый спирт (ПВС).

Для сополимеризации винилкарбоксилатов с ТХКИЦ в редокс системе нами была выбрана следующая рецептура (вес. %): смесь мономеров—54, ОЭЦ—1,6, сернокислое закисное железо—0,003, уксусная кислота—0,8, перекись водорода—0,597, вода—43.

Исследования показали, что наилучшая воспроизводимость по конверсии и молекулярному весу сополимера обеспечивается 3-кратной подачей мономеров и инициатора, причем половина инициатора вводится в начале процесса.

Для выбора оптимального состава эмульсионной щелочной системы был проведен ряд опытов, в которых изменялись концентрации (%) защитного коллоида (ПВС) в пределах 2—3,5, пересульфата аммония 0,15—0,45 и буфера среды (бикарбонат натрия) 0,2—04, а содержание ТХКИЦ в мономерной смеси оставлялось постоянным и составляло 5 вес.%.

На основании полученных данных выбран следующий оптимальный состав эмульсионной системы (вес. %): вода—50, смесь мономеров 46,2, ПВС—3,0, персульфат аммония—0,4, бикарбонат натрия—0,4.

Ранее нами было показано, что в подобной эмульсионной системе полимеризация винилацетата завершается за 4—4,5 часа [4]. Между тем при содержании в винилацетате всего 5% ТХКИЦ в течение 6,5 час. глубина полимеризации не превышала 72%. Следует отметить, что с увеличением продолжительности процесса глубина полимеризации возрастает. Однако в этом случае образуется сшитый нерастворимый полимер, ввиду чего конверсия доводится до 80—85%.

В приведенной эмульсионной системе изучалось влияние содержания ТХКИЦ в мономерной смеси на скорость сополимеризации (рис. 1).

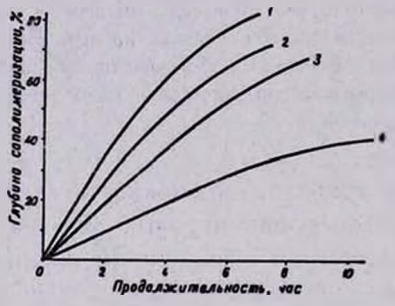


Рис. 1. Влияние содержания ТХКИЦ в исходной смеси на скорость сополимеризации. Весовое отношение ВА/ТХКИЦ: 1 — 95 : 5, 2 — 93 : 7, 3 — 90 : 10, 4 — 85 : 15.

Были определены также состав, удельная вязкость и температуры размягчения полученных сополимеров (табл. 1).

Таблица 1

Влияние содержания ТХКИЦ в мономерной смеси на физико-химические показатели сополимера при 65° и продолжительности 7,5 час.

Содержание ТХКИЦ в мономерной смеси, вес. %	Глубина сополимеризации, %	Содержание ТХКИЦ в сополимере, %	Уд. вязкость 0,5% р-ра сополимера, *сп*	Температура размягчения, °С
5	73,6	6,8	0,72	110—120
7	71,0	9,8	0,76	130—135
10	63,5	15,5	0,68	125—135
15	39,8	35,8	0,52	100—110

С целью увеличения глубины сополимеризации были поставлены опыты с введением инициатора отдельными порциями через определенные промежутки времени: в начале 0,2%, через 2 часа—0,1%, а через 3,5 и 5 час. еще по 0,05% (рис. 2, табл. 2).

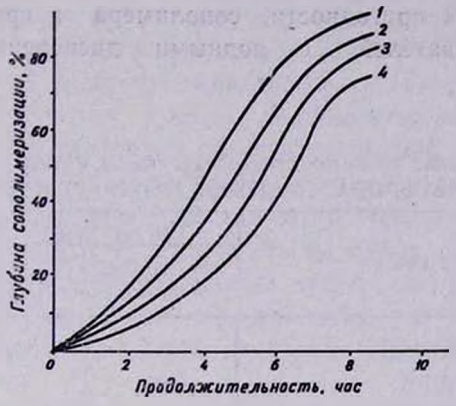


Рис. 2. Влияние содержания ТХКИЦ в мономерной смеси на скорость сополимеризации при порционном введении инициатора. Весовое содержание ВПр/ТХКИЦ: 1 — 97 : 3, 2 — 95 : 5, 3 — 93 : 7, 4 — 90 : 10.

Таблица 2

Сополимеризация при 65° и продолжительности 7,5 час.

Содержание ТХКИЦ в мономерной смеси, вес. %	Глубина сополимеризации, %	Удельная вязкость 0,5% р-ра сопол., *сп*	Температура размягчения, °С
3	86,7	0,61	90—100
5	83,8	0,57	105—115
7	79,9	0,40	115—120
10	72,5	0,35	100—110

Полученные в опытах дисперсии сополимеров после отгонки непрореагировавших мономеров довольно устойчивы и разбавляются водой без разрушения коллоидной системы.

Таблица 3

Физико-механические показатели до и после термической обработки пленок

Соотношение мономеров в смеси	Прочность на разрыв, *кгс/см²*		Относительное удлинение, %		Электрическое сопротивление, *ом·см*		Прочность на расслаивание, *кгс/см²*	
	20°	1 ч—120°	20°	120°	20°	1 ч—120°	20°	1 ч—120°
ПВПр	39,8	45,6	230	290	$8 \cdot 10^{12}$	$7{,}7 \cdot 10^{13}$	0,8	2,4
ВПр : ТХКИЦ, 93 : 7	60,7	72,0	260	376	$1{,}4 \cdot 10^{14}$	$7 \cdot 10^{14}$	2,1	6,5
ВПр : ВА : ТХКИЦ, 47,5 : 47,5 : 5	88,4	139,0	113	148	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{13}$	3,6	9,8

Пленки гомополимеров и сополимеров подвергались испытаниям до и после термической обработки при 120° в течение часа (табл. 3).

Образцы сополимерных дисперсий были испытаны в качестве связующих для нетканных армирующих материалов из рубленых стеклянных нитей во ВНИИ стекловолокна и стеклопластика для проверки практической пригодности сополимера и сравнения его качественных показателей с водными дисперсиями гомополимеров (табл. 4).

Таблица 4

Физико-механические свойства стеклопластика на связке водной дисперсии ПВПр, ПВА, сополимера ВА-ВПр-ТХКИЦ

Наименование связки	Предел прочности при изгибе, *кгс/см²*	Предел прочности при растяжении, *кг/см²*	Удельная ударная вязкость, *кг·см/см²*
Водная дисперсия ПВА	1330	620	51,9
Водная дисперсия ПВПр	1640	634	75,3
Водная дисперсия сополимера ТХКИЦ-ВА-ВПр	1860	832	76,0

