

7577.
1980

ISSN 0132-6077
საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE GEORGIAN SSR

CHEMICAL SERIES

ქიმიკა

საქონა
სერია

ХИМИЧЕСКАЯ

1980 N 3

თბილისი
თბილისი
TBILISI

სმანი
TOM
VOL.

6



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის **მეცნიერებათა სერია**
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 6, № 3
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1980
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ

© Известия АН ГССР
Серия химическая, 1980

საბუნებისმეტყველო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ქ. არე-
შიძე, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე,
ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ქუთათელაძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი),
პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

16.535
Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. ре-
дактора), Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джа-
паридзе (зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А
Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцхалава, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Ци-
цишвили (редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Editor),
Kh. I. Areshidze, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), K. G. Japaridze
(Associate Editor), E. P. Kemertelidze, K. S. Kutateladze, N. A. Landia,
I. D. Melikadze, N. I. Pirtskhalava, F. N. Tavadze, G. V. Tsitsishvili
(Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

ქურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

ქ. შაბაძის სახ. საბ.
საბ. სსრკ-ისთვის

შინაარსი

არაორგანული და ანალიზური ქიმია

ჭაშიაშვილი თ., ცინცაძე გ., სმოლნიკოვი ი., ცივაძე ა., ჭაფაჩიძე ა. თუთიისა და კალმუმის კოორდინაციული ნაერთები 4,4' დიამინოდიფენილმეთანთან (დაამბ) 206

ორგანული ქიმია

ნოღაიძე ა., ძაგნიძე ქ., ვარდოსანიძე ც., მეგრელიძე ნ. 2, 4, 7, 9-ტეტრაამეთილდებინ-5-ტეტრაოლ-2', 4', 7', 9'-ის თილირებისა და სილილირების რეაქციები 213

ქაძარავაძე ხარაძე დ., ავალიშვილი ლ., ქართველიშვილი თ., ზაალიშვილი მ. პოლიამიდების სინთეზის აქტივირებული დიკარბონმჟავების ფენილის ეთერების ურთიერთქმედებით დიამინებთან 222

ლალიძე ქ., თალაკვაძე ლ., რევაზიშვილი თ., წულუკიძე ლ., ლალიძე რ. მელატონინის და მ-კარბოლინის ზოგიერთი ახალი ახალგაზის სინთეზი 4-ფენილპენტანმჟავას საფუძველზე 230

ბერიძე ლ., ქუთათელიძე მ., პაპავა გ. არმატული პოლიარილენსულფონოქსიდები 3,3', 4,4'-ტეტრაქლორდიფენილსულფონის ბაზაზე 235

ფიზიკური ქიმია

ომიძე ი., ნადირაძე ა., ცაგარეიშვილი დ., მგალობლიშვილი ნ. ახალი ფორმულა ორმაგი ოქსიდების სტანდარტული ენტროპიების გაანგარიშებისათვის 242

ადეიშვილი ლ., მაჭარაშვილი ე., ქუთათელიძე გ., ლორთქიფანიძე ლ., თოდრია ფ. ჭინციდის სტაბილურობის შესწავლა 248

ბოლოტნიკოვა ტ., ტეპლიცკაია ტ., რომანოვი ა., სხირტლაძე ნ. არილამანტანების ლუმინესცენციის ქვაზისზოვანი სპექტრები 255

სარუხანიშვილი ა., ტყეშელი თ., კოჩინაშვილი ი., ხუროშვილი დ., ქუთათელიძე მ. მანგანუმის შემცველი ოთხკომპონენტაინი მინების ზოგიერთი თვისება 259

ბიპნოლოგია

აგლაძე რ., კერვალიშვილი ნ., მახარაძე ქ., ლუბლინსკი ე., გიორგაძე ე. მალეგირებელი და მამოდიფიცირებელი ელემენტების გავლენა მანგანუმის შენადნობების ანოდურ ქცევაზე 265

დრაკინი ლ. ნახშირის ვახურების სინქარის განსაზღვრა დაყალიბებულ კოქსთან შერევისას 271

მოკლე წერილები

ფირცხალავა ნ., უგულავა ლ. TaCl₅-ის დიმეთილამინობენზალნილინებთან კომპლექსური ნაერთების სინთეზი და შესწავლა 275

ბასილაია დ., გვასალია ლ., ტარასოვი ლ., ერაძე ლ. წყლის ორთქლით ნახშირბადის დაბალტემპერატურული კონვერსიის სპილენძ-ქრომ-მანგანუმთან კატალიზატორზე ეანგბადის აღსორბცია 279

ჩალოვა თ., კანტორი ე., კილაძე თ., კარახანოვი რ., რახმანკულოვი დ. 1,3-დიოქსანების რეაქცია სამეითილორთოფორმიტთან 284

გოგოლაძე ლ., ნაღებაშვილი ს., შველაშვილი ა. Ni (II) და Co (II) აციდოკომპლექსები ორთო-, მეტა- და პარა- ნიტრობენზოილპიდრაზინის მონოქარმობულებთან 286

პრონია



СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Джашнашвили Т. К., Цинцадзе Г. В., Смольников Ю. П., Цинцадзе А. Ю., Джапаридзе А. В. Координационные соединения цинка и кадмия с 4,4'-диаминодифенилметаном (ДАДМ)	193
---	-----

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ногайдели А. И., Дзагидзе К. Я., Вардосанидзе Ц. Н., Мегрелидзе Н. Д. Реакция тиолирования и силилирования 2,4,7,9-тетраметилдецин-5-тетраола-2',4',7',9'	209
Кацаравა Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Картвелишвили Т. М., Заалишвили М. М. Синтез полиамидов взаимодействием активированных феноловых эфиров дикарбоновых кислот с диаминами	215
Лагидзе Д. Р., Талаквандзе Л. Я., Ревазишвили Т. Н., Цулукидзе Л. А., Лагидзе Р. М. Синтез некоторых новых аналогов мелатонина и β -карболина на основе 4-фенилпентановой кислоты	225
Беридзе Л. А., Кутателадзе М. К., Папава Г. Ш. Ароматические полиарилсульфоноксиды на основе 3,3', 4,4'-тетрахлоридифенилсульфона	232

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Омиадзе И. С., Надирадзе А. А., Цагарейшвили Д. Ш., Мгалоблишвили Н. П. Новая формула для расчета стандартных энтропий двойных оксидов	237
Адеишвили Л. В., Мачарашвили Е. А., Кутателадзе Г. Ш., Лорткипанидзе Л. А., Тодрия Ф. Т. Изучение стабильности хиноида	244
Болотникова Т. Н., Теплицкая Т. А., Романов А. В., Схиртладзе Н. Н. Тонкоструктурные спектры люминесценции ариладамантанов	250
Саруханишвили А. В., Ченшвили Т. Ш., Кочинашвили И. А., Хурошвили Д. В., Кутателадзе М. Б. Некоторые свойства четырехкомпонентных марганцевых стекол	257

ТЕХНОЛОГИЯ

Агладзе Р. И., Кервалишвили Н. В., Махарадзе К. Г., Люблинский Е. Я., Гиоргадзе Е. Г. Влияние легирующих и модифицирующих элементов на анодное поведение марганцевых сплавов	261
Дракин Л. А. Определение скорости прогрева угля при смешении с горячим формованным коксом	267

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Пирцхалава Н. И., Угулава Л. А. Синтез и изучение комплексных соединений $TaCl_5$ с п-диметиламинобензальанилинами	273
Басилая Д. А., Гвасалия Л. И., Тарасов Л. А., Эрадзе Л. Д. Адсорбция кислорода на низкотемпературном окисном медь-хром-марганцевом катализаторе конверсии окиси углерода с водяным паром	276
Чалова О. Б., Кантор Е. А., Қиладзе Т. К., Караханов Р. А., Рахманкулов Д. Л. Реакция 1,3-диоксанов с триэтилортоформиатом	281
Гоголадзе Л. М., Нагебашвили С. С., Швелашвили А. Е. Ацидокомплексы Ni(II) и Co(II) с орто-, мета-, пара-монитропроизводными бензоилгидразина	285

ХРОНИКА



CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Jashiashvili T. K., Tsintsadze G. V., Smolnikov Yu. P., Tsi- vadze A. Yu., Japaridze A. V. Coordination compounds of zinc and cadmium with 4,4'-diaminodiphenylmethane (DADM)	207
---	-----

ORGANIC CHEMISTRY

Nogaideli A. I., Dzagnidze K. Ya., Vardosanidze Ts. N., Meg- relidze N. D. Reactions of thiolation and silylation of 2,4,7,9-tetra- methyldecene-5-tetraol-2',4',7',9'	214
Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M., Kartve- lishvili T. M., Zaalishvili M. M. Synthesis of polyamides by interaction of activated phenyl esters of dicarboxyl acids with diamines . . .	223
Lagidze D. R., Talakvadze L. Ya., Revazishvili T. N., Tsulu- kidze I. A., Lagidze R. M. Synthesis of some new analogues of mela- tonin and β -carboline on the basis of 4-phenyl-pentanoic acid	231
Beridze L. A., Kutateladze M. K., Papava G. Sh. Aromatic poly- arylsulphonoxides on the basis of 3,3', 4,4'-tetrachlorodiphenylsulphon . . .	236

PHYSICAL CHEMISTRY

Omiadze I. S., Nadiradze A. A., Tsagareishvili D. Sh., Mga- loblishvili N. P. A new formula for calculations of standard entropies of double oxides	243
Adeishvili L. V., Macharashvili E. A., Kutateladze G. Sh., Lortkipanidze L. A., Todriya F. T. Studies of quinocide stability	249
Bolotnikova T. N., Teplitskaya T. A., Romanov A. V., Skhiri- ladze N. N. Fine structure spectra of aryladamantan luminescence	256
Sarukhanishvili A. V., Cheishvili T. Sh., Kochinashvili I. A., Khuroshvili D. V., Kutateladze M. B. Some properties of four component manganese glasses	260

TECHNOLOGY

Agladze R. I., Kervalishvili N. V., Makharadze K. G., Lublin- skiy E. Ya., Giorgadze E. G. Effect of doping and modifying elements on anode behaviour of manganese alloys	266
Drakin L. A. Determination of the rate of coal heating at mixing with hot formed coke	272

SHORT COMMUNICATIONS

Pyrtskalava N. I., Ugu!ava L. A. Synthesis and study of coordination compounds of TaCl ₅ n-dimethylaminobenzalaniline	275
Basilaya D. A., Gvasalia I. I., Tarasov L. A., Eradze L. D. Oxygen adsorption on low temperature oxide copper-chromium-manganese catalyst of carbon monoxide conversion in water vapours	279
Chalova O. B., Kantor E. A., Kiladze T. K., Karakhanov P. A. The reaction of 1,3-dioxanes with triethyl-orthoformate	284
Gogoladze L. M., Nagebashvili S. S., Shvelashvili D. E. Ni(II) and Co(II) acidocomplexes with orto- meta-, para-benzoil-hydrazin monoderi- vative	286

CHRONICLE

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.47'48+547.415.1

Т. К. ДЖАШИАШВИЛИ, Г. В. ЦИЦАДЗЕ, Ю. П. СМОЛЬНИКОВ,
 А. Ю. ЦИВАДЗЕ, А. В. ДЖАПАРИДЗЕ

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА И КАДМИЯ С
 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНОМ (ДАДМ)

Продолжая исследования [1—5] в области изучения координационных соединений металлов с лигандами, широко используемыми в качестве мономеров для синтеза термостойких полимеров, мы попытались получить и изучить координационные соединения цинка и кадмия с ДАДМ.

В настоящей работе изложены результаты синтеза и исследования основных физико-химических свойств координационных соединений состава $MX_2 \cdot n \text{ ДАДМ}$, где $M = \text{Zn, Cd}$; $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}, \text{NCS}^- (\text{Cd})$.

Координационные соединения получались в результате взаимодействия растворов (этанол, этанол-вода) солей металлов и ДАДМ при молярных соотношениях исходных компонентов MX_2 : ДАДМ = 1:1; 1:2. Синтезы проводились при комнатной температуре.

Таблица 1

Результаты элементного анализа комплексных соединений

№	Соединения	Найденно, %				Вычислено, %				Цвет
		М	С	Х	N	М	С	Н	N	
1	$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{ДАДМ}$	18,75	47,30	4,58	8,02	19,45	46,67	4,22	8,37	белый
2	$\text{ZnBr}_2 \cdot \text{ДАДМ}$	14,99	37,24	3,94	6,82	15,43	36,87	3,33	6,61	желтовато-белый
3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ДАДМ}$	16,94	40,51	4,12	14,00	16,86	40,28	3,64	14,45	желтый
4	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{ДАДМ}$	18,40	43,84	4,24	7,20	18,17	43,41	3,92	7,79	белый
5	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{ДАДМ}$	29,12	40,51	3,02	7,96	29,45	40,92	3,70	7,34	белый
6	$\text{CdBr}_2 \cdot \text{ДАДМ}$	23,98	33,44	2,65	6,38	23,89	33,19	3,00	5,95	белый
7	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ДАДМ} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	23,57	37,12	3,79	12,15	23,38	37,47	4,19	11,65	белый
8	$\text{CdSO}_4 \cdot \text{ДАДМ}$	27,92	37,60	3,12	7,03	27,64	38,39	3,47	6,89	белый
9	$\text{Cd}(\text{NCS})_2 \cdot \text{ДАДМ}$	25,84	42,77	3,96	12,71	26,37	42,26	3,31	13,14	белый

*Даются средние значения из трех определений

Для синтеза координационных соединений соответствующие соли цинка и кадмия (0,01 моля) растворялись в 50—150 мл этанола и к ним при непрерывном перемешивании прибавлялся раствор 3,96 г



Результаты расшифровки рентгенограмм синтезированных соединений (См)

ИИХ СО РАН

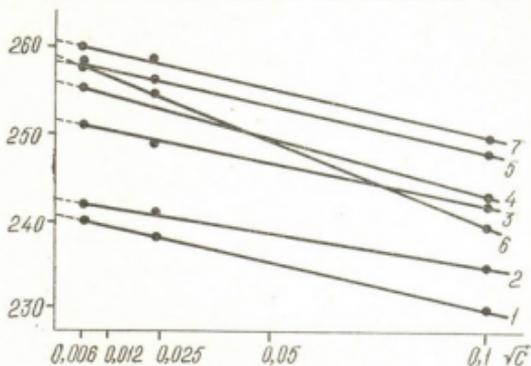
ДАДМ		ZnCl ₂ -ДАДМ		ZnBr ₂ -ДАДМ		Zn(NO ₃) ₂ -ДАДМ		ZnSO ₄ -ДАДМ		SiCl ₄ -ДАДМ		SiBr ₄ -ДАДМ		Si(NO ₃) ₄ -ДАДМ		SiBr ₄ -ДАДМ		Si(NO ₃) ₄ -ДАДМ	
J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å
8	4,60	6	5,54	5	5,91	7	8,65	5	6,32	8	3,08	9	3,12	8	3,18	8	4,93	6	5,08
3	4,48	7	4,04	6	4,23	5	6,19	8	4,92	7	2,64	10	2,88	3	2,71	7	4,43	9	5,21
5	4,00	10	3,37	10	3,37	8	5,58	6	3,71	3	2,49	8	2,64	6	2,43	3	3,87	10	3,77
8	3,74	9	2,98	8	2,98	3	5,08	7	3,30	6	2,37	2	2,49	3	2,20	6	3,56	6	2,98
5	3,41	5	2,64	7	2,64	6	4,66	7	2,98	2	2,15	6	2,37	3	2,10	10	3,23	6	2,80
10	3,22	2	2,43	3	2,43	7	4,15	10	2,43	10	1,89	8	2,15	10	1,91	4	2,98	6	2,59
2	3,05	5	1,97	4	2,15	7	3,79	2	2,38			8	1,86	1	1,76	6	2,80	2	2,31
6	2,76	6	1,73	5	1,97	10	3,51	1	2,20			3	1,76	1	1,64	1	2,64	2	1,97
3	2,21	1	1,54	5	1,89	7	3,19	3	2,06							6	2,43	4	1,89
3	2,13			6	1,73	3	2,90	2	1,93							1	2,37	1	1,70
5	1,94			2	1,54	2	2,64	3	1,86							5	2,15		
1	1,83			2	1,50	2	2,52	2	1,74							5	2,04		
						3	2,39	4	1,59							5	1,90		
						1	2,30	1	1,45							6	1,82		
						2	2,13	1	1,34							4	1,67		

(0,02 моля) ДАДМ в 70 мл этанола. Сульфаты цинка и кадмия растворялись в 25 мл воды.

Осадки комплексов выпадали сразу же при добавлении раствора лиганда. После двухчасового отстаивания реакционных смесей в духе осадки отфильтровывались отсасыванием, промывались 50 мл этанола и ацетона и сушились в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 . Выход комплексов составляет 90—95% от теоретического. Высушенные осадки анализировались на металл, углерод, водород и азот. Результаты элементного анализа приведены в таблице 1. Соединения аналогичного состава получаются и при соотношении исходных компонентов 1:1.

Рис. 1. Зависимость молярной электропроводности координационных соединений μ от \sqrt{c}

1. $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{ДАДМ}$; 2. $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{ДАДМ}$; 3. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ДАДМ}$; 4. $\text{CdCl}_2 \cdot \text{ДАДМ}$; 5. $\text{CdBr}_2 \cdot \text{ДАДМ}$; 6. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ДАДМ}$



Все синтезированные соединения устойчивы на воздухе, растворяются (за исключением сульфатных комплексов цинка и кадмия) в диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО), не растворяются в воде, ацетоне, эфире, циклогексаноне.

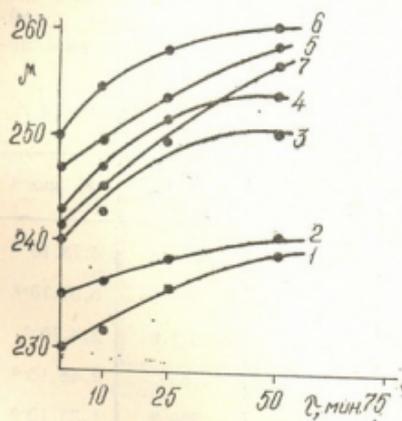


Рис. 2. Зависимость молярной электропроводности координационных соединений μ от природы центрального атома и ацидолигандов

молярной электропроводности (μ) растворимых комплексов. Значения μ в ДМФА при $t=25^\circ\text{C}$ приведены в таблице 3.

По графику зависимости μ от \sqrt{c} (рис. 1) методом графической экстраполяции определены величины молярной электропроводности

Индивидуальность синтезированных соединений подтверждалась рентгенографическим методом. Рентгенограммы получались по методике, описанной в [6]. Результаты рентгенографического исследования соединений даются в таблице 2.

Сравнение рентгенограмм ДАДМ и синтезированных комплексов показало, что они отличаются друг от друга и характеризуются основными наборами относительных интенсивностей (J) и межплоскостных расстояний ($d, \text{\AA}$). Следует отметить, что галогенидные комплексы цинка дают сходные рентгенограммы. Это обстоятельство указывает на аналогичное строение данных соединений.

Нам было изучено влияние различных факторов на величину

при бесконечном разбавлении — μ_{∞} . Сравнивая значения μ и коэффициентов электропроводности можно предположить, что исследуемые комплексы в ДМФА ведут себя как трехионные электролиты.

Таблица 3

Молярная электропроводность комплексов (μ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$) в ДМФА при различных разбавлениях (V, л/моль)

Соединения	Значения V, л/моль		
	1000	2000	4000
	значения μ , ($\text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$)		
Zn Cl ₂ ·ДАДМ	230	238	240
Zn Br ₂ ·ДАДМ	235	240,5	242
Zn(NO ₃) ₂ ·ДАДМ	242	239,5	251
Cd Cl ₂ ·ДАДМ	243	253,5	255
Cd Br ₂ ·ДАДМ	247,5	256	258
Cd(NCS) ₂ ·ДАДМ	250	259	260
Cd(NO ₃) ₂ ·ДАДМ·C ₂ H ₅ ОН	240	255	258

Рассматривая влияние природы центрального атома ацидолигандов на μ , можно отметить (рис. 2), что μ бромкомплексов несколько выше, чем соответствующие значения для хлорокомплексов. Это объясняется большой подвижностью бромгруппы и тем, что апротонные растворители сольватируют ион брома в большей степени, чем ион хлора [7]. Из рис. 2 также видно, что комплексы цинка более устойчивы в ДМФА, чем комплексы кадмия, что соответствует данным литературы [8].

Таблица 4

Константы сольватации синтезированных соединений (K)

Соединения	μ_0 ($\text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$)	μ_{∞} ($\text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$)	K, мин^{-1}
ZnCl ₂ ·ДАДМ	230	241,5	$4,73 \cdot 10^{-3}$
ZnBr ₂ ·ДАДМ —	235	242,95	$6,05 \cdot 10^{-3}$
Zn(NO ₃) ₂ ·ДАДМ	242	251,8	$2,4 \cdot 10^{-3}$
CdCl ₂ ·ДАДМ	243	256	$2,48 \cdot 10^{-3}$
CdBr ₂ ·ДАДМ	247,5	259,2	$1,33 \cdot 10^{-3}$
Cd(NCS) ₂ ·ДАДМ	256	261	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Cd(NO ₃) ₂ ·ДАДМ·C ₂ H ₅ ОН	246	259,6	$1,9 \cdot 10^{-3}$

На основании данных о зависимости μ комплексов от времени по методике, описанной в [9], были рассчитаны константы сольватации комплексных соединений в ДМФА (табл. 4).

Очевидно, сольватационное равновесие обусловлено заменой координированных во внутренней сфере комплексов групп молекулами ДМФА, что и приводит к появлению в растворе следов этих «вымытых» из комплексов групп. Явление нарастания значений во времени, которое мы наблюдаем на опыте, подтверждает тот факт, что процесс сольватации идет ступенчато.

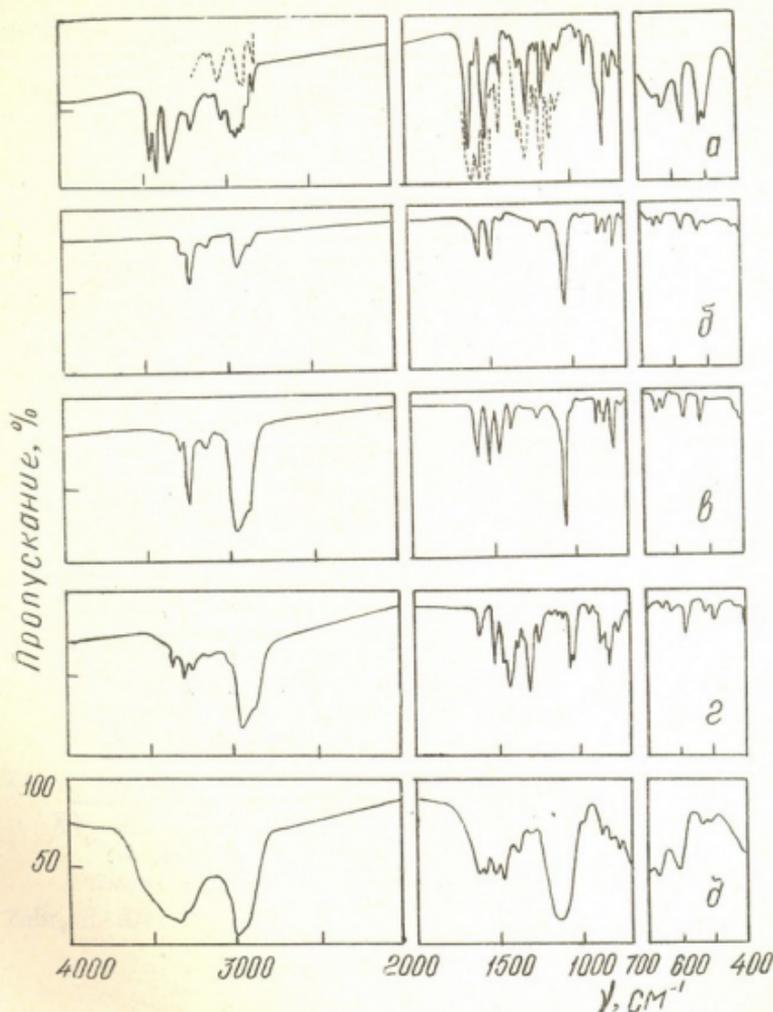


Рис. 3. ИК-спектры поглощения координационных соединений цинка
 а — ДАДМ; б — $ZnCl_2 \cdot \text{ДАДМ}$; в — $ZnBr_2 \cdot \text{ДАДМ}$;
 г — $Zn(NO_3)_2 \cdot \text{ДАДМ}$; д — $ZnSO_4 \cdot \text{ДАДМ}$

С целью установления строения синтезированных соединений были сняты их ИК-спектры поглощения ($400-4000 \text{ см}^{-1}$). Спектры записывались на спектрофотометре UR-20 с использованием обычной ме-

тодики растирания поликристаллических образцов в вазелиновом масле и гексахлорбутадие. Полученные спектры представлены на рис. 3

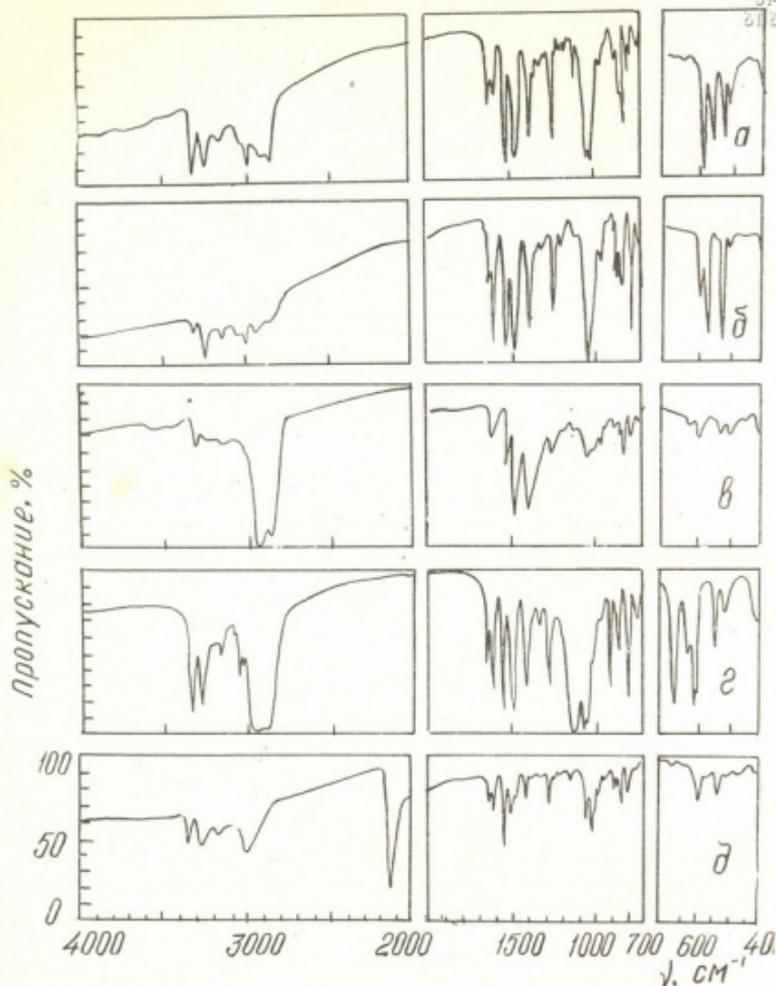


Рис. 4. ИК-спектры поглощения координационных соединений кадмия.

а — $\text{CdCl}_2 \cdot \text{ДАДМ}$; б — $\text{CdBr}_2 \cdot \text{ДАДМ}$;
 в — $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ДАДМ} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; г —
 $\text{CdSO}_4 \cdot \text{ДАДМ}$; д — $\text{Cd}(\text{NCS})_2 \cdot \text{ДАДМ}$

и 4, а волновые числа максимумов полос поглощения даются ниже (см^{-1} ; п—перегиб; наиболее интенсивные полосы подчеркнуты).

ДАДМ: 435, 505, 517, 575, 635, 720(п), 774, 790(п), 820,
 918, 960, 1020, 1090, 1136, 1185, 1212, 1292, 1320,
 1340(п), 1380, 1430, 1468, 1520, 1582, 1630, 2832,
 2870(п), 2893, 2910, 2930(п), 3010, 3030(п), 3042,
 3100, 3130, 3218, 3255(?), 3342, 3420, 3450.