Обсуждение результатов

При сополимеризации винилкарбоксилатов с ТХКИЦ в эмульсионной системе в основном наблюдались те же закономерности, что и при сополимеризации этих пар в массе и растворителях. Вместе с тем ряд показателей для сополимеров, полученных в эмульсии, оказался значительно выше по сравнению с показателями сополимеров, синтезированных в массе и растворителях [1]. Судя по кинетическим кривым сополимеризации (рис. 1), ТХКИЦ оказывает замедляющее действие на скорость полимеризации. С увеличением концентрации ТХКИЦ в мономерной смеси глубина полимеризации уменьшается, причем это влияние резко сказывается при содержании ТХКИЦ более 7%. Увеличение содержания ТХКИЦ в исходной смеси приводит также к уменьшению удельной вязкости растворов сополимеров (табл. 1), что следует объяснить уменьшением молекулярного веса сополимера. В пользу этого предположения свидетельствуют температуры размягчения сополимеров, приведенные в табл. 1. С увеличением содержания ТХКИЦ в сополимере следовало ожидать увеличения температуры размягчения сополимера, между тем наблюдается обратная картина. Представляет интерес наблюдаемое явление обогащения сополимера ТХКИЦ по сравнению с его содержанием в исходной смеси мономеров. При этом чем выше концентрация ТХКИЦ в исходной смеси, тем в большей степени обогащен сополимер этим мономером. Введение инициатора в эмульсионную систему отдельными порциями позволяет значительно увеличить глубину сополимеризации (табл. 2), но вместе с тем, как и следовало

ожидать, исходя из удельных вязкостей растворов сополимеров и температур размягчения, молекулярные веса сополимеров уменьшаются (табл. 2). Наличие ТХКИЦ в сополимере приводит к повышению прочности на разрыв на 20—50%, а прочность при расслаивании повышается в 3—4 раза. Как показывают данные табл. 3, термическая обработка хорошо влияет на некоторые свойства сополимера. Так, прочность на разрыв повышалась на 15—50%, а адгезия увеличивалась примерно в 3 раза, что объясняется частичной сшивкой сополимера при 120° в течение 1 часа. Физико-механические испытания стеклопластиков, изготовленных на связке водной дисперсии сополимера ТХКИЦ-ВА-ВПр с мономерными соотношениями соответственно 5:47,5:47,5, показывают преимущества этого сополимера по сравнению с гомополимерами (табл. 4). Прочность на изгиб и растяжение стеклопластиков, изготовленных на связке водной дисперсии сополимера, оказались в 1,5—2 раза выше по сравнению со стеклопластиками, изготовленными на связке водной дисперсии ПВА и ПВПр.

ՏՐԻՍ–γ–ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՎԻՆԻԼԿԱՐԲՈՔՍԻԼԱՏՆԵՐԻ ՀԵՏ ՋՐԱՅԻՆ ԷՄՈՒԼՍԻԱՅՈՒՄ

Կ. Ս. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Գ. Պ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ջ. Ա. ՍԻՄՈՆՅԱՆ,
Գ. Ա. ԻՍԱՅԱՆ և Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված են վինիլացետատի և վինիլպրոպիոնատի համատեղ պոլիմերացումը տրիս-γ-քլորկրոտիլիզոցիանուրատի հետ էմուլսիան սիստեմում, ինչպես նաև սոպոլիմերների բաղադրությունները և նրանց որոշ ֆիզիկա-մեխանիկական հատկություններ։ Հաստատված են այդ պրոցեսի որոշ օրինաչափություններ։

Ապացուցված է, որ սոպոլիմերի ջրային դիսպերսիան իր կպչողականությամբ և որոշ ֆիզիկա-մեխանիկական հատկություններով, ինչպես նաև չչորացող սունձայնությամբ գերազանցում է հոմոպոլիմերի ջրային դիսպերսիային։

COPOLYMERIZATION OF VINYL CARBOXYLATES WITH TRIS-γ-CHLOROCROTYL ISOCYANURATE IN EMULSIONS

K. S. KOCHARIAN, G. P. HOVHANESSIAN, J. A. SIMONIAN,
G. A. ISAYAN and H. G. SAYADIAN

The emulsive copolymerization of vinyl acetate and vinyl propionate with tris-γ-chlorocrotyl isocyanurate has been investigated. The composition and some physical and mechanical properties of the copolymers obtained were described.

It has been proved that the aqueous dispersion of copolymers acquires better sticking and higher physical and mechanical properties than that of polymers.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. СССР № 458561 (1975). Бюлл. изобр. № 4 (1975).
2. *C. S. Marvel, R. Deanin, C. G. Overberger, B. M. Kuhn*, J. Polymer Science, 3, 128 (1948).
3. Англ. пат. 779557 (1957), [С. А. (1959), 6, 458].
4. *А. Г. Саядян, К. С. Кочарян*, Пласт. массы, 5, 4 (1967).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

УДК 542.91+547.435+547.466

АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ

XII. СИНТЕЗ АНАЛОГОВ АСАЛИНА

Ц. Е. АГАДЖАНЯН, А. Д. АРУТЮНЯН, Б. Т. ГАРИБДЖАНЯН и А. А. ЧАЧОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна

АН Армянской ССР, Ереван

Синтезированы различные аналоги асалина с измененной амидной связью. Приводятся результаты изучения скорости гидролиза C-Cl и амидной связи в аналогах асалина. Изучена их противоопухолевая активность.

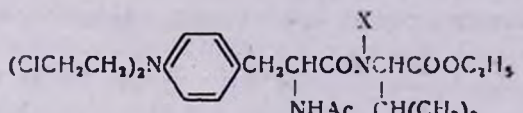
Табл. 1, библ. ссылок 8.

Различия в противоопухолевой активности дипептидов N-ацетилсарколизина и сарколизина связывают со структурой С-концевых аминокислот, характером их боковых цепей, от которых зависит растворимость препаратов в воде и липидах, способность проникать через мембраны или задерживаться в них, распределяться в организме и др. [1].

Интересно было изучить активность производных N-ацетилсарколизина, содержащих одну и ту же боковую группу в С-концевой кислоте, в которых ацетилсарколизин был бы связан с С-концевой кислотой различными связями.

Нами синтезированы аналоги этилового эфира N-ацетилсарколизил-DL-валина (асалин), содержащие:

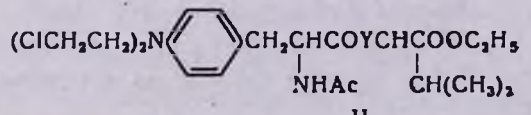
а) различные остатки вместо водорода амидной (пептидной) NH группы асалина



I

$X = C_2H_5$, OC_2H_5, OH, $NH_2 \cdot HBr$;

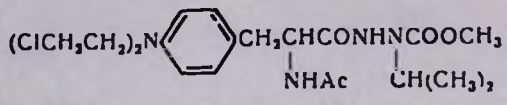
б) сложноэфирную, гидразидную или амидооксигруппу вместо амидной группы асалина



II

Y = O, NHNH, NHO;

в) α-азавалин вместо DL-валина



III

Синтез указанных аналогов асалина осуществлен конденсацией N-ацетилсарколизина методом смешанных ангидридов (метилхлоркарбонат) с этиловыми эфирами N-этил- (IV) и N-этокси-DL-валина (VII), N^1-*трет*-бутилоксикарбонил-N^2-α-гидразиноизовалериановой кислоты (VI), α-окси- (V) [2] и α-аминооксиизовалериановой кислоты и метилового эфира α-азавалина или активированных эфиров [N-оксисукцинимидный эфир N-ацетилсарколизина (XII)] с этиловыми эфирами N-окси-DL-валина (X) и α-гидразиноизовалериановой кислоты (XI).

ИК спектры аналогов асалина идентичны и подтверждают строение синтезированных веществ ($\nu_{CO\ амид.}$ 1620—1650, $\nu_{NH\ амид.}$ 1520—1560, 3300, $\nu_{CO\ сл.\ эф.}$ 1730—1740, ν_{C-O-C} 1160—1190 *см*$^{-1}$.