CdCl ₂ ·ДАДМ:	425, 507, <u>522</u> , <u>560</u> , <u>588</u> , 647, 718, 732, 776, <u>790</u> , 822, 835, <u>858</u> , <u>868</u> , 900, 920, 900, 960, 986 (n) <u>1022</u> , 1044, 1100, 1112, 1165, 1180 (?), 1198, 1227, 1252, 1287, 1330, <u>1390</u> , 1470 (?), 1480, 1530, 1593, 1610, 2852, 2900, 2995, 3040, 3162, 3258, 3325.
CdBr ₂ ·ДАДМ:	510, <u>525</u> , 545 (n), <u>575</u> , 590, <u>720</u> , 730 (n), 778, 820, 838, <u>850</u> , 862, 900 (?), 945, <u>1030</u> , 1110, 1122, 1160, 1178, 1190, 1205, 1340 (n), <u>1382</u> , 1470, 1590, 1610, 1630 (n), 1680, 2850—9990, 3035 (n), 3040, 3155, 3220 (?), 3262, 3225.
CdSO ₄ ·ДАДМ:	498, 516, <u>530</u> , 585, 590, 618, 655, 718, 728, 780, 925, 948, <u>988</u> , 1026, 1038, 1100, 1195 (?), 1220 (n), 1240, 1306, 1330 (n), 1380, 1415 (?), 1466, <u>1515</u> , 2870, 2930, 3018, 3140, 3176, 3195, 3265, 3330.
Cd(NO ₃) ₂ ·ДАДМ·C ₂ H ₅ ОН	445 (?), 507, 528, 585, 620, 650, 730 780, <u>820</u> , 840, 868, 930 (?), 950, 990, 1030, 1110, 1175, 1242, 1280 (?). 1320, 1340, <u>1380</u> , <u>1465</u> , 1600, 1618, 2870, 2940, 2960, 3145, 3220, 3320, 3465, 3575.
Cd(NCS) ₂ ·ДАДМ:	430, 450, 465, 490, 520, 528, 545, 580, 650, 718, 735, 778, 820, 840, 862, 905, 920, 925, 990, 1030, 1110, 1130, 1190, 1220, 1240, 1290, 1325, 1350, 1390, 1460 (?), 1482, 1520, 1608, 2130, 2870 (?), 2990, 3160, 3235.
Zn(NO ₃) ₂ ·ДАДМ:	425, 448 (?), 496, 520, 582, 644, 650, 710, 770, 780, <u>830</u> , 840 (n), 870, 885, 920 (n), 950, 980, 1040, 1058, <u>1105</u> , 1155, 1180, 1200 (?), 1210 (n), 1250, 1308, 1360 (n), 1380, <u>1430</u> , 1460, 1518, 1610, 1885, <u>2970</u> , 3060 (?), 3170, 3200, 3270, 3318, 3380.
ZnCl ₂ ·ДАДМ:	410, 430, 498, 530, 578, 610 (?), 643, 660, 680, 720, <u>780</u> , 820, 840, 870, 950, 1028, <u>1090</u> , 1188, 1200, 1220, 1270, 1305, 1460, <u>1520</u> , 1592, 2880, 2965, 3010, 3040, 3060, 3145, 3240 (n), <u>3255</u> , 3280, 3300.
ZnBr ₂ ·ДАДМ:	423, 496, 510 (?), <u>530</u> , <u>576</u> , 596 (?), 615, 642, 667, 700 (?), 720, <u>778</u> , <u>820</u> , 840, 850, 870, 948, 970, 1030, <u>1078</u> , 1130, <u>1160</u> , 1190, 1200, 1230, 1270, 1300, 1380, <u>1470</u> , 1518, 1588, <u>2970</u> , 3015, 3040, 3060, 3150, 3245, 3300.
ZnSO ₄ ·ДАДМ:	405, 510, 535, 600, 615 (n), 665, 695, 720 (n), 780, 840, 885, 998, 1120, 1160, 1230 (n), 1160, 1230, 1300 (n), 1380, 1470, 1585, 1620, 2840 (?), 2980, 3050 (n), 3280 (n), 3335.

В ИК-спектрах поглощения всех исследуемых комплексов $\nu(\text{NH})$ молекул ДАДМ лежат в пределах 380—3145 см⁻¹ и понижены по срав-



нению с $\nu(\text{NH})$ некоординированного ДАДМ: $\nu(\text{NH})$ проявляется около 3450—3218 см^{-1} . Это обстоятельство указывает на координированные молекул ДАДМ с металлами через атомы азота NH_2 -групп. Следовательно эти молекулы в комплексах играют роль бидентатных (мостиковых) лигандов [10]. Высокочастотные компоненты для нитратного комплекса кадмия около 3465 и 3575 см^{-1} , вероятно, относятся к $\nu(\text{OH})$ некоординированных молекул этанола [10].

Сравнивая спектры галогенидных и сульфатных комплексов цинка и кадмия, можно заметить, что в области 1100 см^{-1} , где обычно лежат полосы поглощения $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$, в спектре сульфатного комплекса цинка проявляется интенсивная полоса поглощения, незначительно расщепленная. Незначительное расщепление наблюдается и для полосы $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$. Если бы SO_4^{2-} -группа находилась во внутренней сфере комплекса, то полосы ν_3 и ν_4 были бы существенно расщеплены [10—14], как это наблюдается для комплекса кадмия. Таким образом, можно заключить, что в комплексе цинка SO_4^{2-} -группы находятся во внешней сфере комплекса, а в комплексе кадмия являются внутрисферными.

В нитратных комплексах также присутствуют внешнесферные NO_3^- -группы. В спектрах этих соединений обнаружены частоты только нитрат-иона [$\nu_2(\text{A}''') - 820-840$, $\nu_3(\text{E}') - 1380$ и $\nu_4 - 710-730 \text{ см}^{-1}$] и не обнаружены полосы поглощения, относящиеся к колебаниям координированных нитратогрупп [10, 14—16].

В спектре тиоцианатного комплекса кадмия полоса $\nu(\text{CN})$ тиоцианатной группы проявляется около 2130 см^{-1} , что указывает на мостиковый характер этого лиганда [16—18].

Институт неорганической химии и
электрохимии АН СССР

Поступило 28.III 1979

თ. ჯაფარიძე, ბ. ცინცაძე, ი. სმოლნიკოვი, ა. ცინცაძე, ა. ჯაფარიძე

თუთიისა და კადმიუმის კოორდინაციული ნაერთები
4,4'-დიაზინოდიფენილმეთანთან (დაფმ)

რეზიუმე

სინთეზირებულია თუთიისა და კადმიუმის ჰალოგენიდური და ფსევდო-ჰალოგენიდური კომპლექსები 4,4'-დიაზინოდიფენილმეთანთან: XM_2 (დაფმ), სადაც $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, 1/2\text{SO}_4^{2-}, \text{NCS}^-(\text{Cd})$. ჰალოგენიდური, ნიტრატული და როდანიდული კომპლექსები მიღებულია ეთილის სპირტის არეში, ხოლო სულფატური — ნარევი წყალი-ეთილის სპირტი.

მიღებული კოორდინაციული ნაერთები ხსნადია მხოლოდ დიმეთილფორმამიდსა და დიმეთილსულფოქსიდში, ხოლო სულფატური კომპლექსები უხსნადია ორგანულ გამხსნელებში.

განსაზღვრულია მიღებული კომპლექსების მოლეკული ელექტროგამტარობა დიმეთილფორმამიდში და დადგენილია, რომ ისინი წარმოადგენენ სამიონტრ ელექტროლიტებს.

შესწავლილია მიღებული კომპლექსების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები (400—4000 სმ^{-1}) და ჩატარებულია რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი. მიღებული მონაცემების საფუძველზე დადგენილია აღნიშნული კომპლექსების აგებულება.

COORDINATION COMPOUNDS OF ZINC AND CADMIUM WITH 4,4'-DIAMINODIPHENYLMETHANE (DADM)

Summary

Halogenide and pseudohalogenide complexes of zinc and cadmium with 4,4'-diaminodiphenylmethane: XM_2 , (DADM), where $M = Zn, Cd$; $X = Cl^-, Br^-, NO_3^-, 1/2 SO_4^{2-}, NCS^-$ (Cd), were synthesized.

Halogenide, nitrate and rhodanide complexes were obtained in the ethanol medium, while sulphate complexes in the water-ethanol system.

The obtained coordination compounds dissolve only in dimethylformamide and dimethylsulphoxide, while sulphate complexes are practically insoluble in usual organic solvents.

The molar electric conductivity of the complexes obtained in dimethylformamide was determined and it was established that they were three ion electrolytes.

IR-spectra of absorption of the obtained complexes (400—4000 cm^{-1}) were studied and X-ray investigations were carried out. The structure of the above-mentioned complexes was determined on the basis of the obtained data.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Джапаридзе А. В., Смольников Ю. П., Джашиашвили Т. К. Тезисы докл. респ. конф. молод. химиков ГССР, изд. «Мецниереба», Тбилиси, 70, 1975.
2. Смольников Ю. П., Джашиашвили Т. К. Тезисы докл. респ. конф. молод. химиков ГССР, изд. «Мецниереба», Тбилиси, 161, 1975.
3. Джапаридзе А. В., Джашиашвили Т. К., Смольников Ю. П. Изв. АН ГССР, серия химическая, 3, 4, 380 (1977)
4. Джашиашвили Т. К., Смольников Ю. П., Цинцадзе Г. В., Абашидзе Е. И. Изв. АН ГССР, серия химическая, 4, 1, 89 (1978).
5. Джашиашвили Т. К., Смольников Ю. П. Тезисы докл. респ. науч.-техн. конф. профессорско-препод. состава ГПИ им. Ленина и работников производства, изд. ГПИ им. Ленина, Тбилиси, III, 88 (1978).
6. Бокый Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ, изд. МГУ, М., 1964.
7. Parker A. I. Quart. Rev., London, 16, 163 (1962).
8. Hedstow E. Arkiv Kemi, 5, 457 (1953).
9. Желиговская Н. Н., Черняев И. И. Химия комплексных соединений, изд. «Высшая школа», М., 280, 1966.
10. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, изд. «Мир», М., 1966.



11. Харитонов Ю. Я., Дейчман Э. И. ЖНХ, 10, 853 (1963).
 12. Nakamoto K., Fajita I., Tanaka S., Kobosiki M. J. Am. Chem. Soc. **79**, 4104 (1957).
 13. Catchonse B. M., Livingstone S. C., Nyholm R. S. L. Chem. Soc. 422 (1957).
 14. Харитонов Ю. Я., Юранов Л. Н., Плюшев В. Е., Первых В. Г. ЖНХ, **10**, 711 (1965).
 15. Харитонов Ю. Я., Батневская И. З. Докл. АН СССР, 1968, 615 (1966)
 16. Порай-Кошиц М. А., Цинцадзе Г. В. Кристаллохимия роданидных и селеноцианатных соединений. Итоги науки. Кристаллохимия, изд. ВИНТИ, 1967.
 17. Харитонов Ю. Я. Сб. Применение спектроскопии в неорганической химии, изд. «Наука», М., 1970.
 18. Цинцадзе Г. В. Смешанные псевдогаллоидо-аминные соединения некоторых металлов, изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1974.
-



УДК 547

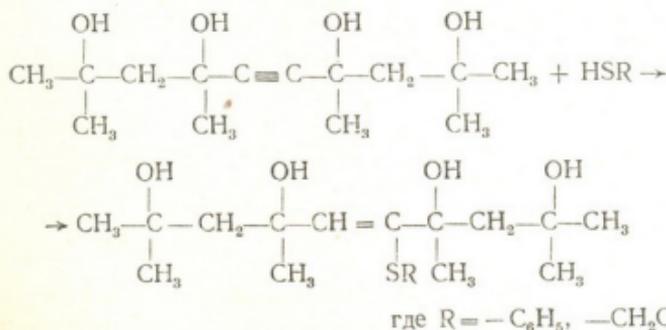
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. НОГАЙДЕЛИ, К. Я. ДЗАГНИДЗЕ, Ц. Н. ВАРДОСАНИДЗЕ,
Н. Д. МЕГРЕЛИДЗЕ

РЕАКЦИЯ ТИЛИРОВАНИЯ И СИЛИЛИРОВАНИЯ
2,4,7,9-ТЕТРАМЕТИЛ-ДЕЦИН-5-ТЕТРАОЛА-2',4',7',9'

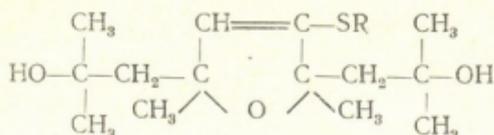
Реакция тиолирования стереоизомерных ацетиленовых эритритов 2,4,7,9-тетраметил-децин-5-тетраола-2',4',7',9' нами проводилась тиофенолом и бензилмеркаптаном в токе азота в присутствии каталитического количества порошкообразного КОН. В зависимости от агрегатного состояния стереоизомеров эритрита [1] тиолирование протекало как в растворителе, так и без растворителя.

Были получены соответствующие этильныевые тетраоксиарилсульфиды по схеме:



Тиолированием изомерных эритритов тиофенолом получают жидкие тиоэритриты (табл. 1), только вещество 3 в табл. 1 после отгонки при стоянии кристаллизуется. Полученные нами продукты характеризуются специфическим запахом и оказывают сильно раздражающее действие на кожу. Количественный элементный анализ и определение гидроксильных групп указывает на содержание одного атома серы в этих соединениях. Это подтверждается также данными ИК-спектрального анализа. В спектре наблюдаются широкие полосы поглощения в области 3300—3500 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям ОН-групп. Интенсивные полосы поглощения в области 1590 и 750 см⁻¹ характерны для фенольных радикалов. Наличие интенсивной полосы в области 620 см⁻¹ указывает на присутствие С—S связи. Существование двойной связи в полученных соединениях подтверждается полосами поглощения в области 1620 см⁻¹.

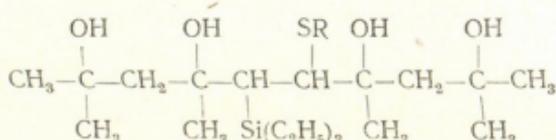
Исследование реакции дегидратации этиленовых тетраоксиарилсульфидов в присутствии прокаленного бисульфата калия показало, что дегидратация указанных соединений протекает аналогично этиленовым диоксиарилсульфидам [2] и сопровождается замыканием цикла с образованием диоксиарилтиодигидрофурановых соединений:



где R = $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$;

Данные молекулярной рефракции, элементного анализа и определения молекулярной массы подтверждают образование указанных соединений. В ИК-спектре имеются полосы поглощения в области 1170 см^{-1} , характерные для связи C—O фуранового кольца, сильное поглощение в области $3250\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие OH-групп, а интенсивные полосы поглощения в области 620 см^{-1} соответствуют C—S связи.

Гидросилилирование этиленовых тетраоксиарилсульфидов проводилось с триэтилгидридсиланом при температуре 100° в присутствии платинохлористоводородной кислоты. В результате были получены соединения:



где R = $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

В ИК-спектрах указанных соединений обнаружены полосы поглощения в области $3300\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$, соответствующие OH-группам. Обнаруживаются также полосы поглощения в области 1240 см^{-1} , характерные для связи Si—C, и полосы поглощения в области 623 см^{-1} , указывающие на наличие C—S связи.

Рассмотрение ЯМР-спектров данных соединений указывает на то, что они являются β -силилпроизводными по отношению к сульфидной сере (дублет $\delta=2,43 \text{ м. д.}$, $F=6,7 \text{ гц}$, $\text{KCCB}=6,7 \text{ гц}$).

1) Взаимодействие 2,4,7,9-тетраметил-децин-5-тетраола-2',4',7',9' с тиофенолом и бензилмеркаптаном. К смеси 0,25 моля 2,4,7,9-тетраметил-децин-5-тетраола-2',4',7',9' и 0,5 вес.% массы порошкообразного KOH, при непрерывном перемешивании в атмосфере азота по каплям добавляли 0,5 моля тиоспирта при комнатной температуре. Реакционную смесь нагревали при 160° в течение 5 часов. После окончания реакции смесь растворяли в эфире, эфирный слой несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили над Na_2SO_4 . Выход по-

16.535


 ԳԱՄԻՆԻՍՏԻԻ
 ՀԱՅԿԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ
 ԳՐԱԴԱՐԱՆ

Характеристика полученных соединений

Вещество	Т. кип. Т. пл.	n_D^{20}	d_4^{20}	$MR_{\text{выт.}}$	$MR_{\text{нал.}}$	$M_{\text{выт.}}$	$M_{\text{нал.}}$	$OH_{\text{выт.}}$	$OH_{\text{нал.}}$
1	$\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & \text{OH} & \text{OH} & \text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{SC}_6\text{H}_5 & \text{CH}_3 \end{array}$	102—104 (1 мм)	1,532	1,075	105,6	104,798	368	356	17,8 18,28
2	$\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & \text{OH} & \text{OH} & \text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 & \text{CH}_3 \end{array}$	128—130° (3 мм)	1,532	1,078	109,69	109,44	382	376	16,9 17,4
3	$\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & \text{OH} & \text{OH} & \text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{SC}_6\text{H}_5 & \text{CH}_3 \end{array}$	170°(3мм) 37°т.пл.	1,503	1,070	105,6	105,08	368	372	17,6 17,8
4	$\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & \text{OH} & \text{OH} & \text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 & \text{CH}_3 \end{array}$	178°(2мм) 53°т.пл.	—	—	—	—	368	360	17,6 17,2



	Вещество	T, км T, н.а.	n_D^{20}	d_4^{20}	$M_{r_{max}}$	$M_{r_{min}}$	M_{max}	M_{min}	α_D^{20}	α_D^{25}
5	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{CH}=\text{CSC}_6\text{H}_5 & & \text{CH}_3 & \\ & & & & & & \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} & & \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ & & / \quad \backslash & & / \quad \backslash & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_2 \quad \text{O} \quad \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \quad \text{O} \quad \text{CH}_2 & & \text{CH}_3 \end{array} $	115—117° (1 мм)	1,555	1,064	111,0	111,478	350	362	8,0	9,6 9,9
6	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{CH}=\text{CSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 & & \text{CH}_3 & \\ & & & & & & \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} & & \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ & & / \quad \backslash & & / \quad \backslash & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_2 \quad \text{O} \quad \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \quad \text{O} \quad \text{CH}_2 & & \text{CH}_3 \end{array} $	115° (2 мм)	1,557	1,070	117,08	118,7	364	370	8,7	3,0 8,36
7	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{OH} & \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 & \text{OH} & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{SC}_6\text{H}_5 & & \text{CH}_3 \end{array} $	120—121° (1 мм)	1,499	0,9170	150,302	150,32	474	470	14,3	14,9 15,10
8	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{OH} & \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 & \text{OH} & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 & & \text{CH}_3 \end{array} $	135—137° (1 мм)	1,495	0,9212	155,350	154,66	488	494	13,9	13,21 13,53



სლე ფრაქციონირების ძირძირი პროდუქტი 35—40% (ტაბლიცა 1, 2, ვე-
 ცხვისი 1, 2).

რეაქცია ტილირების კრისტალიცისკო სტერეოიზომერი [1] ს ტ. პლ.
 129° ვიწროვალა დია ტეხ ჯე კოლიცვის იხიძივი კომპონენტი ს სრე
 სუხო დიოქსანი პრი ტემპერატურე 100°. კონსტანტი პოლიცენივი ვეცხვისი
 3, 4 პრივედენი ვ ტაბლიცა 1, 2.

ტაბლიცა 2

ელემენტივი ანალიზი პოლიცენივი ვეცხვისი

ვეცხვისი	ვიცხისი, %				ნაიძენი, %			
	C	H	S	Si	C	H	S	Si
1	65,2	9,6	9,69		66,6	8,8	9,21	
2	65,9	8,9	8,3		66,6	8,02	9,00	
3	65,2	9,6	9,69		66,4	8,22	9,1	
4	65,9	8,9	8,3		66,24	8,28	8,99	
5	68,8	8,8	9,01		65,92	9,92	10,41	
6	69,2	8,7	8,7		65,34	9,88	10,64	
7	65,82	10,12	6,7	5,9	65,12	9,29	9,11	
8	66,89	10,24	6,55	5,78	65,68	9,47	9,26	
					69,6	7,9	9,81	
					65,81	8,11	9,37	
					68,32	8,42	8,01	
					68,72	8,74	8,34	
					65,00	10,9	5,29	7,62
					65,12	10,87	5,57	7,59
					66,70	11,70	7,28	5,09
					67,24	11,16	7,31	5,12

2) დეჰიდრატაცია ეთილენოვი ტეტრაოქსირილსულფიდი. სმეხი 0,15
 მოლი ტეტრაოქსირილსულფიდი [1, 2], 0,15 გ დიტიზონი ს 2 გ KHSO₄ ნა-
 გრევალი ნა კიპიაჯი ვიძიანი ბანი 2 ცასი. პოსლე პერეგონკი პოლიცენი
 სოთხვესთვიცი დიოქსირილტიდიგროფურანი ს ვიძომი 15% (ტა-
 ბლიცა 1, 2; ვეცხვისი 5, 6).

3) გიდროსილირირიბი ეთილენოვი ტეტრაოქსირილსულფიდი. სმეხი
 0,1 მოლი ტეტრაოქსირილსულფიდი, 0,2 ვეც. % კატალიზატორი ს 0,15
 მოლი ტრიეტილგიდრიდსილანი ნაგრევალი პრი 90° ვ ტეჩენე 8 ცასი. სმეხი
 პერეგონიალი ვ ვაკუუმი. ანალიზი პოლიცენივი ვეცხვისი პრივედენი ვ ტაბლი-
 ცა 1 ს 2 (ვეცხვისი 7, 8).

ტბილისკი გოსუდარსტენივი უნივერსიტი

პოსტუპილი 10.VI.1977

ა. ნოლიძე, ბ. კახიანი, ც. ვარდოსანი, ნ. მუხრანელი

2, 4, 7, 9-ტეტრაამეტილდეცი-5-ტეტრაოლ-2', 4', 7', 9'-ის თილირებისა და
 სილირირების რეაქციები

რეზიუმე

ჩატარებულია 2, 4, 7, 9-ტეტრაამეტილდეცი-5-ტეტრაოლ-2', 4', 7', 9'-ის
 თილირების რეაქციები თიოფენოლთან და ბენზილმეტილპროპანთან ფხვიერი კა-

ლიუმის ტუტის თანაობისას 170° ტემპერატურაზე აზოტის არეში. შესწავლილია მიღებული დამახასიათებელი სუნის მქონე ეთილენური რიგის ტეტრაოლისიარილთიოსულფიდები, რომლებიც მოქმედებენ კანზე. სპექტრული ლიზის მონაცემები, ელემენტური ანალიზის შედეგები და ჰიდროქსილის ჯგუფის რაოდენობა ადასტურებს მიღებული ნივთიერებების აგებულებას.

ეთილენური რიგის ტეტრაოლისიარილთიოსულფიდების დეჰიდრატიით უწყლო კალიუმის ბისულფატის თანაობისას გამოყოფილია დიოქსიარილთიოლპიდროფურანები, რომლის შედგენილობა დადასტურებულია კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით.

შესწავლილია ტეტრაოლისიარილთიოსულფიდების ურთიერთქმედების რეაქციები ტრიეთილპიდრილისთან კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადის თანაობისას. რეაქციის შედეგად გამოყოფილია სილიციუმის შემცველი პარაფინული რიგის ტეტრაოლისიარილთიოსულფიდები.

A. I. NOGAIDELI, K. YA. DZAGNIDZE, TS. N. VARDOSANIDZE,
N. D. MEGRELIDZE

REACTIONS OF THIILATION AND SILYLATION OF 2,4,7,9-TETRAMETHYLDECENE-5-TETRAOL-2',4',7',9'

Summary

The reactions of thiilation of 2,4,7,9-tetramethyldecene-5-tetraol-2',4',7',9', with thiophenol and benzyl mercaptan in the presence of potassium hydrate were occurring at temperature 170° in nitrogen flow.

The corresponding tetraoxiarylsulphides were isolated and studied. They have a specific smell and cause strong irritation of skin.

Data of spectral analysis, element analysis and the number of hydroxyl groups correspond to tetraoxiarylsulphides of ethylene series.

Dehydration was used to isolate dioxiaryldihydrofurans from tetraoxiarylsulphides in the presence of anhydrous KHSO_4 . Their composition was confirmed by physico-chemical methods of the analysis.

Interaction between tetraoxiarylsulphides and triethyl hydride silan in the presence of platinic hydrochloric acid was studied. Silicon containing tetraoxiarythiosulphates of the paraffin series were isolated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ногайдели А. И., Дзагнидзе К. Я. ЖОХ, XXI, 304 (1955).
2. Ногайдели А. И., Ткешелашвили Р. Ш., Махарашвили Н. П. ЖОХ, IX, 2481 (1973).



УДК 678.02:66.095.3

Р. Д. КАЦАРАВА, Д. П. ХАРАДЗЕ, Л. М. АВАЛИШВИЛИ,
Т. М. КАРТВЕЛИШВИЛИ, М. М. ЗААЛИШВИЛИ

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АКТИВИРОВАННЫХ ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ДИАМИНАМИ

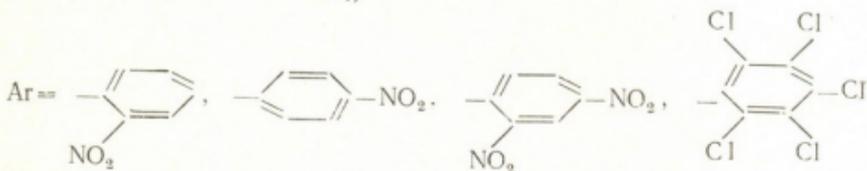
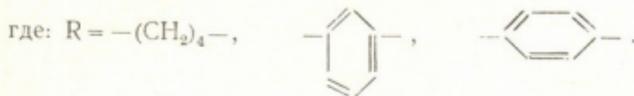
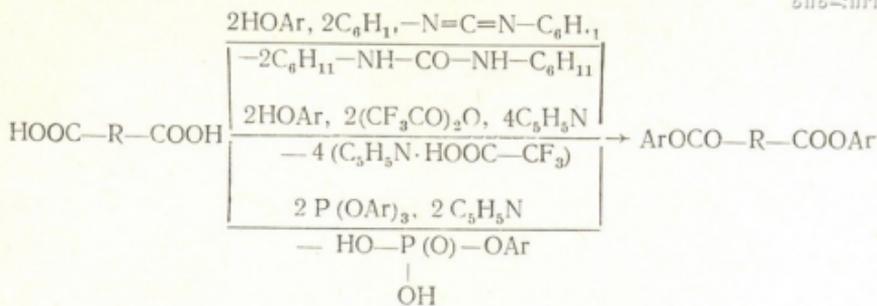
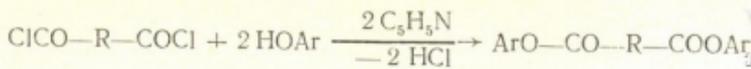
В химии высокомолекулярных соединений одним из наиболее распространенных методов синтеза полиамидов является взаимодействие диаминов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот [1, 2]. В разное время были предприняты попытки использовать для синтеза полимеров указанного класса другие, «неклассические» функциональные группы [3—7]. Однако в большинстве случаев были получены лишь низкомолекулярные продукты.

В то же время, дальнейшие поиски с целью замены хлорангидридной функциональной группы при синтезе полиамидов представляются перспективными в силу ряда соображений. Многие дихлорангидриды труднодоступны, гидролитически неустойчивы, энергично реагируют со многими известными органическими растворителями. Кроме того, алифатические дихлорангидриды взаимодействуют с аминами с образованием diketena [8], что приводит не только к гибели функциональных групп, но и к разноразветвленному строению полимерных цепей, в результате образования β -кетоамидных группировок.

В последние годы значительное внимание исследователей для синтеза полиамидов привлекает т. н. метод «активированного эфира», нашедший широкое применение в пептидной химии [9, 10]. С этой целью были использованы различные активированные диэфиры дикарбоновых кислот [11—13], однако практически невыясненным остался вопрос, каким активирующим группам следует отдавать предпочтение при использовании диаминов и дикарбоновых кислот различной природы. Кроме того, в большинстве случаев активированные диэфиры были получены с применением соответствующих дихлорангидридов. Лишь в [11] был осуществлен синтез активированных диэфиров непосредственно из алифатической дикарбоновой кислоты путем ее конденсации с фенолами в присутствии дициклогексилкарбодимида.

В настоящем сообщении нами изучена возможность синтеза полиамидов методом низкотемпературной поликонденсации в растворе с использованием активированных фениловых эфиров дикарбоновых кислот, а также разработаны способы их синтеза непосредственно из свободных кислот (как алифатических, так и ароматических), не прибегая к использованию дихлорангидридов.

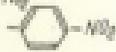
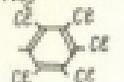
Активированные диэфиры синтезировали четырьмя различными методами: хлорангидридным (ХА) (для сравнительного изучения и идентификации мономеров), дициклогексилкарбодимидным (ДЦК), фосфитным и трифторацетатным (ТФА):



Предпочтение, разумеется, следует отдать трем последним методам, с помощью которых активированные диэфиры получают непосредственно из дикарбоновых кислот. Результаты экспериментов, приведенные в таблице 1, показывают, что наилучшим является трифторацетатный метод, позволяющий получать указанные эфиры с высокими выходами на основе как алифатических, так и ароматических дикарбоновых кислот.

В качестве диаминной компоненты в реакции поликонденсации были выбраны ароматический 4,4'-диаминодифенилметан (ДАДМ) и алифатический гексаметилендиамин (ГМДА). Реакцию проводили в амидных растворителях. Условия реакций и полученные результаты приведены в таблице 2. Как видно из данных таблицы, на основе ароматического ДАДМ наиболее высокомолекулярные полиамиды получают при его взаимодействии с бис-2,4-динитрофениловыми эфирами дикарбоновых кислот (как ароматических, так и алифатических), что легко объясняется более высокой активирующей способностью 2,4-динитрофениловой группировки. В отличие от ароматического диаминного ДАДМ алифатический ГМДА высокомолекулярные полимеры образует при взаимодействии с бис-p-нитрофениловым эфиром изофталевой кислоты — ПНФИ (в случае производных адипиновой кислоты рост молекулярного веса ограничен выпадением полимера из раствора). Следует отметить, что в случае ароматической дикарбоновой кислоты для получения высокомолекулярного полиамида требуется более энергичная активирующая группа. Так, например, ДАДМ при взаимодействии с ПНФИ дает лишь низкомолекулярный продукт, в то время как с ПНФА образуется полимер с η пр. 0,23 дл/г. Указанный факт легко объясняется более высокой реакционной способностью производных алифатических карбоновых кислот по сравнению с производными ароматических карбоновых кислот.