В химиотерапевтических опытах [3] все соединения испытывались в тех же дозах, что и асалин— 6 *мг/кг* для сарком 45 и М-1 (1/50 $ЛД_{100}$ асалина) и 15 *мг/кг* для саркомы 180 (1/20 $ЛД_{100}$ асалина).

Фармакологические исследования показали, что в результате замещения водорода NH амидной группы асалина на различные остатки, а также замещения NH группы на кислород получены вещества с пониженной противоопухолевой активностью в отношении сарком 45 и М-1. Аналоги асалина, содержащие NH в амидной группе, на данных опухолях в основном оказали сходную с асалином антибластическую активность. В отношении саркомы 180 аналоги асалина, как и асалин, не эффективны, лишь соединения I, X=C_2H_5, OC_2H_5 и II, У=NHO оказали слабую противоопухолевую активность.

Корреляции между скоростью гидролиза C—Cl связи аналогов асалина и их противоопухолевой активностью не имеется. У большинства слабоактивных аналогов амидная связь гидролизуется быстрее.

Экспериментальная часть

ТСХ проводилась на окиси алюминия в системе *н*-пропанол—вода, 7:3. Скорость гидролиза C—Cl связи определялась кипячением 0,1% водно-ацетонового (1:1) раствора дипептида при 66° в течение 30 мин. с дальнейшим титрованием раствором нитрата серебра в присутствии хромата калия [4]. Гидролиз амидной связи проводился кипячением раствора дипептида в 5 *н* соляной кислоте до исчезновения пятна дипептида при ТСХ.

Этиловый эфир N-окси-DL-валина (X). Смесь 0,35 *г* (0,005 моля) гидрохлорида гидроксиламина, 1 *г* (0,005 моля) этилового эфира α-бромизовалериановой кислоты (XIII) и 1 *г* (0,01 моля) триэтиламина в 20 *мл* абс. хлороформа перемешивали 7 час. Осадок фильтровали, растворитель из фильтрата упаривали. Остаток промывали водой, сушили над P_2O_5. Выход 0,6 *г* (83%), т. пл. 245—248°, R_f 0,6 (силуфол-*н*-пропанол—вода, 7:3). Найдено %: C 52,70; H9,80; N 8,97. $C_7H_{15}O_3N$. Вычислено %: C 52,17; H 9,31; N 8,70.

Гидробромид метилового эфира α-азавалина (IX). К охлажденному до 3° раствору смеси 1,6 *г* (0,007 моля) N-изопропил-N′-трет.бутилоксикарбонилгидразина [5] и 0,7 *г* (0,007 моля) триэтиламина в 10 *мл* хлороформа прикапали раствор 0,7 *г* (0,007 моля) метилового эфира хлоругольной кислоты в 5 *мл* хлороформа. Смесь перемешивали 2 часа при указанной температуре и оставили до утра при комнатной. Растворитель упаривали, остаток промывали водой и петролейным эфиром. Получено 1,3 *г* (53%) метилового эфира N-трет.бутилоксикарбонил-α-азавалина, т. пл. 85—87°, R_f 0,93. Найдено %: C 52,97; H 8,84. $C_{10}H_{20}O_4N_2$. Вычислено %: C 51,72; H 8,62. Прибавили насыщенный раствор бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте (10 *мл* на 1 *г* вещества) и через 30 мин. 10-кратный по объему абс. эфир, осадок фильтровали, промывали абс. эфиром. Выход 60%, т. пл. 200—202°, R_f 0,68. Найдено %: Br^- 36,80. $C_5H_{13}O_2N_2Br$. Вычислено %: Br^- 37,56.

Гидробромид этилового эфира α-аминооксиизовалериановой кислоты (VIII). К раствору 3,7 *г* (0,024 моля) N-карбобензоксигидроксиламина [6] в 30 *мл* абс. этанола прибавили этилат натрия, приготовленный растворением 0,55 *г* (0,024 *г-ат*) натрия в 50 *мл* абс. этанола, а затем 5 *г* (0,024 моля) XIII. Смесь кипятили на водяной бане с обратным холодильником 5 час. и фильтровали. Этанол удалили в вакууме, остаток промыли смесью эфир—петр. эфир (1:1). Получено 3,8 *г* (53%) этилового эфира N-карбобензокси-α-аминооксиизовалериановой кислоты, т. пл. 50—52°, R_f 0,81, гигроскопическое. Карбобензоксигруппа удалялась аналогично. Выход 55%, т. пл. 135—136°, R_f 0,35. Найдено %: Br^- 32,86. $C_7H_{16}O_3NBr$. Вычислено %: Br^- 33,06.

Гидробромид этилового эфира α-гидразиноизовалериановой кислоты (XI). К раствору 0,55 *г* (0,024 *г-ат*) натрия в 50 *мл* абс. этанола прибавили 3,2 *г* (0,024 моля) трет.бутилоксикарбонилгидразина [7] в 20 *мл* абс.этанола и 5 *г* (0,024 моля) XIII. Смесь кипятили на водяной бане с обратным холодильником 5 час. и фильтровали. Этанол удалили под вакуумом, остаток промыли смесью эфир—петр.эфир (1:1), сушили в вакууме над P_2O_5. Получено 1,7 *г* (27%) VI, т. пл. 55—57°, R_f 0,57, гигроскопическое. Трет.бутилоксикарбонильная группа удалялась аналогично. Выход 81%, т. пл. 40—42°, R_f 0,61. Найдено %: Br^- 33,60. $C_7H_{17}O_2N_2Br$. Вычислено %: Br^- 34,40.

Этиловый эфир N-этокси-DL-валина (VII). Смесь 0,7 *г* (0,005 моля) гидробромида O-этилгидроксиламина [6], 1 *г* (0,005 моля) XIII и

1 *г* (0,01 моля) триэтиламина в 25 *мл* хлороформа перемешивали 20 час. Осадок фильтровали, растворитель упаривали. Выход 0.86 *г* (90%), т. пл. 230—232°, R_f 0,83, М 189 (масс-спектрометрически).

Синтез аналогов асалина. а) Метод смешанных ангидридов. К 5% раствору смеси N-ацетилсарколизина и триэтиламина (1:1) в диметилформамиде при перемешивании и охлаждении (0—2°) в течение 10 мин. прибавляли эквимольные количества охлажденных растворов метилхлоркарбоната и через 30 мин. этиловых эфиров соответствующих α-замещенных изовалериановых кислот (IV—IX) в диметилформамиде (конечная концентрация 5—7%; в опытах, где использовались гидрогалогениды IV, VIII и IX, добавлялось дополнительно эквимольное количество триэтиламина). Смесь перемешивали 2 часа при указанной температуре и оставляли до утра при комнатной. Осадок фильтровали, большую часть растворителя из фильтрата удалили в вакууме. Остаток влили в воду, через день осадок фильтровали, промывали 10% раствором соды, водой, перекристаллизовывали из этанола, сушили в вакууме над P_2O_5 (табл., № 1, 2, 4, 6, 8, 9). Трет.бутилоксикарбонильная группа вещества № 4 удалялась аналогично (табл., № 5).

Таблица

Аналоги асалина

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С*	R_f	Гидролиз С—Cl связи, %	Гидролиз амидной связи, часы	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	N	C	H	N
I, X=C_2H_5	74	108—110	0,76	5,0	10,5	56,63	7,30	8,26	57,37	7,42	8,36
I, X=OC_2H_5	61	50—51	0,80	5,2	14,0	54,68	7,00	7,60	55,59	7,19	8,10
I, X=OH	40	85—86	0,88	4,2	7,5	53,40	6,23		53,87	6,78	
I, X=$NHOCOC(CH_3)_3$	40	112—115	0,71	—	—	55,29	7,36		55,01	7,13	
I, X=NH_2·HBr	50	108—109	0,83	—	10,5	46,41	6,60	10,34	46,31	6,14	9,82
II, Y=O	74	70—72	0,75	20,8	9,0	54,78	6,61		55,58	6,78	
II, Y=NHNH	85	64—65	0,78	35,3	13,0	53,49	6,76	11,26	53,99	7,00	11,44
II, Y=NHO	74	53—55	0,75	4,1	15,5	54,02	6,66	9,30	53,87	6,78	8,57
III	66	69—71	0,80	9,2	19,0	52,90	7,10	12,90	52,06	6,55	12,14

б) *Метод активированных эфиров.* К 4% раствору XII [8] в диоксане прибавили равный объем раствора эквимольных количеств X в диоксане или XI и триэтиламина в смеси диоксан-диметилформамид (1:1). Смесь перемешивали при комнатной температуре 7 час., оставили на сутки. Осадок фильтровали, растворитель упаривали. К остатку добавили воду, осадок фильтровали, промывали водой, перекристаллизовывали из этанола (табл., № 3, 7).

ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐ ԵՎ ՊԵՊՏԻԴՆԵՐ

XII. ԱՍԱԼԻՆԻ ԱՆԱԼՈԳՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ց. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Ա. Դ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Բ. Տ. ՂԱՐԻԲՋԱՆՅԱՆ
և Ա. Ա. ՉԱՉՈՅԱՆ

Սինթեզված են ասալինի փոփոխված ամիդային կապով անալոգներ։ Ուսումնասիրված է նրանց հակաուռուցքային ակտիվությունը, ինչպես նաև քլորների և ամիդային կապի հիդրոլիզի արագությունները։

AMINO ACIDS AND PEPTIDES

XII. SYNTHESIS OF ASSALINE ANALOGUES

Ts. Ye. AGHAJANIAN, A. D. HAROUTYUNIAN, B. T. GHARIBJANIAN
and A. A. CHACHOYAN

Assaline analogues with varied amide linkages have been synthesized and their antitumour activity investigated. Further the hydrolysis rates of their C—Cl and amide bonds have been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. Н. Романова, М. В. Лебедева, Т. И. Солнцева, Н.И. Зимакова А. К. Белоусова,* Тр. II Всесоюзн. конф. по химиотерапии злокачественных опухолей, М.—Киев, 1974, стр. 139.
2. *E. Fisher, M. Scheibler,* Ber., 41, 2894 (1908).
3. *В. А. Чернов, Б. Т. Гарибджанян,* Фармакология и токсикология, № 3, 340 (1965).
4. *W. C. Ross,* J. Chem. Soc., 1949, 183.
5. *H. J. Hess, W. T. Moreland, G. D. Laubach,* J. Am. Chem. Soc., 85, 4040 (1963).
6. *P. Mamalis, G. Green, D. McHale.* J. Chem. Soc., 1960, 229.
7. *L. A. Carpino,* J. Am. Chem. Soc., 79, 98 (1957).
8. *Л. И. Смирнова, Н. М. Кашникова, Е. Н. Шкодинская,* ЖОХ, 45, 2082 (1975).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183+546.655+546.711+546.36+546.23+663.632.76

АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТАМИ ЛИТИЯ И ЦИНКА

М. А. БАЛАЯН, С. Г. БАБАЯН, А. М. АРУТЮНЯН и Г. Т. ГАЗАРЯН

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов ВНИИ ИРЕА

Поступило 30 VII 1975

Сорбция микропримесей с отличными ионными радиусами и валентностью является частью проблемы гетеровалентного изоморфизма. В природных и искусственно синтезируемых силикатах явление микровключений и адсорбции примесей усложняется большим разнообразием взаимосвязанных процессов с участием катионов и аниона Si как центрального иона кремнекислородного тетраэдра.

В связи с этим представляют интерес исследования, выясняющие характер зависимости сорбции ряда катионов от их заряда и размеров.

Кинетика адсорбции катионов кальция, железа, марганца, церия, цинка и цезия гидрометасиликатами лития и цинка исследовалась с помощью радиоактивных индикаторов Ca^{45}, Fe^{55-59}, Mn^{54}, Ce^{144}, Zn^{65}, Cs^{134} по следующей методике. В насыщенный раствор Li_2SiO_3 (pH 12,3, V = 50 *мл*) и $ZnSiO_3$ (pH 8,3, V = 100 *мл*) добавлялся соответствующий радиоактивный препарат в индикаторном количестве (~0,3 *мл*). При этом наблюдалось выпадение осадка силиката исследуемого элемента (за исключением изотопа Cs^{134}).

Для частичного растворения выпавшего осадка смесь при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане (t=80°) и охлаждалась до комнатной температуры. С помощью стеклянного фильтра № 3 в вакууме производилась фильтрация осадка от активного насыщенного раствора. Термостатированный (t=20 и 30°) в течение 45 мин. активный насыщенный раствор при интенсивном перемешивании (n=1000 *об/мин*) переносился в гетерогенную систему, содержащую стабилизированные кристаллы макрокомпонента (1 *г* $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$ – 2 *г* $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$).

Первая проба из гетерогенной системы отбиралась через 10 сек., остальные—через установленные промежутки времени. Пробы анализировались на содержание радиоактивного элемента, после чего под-

считывалась удельная активность (*имп/мин·г*) 0,1 *мл* раствора на установке «Б-2».

При исследовании адсорбции катионов Ca^{2+}, Mn^{2+}, Cs^{+}, Ce^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{3+} гидрометасиликатами лития и цинка было выявлено, что сорбируемые разновалентные ионы, замещая ион макрокомпонента и взаимодействуя с анионным радикалом поверхности твердой фазы, в состоянии образовать труднорастворимые соединения (за исключением иона Cs) [1, 2], состав которых находится в большой зависимости от условий синтеза и концентрации реагирующих компонентов.

Рассматривая гетерогенную реакцию с таких позиций, очевидно, можно принять, что определяющим фактором адсорбции является не заряд, а близость ионных радиусов сорбируемых примесей к размеру катиона макрокомпонента (геометрический фактор) и растворимость образующихся соединений на поверхности носителя.

Общность этого вывода была проверена путем исследования адсорбции микрокомпонентов Ce, Cs, Mn, Fe, Ca и Zn из насыщенных растворов на поверхности стабилизированных кристаллов $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$ и аморфного осадка $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$.

Согласно признаку гетеровалентного микроизоморфизма, разница в ионных радиусах замещающихся элементов не должна превышать ~15% [3]. Приняв эту величину за основу, можно рассмотреть возможность изоморфного замещения ионов Li^{+} и Zn^{2+} на вышеуказанные катионы.