Свойства некоторых бис-фенолов

Бис-феноловый эфир общей формулы $R-O-CO-R'-CO-O-R$	Аббревиатура	Тпл. °С (лит. т. л. л.)	Метод очистки	Вязкость при 30°C				
				ХА метод	ДЦК метод	Фосфит. метод	ТФА метод	
$R = (CH_2)_4-$		ОНФА	92—94	перекристаллизация из бензола	83,5	—	—	86,0
$-(CH_2)_4-$		ПНФА	120—120,5	перекристаллизация из этилацетат+гексан	80,5	60,3	86,5	95,4
$-(CH_2)_4-$		ДНФА	116—118	перекристаллизация из бензола	82,1	25,0	—	85,0
$-(CH_2)_4-$		ПХФА	190—191 (190/14)	перекристаллизация из Cl—бензол+гексан	87,3	62,0	—	90,1
		ОНФН	166—168	перекристаллизация из диоксан+ц/гексан	73,3	—	—	—
		ПНФН	247—249	перекристаллизация из диоксана	80,5	—	79,1	92,2
		ДНФН	203—204	перекристаллизация из Cl—бензола	75,9	—	—	85,9
		ПХФН	313—314	перекристаллизация из диоксана	81,4	20,0	—	96,4
		ДНФТ	206—208 (208—210/13/)	перекристаллизация из диоксан+ц/гексан	79,7	—	—	85,6



Условия поликонденсации и свойства полиамидов, полученных взаимодействием бис-фениловых эфиров с диизоцианатами

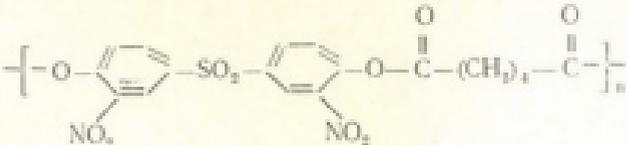
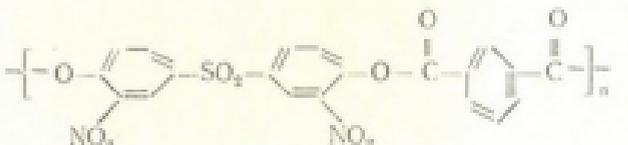
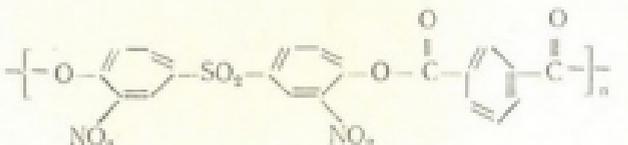
№№	Исходный эфир	Диамин	C, моль/л	t, °C	Время, час	Растворитель	η_{sp}/C , дЛ/г	Примечания
1a	ОНФА	ГМДА	0,6	30	10	ДМАА+3% LiCl	0,12 ^{а)}	а) Полимер выпадает при реакции б) Вязкость определена в смеси тетрагидротиапа с фенолом /З/; C=0,5 г/дл. в) Вязкость определена в ГМФА. C=0,5 г/дл. ГМФА—гексаметилаэкофортриамид ДМАА—N,N—диметилацетамид N—МП—N—метилпропилаон. г) Вязкость определена в H ₂ SO ₄ . C=0,5 г/дл.
2a	ПНФА	ГМДА	0,3	30	10	ДМАА+3% LiCl	0,24 ^{б)}	
3a	ДНФА	ГМДА	0,3	30	10	ГМФА	0,24 ^{б)}	
4	ОНФА	ДАДМ	0,6	30	20	ДМАА+3% LiCl	0,22 ^{в)}	
5	ПНФА	ДАДМ	0,3	30	20	ДМАА+3% LiCl	0,23 ^{в)}	
6	ДНФА	ДАДМ	0,6	30	20	ГМФА	1,4 ^{г)}	
7	ПХФА	ДАДМ	0,6	60	8	ГМФА	0,32 ^{в)}	
8	ПНФН	ГМДА	0,3	30	10	ГМФА	0,68 ^{в)}	
9	ДНФН	ГМДА	0,3	30	10	N—МП+3% LiCl	0,60 ^{в)}	
10	ПХФН	ГМДА	0,6	90	8	ГМФА	0,31 ^{в)}	
11	ПНФН	ДАДМ	0,3	30	20	ГМФА	—	
12	ДНФН	ДАДМ	0,6	30	20	ГМФА	0,58 ^{в)}	
13	ПХФН	ДАДМ	0,6	90	8	ГМФА	0,54 ^{в)}	
14	ДНФТ	ГМДА	0,3	30	10	N—МП+3% LiCl	0,22 ^{г)}	
15	ДНФТ	ДАДМ	0,3	30	20	ГМФА+3% LiCl	0,50 ^{г)}	



ՀԱՐՐԱԳՐԱԿԱՆ
ԻՆՏԵՐՆԱԿԱՆ ԻՆՍՏԻԹՈՒՏ

Հ.ՈՒՅՑՆԵՐ ԵՎ ԲԱՆԻՑՆԵՐ

Условия синтеза и свойства полиамидов на основе активированных полимеров

Полимер	Условия синтеза полимера (t=35°C)			25° η пр поли- мера ^{а)} , дЛ/г	Дазмис	Условия синтеза поли- амида (t=30°C)			η 25° пр полиам- ида ^{б)} , дЛ/г
	Растворитель ^{в)}	Время, час	С, моль л			Раствори- тель	Вре- мя, час	С, моль л	
	бензилнитрил	5	0,4	0,08 ^{г)}	ДАДМ	ГМФА	10	0,4	0,84
	сульфолан	5	0,4	0,48	ДАДМ	ГМФА	10	0,4	0,48
	сульфолан	5	0,4	0,18	ДАДМ	ГМФА	10	0,4	0,38
					ГМДА	ГМФА	10	0,4	0,35

а) Вязкость определена в N-метилпирролидоне сразу после растворения, С=0,5 г/дл.

б) Вязкость определена в ГМФА; С=0,5 г/дл.

в) В качестве акцептора HCl использован пиридин.

г) Полимер получен при избытке бис(стирола) (5 мол. %).

Для синтеза полиамидов в качестве исходных соединений были использованы также полимерные активированные эфиры на основе 3,3'-динитро-4,4'-диоксидифенилсульфона (ДДДС). Наличие в бисфенольном остатке полиэфира сильной электронно-акцепторной — SO_2 -группы наряду с двумя NO_2 -группами приводит к дополнительной активации эфирной связи. При взаимодействии указанных полиэфиров с диаминами в условиях низкотемпературной поликонденсации происходит полный аминолиз сложноэфирных группировок с образованием высокомолекулярных полиамидов, что было доказано с помощью ИК-спектрального анализа (рис. 1).

Свойства полученных полиамидов приведены в таблице 3. Как следует из данных таблицы, вязкостные характеристики полиамидов мало зависят от вязкостных характеристик исходных полиэфиров, если конечными группами последних являются нитрофенольные остатки. В этом случае исходный полиэфир является «живым» и способен к дальнейшему росту цепи.

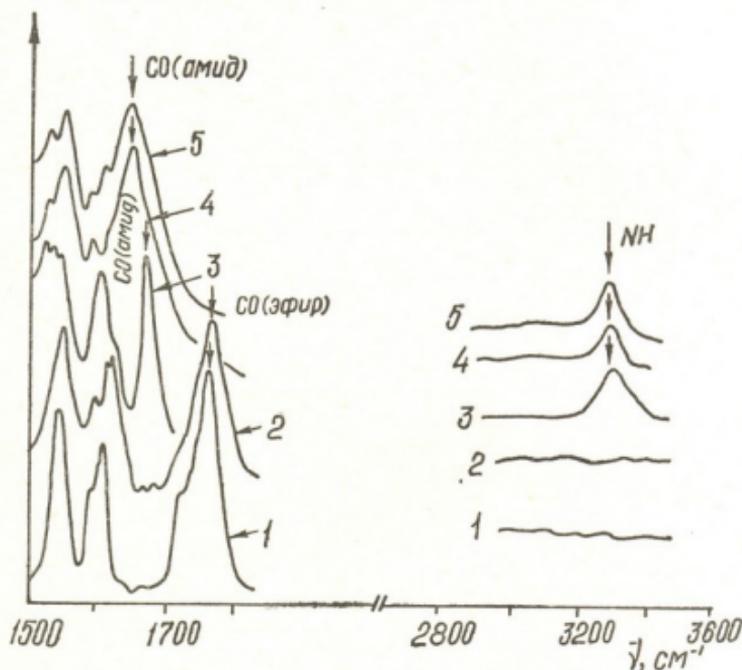


Рис. 1. ИК-спектры активированных полиэфиров и полиамидов, полученных на их основе

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод, что активированные фенольные эфиры дикарбоновых кислот являются высокореакционноспособными соединениями и могут быть использованы в качестве исходных мономеров для синтеза высокомолекулярных полиамидов в условиях низкотемпературной поликонденсации. Возможность синтеза указанных диэфиров непосредственно из свободных кислот открывает интересные синтетические возможности для получения полиамидов на основе тех дикарбоновых кислот, дихлорангидриды которых труднодоступны или не получают вообще.

Все использованные растворители и пиридин сушили и очищали по стандартным методикам.



ГМДА и дициклогексилкарбодимид (ДЦК) очищали перегонкой в вакууме, в токе аргона.

ДАДМ перекристаллизовывали из воды в присутствии небольшого количества Na_2SO_3 ; т. пл. 93—94°C, лит. т. пл. 93°C.

Дихлорангидрид адипиновой кислоты получали при взаимодействии кислоты с PCl_3 и перегоняли в вакууме.

ДДДС очищали перекристаллизацией из смеси ацетона с бензолом; т. пл. 238—239°C, лит. т. пл. 238,5 — 240°C [15].

Трифторуксусный ангидрид получали смешением 100 г трифторуксусной кислоты с 100 г P_2O_5 и последующей трехкратной перегонкой над свежими порциями P_2O_5 . Т. кип. 39°C [16].

Трис(п-нитрофенил)фосфит синтезировали по методике, предложенной в [17]. 41,7 г (0,3 моля) п-нитрофенола растворяли в 125 мл 1,2-дихлорэтана при нагревании до 50°C, затем медленно добавляли 8,6 мл (0,1 моля) PCl_3 . Раствор кипятили осторожно в течение 20 часов, затем охлаждали до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы растворяли в минимальном количестве кипящего толуола, отфильтровывали и продукт осаждали эфиром. Т. пл. 168—170°C; выход 68% (лит. т. пл. 166—170°C, выход 35% [17]).

СИНТЕЗ АКТИВИРОВАННЫХ ДИЭФИРОВ

Хлорангидридный метод (общая методика)

В двухгорлую колбу, снабженную мешалкой, помещали 0,2 моля фенола, добавляли 400 мл сухого бензола и 0,22 моля пиридина. К образующемуся раствору при постоянном перемешивании медленно добавляли 0,1 моля дихлорангидрида дикарбоновой кислоты. Перемешивание продолжали при комнатной температуре в течение 2 часов. Реакционную смесь выпаривали досуха, тщательно промывали ледяной водой до отрицательной реакции на Cl^- -ионы и сушили. Полученный белый порошок перекристаллизовывали два раза из соответствующего растворителя. Выход и т. пл. приведены в таблице 1. Аналогичным образом указанные соединения можно получить в среде ацетона или тетрагидрофурана. В этом случае реакционную смесь вместо упаривания выливали в холодную воду, выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой и сушили. Дальнейшая обработка аналогична вышеизложенной.

Дициклогексилкарбодимидный метод (общая методика)

К раствору 0,1 моля дикарбоновой кислоты и 0,24 моля соответствующего замещенного фенола (20% избыток) в 100 мл ДМФА при непрерывном перемешивании добавляли при 0°C 0,2 моля ДЦК. Через 30 мин температуру реакционной смеси повышали до комнатной и выдерживали при этой температуре в течение 3 часов. К концу реакции к смеси добавляли несколько капель уксусной кислоты для удаления непрореагировавшего ДЦК. Реакционную смесь отфильтровывали и осадок несколько раз промывали небольшими порциями ДМФА. Объединенный фильтрат упаривали досуха. Полученный осадок очищали перекристаллизацией из подходящего растворителя (табл. 1). Выпавшие кристаллы отфильтровывали и сушили в вакууме. Выходы диэфиров даны в таблице 1.

Фосфитный метод (общая методика).

К раствору 0,1 моля дикарбоновой кислоты в 100 мл пиридина при непрерывном перемешивании добавляли 0,13 моля трис-(п-нитрофенил)-фосфита. Реакцию продолжали при комнатной температуре в течение 3 часов. Реакционную смесь переносили в ледяную воду, вы-



ნაჩვენებია, რომ არომატული დიამინის შემთხვევაში მაღალმოლეკულური პოლიამიდები მიიღება მათი ურთიერთქმედებით დიკარბონის გეგების ბის-2,4-დინიტროფენილის ეთერებთან. ალიფატურ დიამინთან უკეთეს შედეგს იძლევა პარა-ნიტროფენილის მავტიკეზელი ჯგუფი.

გამოსავალ ნივთიერებებად პოლიამიდების მიღებისათვის გამოყენებულია აგრეთვე აქტივირებული პოლიეთერები 3,3'-დინიტრო-4,4'-დიოქსიდფენილ-სულფონისა და დიკარბონის გეგების საფუძველზე. ნაჩვენებია, რომ მიღებული პოლიამიდების სიბლანტის მახასიათებელი პრაქტიკულად დამოკიდებული არ არის საწყისი პოლიმერების სიბლანტის მახასიათებელზე, თუ კი ამ უკანასკნელთა განაპირა ჯგუფებს ალებული ბისფენოლის ნაშთები წარმოადგენენ.

R. D. KATSARAVA, D. P. KHARADZE, L. M. AVALISHVILI,
T. M. KARTVELISHVILI, M. M. ZAALISHVILI

SYNTHESIS OF POLYAMIDES BY INTERACTION OF ACTIVATED PHENYL ESTERS OF DICARBOXYL ACIDS WITH DIAMINES

Summary

High molecular polyamides have been obtained by interaction of activated diesters of adipinic, isophthalic and terephthalic acids with hexamethylenediamine and 4,4'-diaminodiphenylmethane under the conditions of low temperature condensation in the medium of amide solvents. *o*-nitro, *p*-nitro, 2,4-dinitro -and pentachlorophenyl groups were used as activating groups.

Three new ways of the synthesis of activated diesters being developed directly from free dicarboxyl acids with the use of dicyclohexylcarbodiimide, triaryl phosphite and trifluoroacetate methods.

It is shown that in the case of an aromatic diamine high molecular polyamides are obtained at their interaction with bis-2, 4-dinitrophenyl esters of dicarboxyl acids; with aliphatic diamine it is the *p*-nitrophenyl activating group, that gives the best results.

Activated polyesters on the basis of 3,3'-dinitro-4,4'-dioxidiphenylsulphon and dicarboxyl acids were also used as the original compounds for the synthesis of polyamides. It is shown that viscosity characteristics of polyamides practically do not depend on viscosity characteristics of the original polyesters if the latter end groups are bisphenol residues.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация, изд. «Наука», М., 1974.
2. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, изд. «Химия», Л., 1970.
3. Пат. США, № 2625536 (1953).
4. Пат. США, № 30821191 (1963).
5. Пат. ФРГ, № 802847 (1951).

6. Staab H. A. Ber., 90, 1326 (1957).
 7. Sanui K., Kashimoto J., Ogata N. Polymer J., 2(3), 422, (1971).
 8. Sonntag N. O. Chem. Rev., 52, 237 (1953).
 9. Гринштейн Дж., Виниц М. Химия аминокислот и пептидов,  Мир, 1955.
 10. Боданский М., Клауэзер Я. С. В кн. «Химия полипептидов» под. ред. П. Катсояниса, «Мир», 1977.
 11. Overberger C. G., Sebenda J. J. Polymer. Sci., A-1, 2875 (1969).
 12. Ogata N., Sanui K., Iijima K. J. Polymer Sci., Polym. Chem. ed., 11, 1095 (1973).
 13. Ueda M., Okada K., Imai J. J. Polymer Sci., Polym. Chem. ed., 14, 2665 (1976).
 14. Ismail R. M. J. Prakt. Chemie, 312, 389 (1970).
 15. Пат. США, № 3306876 (1967).
 16. Bourne E. J., Stacey M., Tatlow J. C., Tedder J. M. J. Chem. Soc. 2976 (1949).
 17. Goodman M., Langsam M. Biopolymers, 4 (3), 275 (1966).
-

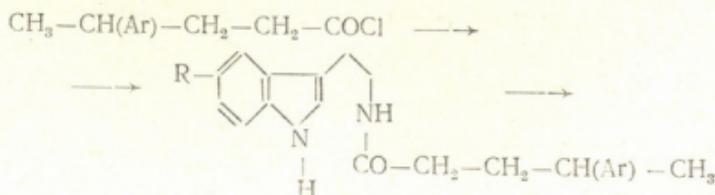
УДК 547.759

Д. Р. ЛАГИДЗЕ, Л. Я. ТАЛАКВАДЗЕ, Т. Н. РЕВАЗИШВИЛИ, Л. А. ЦУЛУКИДZE,
 Р. М. ЛАГИДZE

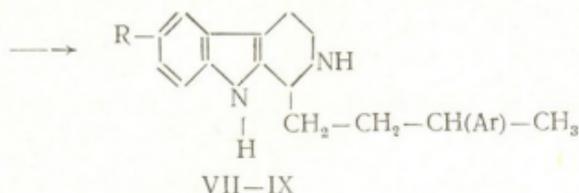
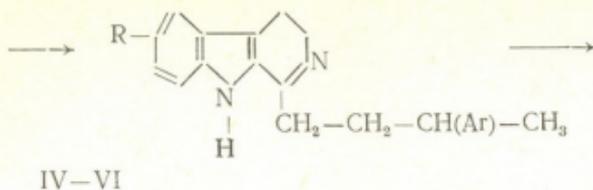
СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ АНАЛОГОВ МЕЛАТОНИНА И β-КАРБОЛИНА НА ОСНОВЕ 4-ФЕНИЛПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

В работах [1—3] нами был описан синтез ряда новых аралькильных аналогов мелатонина и продуктов их циклизации по реакции Бишлера-Напиральского — соответствующих аралькильных производных β-карболина, в том числе с сульфонамидными группами в ароматическом ядре аралькильного фрагмента. На основании предварительных биологических испытаний было показано, что 2-(5-метоксинидолил-3-этиламид 4-фенил-, 4-п-толил- и 4-(N,N-диэтилсульфонамидо-п-ксилил)-пентановых кислот проявляют антибластоматическую активность.

В целях изучения влияния различных функциональных групп на физиологическую активность, представлялось интересным осуществление синтеза новых нитро-, амино- и дезметоксианалогов вышеуказанных соединений. Взаимодействием ранее описанного хлорангирида 4-фенилпентаановой кислоты [4], и впервые полученного нами хлорангирида (I) 4-(п-нитрофенил)-пентаановой кислоты [5] с 5-метокситриптамином и триптамином были получены и охарактеризованы 2'-(5-метоксинидолил-3)-этиламид 4'-(п-нитрофенил)-пентаановой кислоты (II) и 2'-(индолил-3)-этиламид 4'-фенилпентаановой кислоты (III), соответственно. Циклизацией указанных амидов в условиях реакции Бишлера-Напиральского получены и охарактеризованы 6-метокси-1-/2'-(п-нитрофенил)бутил-/3,4, дигидро-β-карболин (IV) и 1-(2'-фенилбутил)-3,4-дигидро-β-карболин (VI). Восстановлением последних металлическим натрием в абсолютном этаноле выделены и охарактеризованы 6-метокси-1-(2'-п-нитрофенилбутил)-1,2,3,4-тетрагидро-β-карболин (VII) и 1-(2'-фенилбутил)-1,2,3,4-тетрагидро-β-карболин (VIII). Показано, что при этом нитро-группа в исходном соединении не затрагивается. В отличие от рассмотренного случая, при гидрировании соединения (IV) гидразин-гидратом в присутствии Ni-Ренея восстанавливается только нитро-группа и образуется 6-метокси-1-/2'-(аминофенил)бутил-/3,4-дигидро-β-карболин (V). Восстановление (V) металлическим натрием в абсолютном этаноле протекает гладко и приводит к образованию 6-метокси-1-/2'-(аминофенил)бутил-/1,2,3,4-тетрагидро-β-карболина (IX).



II, III

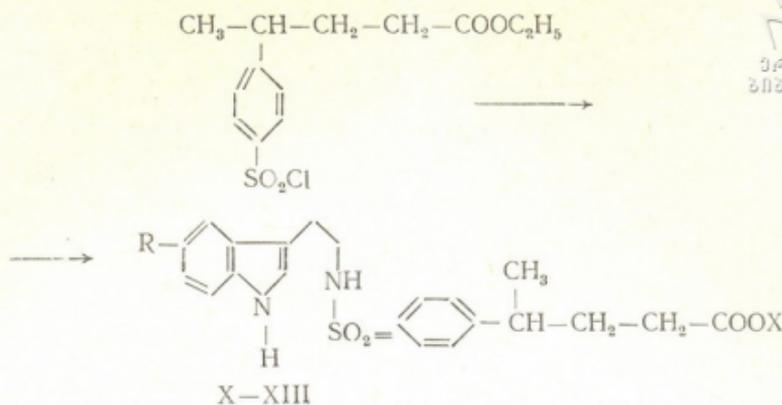


- II. R=OCH₃; Ar=p-NO₂·C₆H₄; III. R=H; Ar=C₆H₅;
 IV. R=OCH₃, Ar=p-HO₂·C₆H₄; V. R=OCH₃; Ar=p-NH₂·C₆H₄;
 VI. R=H, Ar=C₆H₅; VII. R=OCH₃, Ar=p-NO₂·C₆H₄;
 VIII. R=H, Ar=C₆H₅; IX. R=OCH₃, Ar=p-NH₂·C₆H₄

В ИК-спектрах соединений (II) и (III) наблюдается характеристическая полоса поглощения NH индольного кольца в области 3380 см⁻¹. Полосы поглощения в области 1650—1660 и 1530—1560 см⁻¹ характерны для амидной группы С=О (амид I и амид II, соответственно). Полоса поглощения при 3259 см⁻¹ указывает на присутствие NH амидной группы. В соединении (II) уширенная полоса поглощения в области 1650 см⁻¹ обусловлена перекрыванием полос поглощения нитро- и СО-амидной групп.

В ИК-спектрах β-карболинов (IV—VI) наблюдаются характеристические полосы поглощения С=N связи при 1640 и NH индольного кольца при 3370 см⁻¹. В спектре соединения (IV) наблюдаются также полосы поглощения в области 1590 и 1350 см⁻¹ (асимметричное и симметричное валентные колебания NO₂ группы). В соединении (V) полосы поглощения в области 3470 и 3410 см⁻¹ относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям NH₂-группы. Как и следовало ожидать, в ИК-спектре тетрагидро-β-карболинов (VII—IX) отсутствует полоса поглощения С=N группы в области 1640 см⁻¹.

В данной работе впервые были получены также сульфонамидные производные 5-метокситриптамина и триптамина непосредственно их взаимодействием при комнатной температуре с этиловым эфиром 4-(п-сульфохлоридофенил)-пентановой кислоты [6]: этиловый эфир 4'-/п-2'-(5-метоксинидолил-3)-этилсульфонамидофенил/-пентановой кислоты (X) и этиловый эфир 4'/п-2'-(индолил-3)-этилсульфонамидофенил/-пентановой кислоты (XI). Омылением указанных эфиров (X) и (XI) концентрированной соляной кислотой при нагревании были выделены и охарактеризованы соответствующие кислоты (XII) и (XIII).



- X. R=OCH₃, x=C₂H₅; XI. R=H, x=C₂H₅;
 XII. R=OCH₃, x=H; XIII. R=H, x=H.

Строение соединений (X) и (XI) подтверждено данными элементного анализа ИК- и масс-спектрометрии. В ИК-спектрах (X) и (XI) наблюдаются полосы поглощения NH индольного кольца в области 3400 см⁻¹ и C=O сложнойэфирной группы при 1725 см⁻¹. Полосы поглощения в области 1335 и 1165 см⁻¹ могут быть отнесены к асимметричным и симметричным валентным колебаниям C=O связи в сульфониамидной группировке. В ИК-спектрах соответствующих кислот (XII) и (XIII) появляется характеристическая уширенная полоса поглощения OH карбоксильной группы в области 3400—3500 см⁻¹.

ИК-спектры полученных соединений сняты на приборе «ДС-301» в таблетках КВг. УФ-спектр — на приборе «Specord UV-ViS» в спирте. Спектры ПМР получены на спектрометре «Varian HA-100» с рабочей частотой 100 МГц, в растворе СДCl₃. Внутренним стандартом служил ГМДС (гексаметилдисулфоксан). Масс-спектры — на приборе «МХ-1303». Частоту синтезированных соединений и ход реакций контролировали методом тонкослойной хроматографии на окиси алюминия в незакрепленном слое (II степени активности по Брокманну).

При кипячении 4-(п-нитрофенил)-пентановой кислоты [5] с хлористым тионилом (молярное соотношение 1:1,5) в сухом бензоле в течение 4—5 ч получен соответствующий хлорангидрид (I) с т. пл. 119—120°.

2'-(5-метоксиндолил-3)-этиламид 4'-(п-нитрофенил)-пентановой кислоты (II). К смеси 1 г 5-метокситриптамина в 20 мл бензола и 10 мл 0.5 N NaOH при комнатной температуре и перемешивании прибавляют 1.8 г 4-(п-нитрофенил)-пентановой кислоты (I) в 20 мл бензола. Затем смесь кипятят в течение 1 ч, охлаждают, подкисляют разбавленной соляной кислотой, экстрагируют хлороформом, промывают водой и сушат над Na₂SO₄. Растворитель упаривают, остаток растворяют в бензоле и наносят на колонку с окисью алюминия, последнюю элюируют бензолом. Бензол упаривают и получают 2 г (82%) соединения (II), т. пл. 38—41°; ИК-спектр (см⁻¹): 3420 (NH индольного кольца), 1650 (C—O, амид I), 1530 (C—O, амид II), 3320 (NH амидн.), 1350, 1680 (NO₂), 860 (CN в ArNO₂), 1220 (Ar—O—CH₃). Найдено, %: C 66.71; H 6.38; N 10.45; C₂₂H₂₅N₃O₄. Вычислено, %: C 66.83; H 6.32; N 10.63.

2'-(индолил-3)-этиламид 4-фенилпентановой кислоты (III). Получают из 3 г триптамина и 3.7 г хлорангидрида 4-фенилпентановой кис-

лоты [4] по аналогии с синтезом соединения (II). Выход 4.5 г (75%), т. пл. 85—86°. ИК-спектр (см^{-1}): 3400 (NH индольного кольца), 1160 (C—O, амид I), 1560 (C—O, амид II). Найдено, %: C 78.71; H 7.56; N 8.60. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2$. Вычислено %: C 78.70; H 7.55; N 8.70.

6-метокси-1-(2'-п-нитрофенилбутил)-3,4-дигидро- β -карболин (IV). К раствору 1 г амида (II) в 50 мл сухого бензола прибавляют 2.25 мл POCl_3 и реакционную массу кипятят в течение 1 ч. Растворитель упаривают, сухой остаток растворяют в небольшом количестве ледяной уксусной кислоты и кипятят на водяной бане в течение 30 мин. Затем горячий раствор фильтруют, при охлаждении добавляют 25%-ный водный раствор аммиака и образовавшуюся суспензию экстрагируют хлороформом, экстракт промывают водой и сушат над Na_2SO_4 . Растворитель упаривают и получают 0.85 г (90%) соединения (IV), т. пл. 107—110° (бензол — петролейный эфир). ИК-спектр (см^{-1}): 3410 (NH индольного кольца), 1590, 1390 (NO_2), 1640 (C=N), 860 (C—N в Ar—NO_2), 1220 (Ar—O—CH_3). УФ-спектр λ_{max} , им ($\text{lg}\epsilon$): 276 (3.96). Спектр ПМР (в CDCl_3 , δ , м. д.): 7.94 (д, протоны у Ar—NO_2 , 2H), 7.4—6.6 (м, аромат. протоны, 2H), 3.84 (с, $\text{CH}_3\text{O—Ar}$, 3H), 2.7 (м, $\text{CH}_3—\text{CH}$ и $\text{CH}_2—\text{C}=\text{N}$, 3H), 1.9 (м, CH_2 группа в шестичленном цикле и $\text{CH}_2—\text{CH}_2—\text{CH}$, 6H), 1.2 (д, $\text{CH}_3—\text{CH}$, 3H). Найдено, %: C 69.92; H 6.21; N 10.95. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 70.02; H 6.10; N 11.14.

1-(2'-фенилбутил)-3,4-дигидро- β -карболин (VI).

Получают из 1 г амида (III) по аналогии с синтезом соединения (IV). Выход 0.75 г (80%), т. пл. 110—112°. ИК-спектр (см^{-1}): 3400 (NH индольного кольца), 1640 (C=N). Найдено, %: C 83.11; H 7.55; N 8.84. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Вычислено, %: C 83.40; H 7.33; N 9.20.

6-метокси-1-/2-(п-аминофенил)-бутил-/3,4-дигидро- β -карболин (V).

К раствору 1 г соединения (IV) в 30 мл абсолютного спирта при перемешивании прибавляют гидразин-гидрат, так чтобы температура не превышала 30°. Затем перемешивание прекращают и прибавляют 2 г Ni-Ренея. Реакционную массу нагревают при 70—80° в течение 1 ч. Горячий раствор декантируют, обрабатывают активированным углем, фильтруют и растворитель упаривают. Получают 0.55 г (60%) соединения (V), т. пл. 115—119°. ИК-спектр (см^{-1}): 3470, 3410 (NH_2), (C=N), 1175 (C—N, Ar—NH_2), 1220 (Ar—O—CH_3). УФ-спектр λ_{max} , им ($\text{lg}\epsilon$): 300 (3.89). Спектр ПМР (в CDCl_3 , δ , м. д.): 7.1—6.4 (м, ароматические протоны, 4H), 3.86 (с, $\text{CH}_3\text{O—Ar}$, 3H), 2.9—3.3 (с, Ar—NH_2 , 2H), 2.5—2.9 (м, $\text{CH}_3—\text{CH}$ и $\text{CH}_2—\text{C}=\text{N}$, 3H), 1.9 (м, $\text{CH}_2—\text{CH}_2—\text{CH}$ и CH_2 в шестичленном кольце, 6H), 1.2 (д, $\text{CH}_3—\text{CH}$, 3H). Найдено, %: C 73.31; H 7.41; N 12.13. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 73.19; H 7.20; N 12.09.

6-метокси-1-(2-п-нитрофенилбутил)-1,2,3,4-тетрагидро- β -карболин (VII).

К раствору 0.5 г соединения (IV) в 30 мл абсолютного этанола прибавляют 0.8 г металлического натрия и кипятят в течение 30 мин. Затем раствор охлаждают, прибавляют 30 мл дистиллированной воды и концентрируют в вакууме водоструйного насоса. Продукт экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над прокаленным поташом. Получают 0.25 г (45%) соединения (VII), т. пл. 119—122° (этил-ацетат). ИК-спектр (см^{-1}): 3400 (NH индольного кольца), 1620, 1343 (SO_2), 1220 (Ar—O—CH_3). УФ-спектры λ_{max} , им ($\text{lg}\epsilon$): 280 (3.96). Найдено, %: C 69.72; H 6.41; N 10.92. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 69.65; H 6.59; N 11.07.

1-(2'-фенилбутил)-1,2,3,4-тетрагидро- β -карболин (VIII).

Получают из 0.5 г соединения (VI) по аналогии с синтезом соединения (VII).

Выход 0.28 г (56%), т. пл. 56—58°. ИК-спектр (см^{-1}): 3400 (NH индольного кольца).

Найдено, %: С 82.87; Н 7.35; N 8.77. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 69.65; Н 7.64; N 9.20.

6-метокси-1-2-(*p*-аминофенил)-бутил-1,2,3,4-тетрагидро- β -карболин (IX).

Получают из 0.3 г соединения (V) по аналогии с синтезом соединения (VII).

Выход 0.2 г (66%), т. пл. 125—126° (этилацетат). ИК-спектр (см^{-1}): 3400 (NH индольного кольца), 3480, 3420 (NH_2), 1220 ($\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_3$).

Найдено, %: С 75.15; Н 7.58; N 11.95. $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 75.35; Н 7.76; N 12.03.

Этиловый эфир 4'-*p*-2'-(5-метоксииндолил-3)-этилсульфонамидофенил-пентановой кислоты (X).

К раствору 2 г 5-метокситриптамина в 25 мл сухого ацетона и 1 г триэтиламина при комнатной температуре и перемешивании прибавляют 3 г этилового эфира 4-(*p*-сульфохлоридофенил)-пентановой кислоты [6]. Реакционную массу перемешивают в течение 4 ч, фильтруют, растворитель упаривают, остаток растворяют в хлороформе, промывают водой и сушат над Na_2SO_4 . Затем растворитель упаривают, полученное маслообразное вещество растворяют в бензоле и наносят на колонку с окисью алюминия, последнюю элюируют бензолом. Бензол упаривают и получают 3 г (70%) соединения (X), т. пл. 48—50°. ИК-спектр (см^{-1}): 3400 (NH индольного кольца), 1725 ($\text{C}=\text{O}$ сложное эфиры), 1335, 1165 ($\text{S}=\text{O}$), 3325 (NH амиды), 1100 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1220 ($\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_3$).

Найдено, %: С 62.38; Н 6.45; N 6.03; S 6.78; M 458 (масс-спектрометрически). $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 62.44; Н 6.34; N 6.12; S 6.98.

Этиловый эфир 4'-*p*-2'-(индолил-3)-этилсульфонамидофенил-пентановой кислоты (XI).

Получают из 1.8 г триптамина и 3.5 г этилового эфира 4-(*p*-сульфохлоридофенил)-пентановой кислоты [6] по аналогии с синтезом соединения (X). Выход 2.5 г (61%), т. пл. 91—92° (спирт). ИК-спектр (см^{-1}): 3380 (NH индольного кольца), 1730 ($\text{C}=\text{O}$ сложное эфиры), 1320, 1161 ($\text{S}=\text{O}$), 3300 (NH амиды), 1185 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

Найдено, %: С 64.54; Н 6.51; N 6.3; M 428 (масс-спектрометрически). $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 64.45; Н 6.58; N 6.53.

4'-*p*-2'-(5-метоксииндолил-3)-этилсульфонамидофенил-пентановая кислота (XII).

Смесь 2 г эфира (X) и 30 мл концентрированной соляной кислоты нагревают в течение 8 ч до 80°. Получают 1.4 г (78%) соединения (XII), т. пл. 150—152° (ацетон-вода). ИК-спектр (см^{-1}): 3380 (NH индольного кольца), 1605 ($\text{C}-\text{O}$, амид I), 1500 ($\text{C}-\text{O}$, амид II), 1325, 1160 ($\text{S}=\text{O}$), 1712, 1725 ($\text{C}=\text{O}$ карбоксильн.), 3500 ($\text{O}-\text{H}$), 3350 (NH амиды).

Найдено, %: С 61.47; Н 6.20; N 6.41; S 7.51. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$.

Вычислено, %: С 61.39; Н 6.04; N 6.50; S 7.44.

4'-*p*-2'-(индолил-3)-этилсульфонамидофенил-пентановая кислота (XIII).

Получают из 1.4 г эфира (XI) по аналогии с синтезом соединения (XII).

Выход 0.75 г (58%), т. пл. 170—172°. ИК-спектр (см^{-1}): 3380 (NH ин-

დოლინო კოლიცა, 3320 (NH ამიდი.), (OH), 1325, 1160 (S=O)
1715 (C=O კარბოქსილნი.).

ნაიდეო, %: C 62.89; H 6.45; N 7.22. C₂₁H₂₄N₂O₄S. **ვყიხლნი**
C 62.97; H 6.05; N 6.99.

ინსტიტუტ ექსპერიმენტალური ი კლინიკური ხირურგიი
იმ. კ. დ. ერისთავი მზ გსსრ
გურიკური პოლიტექნიკური ინსტიტუტ
იმ. ვ. ი. ლენინა

დოსუპილო 14.იი.1979

ჟ. ლალიძე, ლ. თალაგვაძე, თ. რივაზიშვილი, ლ. ფულუპიძე, რ. ლალიძე

მელატონინის და β-კარბოლინის ზოგადი ანალიზის სინთეზი
4-ფენილპენტანამეავას საშუალებად

რეზიუმე

ჩვენს მიერ აღრე განხორციელებული იყო მელატონინის და β-კარბოლინის რიგი ანალიზი, არალიკლის ჯგუფების შემცველი ანალიზების სინთეზი, მათ შორის სულფონამიდური ჯგუფებით გერდითი ჯაქვის არომატულ ბირთვში. ნაჩვენებია, რომ ზოგიერთი მათგანი ხასიათდება ანტიბლასტომატოზური თვისებებით.

სხვადასხვა ფუნქციონალური ჯგუფების და ჯაქვის სიგრძის გავლენის შესწავლის თვალთახედვით ბიოლოგიურ აქტივობაზე ინტერესს იმსახურებს ზემოდაღნიშნული ნაერთების ნიტრო, ამინო და დეჰმეტოქსი ანალიზების სინთეზები. ამ მიზნით 4-ფენილპენტანამეავას და ჩვენს მიერ პირველად მიღებული 4-(β-ნიტროფენილ)-პენტანამეავას ქლორანჰიდრიდების ურთიერთქმედებით 5-მეტოქსინიტრობამინთან და ტრიბამინთან სინთეზირებულია შესაბამისი 4'-(β-ნიტროფენილ)-პენტანამეავას 2'(5-მეტოქსინიდოლილ-3)-ეთილამიდი და 4'-ფენილპენტანამეავას 2'-(5-მეტოქსინიდოლილ-3)-ეთილამიდი და 4'-ფენილპენტანამეავას 2'-(ინდოლილ-3)-ეთილამიდი. მათი ციკლიზაციით ბიშურ-ნაპირალსკის რეაქციის პირობებში მიღებულია 6-მეტოქსი-1-2'-(β-ნიტროფენილ)-ბუტილ/-3,4-დიჰიდრო-β-კარბოლინი და 1-(2'-ფენილბუტილ)-3,4-დიჰიდრო-β-კარბოლინი. მიღებულია და დახასიათებულია აგრეთვე მათი შესაბამისი აღდგენის პროდუქტები, მათ შორის 6-მეტოქსი-1-2'-(β-ამინოფენილ)-ბუტილ/-3,4-დიჰიდრო-β-კარბოლინი და 6-მეტოქსი-1-2'-(β-ამინოფენილ)-ბუტილ/-1, 2, 3, 4-ტეტრაჰიდრო-β-კარბოლინი. განხორციელებულია აგრეთვე 5-მეტოქსინიტრობამინის და ტრიბამინის სულფონამიდოქარმოებულების სინთეზი მათი უშუალო ურთიერთქმედებით 4-(β-სულფოქლორიდფენილ)-პენტანამეავას ეთილის ეთერთან ოთახის ტემპერატურის პირობებში. აღნიშნული ეთერების შესაბამისი კონცენტრირებული მარილმეავას მეშვეობით გამოყოფილია და დახასიათებულია მათი შესაბამისი მკავეები.

სინთეზირებული ნაერთების აგებულება დადგენილია ელემენტური ანალიზის მონაცემებისა და სპექტროსკოპიული გამოკვლევების საფუძველზე.

34135320
3032000210

SYNTHESIS OF SOME NEW ANALOGUES OF MELATONIN AND
 β -CARBOLENE ON THE BASIS OF 4-PHENYL-PENTANOIC
ACID

Summary

Previously we described the synthesis of a number of new fatty aromatic derivatives and β -carbolene involving those with sulphonamide groups in the aromatic nucleus of aralkyl fragment. It was shown that some of them have antiblastomatic activity.

To study the influence of different functional groups on the physiological activity the synthesis of new nitro-, amino-, and desmethoxy analogues of the above-mentioned compounds was of interest. 2'-(5-methoxyindolyl-3)-ethylamide 4' (p-nitrophenyl)-pentanoic acid and 2'-(indolyl-3)-ethylamide 4-phenyl-pentanoic acid were obtained and characterized in the reaction of interaction of chloroanhydrides 4(p-nitrophenyl)-pentanoic and 4-phenyl pentanoic acids with 5-methoxytriptamine and triptamine. 6-methoxy-1/2'-(n-nitrophenyl)-butyl/-3,4-dihydro- β -carbolene and 1/2 phenyl butyl/-3,4-dihydro- β -carbolene were obtained and characterized by cyclization of the above-mentioned amides under the conditions of Bishler-Napiralski reaction. At their reduction 6-methoxy-1/2'-(p-aminophenyl) butyl/-3,4-dihydro- β -carbolene and 6-methoxy-1/2'-(p-aminophenyl) butyl/-1,2,3,4-tetrahydro- β -carbolene were isolated.

In this work sulphonamide derivatives of 5-methoxytriptamin and triptamin were synthesized for the first time by the interaction of the latter with ethyl ester 4-(p-sulphochloridophenyl)-pentanoic acid at room temperature. Saponification of the latter by concentrated hydrochloric acid at heating the 4'-p-2'-(methoxyindolyl-3)-ethylsulphonamidophenyl/-pentanoic acid and 4-p-2'-(indolyl-3)-ethyl-sulphonaminophenyl/pentanoic acid were isolated and characterized.

The structure of all synthesized compounds was established on the basis of data of element analysis and spectroscopic studies.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Лагидзе Д. Р., Талаквадзе Л. Я., Цулукидзе Л. А., Лагидзе Р. М. Известия АН ГССР, сер. хим. 1, 2, 157 (1975).
2. Лагидзе Д. Р., Талаквадзе Л. Я., Лагидзе Р. М. Сообщения АН ГССР, 80, (1975)
3. Лагидзе Д. Р., Талаквадзе Л. Я., Лагидзе Р. М. Химия гетероциклических соединений, 12, 1648 (1977).
4. Лагидзе Д. Р., Саникидзе Н. С., Малацидзе Ю. Л. Сообщения АН ГССР, 57, 2 (1970).
5. Colonge J., Fichet E. Bull. soc. chem. France. 414 (1955).
6. Лагидзе Д. Р., Талаквადзе Л. Я. Сообщения АН ГССР. 72, 1 (1973).

УДК 678.684

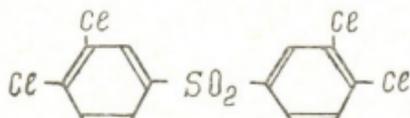
Л. А. БЕРИДЗЕ, М. К. КУТАТЕЛАДЗЕ, Г. Ш. ПАПАВА

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДЫ НА ОСНОВЕ 3,3', 4,4'-ТЕТРАХЛОРДИФЕНИЛСУЛЬФОНА

Ароматические полиариленсульфоноксиды—сравнительно новый, но перспективный класс поликонденсационных полимеров, благодаря комплексу ценных свойств находящий применение в качестве конструкционных и пленочных материалов в электротехнике, электронике, авиационной и автомобильной промышленности.

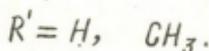
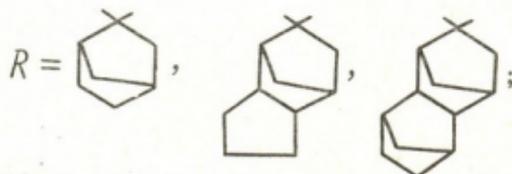
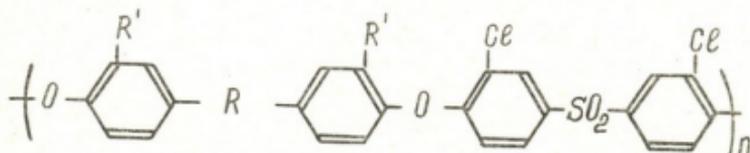
Известны [1—3] ароматические полиариленсульфоноксиды, содержащие кардовые заместители норборнанового типа и дифенилсульфоно-вые группировки, характеризующиеся высокой термо- и хемостойкостью, растворимостью в органических растворителях.

С целью повышения огнестойкости ароматических полиарилен-сульфоноксидов синтезированы полимеры на основе бисфенолов с кардовыми группировками норборнана и 3,3', 4,4'-тетрахлордифенил-сульфона.

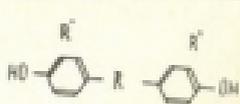


Для синтеза использованы бисфенолы: 4,4'-(2-норборнилиден)-дифенол, 4,4'-(гексагидро-4,7-метиленидан-5-илиден)дифенол, 4,4'-(декагидро-1,4-экзо-5,8-эндо, диметиленнафт-2-илиден)дифенол, 4,4'-(2-норборнилиден)ди-о-крезол, 4,4'-(гексагидро, 4,7-метиленидан-5-илиден)ди-о-крезол, 4,4'-(декагидро, 1,4-экзо-5,8-эндо, диметиленнафт-2-илиден)ди-о-крезол.

Полимеры имеют общую формулу:



Свойства ароматических полиаралесульфоксидов на основе 3,3',4,4'-тетрахлордифенилсульфона и бифенолов с карбоными группировками типа торбрина

		Выход полимера, %	Элементарный состав, %						Молекулярная масса (определена методом светорассеяния)	пр. 0,5% раствора полимера в тетрахлорэтаноле, дЛ/г	Температура размягчения, °С		Температура 10 % пр. усадки, °С	Температура размягчения (по термомеханической кривой), °С
R	R'		Вычислено			Найдено					в капилляре	по термомеханической кривой*		
C	H	S+Cl	C	H	S+Cl									
	H	92	66,07	4,26	18,30	65,85	4,41	17,11	—	0,53	280—290	235	430	450—560
	H	95	67,66	4,64	17,08	67,35	4,42	16,42	85000	0,86	295—320	240	430	450—600
	H	95	68,68	4,77	16,53	68,29	4,16	15,32	—	0,68	300—320	245	—	—
	CH ₃	91	67,00	4,74	17,43	66,78	4,79	17,12	41600	0,62	270—280	215	—	—
	CH ₃	95	68,46	5,07	16,32	67,85	5,29	15,81	—	0,90	285—290	220	420	440—600
	CH ₃	95	69,40	5,17	15,68	69,80	5,32	14,76	—	0,68	280—290	230	—	—

* За температуру размягчения по термомеханической кривой принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к изломам кривой в области, где полимер выходит на течение. Термомеханическая кривая снята при нагрузке на образец 0,8 кг/см² и скорости подъема температуры 3°/мин.

** Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе системы Ф. Паулик, Я. Паулик, Л. Эрды на воздухе, скорость повышения температуры 4,5°/мин.

Полученные ароматические полиарилсульфоноксиды — белые порошкообразные вещества, по данным рентгенофазового анализа, обладают аморфной структурой.

Полиарилсульфоноксиды характеризуются высокой термостойкостью (табл. 1). 10%-ная потеря массы происходит при 420—430°C, интенсивное разложение начинается выше 450°C. При 560—600°C они полностью разрушаются без образования коксового остатка.

Полученные полиарилсульфоноксиды имеют более высокие температуры размягчения (220—245°C) по сравнению с полиарилсульфоноксидом на основе диана (температура размягчения 185°C [4]), теплостойкость повышается на 35—60°C, однако по сравнению с полиарилсульфоноксидами аналогичного строения, не содержащими в фениленовых ядрах в основной цепи макромолекулы атомы хлора, теплостойкость снижается на 20—25°C.

Синтезированные полимеры растворяются во многих органических растворителях: в хлороформе, дихлорэтане, метилхлориде, тетра-хлорэтане, трикрезоле, образуя из них прозрачные, прочные пленки. Однако по сравнению с полимерами на основе тех же бисфенолов и 4,4'-дифторбензофена, растворимость несколько ухудшается.

Таблица 2
Огнестойкость полиарилсульфоноксидов

Полиарилсульфоноксид на основе 4,4'-(гексагидро-4,7-метилендиан-5-илиден) дифенола	Продолжительность самостоятельного горения, сек	Продолжительность тления, сек	Потеря массы, %
4,4'-дифтордифенилсульфона	8,8	нет	8,3
3,3',4,4'-тетрахлордифенилсульфона	1,2	нет	3,5

Полиарилсульфоноксиды на основе карбовых бисфенолов и 3,3', 4,4'-тетрахлордифенилсульфона обладают повышенной огнестойкостью. Проведены сравнительные испытания огнестойкости последних и полиарилсульфоноксидов аналогичного строения, не содержащих в основной цепи макромолекулы атомы хлора (синтезированные нами ранее [2]). Испытания проводились на брусках (25×10×2 мм), отпрессованных при комнатной температуре и давлении 60—70 кг/см². Положение образца при испытании — вертикальное, газ — бытовой, высота пламени горелки — 35 мм. Образец погружен в пламя горелки на 10 мм. Температура пламени 800°, продолжительность действия — 12 сек. Данные испытаний приведены в табл. 2.

Полиарилсульфоноксид на основе 4,4'-(гексагидро-4,7-метилендиан-5-илиден)дифенола и 4,4'-дифтордифенилсульфона в пламени горит интенсивным коптящим пламенем; после удаления пламени продолжает самостоятельное горение с образованием дыма и копоти. Полисульфон на основе того же бисфенола и 3,3', 4,4'-тетрахлордифенилсульфона горит коптящим пламенем. После удаления пламени затухает с небольшим дымовыделением.

Бисфенолы, используемые для получения полиарилсульфоноксидов, синтезированы по известной методике [5, 6].

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой с гидрозатвором, трубкой для ввода инертного газа, насадкой Вюрца с алонжем (с хлоркальциевой трубкой) и приемником, загружали 0,005 моля одно-

გო იზ ვიშენაზვანნიხ ბისფენოლს ილი ბის-ო კრეზოლს, 3 მლ დიმეტილ-სულფოქსიდი და 2,5 მლ ხორბენოლა. სმეხი ნაგრევალი დო 90° ი პრიმუნილი სთაინი ბარბოტიროვანი არგონი დობაქვლი 0,80 გ 50% რაქსორა NaOH. ტემპერატურა რეაქციონი სმეხი პოვოხალი დო 150°, ატგონილი აზეოტროპიუ სმეხი ვოდი ი ხორბენოლა. პრი ატგონკე ვოდი რეაქციონი სმეხი პრიობრეტაქვ ვიდი სუსპენზიი. დობაქვლი 1,78 გ (0,005 მოლი) 3,3', 4,4'-ტეტრაქლორიდიფენილსულფონი. ტემპერატურა პოლიკონდენსაციი — 180—185°C, პროდოქტილნოქტი — 8 ჩოვო. პო აოქონჩანი პროცესი რეაქციონი სმეხი რაზვაქვლი 40 მლ ქლოროფორმი, პოლიმერ ოსაქვლი პრილივანიემ რაქსორა ვ პიატიკრატოე კოლიქტივო სერნიო ეფირი, ატფილტროვოვალი, პრომვალი სპირტო, ვოდი, სერნი ეფირო, სუხილი ვ ვაკუუმიო შკაფი პრი ტემპერატურა 100° ვ ტეჩენი 8 ჩოვო. ვიქოდი პოლიმერი — 95% ატ თეორეტიქსოეო.

ინსტიტუტი ფიზიქსიქი ი ორგანიქსიქი ქიმიი
ი.მ. ი. გ. მელიქიშვილი ან გსსრ

პოსტუპილი 14.IX.1978

ლ. ბერიძე, ვ. ქუთათილაძე, ზ. პაპაძე

არომატული პოლიარილენსულფონოქსიდები 3,3',4,4'-ტეტრაქლორიდიფენილ-სულფონის ბაზაზე

რეზიუმე

მიღებულია არომატული პოლიარილენსულფონოქსიდები 3,3',4,4'-ტეტრაქლორიდიფენილსულფონისა და ნორბორნანის ტიპის კარდული ჯგუფების შემცველი ბისფენოლების 4,4'-(2-ნორბორნილიდენ)-დიფენოლის, 4,4'-(ჰექსაჰიდრო, 4,7-მეთილენინდან-5-ილიდენ)დიფენოლის, 4,4'-(დეკაჰიდრო, 1,4-ეკზო, 5,8-ენდო, დიმეთილენნაფტ-2-ილიდენ)დიფენოლის, 4,4'-(2-ნორბორნილიდენ)დი-ო-კრეზოლის, 4,4'-(ჰექსაჰიდრო, 4,7-მეთილენინდან-5-ილიდენ)დი-ო-კრეზოლის, 4,4'-(დეკაჰიდრო, 1,4-ეკზო, 5,8-ენდო, დიმეთილენნაფტ-2-ილიდენ)დი-ო-კრეზოლის საფუძველზე.

შესწავლილია სინთეზირებული არომატული პოლიარილენსულფონოქსიდების ფიზიკური სტრუქტურა, თბო- და თერმომდგრადობა, ხსნადობა ორგანულ გამხსნელებში, ცეცხლმდგრადობა.

სინთეზირებული პოლიმერები წარმოადგენენ ამორფულ ფხვნილებს, ადვილად იხსნებიან ხელმისაწვდომ ორგანულ გამხსნელებში, რის შედეგადაც იძლევიან გამჭვირვალე, მტკიცე აკეხს.

სინთეზირებული პოლიმერების გარბილების ტემპერატურა ~35—60°C-ით მაღალია დიანის ბაზაზე მდებარე პოლიმერთან შედარებით, მაგრამ 20—25°C-ით დაბალია, ვიდრე ანალოგიური პოლიმერებისა, რომლებიც ძირითად ჯაჭვში არ შეიცავენ ქლორის ატომებს.

სინთეზირებული პოლიარილენსულფონოქსიდები ხასიათდება მაღალი თერმომდგრადობით. წონაში კლებას პოლიმერი იწყებს 400—420°C-ზე, ხოლო 560—600°C მთლიანად იშლება კოქსის წარმოქმნის გარეშე.

პოლიმერები ხასიათდება მაღალი ცეცხლმდგრადობით.

AROMATIC POLYARYLENSULPHONOXIDES ON THE BASIS OF
 3,3',4,4'-TETRACHLORDIPHENYLSULPHON

Summary

Aromatic polysulphons on the basis of 3,3',4,4'-tetrachlordiphenylsulphon and bisphenols with card groups of the norboran type: 4,4'-(2-norborniliden) diphenol, 4,4'-(hexahydro, -4,7-methylenindan-5-iliden) diphenol, 4,4'-(decahydro-1,4-exo, 5,8-endo, dimethylenaphth-2-iliden) diphenol, 4,4'-(2-norborniliden)-di-o-cresol, 4,4'-(hexahydro, 4,7-methylenindan-5-iliden) di-o-cresol, 4,4'-(decahydro, 1,4-exo, 5,8-endo, dimethylenaphth-2-iliden)-di-o-cresol, were synthesized.

The physical structure, heat- and thermoresistance, solubility in organic solvents, refractoriness of synthesized aromatic polyarylenesulphonoxides were studied.

Synthesized polymers are amorphous powders, readily dissolved in available organic solvents (in chloroform, dichlorethane, tetrachlorethane, cresols etc.), used to make transparent strong films.

Temperatures of softening are for synthesized polymers by 35—60°C higher than of those on the basis of dian, however, they are by 20—25°C lower than for the corresponding polymers not containing chlorine in their backbones.

Synthesized polyarylenesulphonoxides are characterized by high thermal stability. Polymer decrease in weight starts at 400—420°C and at 560—600°C it is completely destroyed without formation of coke residue.

Polymers have high refractoriness.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Беридзе Л. А., Коршак В. В., Виноградов С. В., Кутателадзе М. К., Папава Г. Ш., Цискаришвили П. Д. Авт. свид. СССР, 503859, 1974; Бюлл. изобр. № 7, 1976.
2. Беридзе Л. А., Папава Г. Ш., Кутателадзе М. К., Цискаришвили П. Д. Известия АН ГССР, сер. хим., 2, 3, 227 (1976).
3. Папава Г. Ш., Беридзе Л. А., Кутателадзе М. К. Тезисы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Ташкент, 3, 53, 1978.
4. Аскадский А. А., Кочергин Ю. С., Рейтбурд Л. И., Салазкин С. Н., Семенова А. Э., Бычко К. А. Пластические массы, 7, 50 (1976).
5. Jackson W., Caldwell I. R. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Devel., 2, 246 (1963).
6. Папава Г. Ш. Докторская диссертация, Тбилиси, 1975.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7:536.75

И. С. ОМИАДЗЕ, А. А. НАДИРАДЗЕ, Д. Ш. ЦАГАРЕИШВИЛИ,
Н. П. МГАЛОБЛИШВИЛИ

НОВАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ РАСЧЕТА СТАНДАРТНЫХ ЭНТРОПИЙ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ

Двойные оксиды являются основой производства ряда важнейших материалов для радиоэлектроники, металлургии, атомной энергетики и других отраслей современной техники; при этом возможности и области их использования непрерывно расширяются. Данное обстоятельство обуславливает возросший интерес к исследованию термодинамических свойств, в частности, стандартной энтропии S_{298} названных веществ. Однако экспериментальное определение этой термодинамической константы является операцией сложной и трудоемкой, вследствие чего накопленный к настоящему времени опытный материал по S_{298} двойных оксидов не удовлетворяет потребностей науки и техники. Поэтому важное значение приобретает разработка методов приближенной оценки с достаточной для практических целей точностью стандартных энтропий двойных оксидов.

Ранее [1] одним из авторов выведена формула для оценки с точностью $\pm 1-2$ кал/град.моль S_{298} двойных оксидов по их температурам плавления (T_m) и значениям S_{298} и T_m твердых оксидов-компонентов. В данной работе выводится аналогичная формула, позволяющая рассчитать (с точностью $\pm 1-2$ кал/град.моль) стандартную энтропию двойных оксидов, используя их плотности (ρ) и величины S_{298} и ρ оксидов-компонентов.

Двойные оксиды можно представить общей формулой $p_1A \cdot p_2B$, где под A и B подразумеваются твердые оксиды-компоненты, а p_1 и p_2 — стехиометрические коэффициенты.

Воспользуемся введенным ранее [1] понятием «парциальной» стандартной энтропии (S_{298}^n) оксида в соединении; оно позволяет выразить молярную энтропию (S_{298}) двойного оксида как сумму «парциальных» энтропий $S_{298}^n(A)$ и $S_{298}^n(B)$ оксидов-компонентов

$$S_{298} = p_1 S_{298}^n(A) + p_2 S_{298}^n(B). \quad (1)$$

На основании уравнения Н. А. Ландия [2] $S(\Theta/T) = 8,5$ (T — температура К, S — энтропия при T , Θ — дебаевская характеристическая температура) в [1] получено соотношение

$$S_{298}^n = S_{298}^c \frac{\Theta_c}{\Theta_n}, \quad (2)$$

где S_{298}^n и Θ_n — соответственно «парциальная» стандартная энтропия и «парциальная» дебаевская характеристическая температура оксида-компонента в двойном оксиде, а S_{298}^c и Θ_c — стандартная энтропия и дебаевская характеристическая температура оксида-компонента в свободном состоянии.

Ранее [1] для оценки отношения (Θ_c/Θ_n) использовалось приближение Керефа [3] $(\Theta_c/\Theta_n) = (T_m^c/T_m)^{1/2}$, где T_m^c — температура плавления оксида-компонента в свободном состоянии, а T_m — температура плавления двойного оксида. В данной работе сделана попытка отношение (Θ_c/Θ_n) связать с (ρ_c/ρ) , где ρ_c — плотность оксида-компонента в свободном состоянии, а ρ — плотность двойного оксида. Воспользуемся известной формулой Эйнштейна [4], выражающей связь между частотой колебаний атомов (характерной для каждого твердого вещества) ν_s и изотермической сжимаемостью (β_s)

$$\nu_s = \frac{C V^{1/3}}{M^{1/2} \cdot \beta_s^{1/2}}, \quad (3)$$

где M — г-атомная масса, V — г-атомный объем твердого вещества, C — постоянная.

В [1] на основании модифицированного потенциала Борна-Майера и классической теории твердого тела выведено соотношение для расчета адиабатической сжимаемости (β_s) ионных кристаллов при 298 К

$$\beta_s = \frac{3V}{\gamma^2 E}, \quad (4)$$

где γ — безразмерный параметр Грюнайзена [5], значение которого для различных ионных кристаллов (галогениды, оксиды) колеблется в пределах 1,0—2,0 [1]; E — г-атомная энергия сцепления ионных неорганических соединений.

При 298 К можно допустить, что $\beta_r = \beta_s$; тогда, комбинируя уравнения (3) и (4), получаем

$$\nu_s = C \frac{\gamma}{V^{1/3}} \left(\frac{E}{3M} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Взаимосвязь между эйнштейновской средней частотой ν_s и дебаевской максимальной частотой ν_m выражается соотношением [6]

$$\nu_s = \frac{3}{4} \nu_m. \quad (6)$$

Следовательно, подставляя (6) в (5) будем иметь

$$\nu_m = C \frac{4}{3} \frac{\gamma}{V^{1/3}} \left(\frac{E}{3M} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

Дебаевская характеристическая температура Θ определяется соотношением [6]

$$\Theta = h \nu_m / k, \quad (8)$$

где h и k — соответственно постоянные Планка и Больцмана.