Анализом экспериментальных данных по исследованию функции $X_\tau = \varphi(\tau)$, состояния ионов в растворе и растворимостей образующихся соединений было показано, что факторами, определяющими сорбцию микропримеси указанными силикатами, являются близость геометрических факторов микро- и макрокомпонента и растворимость.

Действительно, как видно из рис. 1 и 2, наибольшей сорбционной способностью обладают те катионы, которые имеют близкие размеры к ионам Li^{+} и Zn^{2+}, независимо от величины заряда ($r\,Li^{+} = 0{,}78$ Å, $r\,Zn^{2+} = 0{,}83$ Å).

Для $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$ больше шансов на явление микроизоморфизма имеет Zn^{2+} ($r\,Zn^{2+} = 0{,}83$ Å), далее Fe^{3+} ($r\,Fe^{3+} = 0{,}67$ Å), Na^{+} ($r\,Na^{+} = 0{,}98$ Å), Ce^{3+} ($r\,Ce^{3+} = 1{,}02$ Å) и Ca^{2+} ($r\,Ca^{2+} = 1{,}06$ Å).

Адсорбция Cs кристаллами $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$ выражается сильнее по сравнению с другими катионами, несмотря на его большой размер ($r\,Cs^{+} = 1{,}65$ Å). Очевидно, большая сорбционная способность Cs продиктована его состоянием в насыщенном растворе Li_2SiO_3. По-видимому, вследствие высокой растворимости солей Cs в растворе Li_2SiO_3 его обменная реакция с образованием метасиликата цезия на поверхности твердой фазы практически не осуществима. Это свидетельствует в пользу гидратированного ионного состояния Cs в растворе Li_2SiO_3, причем Cs в состоянии образовать твердый раствор замеще-

ния [4]. С этой точки зрения $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$ является селективным сорбентом по отношению к цезию.

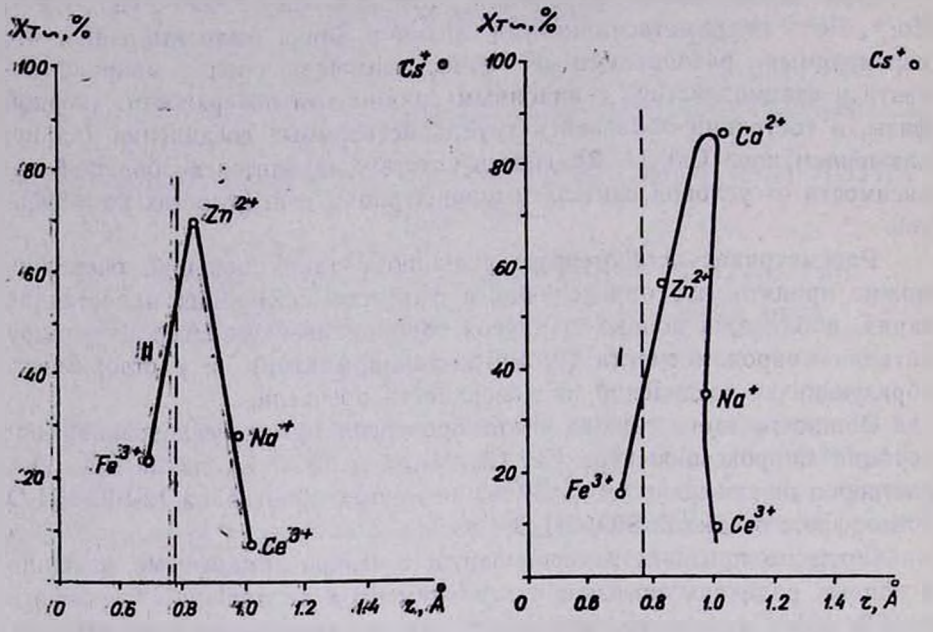


Рис. 1. Адсорбция катионов кристаллами $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$ в зависимости от ионных радиусов (пунктиром отмечено значение ионного радиуса лития) при: I—20, II—30°.

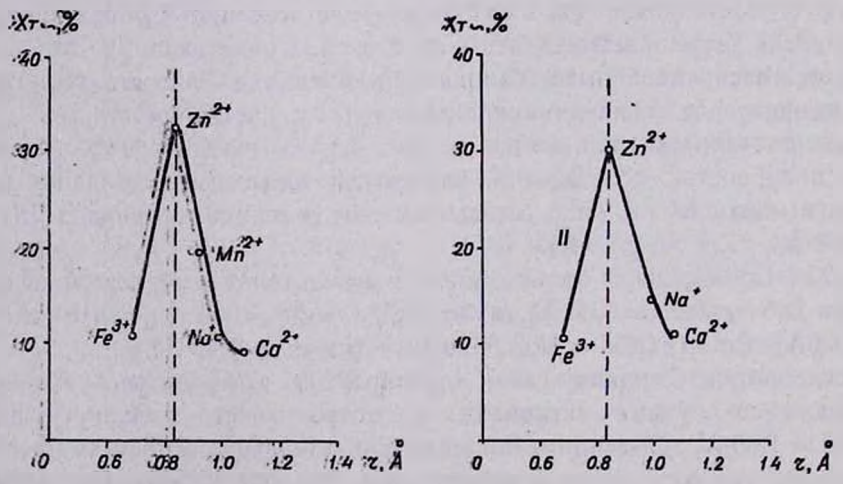


Рис. 2. Сорбция катионов осадком $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$ в зависимости от ионных радиусов (пунктиром отмечено значение ионного радиуса цинка) при: I — 20, II — 30°.

Для осадка $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$ больше шансов микроизоморфизма имеет Mn^{2+} ($r_{Mn^{2+}} = 0{,}91$ Å), далее Na^+, Fe^{3+} и Ca^{2+}. Характер из-

менения функции $X_{rCa,\ Fe} = \varphi(\tau)$ и значительная температурная зависимость адсорбции Ca ($E = 24$ *ккал/моль*) и Fe ($E = 29{,}6$ *ккал/моль*) свидетельствуют в пользу хемосорбционного механизма.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. *Меркулова, С. А. Потапова, Т. С. Шевелкина, В. И. Частухина,* ЖФХ, 31, 1056 (1957).
2. *А. А. Чернов,* Сб. «Рост кристаллов», Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 47.
3. *Г. Б. Бокий,* Кристаллохимия, Изд. МГУ, 1960, стр. 212.
4. *G. K. Schweitzer, B. R. Stein, W. M. Jackson,* J. Amer. Chem. Soc., 34, 188 (1951).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

УДК 547.841+547.81

РЕАКЦИЯ 2-МЕТИЛБУТАНДИОЛА-2,4 С АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ

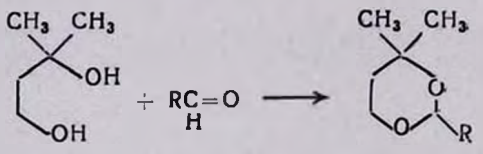
А. А. ГЕВОРКЯН и Г. Г. ТОКМАДЖЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

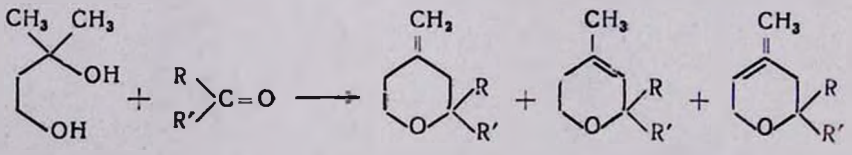
Поступило 13 IV 1976

Известно, что 2-метилпентандиол-2,4 применяется как реагент для выделения и идентификации альдегидов [1]. Учитывая аналогичность структуры и доступность 2-метилбутандиола-2,4 [2], мы ввели его в реакцию с альдегидами.