Учитывая (8), уравнению (7) можно придать вид

$$\Theta = \eta \frac{E^{1/2}}{M^{1/2} \cdot V^{1/3}},$$



где коэффициент $\eta = (16/27)^{1/2} (h/k) C \gamma$ приблизительно постоянная величина для данного класса ионных неорганических соединений, так как значения γ для подобных веществ обычно колеблется в узких пределах ($\pm 15-20\%$) [1]. Следовательно, по известным Θ можно определить среднее значение η для различных классов ионных неорганических веществ и оценить по уравнению (9) неизвестные Θ по величинам E , M и V . Однако уравнение (9) вызывает интерес также и с другой точки зрения, в частности, тем, что оно позволяет решить поставленную выше задачу — найти взаимосвязь между отношениями (Θ_c/Θ_n) и (ρ_c/ρ) , используя при этом метод, описанный в [4]. С этой целью напишем уравнение (9) для оксидов А и В в свободном состоянии

$$\Theta_c = \eta \frac{E_c^{1/2}}{M_c^{1/2} \cdot V_c^{1/3}}, \quad (10)$$

где M_c , E_c и V_c — соответственно г-атомные значения массы, энергии сцепления и объема оксидов А и В в свободном состоянии.

Аналогично, для оксидов А и В в соединении $n_1A \cdot n_2B$ уравнение (9) будет иметь вид

$$\Theta_n = \eta \frac{E_n^{1/2}}{M_n^{1/2} \cdot V_n^{1/3}}, \quad (11)$$

где M_n , E_n и V_n — соответственно «парциальные» г-атомные значения массы, энергии сцепления и объема оксидов А и В в соединении $n_1A \cdot n_2B$.

Комбинируя уравнения (10) и (11), а также учитывая, что $M_c = M_n$, находим искомое выражение

$$\frac{\Theta_c}{\Theta_n} = \left(\frac{E_c}{E_n} \right)^{1/2} \left(\frac{V_n}{V_c} \right)^{1/3}. \quad (12)$$

Уравнение (12) легко упростить, если учесть, что плотность не является аддитивной величиной; поэтому можно написать, что $V_n = M_n/\rho$ и $V_c = M_c/\rho_c$; следовательно, так как $M_n = M_c$, получаем

$$\frac{V_n}{V_c} = \frac{\rho_c}{\rho}. \quad (13)$$

Молярная величина энергии сцепления E двойного оксида $n_1A \cdot n_2B$ может быть вычислена из следующего термохимического уравнения

$$E = n_1 E_c^A + n_2 E_c^B - \Delta H_{298}, \quad (14)$$

где E_c^A и E_c^B — соответственно молярная энергия сцепления оксидов А и В в свободном состоянии, а ΔH_{298} — молярная стандартная энтальпия образования соединения $n_1A \cdot n_2B$ из оксидов А и В. Так как обычно $\Delta H_{298} \ll n_1 E_c^A + n_2 E_c^B$ (например, для $MgO \cdot Al_2O_3$ сумма $n_1 E_c^A + n_2 E_c^B = E_c(MgO) +$

Сопоставление вычисленных по уравнению (18) и экспериментальных значений стандартных энтропий для некоторых двойных оксидов

Двойные оксиды	S_{298}^A	S_{298}^B	ρ_A	ρ_B	ρ	$S_{298}^{\text{рас.}}$	$S_{298}^{\text{экс.}}$	Δ
	кал/град. моль		г/см ³			кал/град. моль		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaO·MoO ₃	9,5	18,58	3,35	4,71	4,26	28,0	29,3	-1,3
BaO·MoO ₃	16,8	18,58	5,72	4,71	4,65	36,6	35,6	+1,0
PbO·MoO ₃	15,9	18,58	9,33	4,71	6,03	35,7	38,5	-2,8
MnO·MoO ₃	6,45	18,58	3,58	4,71	2,21	31,5	28,4	+3,1
Na ₂ O·MoO ₃	17,94	18,58	2,27	4,71	3,28	36,8	38,1	-1,3
BeO·Al ₂ O ₃	3,37	12,17	3,01	3,99	3,70	15,6	15,8	-0,2
FeO·Al ₂ O ₃	14,05	12,17	5,7	3,99	4,26	27,4	25,4	+2,0
MnO·Al ₂ O ₃	6,45	12,17	3,58	3,99	3,58	19,1	19,3	-0,2
Li ₂ O·Al ₂ O ₃	9,06	12,17	2,01	3,99	3,38	20,5	25,5	-5,0
3CaO·Al ₂ O ₃	9,5	12,17	3,35	3,99	3,00	43,0	49,1	-6,1
CaO·2Al ₂ O ₃	9,5	12,17	3,35	3,99	2,90	37,0	42,5	-5,5
CaO·Ae ₂ O ₃	9,5	12,17	3,35	3,99	2,98	23,3	27,3	-4,0
CaO·TiO ₂	9,5	12,04	3,35	4,25	4,04	21,2	22,4	-1,2
FeO·TiO ₂	14,05	12,04	5,7	4,25	4,79	26,5	25,3	+1,2
MgO·TiO ₂	6,45	12,04	3,58	4,25	3,90	18,7	17,8	+0,9
BaO·TiO ₂	16,8	12,04	5,72	4,25	5,72	27,7	25,8	+1,9
2BaO·TiO ₂	16,8	12,04	5,72	4,25	5,19	46,0	47,0	-1,0
2ZnO·TiO ₂	10,43	12,04	5,68	4,25	5,12	32,9	34,2	-1,3
Al ₂ O ₃ ·TiO ₂	12,17	12,04	3,99	4,25	3,68	25,1	26,2	-1,1
Na ₂ O·3TiO ₂	17,94	12,04	2,27	4,25	3,43	54,4	55,9	-1,5
CaO·ZrO ₂	9,5	12,12	3,35	5,83	4,66	21,6	23,9	-2,3
BaO·ZrO ₂	16,8	12,12	5,72	5,83	6,33	28,0	29,8	-1,8
CaO·WO ₃	9,5	18,15	3,35	7,16	6,12	26,9	30,2	-3,3
SrO·WO ₃	13,0	18,15	4,7	7,16	6,19	30,9	28,3	+2,6
CoO·WO ₃	12,66	18,15	6,44	7,16	6,19	30,6	28,0	+2,6
FeO·WO ₃	14,05	18,15	5,70	7,16	7,52	30,7	31,5	-0,8
PbO·WO ₃	15,9	18,15	9,33	7,16	8,23	33,9	40,2	-6,3
Na ₂ O·WO ₃	17,94	18,15	2,27	7,16	4,18	36,4	38,5	-2,1
MgO·WO ₃	6,45	18,15	3,58	7,16	5,66	25,2	24,2	+1,0
MnO·WO ₃	14,27	18,15	5,37	7,16	7,23	31,0	32,3	-1,3
2Na ₂ O·SiO ₂	17,94	9,88	2,27	2,65	2,50	44,8	46,8	-2,0
Na ₂ O·SiO ₂	17,94	9,88	2,27	2,65	2,40	27,8	27,2	+0,6
2BeO·SiO ₂	3,37	9,88	3,01	2,65	2,96	16,3	15,4	+0,9
2MgO·SiO ₂	6,45	9,88	3,58	2,65	3,22	22,6	22,7	-0,1
2CaO·SiO ₂ (β)	9,5	9,88	3,35	2,65	3,34	28,2	30,5	-2,3
2CaO·SiO ₂ (α)	9,5	9,88	3,35	2,65	2,94	29,4	28,8	+0,6
CaO·SiO ₂ (γ)	9,5	9,88	3,35	2,65	2,90	19,6	20,9	-1,3
CaO·SiO ₂ (β)	9,5	9,88	3,35	2,65	2,91	19,5	19,6	-0,1
2BaO·SiO ₂	16,8	9,88	5,72	2,65	5,21	42,6	42,1	+0,5
2BaO·3SiO ₂	16,8	9,88	5,72	2,65	3,93	64,1	61,7	+2,4
BaO·SiO ₂	16,8	9,88	5,72	2,65	4,40	26,7	26,2	+0,5
BaO·2SiO ₂	16,8	9,88	5,72	2,65	3,73	37,0	35,6	+0,4
CdO·SiO ₂	13,1	9,88	8,15	2,65	4,93	23,5	23,3	+0,2
2CoO·SiO ₂	12,66	9,88	6,45	2,65	4,63	36,5	37,9	-1,4
2FeO·SiO ₂	14,05	9,88	5,70	2,65	4,34	39,2	34,7	+4,5
PbO·SiO ₂	15,9	9,88	9,33	2,65	6,49	25,3	26,2	-0,9
2ZnO·SiO ₂	10,43	9,88	5,68	2,65	4,25	31,4	31,4	0
Al ₂ O ₃ ·SiO(1)	12,17	9,88	3,99	2,65	3,14	22,5	22,3	+0,2
Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (II)	12,17	9,88	3,99	2,65	3,67	21,4	22,0	-0,6
Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (III)	12,17	9,88	3,99	2,65	3,25	22,3	23,0	-0,7
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	12,17	9,88	3,99	2,65	3,17	58,0	60,8	-2,8
ZrO ₂ ·SiO ₂	12,12	9,88	5,83	2,65	4,56	21,4	20,2	-1,2
2MnO·SiO ₂	14,27	9,88	5,37	2,65	4,15	39,6	39,0	+0,6
MnO·SiO ₂	14,27	9,88	5,37	2,65	3,71	25,0	21,3	+3,7
SrO·SiO ₂	13,0	9,88	4,7	2,65	3,65	23,0	23,1	-0,1
FeO·Fe ₂ O ₃	14,05	20,89	5,70	5,27	5,21	35,5	35,0	+0,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
NiO·Fe ₂ O ₃	9,08	20,89	6,67	5,27	5,17	30,9	31,5	-0,6
Na ₂ O·Fe ₂ O ₃	17,94	20,89	2,27	5,27	3,36	40,0	42,2	-2,2
CuO·Fe ₂ O ₃	10,19	20,89	6,51	5,27	5,28	31,8	33,7	-1,9
MgO·Fe ₂ O ₃	6,45	20,89	3,58	5,27	4,50	28,0	29,6	-1,6
ZnO·Fe ₂ O ₃	10,43	20,89	5,68	5,27	5,33	31,5	32,2	-0,7
2CaO·Fe ₂ O ₃	9,5	20,89	3,35	5,27	4,53	39,2	45,1	-5,9
CaO·Fe ₂ O ₃	9,5	20,89	3,35	5,27	5,08	29,4	34,7	-5,3
CoO·Fe ₂ O ₃	12,66	20,89	6,44	5,27	5,50	33,9	32,2	+1,7
FeO·Cr ₂ O ₃	14,05	19,40	5,7	5,25	4,97	34,5	34,9	-0,4
MgO·Cr ₂ O ₃	6,45	19,40	3,58	5,25	4,60	26,2	25,3	+0,9
BaO·SeO ₃	16,8	17,3	5,72	3,6	4,75	33,6	31,8	+1,8
PbO·SeO ₃	15,9	17,3	9,3	3,6	6,37	32,4	34,0	-1,6
Na ₂ O·B ₂ O ₃	17,94	12,91	2,27	2,46	1,81	33,6	35,1	-1,5
Na ₂ O·2B ₂ O ₃	17,94	12,91	2,27	2,46	2,37	43,8	45,3	-1,5

+ $E_c(\text{Al}_2\text{O}_3) = 944 [1] + 3707 [1] = 4651$ ккал/моль, тогда как ΔH_{298} образования $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ из MgO и Al_2O_3 равна всего лишь $-6,0$ ккал/моль [7]), оправдано допущение, что энергия сцепления двойного оксида является аддитивной величиной, т. е. ее значение можно вычислить суммированием энергий сцепления оксидов А и В. Следовательно, вполне реальной является аппроксимация

$$E_c \cong E_n. \quad (15)$$

Учитывая (13) и (15), уравнению (12) окончательно можно придать следующий вид

$$\frac{\Theta_c}{\Theta_n} = \left(\frac{\rho_c}{\rho} \right)^{1/3}. \quad (16)$$

Подставляя (16) в (2) находим

$$S_{298}^n = S_{298}^c \left(\frac{\rho_c}{\rho} \right)^{1/3}. \quad (17)$$

На основании соотношений (1) и (17) для оценки стандартной энтропии (S_{298}) двойных оксидов типа $n_1A \cdot n_2B$ получаем формулу

$$S_{298} = n_1 S_{298}^A \left(\frac{\rho_A}{\rho} \right)^{1/3} + n_2 S_{298}^B \left(\frac{\rho}{\rho} \right)^{1/3}, \quad (18)$$

где S_{298}^A и S_{298}^B — молярные значения стандартной энтропии оксидов А и В, а ρ_A и ρ_B — их плотности при 298 К; ρ — плотность двойного оксида при 298 К.

В таблице 1 сопоставлены вычисленные по формуле (18) и экспериментальные значения стандартной энтропии некоторых двойных оксидов-молибдатов, алюминатов, титанатов, цирконатов, вольфраматов, силикатов, ферритов, хроматов, селенатов и боратов. Под Δ обозначена разность $\Delta = S_{298}^A$ (расч.) - S_{298}^B (экс.), а под I, II, III - различные формы $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (соответственно андалузит, кианит и силиманит). Стандартные энтропии S_{298}^A , S_{298}^B и S_{298} (эксп.) брались из справочников [8-10], а плотности ρ_A , ρ_B и ρ - из [8, 11-13].

Как видно из табл. 1, для большинства рассмотренных оксидов погрешность расчета их стандартных энтропий по уравнению (18) составляет $\pm 1-2$ кал/град. моль, и лишь для нескольких соединений она превышает ± 3 кал/град. моль. Следовательно, по формуле (18) получаются вполне удовлетворительные значения стандартных энтропий двойных оксидов.

Институт металлургии
им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 3.VIII.1978

О. მონიამი, ა. ნადირაძე, დ. ცაბარაშვილი, ნ. მგალობლიშვილი

ახალი ფორმულა ორმაგი ოქსიდების სტანდარტული
ენტროპიების გაანგარიშებისათვის

რ ე ზ ი უ მ ე

ორმაგ ოქსიდში ოქსიდის „პარციალური“ სტანდარტული ენტროპიის ცნების, პარმონიულ რხევათა სიხშირის ეინშტეინის განტოლებისა და მყარი სხეულის კლასიკური თეორიის შედეგების გამოყენებით მიღებულია ახალი ფორმულა $n_1A \cdot n_2B$ ტიპის ორმაგი ოქსიდების (A და B — მყარი ოქსიდი-კომპონენტებია, ხოლო n_1 და n_2 — სტექიომეტრიული კოეფიციენტები) სტანდარტული ენტროპიების (S_{298}) გაანგარიშებისათვის

$$S_{298} = n_1 S_{298}^A \left(\frac{\rho_A}{\rho} \right)^{1/3} + n_2 S_{298}^B \left(\frac{\rho_B}{\rho} \right)^{1/3},$$

სადაც S_{298}^A , S_{298}^B , ρ_A და ρ_B — შესაბამისად A და B ოქსიდების სტანდარტული ენტროპია და სიმკვრივეებია, ხოლო ρ ორმაგი ოქსიდის სიმკვრივეა.

სხვადასხვა ორმაგი ოქსიდების სტანდარტული ენტროპიების გაანგარიშებული და ექსპერიმენტული (თანხმად თანამედროვე ცნობარების მონაცემებისა) სიდიდეების ერთმანეთთან შედარებით ნაჩვენებია, რომ მიღებული ფორმულა საშუალებას გვაძლევს შევაფასოთ ორმაგი ოქსიდების S_{298} -ის უცნობო მნიშვნელობები $\pm 1-2$ კალ/გრად. მთლი ცდომილებით, რაც სავსებით მისაღებია ქიმიური რეაქციების თერმოდინამიკური პარამეტრების დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით გაანგარიშებისათვის.

A NEW FORMULA FOR CALCULATIONS OF STANDARD ENTROPIES OF DOUBLE OXIDES

Summary

Using the idea on «partial» standard entropy of oxide in double oxide, Einstein's equation for the frequency of harmonic oscillations and results of the classical theory of solids, a new formula has been obtained for calculations of the standard entropy (S_{298}) of double oxides of the type $n_1A \cdot n_2B$ (A and B are solid oxides—components and n_1 and n_2 are stoichiometric coefficients)

$$S_{298} = n_1 S_{298}^A \left(\frac{\rho_A}{\rho} \right)^{1/3} + n_2 S_{298}^B \left(\frac{\rho_B}{\rho} \right)^{1/3}$$

where S_{298}^A , S_{298}^B , ρ_A and ρ_B are standard entropies and densities of the oxides A and B, respectively, and ρ is the density of double oxide.

It is shown by means of comparison of calculated and experimental (according to data of the current reference books) values of the standard entropies of double oxides that the proposed formula permits to estimate unknown values of S_{298} for double oxides with the error of $\pm 1-2$ cal/degree mole, the latter being quite acceptable for the calculation of thermodynamical parameters of chemical reactions with a sufficient accuracy.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ц а г а р е й ш в ი ლ ი დ. შ. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ, «Мецნიერება», Тбилиси, 1977.
2. Л а н д я Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии, АН ГССР, Тбилиси, 1962.
3. E i n s t e i n A. Ann. Physik, **34**, 170 (1911); **35**, 679 (1911).
4. К ö r e f F. Phys. Zeitschr., **13**, 183 (1912).
5. G r ü n e i s e n E. Hand. d. Phys., **10**, 1, (1926).
6. М е л в и н - Х ь ю з Э. А. Физическая химия, книга I, ИЛ, М., 1962.
7. K u b a s c h e w s k i O., E v a n s E. L., A l c o c k C. B. Metallurgical Thermochemistry, London, 1967.
8. Н а у м о в Г. В., Р ы ж е н к о Б. Н., Х о д а к о в с к и й И. Л. Справочник термодинамических величин, Атомиздат, М., 1971.
9. K u b a s c h e w s k i O. High Temp. — High Pressures, **4**, 1, (1972).
10. К и р е е в В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, «Химия», М., 1975.
11. Справочник химика, том 2, «Химия», Л.-М., 1964.
12. Handbook of Chemistry and Physics, 48th ed., Ed. R. C. Weast, CRC, Cleveland, Ohio, 1967—1968.
13. Т о р о п о в Н. А., Б а р з а к о в с к и й В. П., Л а п и н В. В., К у р ц е в а Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник, выпуск I, «Наука», Л., 1969.

УДК 541.127

Л. Б. АДЕИШВИЛИ, Е. А. МАЧАРАШВИЛИ, Г. Ш. КУТАТЕЛАДЗЕ,
Л. А. ЛОРТКИПАНИДЗЕ, Ф. Т. ТОДРИЯ

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ХИНОЦИДА

Стабильность лекарственного соединения можно определить как его способность в течение определенного периода времени (срок годности) отвечать качественным и количественным требованиям, предъявляемым технической документацией или фармакопеей.

Проблема стабильности лекарственных средств не нова, однако до последнего времени ее изучение ограничивалось констатацией определенных качественных изменений препаратов (появление окраски раствора, выпадение осадка и т. д.).

Решение проблемы стабильности, по нашему мнению, может быть ускорено за счет применения современных физико-химических методов (спектроскопия, хроматография, полярография и т. д.) для оценки качества лекарственных веществ, а также путем использования принципов кинетики в изучении стабильности препаратов.

В доступной нам литературе, а также в современных фармакопеех, мы не нашли методов контроля чистоты хиноцида, нет объективных методов его количественного определения, отсутствуют и систематические исследования в области изучения процесса его разложения. Поэтому мы поставили задачу изучить современными физико-химическими методами стабильность хиноцида.

С этой целью нами ранее были изучены УФ- и ИК-спектры хиноцида, разработаны методики его количественного определения спектрофотометрическим методом и исследована возможность применения УФ- и ИК-спектроскопии в сочетании с тонкослойной хроматографией (ТСХ) для оценки качества хиноцида [1, 2].

Стабильность хиноцида была проверена нами методом «ускоренного старения» в соответствии с ОСТ 42-2-72 [3, 4].

В качестве термостатирующего устройства использовали «Аппарат для свертывания крови» — АСИС, позволяющий автоматически поддерживать заданную температуру экспериментального хранения в течение всего опыта с точностью $\pm 1^\circ$.

Для исследования был взят хиноцид серии 201175 и 100276. Образцы хранились в банках из оранжевого стекла по МРТУ 42 № 5031-63 с пластмассовой крышкой по МРТУ № 5032-63.

Температурами экспериментального хранения (t_s) мы избрали $t_{s(1)} = 60^\circ\text{C}$ и $t_{s(2)} = 80^\circ\text{C}$ в соответствии с «Условиями проведения работ по методу «ускоренного старения»» [3].

Показатели качества хиноцида в процессе «ускоренного старения» определяли через 11 суток (при 60°C) и через 69 часов (при 80°C), которые эквивалентны шести месяцам хранения при обычных для хиноцида условиях [3].

Наблюдения за качеством изучаемых образцов хиноцида проводили по показателям, предусмотренным Государственной фармако-

В банках из оргалитового стекла по МРТУ 42 № 5031—63, с
пластиковой крышкой

Условия хранения	Дата заклада на анализ	Температура завысохшего талого хранения	Дата проведения анализа	Описание	Распиримость	Подлинность	Температура плавления, °С	Кислотность	Потери в весе при высушивании	Сульфатная зола и тяжелые металлы	Количество отбросов дозировки	Примечание	
9/II—1976	60°C		19/II	•	•	•	•	•	•	•	99,99	Соответ. ГФ—X	
			2/III	•	•	•	•	•	•	•	•		100,0
21/V—1976	80°C		21/V	—76	Соответ.	Соответ.	Соответ.	225—228	Соответ.	Соответ.	В норме	99,82	Соответ. ГФ—X
			24/V	•	•	•	•	•	•	•	•	99,84	
			27/V	•	•	•	•	•	•	•	•	99,80	
			30/V	•	•	•	•	•	•	•	•	100,0	
			2/VI	•	•	•	•	•	•	•	•	99,88	
			5/VI	•	•	•	•	•	•	•	•	99,80	
			8/VI	•	•	•	•	•	•	•	•	99,80	
			11/VI	•	•	•	•	•	•	•	•	99,75	
			14/VI	•	•	•	•	•	•	•	•	99,75	
			17/VI	•	•	•	•	•	•	•	•	99,5	
			20/VI	•	•	•	•	•	•	•	•	99,5	
			24/VI	•	•	•	•	•	•	•	•	99,5	



Государственный
Фармакопейный
Комитет СССР
1976

пеей X издания (ГФ-X) и по разработанным нами методам УФ- и ИК-спектроскопии, а также тонкослойной хроматографии [1, 2, 3].
 Результаты исследования стабильности хиноцида по Государственной фармакопее X издания приведены в таблице 1.

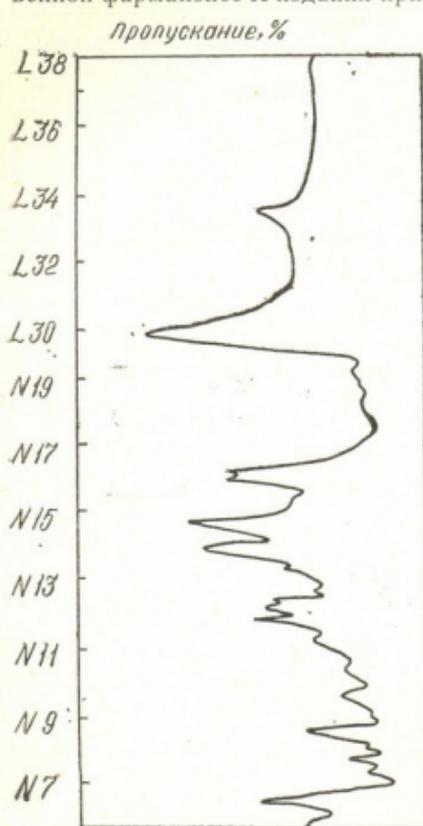


Рис. 1. ИК-спектр неразложенного хиноцида

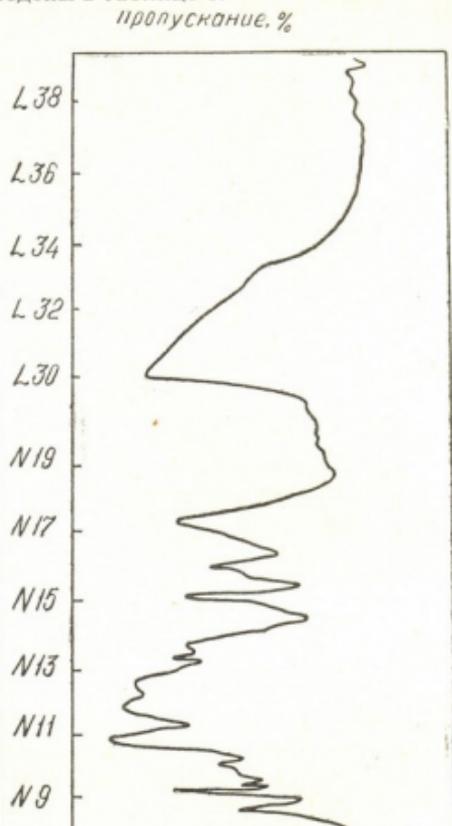


Рис. 2. ИК-спектр разложенного хиноцида

Методом ГФ-X [5] нам не удалось установить факт разложения препарата. Однако дополнительные методы (УФ- и ИК-спектроскопия в сочетании с ТСХ) позволили обнаружить частичное разложение препарата. Установлено, что в процессе хранения при повышенной температуре произошли изменения в УФ- и ИК-спектрах хиноцида, что указывает на частичное разложение препарата. УФ- и ИК-спектры приведены на рис. 1—3.

Разложение препарата подтверждается и тонкослойной хроматографией. Хроматографирование хиноцида проводили по разработанной нами методике: на пластинки «Silufol» (9x15) наносили 30 мкг хиноцида. В качестве системы растворителей употребляли н-бутанол-муравьиная кислота-вода (23:12:15). Способ разделения: хроматография восходящая, одномерная, камера насыщенная. Обнаружение: раствором бихромата калия. Хроматограммы неразложенного и разложенного хиноцида приведены на рис. 4. Как видно из рисунка, при хроматографировании неразложенного хиноцида обнаруживаются два

пятна; основное пятно с $R_f=0,27$ и дополнительное пятно примеси с $R_f=0,36$. На хроматограмме разложенного хиноида наблюдается появление новых пятен с $R=0$ и $R_f=0,14$. Кроме того, наблюдается уменьшение основного пятна. Судя по характеру окрашивания (ко-

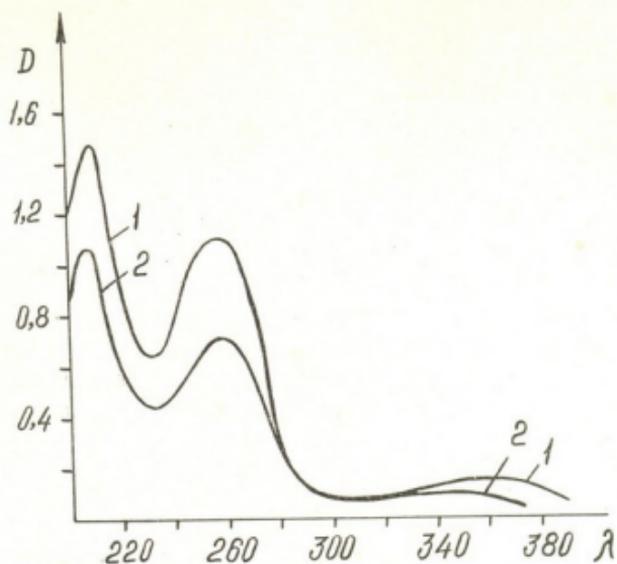


Рис. 3. УФ-спектр хиноида: I. неразложенного, II. разложенного

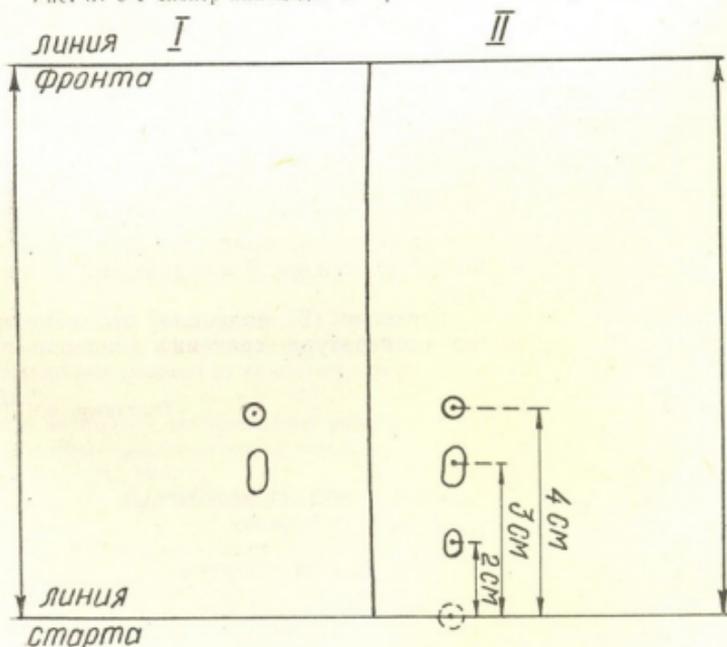


Рис. 4. Хроматограмма хиноида: I. неразложенного, II. разложенного

ричевое пятно), примеси с $R_1=0,14$ и $R_1=0,36$, можно отнести к производным хинолина. Чувствительность определения хиноцида при проявлении бихроматом калия — 2 мкг.

По положению пятен на хроматограмме можно предположить, что разрушение препарата идет по тому же типу реакции, что и при естественном хранении, и природа примесей аналогична (близка) в обоих случаях. Это может лишний раз подтвердить справедливость выбора метода «ускоренного старения».

На основании полученных результатов мы установили, что экспериментальный срок годности (C_9) хиноцида при 60°C равен 136 суткам, а при 80°C — 35 суткам.

Расчет срока годности при 20°C (C_{20}°) производился по уравнению:

$$C_{20}^\circ = K \cdot C_9 + C_0, \quad (1) \quad [3]$$

где C_9 — экспериментальный срок годности при повышенной температуре t_9 , выраженный в сутках (или в часах);

K — коэффициент соответствия, который при $t_{9(1)} = 60^\circ\text{C}$ равен 16, а при $t_{9(1)} = 80^\circ\text{C}$ равен 64;

C_0 — промежуток времени между датой изготовления лекарственного средства и началом экспериментального хранения. В данном случае $C_0 = 730$ суткам.

Подставляя цифровые значения в уравнение (1) при 60°C и 80°C , а потом находя среднее значение срока годности (C_{20}°), мы вычислили срок годности хиноцида при 20°C .

$$C_{I} = (136 \cdot 16) + 730 = 2906 \text{ сут. (} K = 16 \text{) при } 60^\circ\text{C}$$

$$C_{II} = (35 \cdot 64) + 730 = 2970 \text{ сут. (} K = 64 \text{) при } 80^\circ\text{C}$$

$$C_{20}^\circ = (2906 + 2970)/2 = 2938 \text{ сут.} = 8 \text{ лет } 18 \text{ сут.}$$

Максимальную теоретически допустимую температуру хранения ($t_{\text{max. доп.}}$), т. е. температуру, при которой срок годности лекарственного средства равен трем годам, мы вычислили по уравнению:

$$t_{\text{max. доп.}} = 20^\circ + \frac{10}{\lg 2} \cdot \lg \frac{C_{20}^\circ}{3 \cdot 365}, \quad (2)$$

где 3. 365 — трехгодичный срок годности, выраженный в сутках;

C_{20}° — срок годности при 20° , выраженный в сутках, в данном случае он равен 2938 сут.

Подставляя значение в уравнение (2) получили, что максимальная теоретически допустимая температура хранения хиноцида равна 34°C .

Государственный медицинский институт, г. Тбилиси

Поступило 6.VI.1978

ლ. აღვიშვილი, ე. მახარაშვილი, თ. ჭუთათელაძე,

ლ. ლორთქიფანიძე, ფ. თოღონა

ქინოციდის სტაბილურობის შესწავლა

რეზიუმე

შენახვის ექსპერიმენტულ ტემპერატურაზე 60 და 80°C „დაჩქარებულ დამკვლევებს“ მეთოდით შესწავლილია ქინოციდის სტაბილურობა.



60°C-ზე შენახული ქინოციდის ხარისხზე დაკვირვებას ვაწარმოებდით ყოველ 11 დღელამეში, ხოლო 80°C შენახულზე ყოველ 69 საათში, X ფარმაცეპეის და ჩვენს მიერ შემუშავებული ულტრაიისფერი და ინფრაწითელი სპექტრომეტრული, აგრეთვე თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიული მეთოდებით. დროის ეს პერიოდები შეესაბამება ნორმალურ პირობებში შენახვის 6 თვეს.

შენახვის პროცესში პრეპარატმა განიცადა ცვლილებები, რამაც საშუალება მოგვცა გვეფიქრა პრეპარატის ნაწილობრივ დაშლაზე. შრომაში მოცემულია დაშლილი და დაუშლელი ქინოციდის ულტრაიისფერი და ინფრაწითელი სპექტრები. აგრეთვე თხელფენოვანი ქრომატოგრამა. მიღებული შედეგების საფუძველზე ჩვენ დავადგინეთ, რომ 20°C-ზე ქინოციდი ინახება 8 წელი, მაქსიმალური თეორიულად დასაშვები შენახვის ტემპერატურაა 34°C.

L. V. ADEISHVILI, E. A. MACHARASHVILI, G. SH. KUTATELADZE,
L. A. LORTKIPANIDZE, F. T. TODRIYA

STUDIES OF QUINOCIDE STABILITY

Summary

Quinocide stability has been studied using the method of «accelerated ageing» at the temperatures of experimental storage of 60° and 80°C.

Observations of the quality of the studied samples of quinocide were carried out according to the indices of the State pharmacopeia (the Xth edition) and using the developed by us methods of UV-IR-spectroscopy and TSH, in 11 days (at 60°C) and in 69 hours (at 80°C) equivalent to six months of storage under the conditions usual for quinocide.

In the process of storage changes occurred permitting to judge on a partial decomposition of the preparation. IR- and UV-spectra and TLC for indecomposed and decomposed quinocide are given.

It is established on the basis of the obtained results that quinocide is fit for use at 20°C for 8 years.

The maximum theoretically permitted temperature of storage is 34°C.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Адеишвили Л. В. Автореферат кандидатской диссертации, Тбилиси (1972).
2. Адеишвили Л. В., Кутателадзе Г. Ш., Лорткипанидзе Л. А. Материалы симпозиума «Хроматографические методы в фармации», Тбилиси, 99, 1977.
3. Временная инструкция по проведению работ с целью определения сроков годности лекарственных средств на основе метода «ускоренного старения» при повышенной температуре, М., 1974.
4. ОСТ 42-2-72. Лекарственные средства. Порядок установления сроков годности, М., (1974).
5. Государственная фармакопея СССР. Издание X., изд. «Медицина», М., 178, 1968.
6. Информационное письмо № $\frac{3}{223}$ март. Отдел информации ГАПУ Минздрава Грузинской ССР, Тбилиси, 86, 1976.

УДК 547.677+543.42

Т. Н. БОЛОТНИКОВА, Т. А. ТЕПЛИЦКАЯ, А. В. РОМАНОВ,
Н. Н. СХИРТЛАДЗЕ

ТОНКОСТРУКТУРНЫЕ СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АРИЛАДАМАНТАНОВ

Впервые полученные в условиях эффекта Шпольского тонкоструктурные спектры люминесценции ариладамантанов продемонстрированы на примере пяти молекул этого класса соединений: 1-нафтил-1-адамантан (I), 7- β -метилнафтил-1-адамантан (II), 1-дифенил-1-адамантан (III), 2-фенантрин-1-адамантан (IV), 2-флуоренил-1-адамантан (V). Спектры этих соединений были рассмотрены авторами в статьях [1, 2]. Необходимость этой работы вызвана некоторыми неточностями, допущенными при напечатании работ [1, 2].

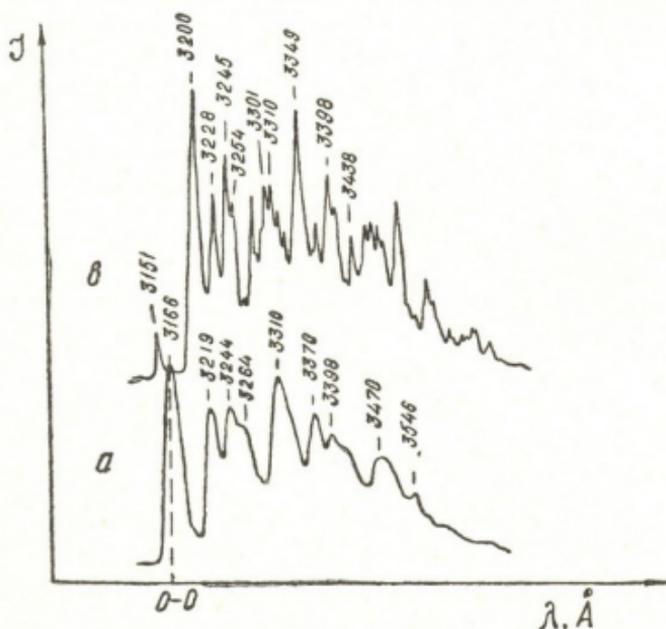
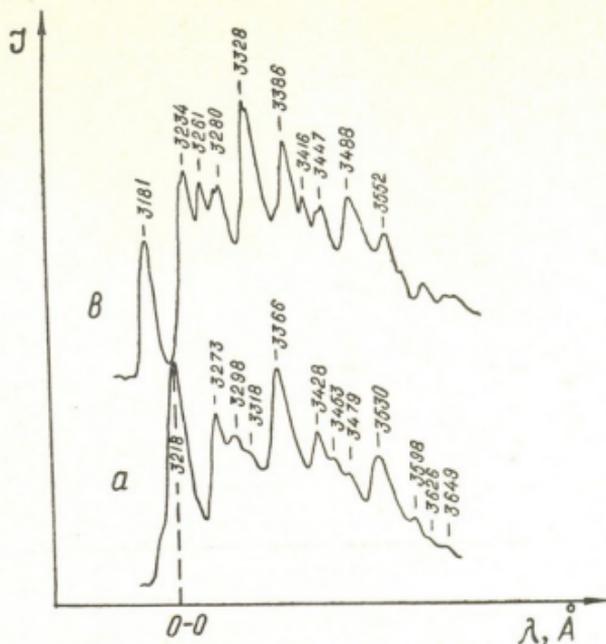
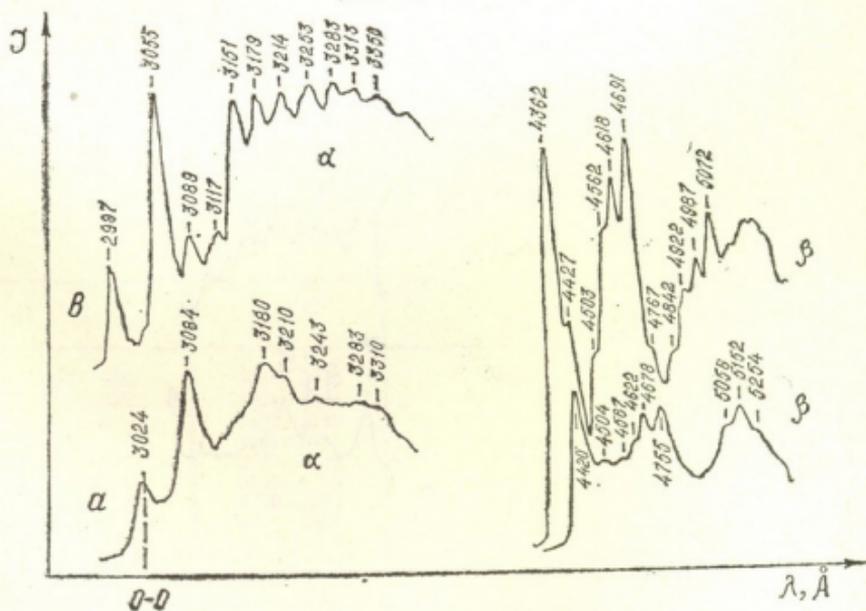


Рис. 1. Микрофотограмма спектров флуоресценции 1-нафтил-1-адамантана (а) и нафталина (в) в н-пентане, $T=77,3^{\circ}\text{K}$, $C=10^{-4}$ моль/л (ИСП-28, ИФО-451)

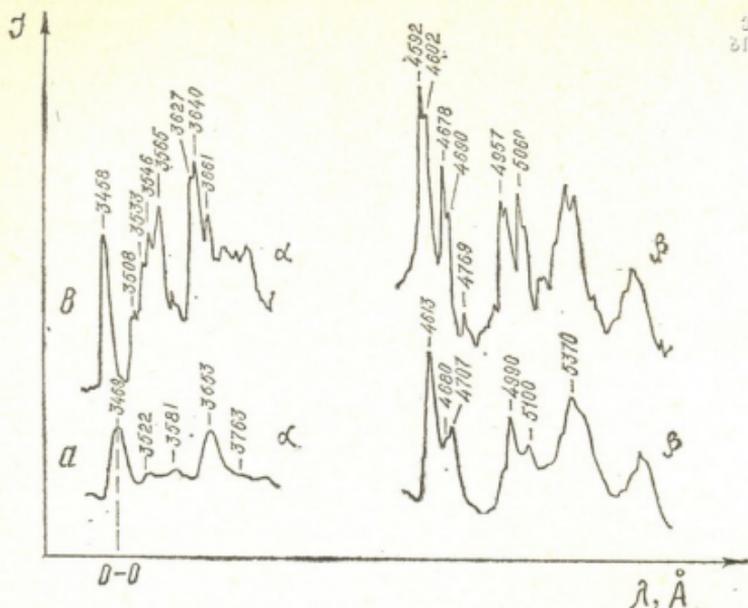
Как видно из представленных микрофотограмм (рис. 1—5), спектры ариладамантанов имеют большое сходство со спектрами излучения соответствующих арильных фрагментов. Наиболее развитые про-



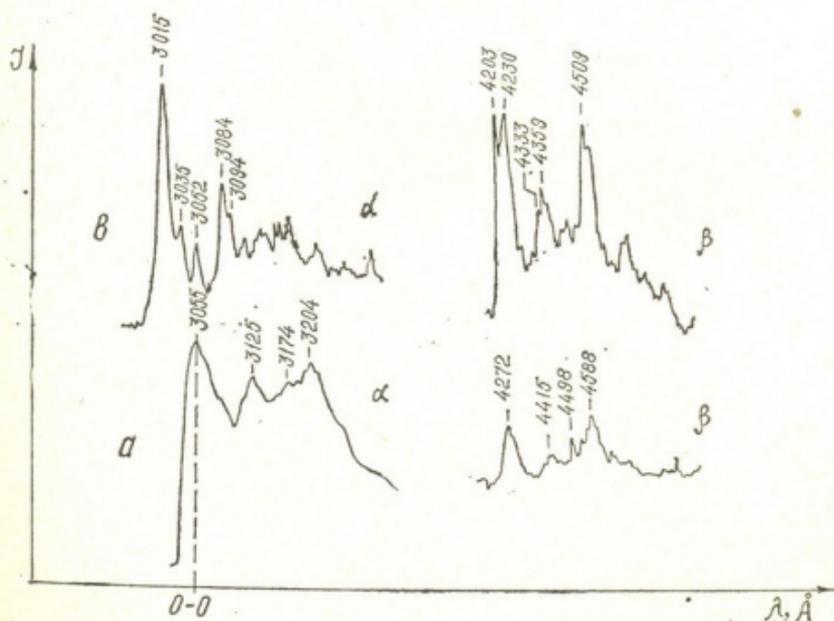
Րիս. 2. Միկրոֆոտոգրամա սպեկտր ֆլուորեսցենցի 7-β-մեթիլնափթիլ-1-ադամանտան (ա) և β-մեթիլնափթալին (բ) ն-հեքսան, $T = 77,3^\circ\text{K}$, $C = 10^{-4}$ մոլ/լ (ԻՏՍ-28, ԻՓՕ-451)



Րիս. 3. Միկրոֆոտոգրամա սպեկտր ֆլուորեսցենցի (ա) և ֆոսֆորեսցենցի (բ) 1-դիֆենիլ-1-ադամանտան (ա) և դիֆենիլ (բ) ն-հեքսան, $T = 77,3^\circ\text{K}$, $C = 10^{-4}$ մոլ/լ (ԻՏՍ-28, ԻՓՕ-451)



Րիս. 4. Միկրոֆոտոգրամա սպեկտրա ֆլուորեսցենցիա (ա) և ֆոսֆորեսցենցիա (բ) 2-ֆենանտրիլ-1-ադամանտան (ա) և ֆենանտրեն (բ) Վ ն-հեքսան, $T=77,3^{\circ}\text{K}$, $C=10^{-4}$ մոլ/լ (ԻՏՍ-28, ԻՓՕ-451)



Րիս. 5. Միկրոֆոտոգրամա սպեկտրա ֆլուորեսցենցիա (ա) և ֆոսֆորեսցենցիա (բ) 2-ֆլուորենիլ-1-ադամանտան (ա) և ֆլուորեն (բ) Վ ն-հեքտան, $T=77,3^{\circ}\text{K}$, $C=10^{-4}$ մոլ/լ (ԻՏՍ-28, ԻՓՕ-451)

грессии вибронных полос образованы частотами колебаний, близкими по своим значениям соответствующим частотам аренов (табл. II). Распределение интенсивности в спектрах ариладамантанов мало отличается от распределения интенсивности в спектрах соответствующих арильных фрагментов.

Однако присоединение молекулы адамантана к ароматическому ядру не могло не сказаться на спектре вновь полученного соединения. Все спектры люминесценции и фосфоресценции ариладамантанов имеют bathochromный сдвиг по сравнению со спектром соответствующих аренов и некоторое перераспределение интенсивностей в линиях-аналогах (рис. 1—5). Последнее связано, вероятно, с изменением симметрии молекулы при присоединении к ней молекулы адамантана. Так, например, у 1-нафтил-1-адамантана S_1-S_0 переход очень интенсивен и сдвиг

Таблица I
Сравнение некоторых частот нормальных колебаний молекул ариладамантанов и соответствующих аренов

ПЕРЕХОДЫ (\AA)		ЧАСТОТЫ (cm^{-1})		$\Delta\nu$, cm^{-1}
H	НАд	H	НАд	
3151—3200	3166—3219 ⁺	495	519	+24
3151—3228	3166—3244 ⁺	757	759	+2
3151—3245	3166—3264 ⁺	927	948	+21
3151—3254	3166—3273 ⁺	495+517(1012)	1022	+10
3151—3282	3166—3291	495+772(1267)	1199	-68
3151—3310	3166—3320	764 · 2 (1528)	1464	-64
3151—3321	3166—3328	1625	1537	-88
3151—3329	3166—3339	927+774(1701)	1635	-66
3151—3349	3166—3370 ⁺	495+1385(1880)	1911	+31
3151—3398	3166—3418 ⁺	927+1386(2313)	2327	+14
β МН	β МНАд	β МН	β МНАд	
3181—3234	3218—3273*	515	522	+7
3181—3261	3218—3298	770	753	-17
3181—3328	3218—3366*	1387	1366	-21
3181—3386	3218—3428*	515+1387(1902)	1903	+1
3181—3416	3218—3453	770+1387(2157)	2114	-43
3181—3488	3218—3530	1387 · 2 (2774)	2745	-29
3181—3552	3218—3598	515+2 · 1387(3289)	3281	-8
Д	ДАд	Д	ДАд	
2997—3015	3024—3040	195	175	-2!
2997—3055	3024—3084	630	643	+13
3055—3151	3084—3180	1000	979	-21
3055—3179	3084—3210	1275	1272	-3
3055—3214	3084—3242	1615	1589	-26
3151—3253	3180—3283	340	986	-14
4362—4427	4420—4504	720	422	+82
4362—4503	4420—4567	1000	828	+108
4362—4562	4420—4622	1000	988	-12
4362—4618	4420—4678	1270	1247	-23
4362—4691	4420—4755	1605	1593	-12
4691—5072	4755—5152	1605	1620	+15



ФЛ	ФЛАд	ФЛ	ФЛАд	
3015—3035	3055—3071	220	171	—49
3015—3052	3055—3093	408	402	—6
3015—3084	3055—3125	740	733	—7
3015—3094	3055—3142	850	906	+56
3015—3156	3055—3204	2,740(1480)	1522	+42
3015—3168,8	3055—3213	1600	1609	+9
ФН	ФНАд	ФН	ФНАд	
3458—3508	3469—3522	312	434	+22
3458—3508	3469—3548	614	642	+28
3458—3546	3469—3561	717	745	+28
3458—3565	3469—3581	868	902	+34
3458—3661	3469—3675	1603	1616	+13

* 2—я последовательность линий в спектре, имеющая некоторое смещение по отношению к первой (не обозначенной звездочкой).

* линия является аналогом первой компоненты соответствующего дублета в спектре β-метилнафталина, аналог второй линии в спектре 7-β-метилнафтил-1-адамантана не найден.

Н—нафталин, βМН—β-метилнафталин, Д—дифенил, ФН—фенантрен, ФЛ—флуорен, Ад—адамантан.

пут на 151 см⁻¹ в длинноволновую сторону по сравнению с весьма слабым (0—0) переходом спектра люминесценции нафталина.

Таблица 2
Некоторые аналитические линии спектров возбуждения флуоресценции ариладамантанов

НАд (Å)	βМНА (Å)	ДАд (Å)	ФНАд (Å)	ФЛАд (Å)
318	323	260	348	305
304	315		332	289
287	308		300	270
275	296		272	
	285			
	277			

Спектры ариладамантанов более размыты, чем спектры аренов. Причиной этого может быть как однородное, так и неоднородное уширение, так как при присоединении молекулы адамантана к ароматическому ядру вновь полученная молекула имеет, во-первых, гораздо

большой линейный размер, во-вторых, из плоской превращается в объемную. Окончательно вопрос об уширении спектров ариладамантанов пока не ясен.

По предварительным данным интенсивность люминесценции и фосфоресценции ариладамантанов меньше, чем интенсивность люминесценции и фосфоресценции соответствующих аренов. Относительная интенсивность фосфоресценции по сравнению с люминесценцией у соединений III и V меньше, а у соединения IV больше, чем у соответствующего арильного фрагмента.

Приведенные квазилинейчатые спектры, их особенности, характерные аналитические линии спектров люминесценции и фосфоресценции [3] и спектров возбуждения флуоресценции (табл. II) позволяют проводить индивидуальное определение ариладамантанов в случае нахождения последних в нефтях или техногенных смесях.

Москоаский государственный университет.
Московский государственный педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступило 4.XI.1978

ბ. გოლოზინიკოვა, ბ. ბავლიცკაია, ა. რომანოვი, ნ. სხიტლაძე

არილადამანტანების ლუმინესცენციის ქვაზიხაზოვანი სპექტრები

რ ე ზ ი უ მ ე

ბირველად არის შესწავლილი 1-ნაფტილ-1-ადამანტანის, 7-β-მეთილ-ნაფტილ-1-ადამანტანის, 1-დიფენილ-1-ადამანტანის, 2-ფენანტრილ-1-ადამანტანის და 2-ფლუორენილ-1-ადამანტანის ლუმინესცენციის ქვაზიხაზოვანი სპექტრები ნ-პარაფინების ხსნარებში (77°K).

არილადამანტანების გამოსხივების სპექტრები დიდ მსგავსებას ავლენენ შესაბამის არომატულ ნახშირწყალბადების სპექტრებთან.

ადამანტანის მოლეკულის მიერთებას არომატული ნახშირწყალბადის ბირთვთან არ შეიძლება გავლენა არ მოეხდინა ახლადმიღებული ნაერთის სპექტრზე. არილადამანტანების ლუმინესცენციისა და ფოსფორესცენციის ყველა სპექტრს აქვს ბატოქრომული წანაცვლება შესაბამის არომატულ ნახშირწყალბადებთან შედარებით.

არილადამანტანების სპექტრები უფრო დიფუზურია, ვიდრე არომატული ნახშირწყალბადებისა.

არილადამანტანების ლუმინესცენციისა და ფოსფორესცენციის ინტენსივობა ნაკლებია, ვიდრე შესაბამისი არომატული ნახშირწყალბადებისა.

თითოეული საკვლევი ნაერთისათვის შერჩეულია ოპტიმალური გამხსნელი და ჩატარებულია სპექტრების რხევითი ანალიზი. დადგენილია, რომ ადამანტანის სპექტრებს აქვთ ბატოქრომული წანაცვლება შესაბამის არომატულ ნახშირწყალბადების სპექტრებთან შედარებით და ხასიათდებიან უფრო დიფუზური ხაზებით. ამავე დროს შეიმჩნევა ზოგიერთი ინტენსივობების გადაწევა სუფთა ელექტრონულ და რხევით გადასვლებს შორის.

FINE STRUCTURE SPECTRA OF ARYLADAMANTAN
LUMINESCENCE

Summary

First were studied under the conditions of the Shpol'ski effect fine structure spectra of luminescence of the following aryladamantans: 1-naphthyl-1-adamantan, 7- β -methylnaphthyl-1-adamantan, 1-diphenyl-1-adamantan, 2-phenanthril-1-adamantan and 2-fluorhenil-1-adamantan in *n*-paraffin hydrocarbons at the nitrogen boiling point (77°K).

Spectra of aryladamantans have a great resemblance with those of the corresponding aryl fragments.

However, addition of adamantan molecules to an aromatic nucleus could not influence the spectrum of the again obtained compound. All spectra of luminescence and phosphorescence of aryladamantans have a bathochromic shift in comparison with the spectrum of the corresponding arenes and some redistribution of intensities in the lines—analogue.

Spectra of aryladamantans are more diffuse than those of arenes.

The intensity of luminescence and phosphorescence of aryladamantans is lower than that of the corresponding arenes.

An optimum solvent has been found for each of the studied compounds and a vibration analysis of spectra has been made. It is established that spectra of aryladamantans have the bathochromic shift in comparison with spectra of the corresponding arenes and their lines are more diffusive. Simultaneously some redistribution of intensities between purely electronical and vibrational transitions is observed.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Теплицкая Т. А., Романов А. В., Болотникова Т. Н., Схиртладзе Н. Н. Сообщения АН ГССР, **82**, 3, 633 (1978).
2. Теплицкая Т. А., Романов А. В., Болотникова Т. Н., Схиртладзе Н. Н. Сообщения АН ГССР, **83**, 2, 361 (1979).
3. Теплицкая Т. А., Схиртладзе Н. Н., Романов А. В., Болотникова Т. Н. Сообщения АН ГССР, **93**, 3, 717 (1979).

УДК 666.112

А. В. САРУХАНИШВИЛИ, Т. Ш. ЧЕИШВИЛИ, И. А. КОЧИНАШВИЛИ,
 Д. В. ХУРОШВИЛИ, М. Б. КУТАТЕЛАДЗЕ

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ СТЕКОЛ

Ранее было показано, что марганецсодержащие стекла обнаруживают склонность образовывать при низкотемпературной обработке ирризирующие пленки на поверхности [1, 2]. Изучение природы этих пленок показало, что состав их может быть представлен как нестехиометрическое соединение типа Mn_5O_8 , придающее поверхностным слоям стекло повышенной проводимости [3].

Наиболее интенсивное образование ирризирующих пленок идет в литиево-марганцевых боратных стеклах, а как следствие этого, именно они обладают наименьшими значениями $lg \rho_s$ (ρ_s — поверхностное электросопротивление).

Целью настоящей работы являлось изучение изменения ряда физико-химических свойств, и в первую очередь $lg \rho_s$, при переходе от боратных стекол к силикатным.

Помимо теоретического интереса (стекла системы $Li_2O-MnO-B_2O_3-SiO_2$ не изучены) преследовалась и важная практическая цель — заменить довольно дефицитный компонент (B_2O_3) на менее дефицитный (SiO_2) при получении поверхностнопроводящих стекол.

Представляемые в настоящей работе результаты являются частью систематического исследования четырехкомпонентной системы $Li_2O-MnO-B_2O_3-SiO_2$, где функциональная зависимость между четырьмя исходными компонентами (Li_2O , MnO , B_2O_3 и SiO_2) представлена графической моделью трехмерного пространства (рис. 1). В концентрационном тетраэдре проведены две плоскости уровня $\beta=40$ мол. % MnO — плоскость, параллельная плоскости $SiO_2-B_2O_3-Li_2O$ и $\psi=10$ мол. % Li_2O — параллельная плоскости $SiO_2-MnO-B_2O_3$. Рассматриваемые нами составы стекол располагаются на линии CD пересечения этих плоскостей и могут быть представлены следующей химической формулой $Li_2O \cdot 4MnO \cdot (5-x)B_2O_3 \cdot xSiO_2$.

Нами были изучены поверхностное и объемное электросопротивление, коэффициент термического расширения в различных температурных интервалах, тангенс угла диэлектрических потерь, т. е. пара-

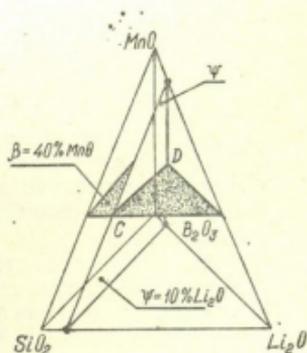


Рис. 1. Графическая модель трехмерного пространства для изображения стекол серии $Li_2O \cdot 4MnO \cdot (5-x)B_2O_3 \cdot xSiO_2$ (линия CD)

метры, определяющие в основном использование стекол при изготовлении интегральных схем.

Результаты исследований представлены на рис. 2 и 3, где в грамме составов по оси u добавлены свойства стекол.

В силу этого, диаграмма состояния сопоставляется четырехмерному пространству. Координатные оси Ox и Oy изображаются в плоской модели совпавшими. Вследствие этого аксонометрическую систему $Oztxy$ можно рассмотреть, как две совмещенные трехмерные аксонометрии $Oztx$ и $Ozty$.

Стекла варилась в фарфоровых неглазурованных тиглях при температуре 1200—1300°C в течение 1,5 часа и отжигались при температурах на 50—60°C ниже температуры стеклования. Методы исследования не отличались от таковых, представленных в [2, 4].

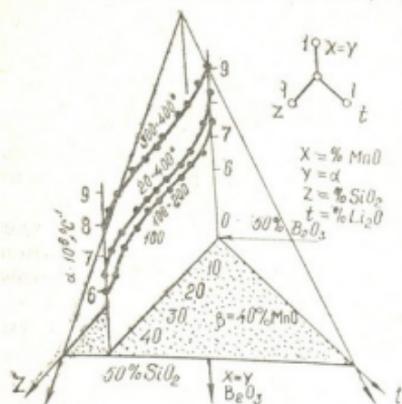


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплового расширения стекол серии $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{MnO}\cdot (5-x)\text{B}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2$ от состава и температурного интервала

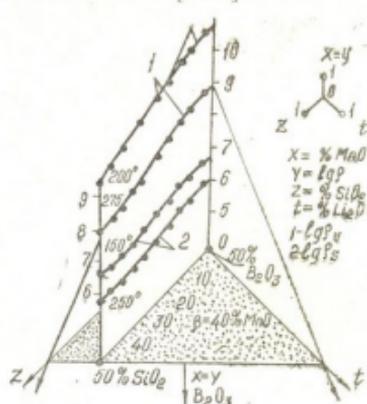


Рис. 3. Объемная и поверхностная продольность стекол серии $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{MnO}\cdot (5-x)\text{B}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2$

Изучение зависимости удлинения стекол от температуры показало, что для них наблюдаются аномальные изменения, замеченные нами ранее для марганецсодержащих боратных стекол [1, 2]. Поэтому на рис. 2 представлены значения коэффициентов теплового расширения (α), рассчитанные как для двух прямолинейных участков в интервале температур 100—200°C и 300—400°C, так и с учетом перегиба в интервале 20—400°C.