Оказалось, что 2-метилбутандиол-2,4 с высокими выходами образует 2-алкил(арил)-4,4-диметилдиоксаны-1,3 и может успешно заменять менее доступный 2-метилпентандиол- 2,4.



Кетоны в эту реакцию не вступают. В аналогичных условиях они при взаимодействии с 2-метилбутандиолом-2,4 приводят к смеси производных 3,6- и 5,6-дигидропиранов и 4-метилентетрагидропирана.



Полученные 2,2-диалкилдигидропираны идентичны образцам, полученным из 2-метилбутен-1-ола-4 и соответствующих кетонов [3].

Экспериментальная часть

Идентичность и индивидуальность полученных продуктов определяли на хроматографе ЛХМ-8Д с катарометром. Длина колонки 2 *м* с 6% апиезона-L на хроматоне, температура 80—130°, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 *мл/мин*.

2-Алкил(арил)-4,4-диметилдиоксаны-1,3. В колбе, снабженной аппаратом-ловушкой Дина-Старка, кипятили смесь 0,1 моля 2-метилбу-

тандиола-2,4 и 0,1 моля альдегида в среде 30 *мл* бензола в присутствии 0,1 *г* *п*-толуолсульфокислоты 8—9 час. После отгонки бензола остаток разгоняли в вакууме.

Выходы и некоторые физико-химические константы синтезированных 2-алкил(арил)-4,4-диметилдиоксанов-1,3 приведены в табл. 1.

Взаимодействие 2-метилбутандиола-2,4 с кетонами. Аналогично кипятили смесь 0,1 моля 2-метилбутандиола-2,4 и 0,1 моля кетона в среде 30 *мл* бензола в присутствии 0,2—03 *г* *п*-толуолсульфокислоты 15—20 час. После отгонки бензола остаток разгоняли в вакууме (табл. 2).

Таблица 1

2-Алкил(арил)-4,4-диметилдиоксаны-1,3

R	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	C, % найдено	C, % вычислено	H, % найдено	H, % вычислено
CH_3	64	34—35/15	1,4240	0,9257	64,45	64,60	10,69	10,70
C_2H_5	78	48/14	1,4287	0,9106	66,50	66,66	11,20	11,11
C_3H_7	83	64—65/14	1,4315	0,9025	68,29	68,35	11,50	11,39
изо-C_3H_7	80	63—64/20	1,4295	0,8984	68,89	68,35	11,48	11,39
изо-C_4H_9	80	71—72/13	1,4310	0,9031	69,54	69,70	11,43	11,60
C_6H_{13}	77	108—111/11	1,4400	0,9126	72,00	72,00	12,27	12,00
C_6H_5	79	86/2	1,5100	1,0300	75,38	75,00	8,51	8,48

Таблица 2

2,2-Диалкил-4-метил-3,6(5,6)-дигидро- и 4-метилентетрагидропираны

R	R′	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Соотнош. изомеров, %*	C, % найдено	C, % вычислено	H, % найдено	H, % вычислено
CH_3	C_2H_5	48	52—53/13	1,4528	0,8865	55,9:4,2:39,7	76,81	77,14	11,53	11,43
CH_3	C_4H_9	40	79—80/10	1,4560	0,8823	35,2:0,2:64,6	78,52	78,57	11,20	11,80
CH_3	C_4H_9	22	70—72/8	1,4540	0,8783	40,3:0,2:59,5	78,60	78,57	12,00	11,80
C_2H_5	C_4H_9	64	92—94/10	1,4585	0,8806	32,9:0,1:67,0	78,34	79,16	11,93	12,09
C_2H_5	C_5H_{11}	66	98—100/10	1,4640	0,9613	36,8:0,1:63,1	79,10	79,58	11,20	11,24
$(-CH_2-)_5$		37	79—80/4	1,4900	0,9625	38,4:0,2:61,4	80,12	79,50	10,78	10,80

* Соотношение площадей хроматографических пиков 2,2-диалкил-4-метилентетрагидропирана, 2,2-диалкил-4-метил-3,6-дигидропирана и 2,2-диалкил 4-метил-5,6-дигидропирана.

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. F. Fischer, C. W. Smith,* J. Org. Chem., 28, 594 (1963).
2. *С. К. Огородников, Г. А. Идлис,* Производство изопрена, Изд. «Химия», Л., 1973.
3. *А. А. Геворкян, А. С. Аракелян,* Арм. хим. ж., 29, 276 (1976).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

УДК 547.315.2.314.2:54—39

ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

Н. Г. КАРАПЕТЯН, В. А. МУРАДЯН, Р. В. АВЕТИСЯН и А. Т. ТОВМАСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 29 VI 1975

Дивинилацетилен (ДВА) интенсивно поглощает кислород. При соприкосновении с воздухом он за несколько суток превращается в желеобразную массу и далее в твердую пленку, взрывающуюся от малейших механических воздействий. Способность ДВА к образованию взрывоопасных перекисей резко снижается при стабилизации его соответствующими антиоксидантами [1, 2].

В настоящей работе изучены получение ДВА, разделение его от ацетиленилдивинила (АДВ) и условия образования перекисей ДВА в жидкой и газообразной фазах.

Экспериментальная часть

Окисление ДВА молекулярным кислородом проводилось в статических условиях в эвдиометрах по принятой методике [3].

Исходные вещества были анализированы методами газожидкостной хроматографии. Разделение компонентов осуществлялось в колонке из нержавеющей стали длиной 3 *м*, диаметром 3 *мм*. Температура колонки 90°. В качестве стационарной фазы был использован апиезон N 10% и твин-80 10% на целите 545 (60—80 меш). Кислород анализировался в колонке с цеолитом СаА (5 Å) при комнатной температуре. Был установлен состав: кислород—98,5, азот—1,5%.

ДВА (конденсат) постепенно нагревался до температуры кипения в колбе с обратным холодильником с целью десорбции растворенного в нем МВА и небольших количеств ацетальдегида, после чего подвергался фракционной перегонке при 100 *мм рт. ст.* для отделения от тетрамера и высших полимеров ацетилена, причем фракция, кипящая до 28° и содержащая МВА, ацетальдегид, метилвинилкетон, отбрасывалась; отбиралась фракция, кипящая при 28—31° (ДВА с 7—10% изомерного АДВ). Чистота ДВА проверялась хроматографически.

Результаты проверки окисляемости газообразного ДВА и АДВ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Определение окисляемости ДВА и АДВ в газовой фазе при 20°

Состав исходной смеси	Объем газовой смеси в эвдиометрах за время контакта, сутки										
	1	2	3	4	8	10	12	16	20	25	30
ДВА 100 *мм* + АДВ кислород	145 151	145 153	147 155	146 154	147 152	148 151	147 154	145 152	145 152	146 152	146 152
ДВА 200 *мм* + АДВ кислород	248 241	250 243	252 245	252 244	250 242	249 241	252 244	250 242	250 242	250 242	249 242
ДВА 300 *мм* + АДВ кислород	350 354	351 355	354 358	354 354	354 355	351 358	355 357	354 356	352 356	352 354	350 354

Из таблицы видно, что объем газовой смеси на протяжении длительного времени практически не изменяется.