Введение в базовое стекло состава $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{MnO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ двуокиси кремния взамен B_2O_3 приводит к снижению α , причем наиболее чувствительно влияет введение SiO_2 до 5 мол.%. При содержании SiO_2 от 5 до 40 мол.% значения α мало изменяются и лишь дальнейшее увеличение содержания этого компонента, вплоть до состава $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{MnO}\cdot 5\text{SiO}_2$, приводит к снижению значений α .

Наблюдаемые нами закономерности, полученные экспериментальным путем для стекол серии $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{MnO}\cdot (5-x)\text{B}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2$ ($x=0\div 5$), невозможно объяснить известными данными по влиянию B_2O_3 или SiO_2 на тепловое расширение стекол [5, 6]. По-видимому, аномальные изменения предопределяются изменением структуры стекла и вызваны заменой одного стеклообразователя (B_2O_3) другим (SiO_2).

Замена B_2O_3 на SiO_2 вызывает и снижение электросопротивления стекол изученной серии. Изменение значений $\lg \rho_v$ от состава, которые для температур 200 и 275°C представлены на рис. 3, носит плав-

ный характер, причем стекло с содержанием 50 мол. % B_2O_3 имеет значение сопротивления почти на два порядка выше, чем стекло с 50 мол. % SiO_2 .

При температуре $100^\circ C$ стекла исследуемой серии имеют высокие значения сопротивления $I_{\Sigma} \rho_v$ — 11—13, а значения $tg\delta$ — $80-140 \cdot 10^{-4}$.

Изучение поверхностной проводимости стекол проводилось на образцах с иризирующими пленками, наведенными термообработкой ($t=400^\circ C$, $\tau=5$ час). Тенденция к росту проводимости при замене B_2O_3 на SiO_2 наблюдается и в этом случае (рис. 3). Однако полная замена B_2O_3 на SiO_2 отражается на поверхностной проводимости не столь существенно в сравнении с объемным сопротивлением.

Важной характеристикой, определяющей возможность использования подобных материалов в электронике, является также изменение силы тока (при $U=const$) со временем. Испытания, проведенные для ряда термообработанных стекол, показывают, что спадение тока со временем на поверхности таких стекол наблюдается лишь в течение первых 1,5—2 час.

Таким образом, изучение стекол серии $Li_2O \cdot MnO \cdot (5-x) B_2O_3 \cdot xSiO_2$ показало, что они обладают способностью образовывать иризирующие пленки, обладающие низким значением электросопротивления, имеют высокие значения объемного сопротивления, приемлемые значения $tg\delta$ и химической стойкости (0,4—0,6% потерь в кипящей воде в течение 1 часа), что позволяет рекомендовать их для изготовления резистивных элементов.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 2.IV.1979

ა. საჩხანოვილი, თ. ხაიხვილი, ი. კოჩინაშვილი,
დ. ხუროშვილი, მ. ჭუბათელაძე

მანგანუმის შემცველი ოთხკომპონენტიანი მინების ზოგიერთი თვისება

რეზიუმე

შესწავლილია ბორატული მინიდან სილიკატურ მინაზე გადასვლის გავლენა მინისა და მისი ზედაპირის ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებზე. გამოკვლეულია $SiO_2-B_2O_3-MnO-Li_2O$ სისტემის მინები, რომელთა კომპონენტებს შორის არსებული ფუნქციონალური დამოკიდებულება წარმოდგენილია სამგანზომილებიანი სივრცის გრაფიკული მოდელით.

მოყვანილია მოცულობითი და ზედაპირული ელექტროვამტარობის, თბური გაფართოების, დიელექტრიკული დანაკარგების, დენის მუდმივობის, ქიმიური მდგრადობის შესწავლის შედეგები.

დადგენილია, რომ B_2O_3 -ის სრული შენაცვლება SiO_2 -ით იწვევს მოცულობითი ელექტროვამტარობის ზრდას ორი რიგით და თერმული გაფართოების კოეფიციენტის შემცირებას, რაც მივითითებს მინის სტრუქტურის ცვლილებაზე, რომელიც გამოწვეულია ერთი მინისწარმოქმნელი კომპონენტის შეცვლით მეორეთი.

შესწავლილ მინებს გააჩნიათ დაბალი ზედაპირული წინაღობა, რაც საშუალებას იძლევა გამოვიყენოთ ისინი რეზისტიული ელემენტების დასამზადებლად.



SOME PROPERTIES OF FOUR COMPONENT MANGANESE GLASSES

Summary

Manganese containing glasses of certain composition have the capacity of formation of iridescent films after thermal treatment, causing a change of the properties and structure of the glass surface.

The effect of transition from borate glasses to silicate ones on a number of physico-chemical properties of glass and its surface were studied.

With this purpose glasses of the system $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—MnO—Li}_2\text{O}$ were studied, the functional dependence between the components of which is represented by a graphic model of three dimensional space.

Results of studies of volume and surface conductance, thermal expansion, dielectric losses, variation of the current strength with time, chemical stability for a number of glasses of the system are presented.

It is established that a complete replacement of B_2O_3 by SiO_2 causes a decrease of the values of volume electric resistance by two orders and of the thermal expansion coefficient, that indicates a change of the glass structure caused by the replacement of one glass forming agent by the other.

Synthesized glasses have a capacity of formation of iridescent films at thermal treatment, these films have low values of electric resistance and it together with the other properties permits to recommend them for manufacturing of resistive elements.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Саруханишвили А. В., Чеишвили Т. Ш. Сообщения АН ГССР, **81**, 3, 629 (1973).
2. Кутателадзе К. С., Саруханишвили А. В., Чеишвили Т. Ш., Милюков Е. М. Изв. АН ГССР, сер. хим., **1**, 3, 253 (1975).
3. Kutateladze K. S., Sarukhanishvili A. V., Gambashidze N. N., Cheishvili T. Sh. XI International congress of glass, Prague, 279 (1977).
4. Кутателадзе К. С., Саруханишвили А. В., Гамбашидзе Н. Н., Чубинидзе С. Д. Физика и химия стекла, **3**, 3, 274 (1977).
5. Аппен А. А. Химия стекла, «Химия», Л., 1974.
6. Мазурин О. В., Тотеш А. С., Стрельцина М. В., Швайковская Т. П. Тепловое расширение стекла, изд. «Наука», М., 1965.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 669.747:546.711

Р. И. АГЛАДЗЕ, Н. В. КЕРВАЛИШВИЛИ, К. Г. МАХАРАДЗЕ,
Е. Я. ЛЮБЛИНСКИЙ, Е. Г. ГИОРГАДЗЕВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ И МОДИФИЦИРУЮЩИХ
ЭЛЕМЕНТОВ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАРГАНЦЕВЫХ
СПЛАВОВ

В последние годы, в связи с расширением областей применения протекторной защиты, ужесточением технических требований к условиям эксплуатации морских судов, значительно возрос интерес к протекторным материалам на основе марганца. Это объясняется тем, что стационарный потенциал марганца на 100—200 мВ отрицательнее, чем у известных алюминиевых и цинковых протекторных сплавов [1, 2]. К тому же, марганец превосходит цинковые сплавы по токоотдаче на 10—20% и сравнительно менее дефицитен. Однако марганец — хрупкий металл и практически не подвергается механической обработке. Поэтому применение марганца в качестве протектора возможно только в виде сплавов, обладающих пластичностью и, следовательно, легко обрабатываемых.

В настоящей статье рассматриваются результаты проведенных исследований о влиянии легирующих элементов — меди, олова и алюминия и модифицирующих добавок тугоплавких металлов — ванадия, ниобия, циркония и молибдена на электрохимические свойства марганца.

С этой целью были изготовлены сплавы на основе марганца систем: Мп—Си, с содержанием 3—10% Си; Мп—Си—Sn, с содержанием 3% Си и 0,25—2% Sn и Мп—Си—Al с содержанием 3% Си и 0,5—9% Al. Содержание примесей в сплавах изменялось (в%): железа от 0,004 до 0,04; кремния от 0,06 до 0,13. Все сплавы обладали достаточной пластичностью.

Электрохимические исследования проводились в искусственной морской воде среднего океанского состава с рН 7,8 методами снятия поляризационных кривых: быстрым потенциодинамическим $\Delta v/\tau = 20$ мВ/сек и длительным гальваностатическим ($i = 3$ А/м², $\tau = 20$ —30 суток). Полученные электрохимические характеристики рассматривались в связи с фазовым составом сплавов, для чего были выполнены металлографические исследования.

Поляризационные кривые (рис. 1) по характеру существенно не отличаются друг от друга. Наблюдается лишь смещение кривых в сторону менее или более отрицательных потенциалов в зависимости от содержания легирующего компонента. Так, например, легирование медью и дальнейшее возрастание ее содержания (рис. 1,а), как видно, облегчает катодный и тормозит анодный процессы. С ростом содержания меди ток обмена по водороду повышается от $0,56 \cdot 10^{-8}$ до $84,1 \cdot 10^{-8}$ А/см², а перенапряжение водорода уменьшается от $0,78 \cdot 10^{-3}$ до $0,66 \cdot 10^{-3}$ А/см². Очевидно, что растворение сплавов Мп—Си с водородной деполяризацией ускоряется.

Сплавы Mn—Cu—Sn, по сравнению со сплавом Mn₃Cu, имеют более отрицательные значения потенциалов, монотонно повышающиеся с увеличением содержания олова (рис. 1,б). Добавка олова-элемента с

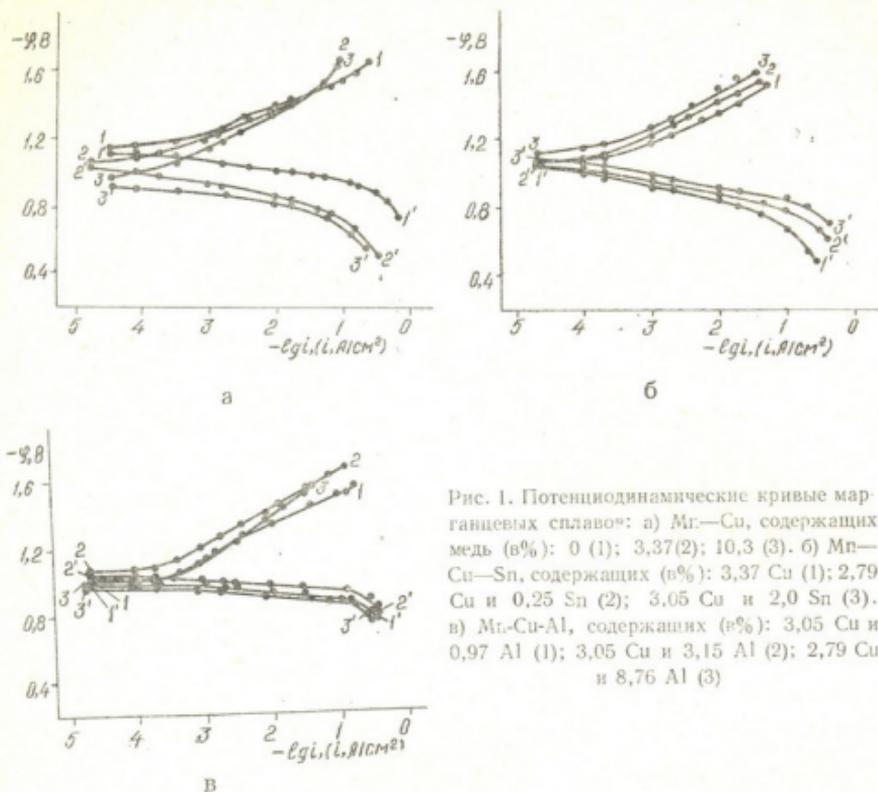


Рис. 1. Потенциодинамические кривые марганцевых сплавов: а) Mn—Cu, содержащих медь (в%): 0 (1); 3,37(2); 10,3 (3). б) Mn—Cu—Sn, содержащих (в%): 3,37 Cu (1); 2,79 Cu и 0,25 Sn (2); 3,05 Cu и 2,0 Sn (3). в) Mn—Cu—Al, содержащих (в%): 3,05 Cu и 0,97 Al (1); 3,05 Cu и 3,15 Al (2); 2,79 Cu и 8,76 Al (3)

большой, чем у марганца, величиной перенапряжения водорода, при неизменном содержании меди закономерно влечет за собой увеличение перенапряжения водорода примерно на $0,1 \cdot 10^{-8}$ А/см² и уменьшение тока обмена по водороду почти 2 раза. При этом процесс растворения сплавов с водородной деполаризацией несколько замедляется.

Анодные поляризационные кривые сплавов Mn—Cu—Al сдвинуты в области более отрицательных потенциалов, по сравнению со сплавом Mn₃Cu (рис. 1,а,в). Для них характерно уменьшение наклона тафелевских участков. Естественно, что процесс анодного растворения сплавов облегчен.

Более характерным является поведение сплавов при длительной анодной поляризации (рис. 2). Сплавы Mn—Cu (рис. 2,а) облагораживаются по мере увеличения в них содержания меди: потенциал в конце поляризации меняется от -730 до -610 мВ с ростом содержания меди от 3 до 10%; увеличивается и анодная поляризуемость от 0,3 до 0,7 мВ/сутки. Практически не зависят от содержания меди величины коэффициента полезного использования (к.п.и.) сплавов, которые остаются при всех случаях достаточно высокими — 93—96%.

Введение олова в количестве 1—1,5% заметно активизирует сплав Mn₃Cu, увеличивая отрицательные значения потенциалов до -750 — -760 мВ, и уменьшая анодную поляризуемость (рис. 2,б). Все исследуе-

дованные сплавы с оловом имеют высокие значения к.п.и. (92%), несколько уменьшающиеся с ростом содержания олова

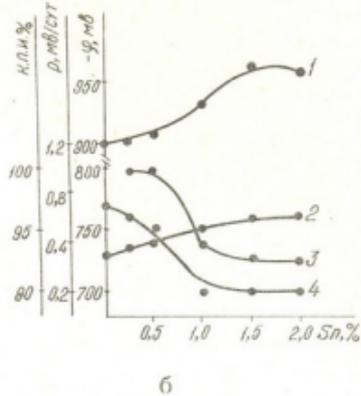
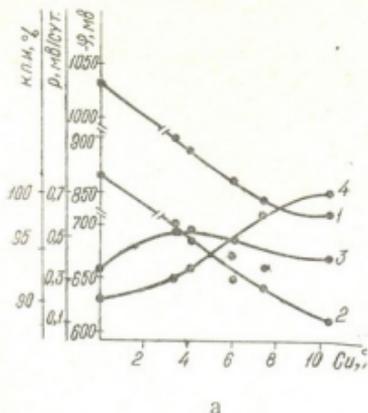
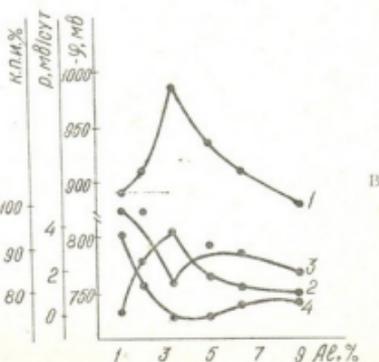


Рис. 2. Влияние содержания легирующих элементов — меди, олова и алюминия на величины стационарного потенциала (1), анодного потенциала (2), к. п. и. (3) и поляризуемости (4) сплавов систем: Mn—Cu (а), Mn₃Cu—Sn (б), Mn₃Cu—Al (в)



С увеличением содержания алюминия от 1 до 3% потенциал становится более отрицательным и достигает значения —805 мВ, а к.п.и.

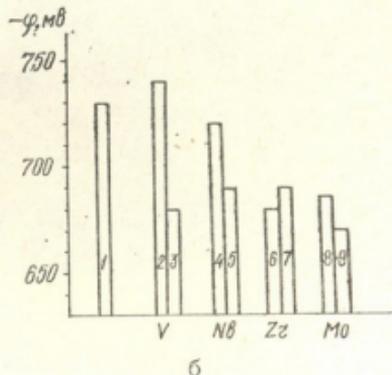
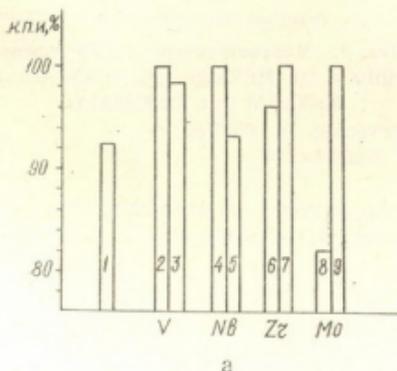


Рис. 3. Влияние модифицирующих добавок ванадия, ниобия, циркония и молибдена на величины к. п. и. (а) и анодного потенциала (б) сплава Mn₃Cu в количестве (з%) 0 (1); 0,01 (2, 4, 6, 8) и 0,5 (3, 5, 7, 9)

уменьшается от 99 до 82%. Уменьшается также анодная поляризуемость сплавов. Дальнейшее повышение содержания алюминия до 9% облагораживает сплав до потенциала -750 мВ; к.п.и. при этом в некоторой степени стабилизируется и становится равным $\sim 90\%$ (рис. 2,в).



а



б



в



г



д

Рис. 4. Микроструктуры (х450) сплавов $Mn_{10}Cu$ (а), Mn_3Cu_2Sn (б) Mn_3Cu_1Al (в), Mn_3Cu_3Al (г) и Mn_3Cu_9Al (д)

Модифицирование сплава Mn_3Cu добавками тугоплавких элементов — ниобия, ванадия, циркония и молибдена в количестве 0,01—0,5% повышает к.п.и. сплавов, однако, при этом имеет место и значительное облагораживание анодного потенциала (рис. 3,а,б). Незначительное

активирование сплава (на 10 мВ) наблюдается при модифицировании ванадием в количестве 0,01% (рис. 3, б. кр. 2).

Полученные данные о влиянии легирующих элементов на электрохимическое поведение марганцевых сплавов могут быть объяснены при рассмотрении диаграмм состояний [3] и микроструктур (рис. 4).

Исследованные сплавы системы Mn—Cu характеризуются двухфазной структурой [α —Mn+ α (γ) тв. раствор] (рис. 4а). Сдвиг анодного потенциала по мере роста содержания меди в сплавах в положительную сторону связан с увеличением содержания меди в α (γ)—твердом растворе и, соответственно, с уменьшением катодного торможения вследствие снижения перенапряжения водорода. Вместе с тем повышение содержания меди в твердом растворе вызывает затруднение анодного растворения, следствием которого является увеличение поляризуемости и к.п.и. сплавов Mn—Cu по сравнению с марганцем.

Металлографические исследования сплавов системы Mn—Cu—Sn показали, что они имеют сложную структуру, представляющую собой смесь двух или более фаз. Сравнительно низкая микротвердость, меняющаяся в пределах 118—192 кг/мм², дает право считать, что чистого α —Mn в структуре очень мало. Фазы характеризуются мелкодисперсностью, что обуславливает высокие значения к. п. и. при анодном растворении.

Сплавы Mn—Cu—Al имеют сложную двухфазную структуру. Зерна твердого раствора окружены сложной структурной составляющей, полученной, видимо, в результате частичного распада α (γ) твердого раствора. Она может быть смесью α - и β —Mn с растворенным в них алюминием (рис. 4, в, г, д). Это подтверждается данными измерения микротвердости. При содержании ~1% Al микротвердость зерна твердого раствора равна 123 кг/мм², а сложной структурной составляющей — 830—880 кг/мм². С увеличением содержания алюминия до ~9% микротвердость структурной составляющей уменьшается до 152 кг/мм². Как видно, в зависимости от содержания алюминия в анодной фазе меняется количество и характер ее распределения, что соответственно вызывает изменение электрохимических свойств сплавов.

Таким образом, из изученных нами сплавов можно выделить, как обладающие лучшими протекторными свойствами, сплавы систем: Mn—Cu, с содержанием 3% Cu, Mn—Cu—Sn с содержанием 3% Cu и 1—1,5% Sn, Mn—Cu—Al с содержанием 3% Cu и 3% Al.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 3.XII.1978

რ. აბლაში, ნ. კვიციანი, მ. მახარაძე,
მ. ლუბლინსკი, მ. გიორგაძე

მაღვიგირევალი და მამოღიწიცირევალი ელემენტების გავლენა
მანგანუმის შენაღწიცირევაზე ანოდურ კვატრებზე

რეზიუმე

შესწავლილია მაღვიგირევალი ელემენტების — სპილენძის, კალისა და ალუმინის, აგრეთვე მოდიფიკატორების — ვანადიუმის, ნიობიუმის, ცირკონიუმისა და მოლიბდენის დანამატების გავლენა მანგანუმის ელექტროქიმიურ თვისებებზე ზღვის წყალში.

ნაჩვენებია, რომ სპილენძის შეყვანა 3—10%-ის რაოდენობით მანგანუმის ანოდური აქტივობის მონოტონურ შემცირებას. კალის ეფექტები (1—1,5%) ანოდურად ააქტიურებს მანგანუმსპილენძის შენადნობს (Mn3Cu), ხოლო ალუმინის დამატება 3%-ის რაოდენობით ანიჭებს მას საკმაოდ უარყოფით პოტენციალს (—805 მვ) ანოდური პოლარიზაციის დროს.

მანგანუმის ოპტიმალური საპროტექტორო შენადნობის Mn3Cu მოდიფიცირება ზემოაღნიშნული ძნელადლოზადი ელემენტებით იწვევს შენადნობთა მარგი გამოყენების კოეფიციენტის ზრდას ~5—7%-ით, მაგრამ ამავე დროს საგრძობლად აკეთილშობილებს მათ.

Mn—Cu, Mn—Cu—Sn და Mn—Cu—Al სისტემათა შესწავლილი შენადნობების ელექტროქიმიური თვისებები განხილულია მათი მიკროსტრუქტურული გამოკვლევების შედეგებთან კავშირში.

R. I. AGLADZE, N. V. KERVALISHVILI, K. G. MAKHARADZE,
E. Ya. LUBLINSKIY, E. G. GIORGADZE

EFFECT OF DOPING AND MODIFYING ELEMENTS ON ANODE BEHAVIOUR OF MANGANESE ALLOYS

Summary

Effect of doping elements: copper, tin, aluminium and of modifying additions: vanadium, niobium, zirconium and molibdenum on electrochemical properties of manganese in sea water has been studied with the purpose of obtaining protective alloys on its basis.

It is shown that addition of copper in the amount of 3—10% causes a decrease of the negative potential from—730 to—610mv. Addition of tin (1—1,5%) increases electrochemical activity of the alloy Mn3Cu by 20—30mv. The greatest effect is obtained at doping with aluminium (3%), the alloy potential remains highly negative,—805mv, at the end of polarization. At the same time the efficiency is decreased to 82%. Alloys of the system Mn—Cu and Mn—Cu—Sn have rather high efficiency (92—99%).

Modification of the optimum protective alloy Mn3Cu by addition of refractory metals: vanadium, niobium, zirconium and molibdenum in the quantity of 0.01—0.5% increases the efficiency by ~5—7% and at the same time considerably improves alloys.

Changes of electrochemical properties of manganese at doping is explained by data of microstructure analysis of alloys.

On the grounds of microstructural analysis of alloys the optimum ones were chosen: alloy of manganese with copper (3 weight per cent), alloy on the manganese basis containing 3% of copper and 1—1.5% of tin, alloy on the manganese basis containing 3% of copper and 3% of aluminium. These alloys can be recommended as the possible protective material in the systems of protection from sea corrosion.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Агладзе Р. И., Бибииков Н. Н., Люблинский Е. Я., Махарадзе К. Г. Технология судостроения, 8, 123 (1971).
2. Бибииков Н. Н., Люблинский Е. Я., Поварова Л. В. Электрохимическая защита морских судов от коррозии, Л., «Судостроение», 1971.
3. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, т. 1, 2, М., Металлургия, 1962.



УДК 662.6:536.241

Л. А. ДРАКИН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ПРОГРЕВА УГЛЯ ПРИ СМЕШЕНИИ С ГОРЯЧИМ ФОРМОВАННЫМ КОКСОМ

Применение формованного кокса в качестве твердого теплоносителя для нагрева угля в первой ступени непрерывного коксования дало весьма положительные результаты. Было установлено, что использование физического тепла формованного кокса позволяет сократить расход тепла на процесс коксования более чем на 30%. При этом одновременно с нагревом угля осуществляется сухое тушение кокса.

В процессе теплового обмена между углем и горячим формованным коксом существенное значение имеет скорость прогрева угля. От скорости прогрева угля зависит продолжительность теплового обмена и производительность аппарата, в котором осуществляется тепловой обмен.

Для определения и расчета скорости прогрева угля при смешении его с горячим формованным коксом, мы воспользовались методом, описанным в [1, 2]. Авторы этих работ предложили рассматривать дисперсную среду, окружающую частицу теплоносителя, как квазиоднородную и характеризовать суммарный теплообмен между частицей и этой средой эффективным коэффициентом теплопередачи $\alpha_{\text{эф}}$. Экспериментальное определение $\alpha_{\text{эф}}$ показало практическую неизменяемость его в процессе теплового обмена.

Расчетная скорость прогрева частицы материала определялась путем решения соответствующей системы дифференциальных уравнений, которая записывалась в следующем виде [2]:

$$\begin{aligned} \frac{dT_1}{dt} &= \frac{\alpha S}{\eta_1 c_1 \rho_1} (T_1 - T_2) \\ \frac{dT_2}{dt} &= \frac{\alpha S}{\eta_2 c_2 \rho_2} (T_1 - T_2), \end{aligned} \quad (1)$$

где T_1 — температура источника тепла, T_2 — температура среды, c_1 — теплоемкость источника, c_2 — теплоемкость среды, ρ_1 — плотность источника, ρ_2 — плотность среды, η_1 — коэффициент заполнения источника, η_2 — коэффициент заполнения среды, α — эффективный коэффициент теплопередачи, S — поверхность раздела источника и среды.

Решение этой системы уравнений для случая равномерного смешения и малого температурного градиента в частицах имеет вид:

$$T_1 = \frac{T_0}{m+1} [e^{-(\epsilon_1 + \epsilon_2)t} + m]$$

$$T_2 = \frac{T_0 m}{m+1} [1 - e^{-(\epsilon_1 + \epsilon_2)t}], \quad (2)$$

где $(\epsilon_1 + \epsilon_2)$ — скорость охлаждения или нагрева, T_0 — относительная начальная температура горячего источника или засыпки, t — время. При этом

$$\epsilon_1 = \frac{\alpha S}{\eta_1 c_1 \rho_1}, \quad \epsilon_2 = \frac{\alpha S}{\eta_2 c_2 \rho_2} \quad \text{и} \quad m = \frac{\eta_1 c_1 \rho_1}{\eta_2 c_2 \rho_2}.$$

Если допустить, что частицы источника (теплоносителя) имеют форму шара диаметром d , то поверхность единицы объема сферической засыпки будет равна: $S = \frac{6\eta_1}{d}$, тогда:

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 = \frac{6\alpha}{c_1 \rho_1 d} (1 + m) = k(1 + m). \quad (3)$$

Следовательно, скорость охлаждения системы источников в сыпучей среде в $(1+m)$ раз больше скорости охлаждения отдельного источника.

Таким образом, уравнения (1)—(3) позволяют рассчитывать время охлаждения системы источников или, что тоже самое, время прогрева холодной засыпки по экспериментальной кривой охлаждения (или нагрева) отдельного источника. Для этого достаточно уменьшить масштаб времени в кривой охлаждения отдельного источника в $(1+m)$

раз. Таким образом, если температура $\frac{T_1}{T_0}$ достигается отдельным источником за время t , то для системы источников эта же температура $\frac{T_1}{T_0}$ будет достигаться за время $\frac{t}{1+m}$. При этом роль начальной температуры T_0 будет играть конечная температура смеси.

Для получения экспериментальной кривой охлаждения формованного кокса в засыпке угля была смонтирована установка, показанная на рис. 1. Перед началом эксперимента термостат 1 засыпался на 1/3 высоты воздушно-сухим ткибульским углем крупностью 0—3 мм. Таким же углем заполнялись и бункера 2. Уголь в бункерах удерживался заслонками 3. Для замера температуры угля в зоне соприкосновения его с горячим формованным коксом в центре термостата на уровне угольной загрузки помещалась хромель-алюмелиевая термопара 7. На спай термопары 7 насаживалась частица ткибульского дюренового угля (диаметром 3 мм и длиной 4—5 мм), в центре которой предварительно просверливалось отверстие диаметром 1,5 мм. Формованный металлургический кокс 5, предварительно нагретый до заданной температуры в отдельной электропечи, быстро помещался в термостат 1 на угольную загрузку и засыпался углем из бункеров 2.

Для замера температуры формованного кокса в центре его помещалась хромель-алюмелиевая термопара 6. Изменение температуры формованного кокса и частицы угля, которое фиксировалось термопарами 6 и 7, записывалось на электронном потенциометре ЭПП-09. Наиболее характерные и многократно повторяющиеся результаты экспериментов приведены на рис. 2.

Принимая начальную температуру частицы угля за начало отсчета, а конечную температуру смеси T_k , соответствующую максимальной температуре нагрева частицы угля, за единицу, были рассчитаны относительные температуры этой частицы (табл. 1). За относительную температуру принималось частное от деления температуры холодной частицы угля $T-t_0$ на конечную температуру смеси T_k-t_0 .