Если бы в этих условиях имело место окисление ДВА и АДВ, то наблюдалось бы резкое изменение объема газовой смеси в эвдиометрах. Таким образом, можно сделать заключение, что окисление ДВА и АДВ в газовой фазе при комнатной температуре не происходит. Полученные результаты согласуются с литературными данными [4, 5].

Результаты опытов самоокисления ДВА в жидкой фазе показали, что объем газовой фазы в эвдиометре со временем уменьшается. Это изменение объема следует отнести за счет снижения парциального давления кислорода. В параллельных опытах с жидким ДВА в отсутствие кислорода объем газовой фазы после приведения к нормальным условиям оставался постоянным. Результаты опытов по окислению ДВА в жидкой фазе приведены в табл. 2.

Таблица 2

Определение окисляемости ДВА в жидкой фазе при 30°

Содержание кислорода	Время окисления, *сутки*							
	0	2	4	6	8	10	12	15
мл	150	120	100	90	60	30	0	
% от исходного	100	80	75	60	40	20	0	
мл	100	80	73	62	46	32	24	0
% от исходного	100	80	73	62	46	32	24	0
мл	50	42	38	31	26	20	15	0
% от исходного	100	84	76	62	52	40	30	0
мл	100+50*	82	74	65	49	36	29	0
% от исходного	100	55	49	43	33	24	19	0

* 100 *мл* кислорода + 50 *мл* азота.

Для приготовления АДВ брали обычный ДВА-ректификат и обрабатывали его аммиачным раствором полухлористой меди при комнатной температуре, при встряхивании на качалке в течение нескольких

часов. Оранжево-желтый осадок ацетиленида меди отсасывался на воронке Шотта, отмывался спиртом, потом взмучивался в колбе с водой и очень осторожно по каплям разлагался разведенной соляной кислотой при одновременной отгонке с паром. Всплывший в конденсате слой АДВ декантировался, промывался водой, сушился над $CaCl_2$ и разгонялся с елочным дефлегматором. Обычно отходила лишь фракция, кипящая при 31—32°/100 *мм*, d_4^{20} 0,7740, n_D^{20} 1,5055. Выход из 1 *л* ДВА до 70 *г* АДВ.

По этой методике нам удалось разделить АДВ от ДВА. Как видно из табл. 3, способность к самоокислению у АДВ выражена сильнее, чем у ДВА.

Таблица 3

Определение окисляемости ацетиленилдивинила в жидкой фазе при 30°

Содержание кислорода	Время окисления						
	0	2	4	6	8	10	12
мл	150	97	52	15	0	0	0
% от исходного	100	65	35	10	0	—	—
мл	100	65	35	24	11	0	0
% от исходного	100	65	35	24	11	00	—
мл	50	38	30	25	12	0	—
% от исходного	100	76	60	50	24	0	—

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. М. Долгопольский, В. А. Барташев,* ЖПХ, 19, 1292 (1946).
2. *Н. Г. Карапетян, Э. Г. Розанцев, А. Н. Любимова, А. С. Тархаян.* Авт. свид. № 356271 (1969).
3. *И. М. Долгопольский, З. Ф. Доблер,* ЖПХ, 31, 911 (1958).
4. *И. В. Зимаков,* Окись этилена, ГХИ, М., 1946.
5. *К. И. Иванов,* ДАН СССР, 25, 41 (1939).

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Էջ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Խաժակյան Լ. Վ., Մարգարյան Է. Ա., Հաջիբեկյան Ա. Ս., Բաղալյանց Ի. Գ. — *Բարբիտուրաթթվի և թիոբարբիտուրաթթվի մի քանի ածանցյալների տաուտոմեր հավասարակշռության և միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուսումնասիրությունը ԻԿ սպեկտրալ անալիզի միջոցով* 819

Պիսարենկո Վ. Ն., Մորտիկով Ե. Ս., Սոլոխին Ա. Վ., Կոզլով Բ. Ս., Մանուկյան Ս. Ն., Վինն Ռ. Բ., Կոնոնով Ն. Ֆ., Կաֆարով Վ. Վ., Մինաչև Խ. Մ. — *Ցեոլիտային կատալիզատորների վրա տոլուոլի դիսպրոպորցիոնացման ռեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրությունը* 825

Ղազարյան Հ. Ա., Կիրակոսյան Խ. Հ., Կարապետյան Ա. Ն., Սարգսյան Վ. Ա. — *Նիտրոմեթանում էպիքլորհիդրինի ծծմբական թթվով պոլիմերացման մեխանիզմի մասին* 833

Հակոբյան Ջ. Ա., Նավասարդյան Ս. Ն. — *1,3,4,6-Քառատեղակալված 3-հեքսեն-1,1,6,6-տետրակարբոնաթթուների տետրաէթիլէսթերների տարրական բջիջների պարամետրերը և տարածական խմբերի սիմետրիան* 839

Գրիգորյան Ջ. Գ., Բեյլերյան Ն. Մ. — *Մի քանի ամինոսպիրտների ազդեցության ուսումնասիրությունը ջրային էմուլսիաներում ստիրոլի պոլիմերացման միջին աստիճանի վրա* 842

Շահինյան Ա. Ա., Այվազյան Հ. Մ. — *Միցելի կառուցվածքի և նրա սոլուբիլացման ընդունակության միջև եղած կապի մասին* 846

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Գևորգյան Ս. Վ., Ասլանյան Դ. Գ., Խաչատրյան Լ. Ա. — $Ga_2O_3-K_2O-H_2O$ *սիստեմի լուծելիության դիագրամի ուսումնասիրությունը 20—90°-ում* . . 852

Թառայան Վ. Մ., Պողոսյան Ա. Ն. — *Հարակից էքստրակցիան քլորգալատ-անիոն—հիմնային ներկանյութ—օրգանական լուծիչ սիստեմում* 855

Օրգանական քիմիա

Ավետիսյան Ա. Ա., Կարագյոզ Ս. Խ., Դանղյան Մ. Տ. — *4-Կարբէթօքսի-5,6,6-տրիմեթիլ-3,6-դիհիդրո-2-պիրոնի հիդրոլիզը ջուր-օրգանական միջավայրում* 861

Բաղդասարյան Հ. Բ., Մարգարյան Ս. Մ., Ինճիկյան Մ. Հ. — *1,4-Դիալկօքսիբուտեն-2-իլ եթերների փոխազդեցությունը տետրա-C-բուտիլդիբորանի հետ* 865

Պողոսյան Գ. Մ., Վանյան Է. Վ., Հակոբյան Լ. Մ., Մացոյան Ս. Գ. — *3-Ալկօքսիմեթիլ-4-վինիլբենզոյական թթուների պոլիմերացում* 869

Քոչարյան Կ. Ս., Հովհաննիսյան Գ. Պ., Սիմոնյան Ջ. Ա., Իսայան Գ. Ա., Սայադյան Հ. Գ. — *Տրիս-γ-քլորկրոտիլիզոցիանուրատի համատեղ պոլիմերացումը վինիլկարբօքսիլատների հետ ջրային էմուլսիայում* 873

Աղաջանյան Ց. Ե., Հարությունյան Ա. Դ., Ղարիբջանյան Բ. Տ., Չաչոյան Ա. Ա. — *Ամինաթթուներ և պեպտիդներ: XII. Ասալինի անալոգների սինթեզ* . . . 879

Կարճ հաղորդումներ

Բալայան Մ. Ա., Բաբայան Ս. Գ., Հարությունյան Ա. Մ., Ղազարյան Գ. Տ. — *Կատիոնների ազատումը լիթիումի և ցինկի հիդրոմետասիլիկատներով* . . 884

Գևորգյան Ա. Հ., Թոքմաջյան Գ. Գ. — *2-Մեթիլբութան-2,4-դիոլի ռեակցիան ալդեհիդների և կետոնների հետ* 888

Կարապետյան Ն. Գ., Մուրադյան Վ. Ա., Ավետիսյան Ռ. Վ., Թովմասյան Ա. Տ. — *Դիվինիլացետիլենի պերօքսիդային միացությունները* 890

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Хажакян Л. В., Маркарян Э. А., Аджибекян А. С., Бадалянц И. П. — Изучение таутомерного равновесия и межмолекулярного взаимодействия некоторых производных барбитуровой и тиобарбитуровой кислот методом ИК спектроскопии 819

Писаренко В. Н., Мортиков Е. С., Солохин А. В., Козлов Б. С., Манукян С. Н., Винн Р. Б., Кононов Н. Ф., Кафаров В. В., Миначев Х. М. — Исследование кинетики реакции диспропорционирования толуола на цеолитных катализаторах 825

Казарян Г. А., Киракосян Х. А., Карапетян А. Н., Саркисян В. А., Энтелис С. Г. — О механизме полимеризации ЭХГ серной кислотой в нитрометане 833

Акопян З. А., Навасардян С. Н. — Параметры элементарных ячеек и пространственные группы симметрии тетраэтиловых эфиров 1,3,4,6-тетразамещенных 3-гексен-1,1,6,6-тетракарбоновых кислот 839

Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М. — Изучение влияния некоторых аминоспиртов на среднюю степень полимеризации стирола в водных эмульсиях 842

Шагинян А. А., Айвазян О. М. — О связи между структурой и солюбилизирующей способностью мицелл 846

Неорганическая и аналитическая химия

Геворкян С. В., Асланян Д. Г., Хачатрян Л. А. — Изучение диаграммы растворимости системы Ga_2O—K_2O—H_2O при 20—90°С 852

Тараян В. М., Погосян А. Н. — Соэкстракция в системе хлоргаллат-анион—основной краситель—органический растворитель 855

Органическая химия

Аветисян А. А., Карагез С. Х., Дангян М. Т. — Гидролиз 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиронов-2 в водно-органических средах . . . 861

Багдасарян Г. Б., Маркарян С. М., Инджикян М. Г. — Взаимодействие 1,4-диалкоксибутен-2-иловых эфиров с тетра-*н*-бутилдибораном . . . 865

Погосян Г. М., Ванян Э. В., Акопян Л. М., Мацоян С. Г. — Полимеризация 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот 869

Кочарян К. С., Оганесян Г. П., Исаян Г. А., Симонян Д. А., Саядян А. Г. — Совместная полимеризация трис-γ-хлоркротилизоцианурата с винилкарбоксилатами. Сополимеризация винилацетата, винилпропионата с трис-γ-хлоткротилизоциануратом в водной эмульсии 873

Агаджанян Ц. Е., Арутюнян А. Д., Гарибджанян Б. Т., Чачоян А. А. — Аминокислоты и пептиды. XII. Синтез аналогов асалина 879

Краткие сообщения

Балаян М. А., Бабаян С. Г., Арутюнян А. М., Газарян Г. Т. — Адсорбция катионов гидрометасиликатами лития и цинка 884

Геворкян А. А., Токмаджян Г. Г. — Реакция 2-метилбутандиола-2,4 с альдегидами и кетонами 888

Карапетян Н. Г., Мурадян В. А., Аветисян Р. В., Товмасян А. Т. — Перекисные соединения дивинилацетилена 890

CONTENTS

General and Physical Chemistry

Khazhakian L. V., Markarian E. A., Hajibekian A. S., Badaliants I. P. — An IR Study of Tautomeric Equilibrium and Intermolecular Interaction of Some Barbituric and Thiobarbituric Acid Derivatives 819

Pissarenko V. N., Mortikov E. S., Solokhin A. V., Kozlov B. S., Manukian S. N., Vinn R. B., Kononov N. F., Kafarov V. V., Minachev Kh. M. — Investigation of the Toluene Disproportionation Reaction Kinetics on Zeolite Catalysts 829

Kazarian H. A., Kirakossian Kh. H., Karapetian A. N., Sarkissian V. A. — On the Polymerization Mechanism of Epichlorohydrin by Sulphuric Acid in Nitromethane 833

Hakopian Z. A., Navassardian S. N. — Parameters of Elementary Cells and Symmetry of Space Groups in Tetraethyl 1,3,4,6-Tetrasubstituted 3-Hexen-1,1,6,6-Tetracarboxylates 839

Grigorian J. G., Beylerian N. M. — Effect of Some Amino Alcohols on the Mean Polymerization Degree of Styrene in Aqueous-Solutions 842

Shahinian A. A., Ayvazian H. M. — About the Connection BetweenStructure and Solubilization Ability of Micelles 846

Inorganic and Analytical Chemistry

Guevorkian S. V., Aslanian D. G., Khachatrian L. A. — Solubility Diagramm Investigation of the System $Ga_2O_3-K_2O-H_2O$ 852

Tarayan V. M., Poghossian A. N. — Coextraction in a Chlorogallate Anion—Basic Dye—Organic Solvent System 855

Organic Chemistry

Avetissian A. A., Karagyoz S. Kh., Danghian M. T. — Hydrolysis of 4-Carbetoxy-5,6,6-trialkyl-3,6-dihydro-2-pyrones in Aqueous—Organic Medium 861

Baghdassarian H. B., Markarian S. M., Injikian M. H. — Interaction of 1,4-Dialkoxy-2-butenyl Ethers with Tetra-*n*-butyldiborane 865

Poghossian G. M., Vanian E. V., Hakopian L. M., Matsoyan S. G. — Polymerization of 3-Alkoxymethyl-4-vinyl Benzoic Acids 869

Kocharian K. S., Hovanessian G. P., Simonian J. A., Isayan G. A., Sayadian H. G. — Copolymerization of Vinyl Carboxilates with Tris-γ-chlorocrotyl Isocyanurate in Emulsions 873

Aghajanian Ts. Ye., Haroutyunian A. D., Gharibjanian B. T., Chachoyan A. A. — Amino Acids and Peptides. XII. Synthesis of Assaline Analogues 879

Short Communications

Balayan M. A., Babayan S. G., Haroutyunian A. M., Ghazarian G. T. — Cation Adsorption on Lithium and Zinc Hydrometasilicates 884

Guevorkian A. H., Tokmajian G. G. — Reaction of Methylbutane-2,4-diol with Aldehydes and Ketones 888

Karapetian N. G., Muradian V. A., Avetissian R. V., Tovmassian A. T. — Divinylacetylene Peroxide Compounds 890