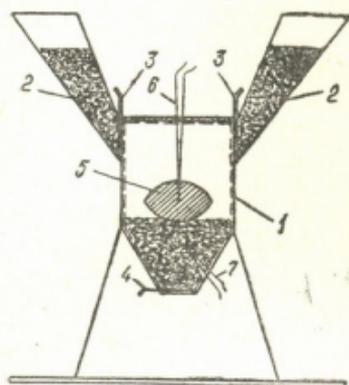


Рис. 1. Схема установки для определения прогрева угля формованным коксом. 1 — термопара; 2 — бункер; 3 — заслонка; 4 — шибера; 5 — образец формованного кокса; 6 и 7 — термометры

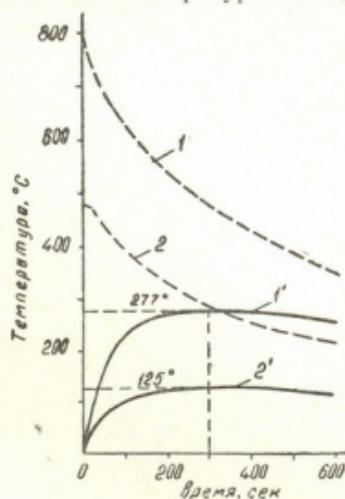


Рис. 2. Изменение температуры образца формованного кокса (ср. диаметр 48 мм) и прилегающей к нему частицы угля (ср. диаметр 3 мм). 1, 2 — изменение температуры образца формованного кокса, имеющего начальную температуру 800 и 480°C соответственно; 1', 2' — изменение температуры частицы угля, имеющей начальную температуру 15 и 10°C соответственно

Как видно из табл. 1, несмотря на различную начальную температуру кокса (800 и 480°C), изменение относительной температуры частицы угля происходит совершенно аналогично (рис. 3).

Таблица 1

Изменение относительной температуры частицы угля, прилегающей к формованному коксу с различной начальной температурой

Время, сек	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250	300
Относительная температура частицы угля при начальной температуре кокса 800°C	0,365	0,574	0,725	0,820	0,877	0,915	0,945	0,965	0,980	0,992	1,00
Относительная температура частицы угля при начальной температуре кокса 480°C	0,345	0,565	0,695	0,790	0,865	0,904	0,947	0,965	0,982	0,991	1,00

Для того, чтобы по экспериментальной кривой найти скорость прогрева угольной загрузки и построить расчетную кривую необходимо найти коэффициент m , который для единицы объема выражается отношением:

$$m = \frac{\eta_1 c_1 \rho_1}{\eta_2 c_2 \rho_2}$$



В соответствии с замкнутым материальным балансом, при получении формованного металлургического кокса с применением для нагрева угля твердого теплоносителя, весовое соотношение между ткибульским углем и формованным коксом должно соответствовать 1,5:1, или применительно к Руставской опытной установке это соотношение соответствует 600 кг/час сухого угля (или 652 кг/час воздушно-сухого с влажностью 8%) и 400 кг/час формованного кокса.

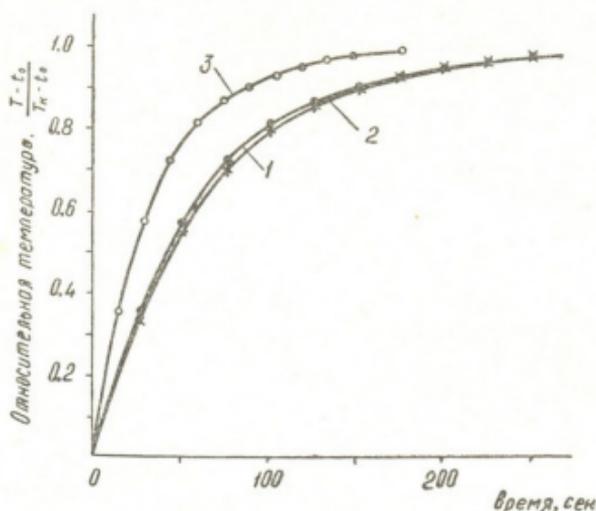


Рис. 3. Прогрев угля формованным коксом.
1, 2 — экспериментальные данные; 3 — расчетная кривая

При плотности формованного кокса 920 кг/м^3 , и насыпном весе воздушно-сухого угля 700 кг/м^3 , объем теплообменивающихся материалов V будет составлять:

$$V = \frac{400}{920} + \frac{652}{700} = 0,43 + 0,93 = 1,36 \text{ м}^3/\text{час.}$$

Отсюда коэффициент заполнения для угля и формованного кокса при смешении их по весу в соотношении 1,5:1 будет равен:

$$\eta_1 = \frac{0,43}{1,36} = 0,32 \quad \text{и} \quad \eta_2 = \frac{0,93}{1,36} = 0,68.$$

Принимая теплоемкость кокса $c_1 = 0,3384$ и угля $c_2 = 0,3$ ккал/кг. $^{\circ}\text{C}$, определим по уравнению (4) коэффициент m :

$$m = \frac{0,32 \times 0,3384 \times 920}{0,68 \times 0,3 \times 700} = 0,7.$$

Тогда в соответствии с уравнением (3), скорость прогрева угольной засыпки будет равна:

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = K(1 + m) = 1,7 \text{ К.}$$

Следовательно, скорость прогрева угольной засыпки горячим формованным коксом будет в 1,7 раза больше скорости прогрева отдельной частицы угля. Уменьшив масштаб времени в экспериментальных данных в 1,7 раза (табл. 1), получим скорость прогрева угля горячим формованным коксом (табл. 2). Приведенные в табл. 2 значения относительной температуры холодной засыпки угля представлены на рис. 3 в виде расчетной кривой.

Таблица 2

Изменение относительной температуры загруженного угля при смешении с формованным коксом, имеющим температуру 800°C

Время, сек.	14,7	29,4	44,1	58,8	73,5	88,2	102,9	117,6	132,3	147,0	176,4
Средняя относительная температура загруженного угля	0,365	0,573	0,725	0,820	0,877	0,915	0,945	0,965	0,980	0,992	1,000

Как видно из расчетной и экспериментальных кривых по мере того, как происходит прогрев угля и охлаждение формованного кокса, скорость теплового обмена между ними значительно изменяется. Особенно заметное изменение скорости теплового обмена наступает при достижении уровня относительной температуры прогрева угля, равного 0,9. Исходя из этого, при выборе продолжительности теплового обмена между углем и формованным коксом целесообразно, очевидно, исходить не из полного использования тепла формованного кокса, а из уровня прогрева угля, который для технологических целей может быть выбран в пределах 0,9—0,95 относительной температуры угля. В соответствии с расчетной кривой такому уровню прогрева угля соответствует продолжительность теплового обмена между углем и формованным коксом равная 88—118 секундам или 1,5—2,0 минутам.

Результаты определения скорости прогрева угля и продолжительности теплового обмена между углем и формованным коксом были использованы при проектировании и изготовлении новой конструкции теплообменного аппарата для нагрева угля формованным коксом на опытной установке непрерывного коксования и получили полное подтверждение в процессе экспериментальных исследований.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 30.VI.1978

ლ. ღრაძინი

ნახშირის გახურების სიჩქარის განსაზღვრა დაყალიბებულ კოქსთან შერევისას

რ ე ბ ი მ ე

მაღალი დადებითი შედეგები გვიჩვენა უწყვეტი დაკოქსების პირველ საფეხურზე ნახშირის გასახურებლად დაყალიბებული კოქსის გამოყენებამ მყარი თბომატარებლის სახით.

ნახშირსა და ცხელ ყალიბიან კოქსს შორის თბომომოცვლის პროცესში არსებითი მნიშვნელობა აქვს ნახშირის გაცხელების სიჩქარეს, მასზეა დამო-

კიდებული თბომომოცვლის ხანგრძლივობა და თბომცვლელი აპარატის წარმადობა.

ო. ცუხანოვასა და გ. სალამანდრას მიერ შემოთავაზებული მეთოდი მოყენება საშუალებას იძლევა დაყალიბებული კოქსის ცალკეული ნიმუშების გაცივების ექსპერიმენტული მრუდის მიხედვით განესაზღვროთ ცხელი დაყალიბებული კოქსის ნახშირის გახურების სიჩქარე.

დადგინდა, რომ ნახშირისა და დაყალიბებული კოქსის შერევისას 800° ტემპერატურაზე წონითი ფარდობითი 1,5:1, ყალიბიანი კოქსით ნახშირის გახურების დრო არის 1,5—2,0 წუთი.

ცხელი ყალიბიანი კოქსით ნახშირის გახურების სიჩქარის განსაზღვრის შედეგები გამოყენებული იქნა უწყვეტი კოქსის საცდელ დანადგარზე ახალი კონსტრუქციის თბომომოცვლის აპარატის დამუშავებისას.

L. A. DRAKIN

DETERMINATION OF THE RATE OF COAL HEATING AT MIXING WITH HOT FORMED COKE

Summary

The use of formed coke as a solid heat carrier for coal heating at the first stage of continuous coking has given very positive results.

In the process of heat exchange between coal and hot formed coke the rate of coal heating is of importance on which the duration of heat exchange and the efficiency of the heat exchanger depend.

A possibility of determination the rate of coal heating by hot formed coke by the experimental curve of cooling of different samples of formed coke is established.

When coal and formed coke are mixed in the ratio 1.5 : 1 the time of coal heating by formed coke with temperature 800°C is 1.5—2.0 min.

The results of determination of coal heating by hot formed coke were used at the development of a new construction of a heat exchanger for an experimental installation of continuous coking.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цуханова О. А., Саламандра Г. Д. Изв. АН СССР, ОТН, 8, 977 (1947).
2. Цуханова О. А., Саламандра Г. Д. Изв. АН СССР, ОТН, 9, 1207 (1947).



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.675+541.49

Н. И. ПИРЦХАЛАВА, Л. А. УГУЛАВА

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $TaCl_5$ С *p*-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬАНИЛИНАМИ

Исследование реакции комплексообразования $TaCl_5$ в неводных средах с азотсодержащими лигандами представляет интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Реакции галогенидов тантала и ниобия с алифатическими аминами, содержащие sp^3 -гибридизованный атом азота, весьма важны для процессов разделения и очистки металлов. В частности, алифатические амины применяются как экстрагенты для экстракции тантала из кислых растворов при разделении тантала и ниобия [1, 2].

Соединения $TaCl_5$ с некоторыми лигандами, содержащими sp^2 -гибридизованный атом азота, изучены достаточно хорошо [3—5], в то время, как комплексообразование с *p*-диметиламинобензальанилинами почти не исследовалось.

С этой целью был синтезирован ряд комплексов с *p*-диметиламинобензальанилинами, содержащими различные заместители общей формулы $TaCl_5 \cdot Lig$.

$Lig = (CH_3)_2 N - C_6H_4CH = N - C_6H_4R$, где $R = H$, *p*- CH_3 , *p*- CCH_3 , *p*- Br , *p*- NO_2 , *p*- Cl , *o*- CH_3 , *m*- Br .

Исходные лиганды получены по методике [6]. Комплексы $TaCl_5$ с *p*-диметиламинобензальанилинами получены при сливании на холоде растворов $TaCl_5$ и лигандов в CCl_4 . Мгновенно выпадающие осадки фильтровали, сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 и анализировали.

Полученные нами комплексы по данным элементного анализа (табл. 1) имеют состав $TaCl_5 : Lig = 1 : 2$. Все комплексы представляют собой ярко окрашенные мелкокристаллические вещества, трудно растворимые в большинстве органических растворителей.

Использованные нами лиганды — *p*-диметиламинобензальанилины, как известно, содержат два потенциально возможных донорных атома азота: различной степени sp^2 -гибридизованный азот азотиновой связи и sp^3 -гибридизованный атом азота диметиламиногруппы.

С целью выяснения особенностей строения полученных нами комплексов были использованы данные сравнительного изучения ИК-спектров этих комплексов и соответствующих им лигандов.

Как видно из таблицы 2, в ИК-спектрах *p*-диметиламинобензальанилинов валентные колебания $C=N$ — азотиновой группы проявляются при $1608—1625 \text{ см}^{-1}$ и мало зависят от типа заместителей R . При переходе к комплексным соединениям в ИК-спектрах кристалличе-



ских образцов комплексов повышаются частоты валентных колебаний C=N-связи от 1608—1625 см⁻¹ до 1638—1655 см⁻¹, причем возникает полоса азометинового поглощения низкой интенсивности. Повышение

Таблица 1
Комплексные соединения TaCl₅ с п-диметиламинобензальанилинами

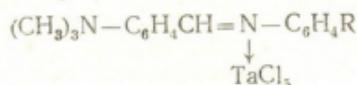
Формула комплекса	t пл. С°	Вычислено, %				Найдено, %			
		Ta	C	H	Cl	Ta	C	H	Cl
TaCl ₅ ·2п—C ₁₅ H ₁₆ N ₂	220—221	29,42	44,60	3,99	21,99	29,12	44,21	3,27	21,50
TaCl ₅ ·2п—C ₁₆ H ₁₈ N ₂	218—219	21,67	45,98	4,34	21,25	21,05	45,32	4,22	20,98
TaCl ₅ ·2п—C ₁₅ H ₁₅ N ₂ Br	156—157	18,55	37,20	3,13	18,18	18,20	36,90	2,86	—
TaCl ₅ ·2п—C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	161—162	20,18	40,04	3,37	19,79	19,80	39,78	3,17	19,22
TaCl ₅ ·2о—C ₁₅ H ₁₅ N ₁₅ N ₂ Br	140—141	18,55	37,20	3,13	18,18	18,20	36,90	2,86	—
TaCl ₅ ·2м—C ₁₅ H ₁₅ N ₂ O ₂	119—120	20,18	40,14	3,73	19,79	19,86	39,78	3,17	19,04

частот валентных колебаний азометиновой связи на 20—40 см⁻¹ свидетельствует о том, что координация в комплексах TaCl₅·Lig осуществляется по атому азота азометиновой группы, а не за счет π-электронов

Таблица 2
ИК-спектры синтезированных комплексов и использованных лигандов

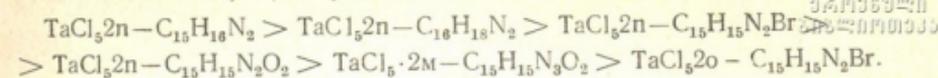
Формула комплекса	ν _{C=N-азомет.} , см ⁻¹		Δν C=N, см ⁻¹	ν _{C=Cар.} , см ⁻¹	
	лиганды	комплексы		лиганды	комплексы
TaCl ₅ ·2п—C ₁₅ H ₁₆ N ₂	1608	1650	+42	1580	1610
TaCl ₅ ·2п—C ₁₆ H ₁₈ N ₂	1610	1655	+45	1600	1622
TaCl ₅ ·2п—C ₁₅ H ₁₅ N ₂ Br	1612	1645	+33	1585	1620
TaCl ₅ ·2п—C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	1622	1638	+16	1582	1605
TaCl ₅ ·2о—C ₁₅ H ₁₅ N ₂ Br	1620	1640	+20	1590	1615
TaCl ₅ ·2м—C ₁₅ H ₁₅ N ₂ O ₂	1625	1655	+30	1595	1625

двойной связи. Получены молекулярные комплексы (продукты присоединения), строение которых может быть представлено формулой:



Для установления термической устойчивости полученных комплексов и способов их разложения в зависимости от природы лиганда нами проведены термогравиметрические исследования. По термическим свойствам указанные комплексы различаются между собой, разлагаются ниже 300°C и на их термостойкость влияют заместители.

По признаку уменьшения термостойкости комплексы можно рас-
положить в следующий ряд:



Тбилисский государственный университет

Поступило 12.IV.1979

ბ. ფირცხალავა, ლ. უგულავა

TaCl₅-ის დიმეთილამინობენზალანინთან კოორდინაციული ნაერთების
სინთეზი და შესწავლა

რ ე ზ ი უ მ ე

სინთეზირებულია TaCl₅-ის კოორდინაციული ნაერთები n-დიმეთილამინო-
ბენზალანინებთან CCl₄-ის გარემოში. შთანქმის ინფრაწითელი სპექტრე-
ბის მეთოდით შესწავლილია TaCl₅-ის ურთიერთქმედება აღნიშნულ ლიგან-
დებთან. მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემების განზოგადების შედეგად
დადგენილია, რომ სინთეზირებულ ნაერთებში ბმა გაპირობებულია —CH—N-
აზომეთინის ჯგუფის აზოტის ატომის განუყოფელი წყვილი ელექტრონებით.

N. I. PIRTSKALAVA, L. A. UGULAVA

SYNTHESIS AND STUDY OF COORDINATION COMPOUNDS OF TaCl₅ n-DIMETHYLAMINO BENZALANILINE

Summary

The coordination compounds of TaCl₅ with n-dimethylaminobenzala-
niline in CCl₄ have been synthesized. To obtain the particular building of
received coordination were used the data of comparative studying of IR-
spectrum.

Spectroscopic data indicates that the coordination bond is located on the
nitrogen atom of—CH-N azomethin group.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Файрбротер Ф. Химия ниобия и тантала. «Химия», М., 1972.
2. Петунина Н. И., Чуфарова И. Г. Труды института химии Уральского филиала АН СССР, вып. 10, 11 (1966).
3. Mehrotra R. G., Rai A. K., Kapoor P. N., Bohra R. Inorg. Acta, 16, 237—267 (1976).
4. Wilkins D. Y. J. Inorg. and Nucl. chem., 37, № 10, 2095—2097 (1975).
5. Tandon Y. P., Gupta S. R., Prasad R. N. Bull. Acad. pol. sci. ser. sci. chim. 23, № 9, 777—782 (1975).
6. Коган В. А., Егоров А. С., Осипов О. А. Журнал неорганической химии, 18, 2091 (1973).

УДК 541.183+661.961.9615.66.097.3

Д. А. БАСИЛАЯ, Л. И. ГВАСАЛИЯ, Л. А. ТАРАСОВ, Л. Д. ЭРАДЗЕ

АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСНОМ МЕДЬ-ХРОМ-МАРГАНЦЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ КОНВЕРСИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Для изучения каталитических процессов важное значение имеет определение величины активной части поверхности катализатора. При этом для эксперимента подбирают такой газ, который в данных условиях преимущественно хемосорбируется на активном веществе [1].

Цель настоящей работы — качественная оценка активной поверхности медь-хром-марганцевого катализатора по адсорбции кислорода.

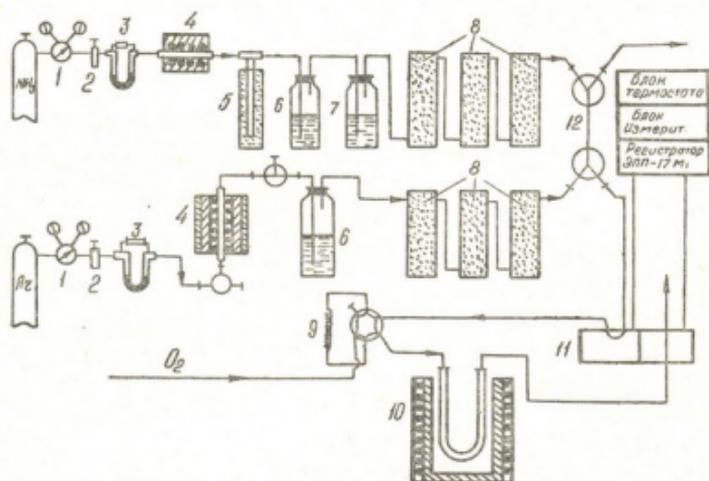


Рис. 1. Газохроматографическая импульсная установка. 1 — редуктор, 2 — вентиль тонкой регулировки, 3 — реометр, 4 — трубчатая печь, 5 — моностаг, 6 — кислотный поглотитель аммиака и влаги, 7 — щелочной поглотитель, 8 — адсорберы на цеолитах и P_2O_5 , 9 — кран-дозатор, 10 — адсорбер, 11 — катарометр, 12 — трехходовые краны

Как известно, одной из основных стадий формирования катализатора является восстановление. Дифференциально-термический анализ процесса восстановления медь-хром-марганцевого катализатора азотоводородной смесью свидетельствует, что восстановление начинается при пониженных температурах (80—90°C) и проходит наиболее интенсивно в интервале температур, характерном для восстанов-

ления оксидов меди (180—190°C). Процесс заканчивается в интервале температуры 260—270°C [2].

Эксперимент проводили методом хемосорбции кислорода на газохроматографической импульсной установке, изображенной на рис. 1.

Образцы катализаторов (навеска 1,000 г) помещали в адсорбер, выполненный из стали X18H10T. Адсорбер оборудован электропечью, позволяющей поддерживать требуемую температуру восстановления. Измерение температуры восстановления образцов катализаторов проводили ХА-термопарой, размещенной в зоне катализатора. Восстановление катализаторов проводили азотоводородной смесью. Расход газавосстановителя во всех опытах поддерживали постоянным. Время восстановления соответствовало четырем часам. По окончании восстановления адсорбер с катализатором охлаждали до температуры 20°C. Адсорбцию кислорода проводили импульсным методом в токе аргона. Объем разовой дозы кислорода соответствовал $V_d = 184 \text{ мм}^3$. Количество адсорбированного кислорода измеряли с помощью хроматографа ХЛ-4.

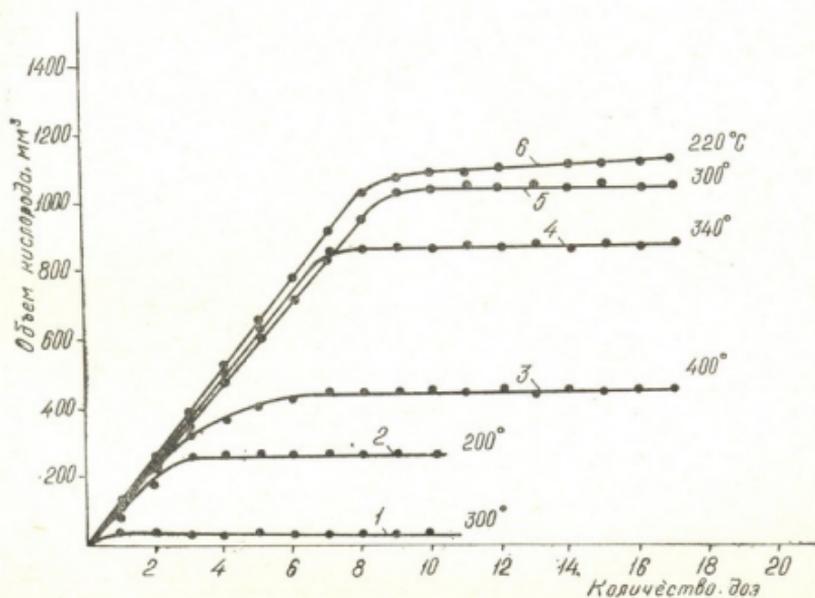


Рис. 2. Зависимость объема поглощенного кислорода от количества его доз в слое катализатора. 1, 2 — отравленные образцы катализаторов, 3—6 свежеприготовленные образцы катализаторов

Образцы окисного медь-хром-марганцевого катализатора (чистого) восстанавливали при температурах 180, 220, 300, 340 и 410°C. Образцы аналогичного катализатора, но отравленного серой — при температурах 200 и 300°C.

На рис. 2 представлена зависимость объема поглощенного кислорода от количества его доз (импульсов или напусков) в слое катализаторов, восстановленных при температуре 220 и 300°C (кривые 5 и 6). На катализаторе, восстановленном при 180°C, адсорбцию кислорода не наблюдали. Увеличение температуры восстановления (кривые 4 и 3) приводит к снижению количества адсорбированного кислорода. При-

чем значительное снижение адсорбционной способности кислорода образцами катализатора наблюдается при температуре их восстановления выше 400°C (кривая 3).

Адсорбция кислорода на образцах катализаторов, отравленных свинцом (кривые 2 и 1), значительно ниже, чем для чистых образцов катализаторов. Увеличение температуры восстановления приводит к резкому снижению количества адсорбированного кислорода.

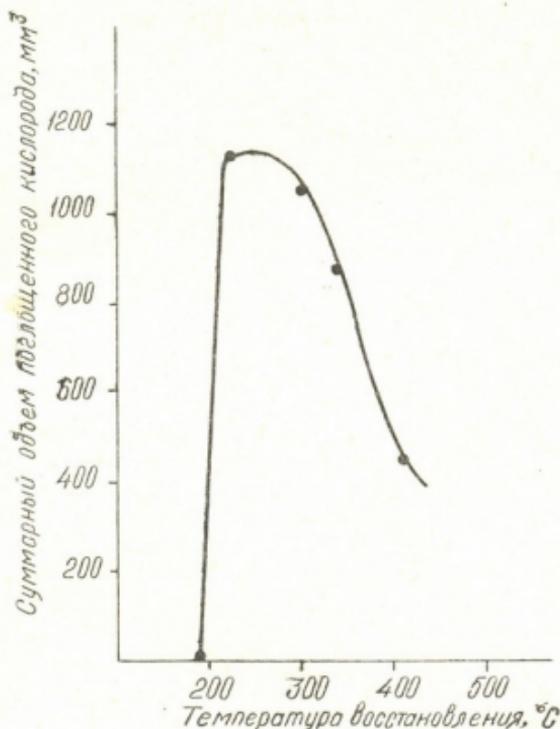


Рис. 3. Зависимость суммарного поглощенного объема кислорода от температуры восстановления катализаторов

На рис. 3 показана зависимость суммарного поглощения объема кислорода от температуры восстановления катализаторов. Максимальный объем поглощенного кислорода приходится на интервал температур восстановления 200—300°C.

Анализ кривых на рис. 2 позволяет сделать следующие выводы. Кривые 3—6 в начальный период адсорбции (окисления) имеют постоянный (одинаковый) угол наклона. Это указывает на то, что в катализаторах при всех изучаемых температурах восстановления не наблюдается раздельное восстановление оксидов меди и марганца. Восстанавливается, по всей вероятности, медномарганцевохромовая шпинель сложного состава, которая образуется при предварительной термообработке катализатора (температура прокаливания катализатора при его приготовлении 400—450°C).

Увеличение температуры восстановления приводит к рекристаллизации шпинели, уменьшению внутренней поверхности катализатора и, как следствие, к уменьшению объема поглощенного кислорода.

Кривая на рис. 3 определяет оптимальные температурные условия восстановления и работы медь-хром-марганцевого катализатора. Максимум активности катализатора в реакции конверсии окиси углерода должен находиться в интервале температур 220—300°C.

Следует отметить высокую пирофорность восстановленных катализаторов.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 18.VII 1979

დ. ბასილაია, ლ. გვასალია, ლ. ტარასოვი, ლ. ერადე

წყლის ორთქლით ნახშირბადის დაბალტემპერატურული კონვერსიის
საილუმ-პრომ-მანგანუმიან კატალიზატორზე თანგზადის აღსორბაცა

რ ე ზ ი უ მ ე

ხარისხობრივად შეფასებულია ჟანგბადის აღსორბციის მიხედვით სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიანი კატალიზატორის აქტიური ზედაპირი.

კატალიზატორის ფორმირების ერთ-ერთ მნიშვნელოვან სტადიას წარმოადგენს აღდგენის პროცესი. ამ პროცესის დიფერენციალურ-თერმული ანალიზის მეთოდით შესწავლა გვიჩვენებს, რომ სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიანი კატალიზატორის აღდგენა იწყება 80—90°C, ინტენსიურად მიმდინარეობს 180—190°C, რაც დამახასიათებელია სპილენძის ჟანგეულების აღდგენისათვის. აღდგენის პროცესი მთავრდება 260—270°C.

კვლევა ჩატარებულია გაზოქრომატოგრაფულ იმპულსურ დანადგარზე ჟანგბადის შთანთქმის მეთოდით. აღდგენა წარმოებდა აზოტ-წყალბადის ნარევით. ჟანგბადის აღსორბცია ხდებოდა არგონის ნაკადში იმპულსური მეთოდით.

კატალიზატორის ნიმუშები აღდგენილი იყო 180, 220, 300, 340 და 410°C-ზე, ხოლო გოგირდით მოწამლული კატალიზატორის ნიმუშები — 200 და 300°C-ზე.

მიღებული მონაცემების ანალიზი საშუალებას გვაძლევს ვევარაუდოთ, რომ ხდება რთული შედგენილობის სპილენძ-ქრომ-მანგანუმოვანი შპინელის აღდგენა, რომელიც წარმოიქმნება კატალიზატორის წინასწარი თერმული დამუშავებისას. აღდგენის ტემპერატურის გაზრდა იწვევს შპინელის რეკრისტალიზაციას, კატალიზატორის შინაგანი ზედაპირისა და შთანთქმული ჟანგბადის მოცულობის შემცირებას.

D. A. BASILAYA, L. I. GVASALIA, L. A. TARASOV, L. D. ERADZE

OXYGEN ADSORPTION ON LOW TEMPERATURE OXIDE COPPER-CHROMIUM-MANGANESE CATALYST OF CARBON MONOXIDE CONVERSION IN WATER VAPOURS

Summary

The active surface of copper-chromium-manganese catalyst was estimated qualitatively by oxygen adsorption.



One of the main stages of catalyst formation is the reduction, differential-thermal analysis shows that reduction of copper-chromium-manganese catalyst starts at the temperature of 80—90°C and proceeds most intensively at 180—190°C, characteristic for copper oxides reduction. The process ends in the temperature range 260—270°C.

The experiment was carried out by the method of oxygen chemosorption with a gaseous chromatographic pulse unit. Reduction was carried out by the pulse method in the argon stream.

Catalyst samples were reduced at the temperatures 180, 220, 300, 340 and 410°C, while samples of catalyst poisoned with sulphur at the temperatures 200 and 300°C.

The analysis of experiments gives the possibility to assume that copper manganese-chromium spinel of complicated composition is reduced, the latter is formed at a preliminary thermal treatment of the catalyst. An increase of reduction temperature results in spinel recrystallization, in a decrease of the internal surface of the catalyst and in a decrease of the absorbed oxygen volume.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Жданова К. П. Кинетика и катализ, том IX, вып. 4, 853 (1968).
 2. Гвасалия Л. И., Чагунава М. В., Шеклашвили Р. В. Труды ГПИ, Тб., 3, 1974.
-



УДК 547.841

О. Е. ЧАЛОВА, Е. А. КАНТОР, Т. К. КИЛАДЗЕ, Р. А. КАРАХАНОВ,
 Д. Л. РАХМАНКУЛОВ

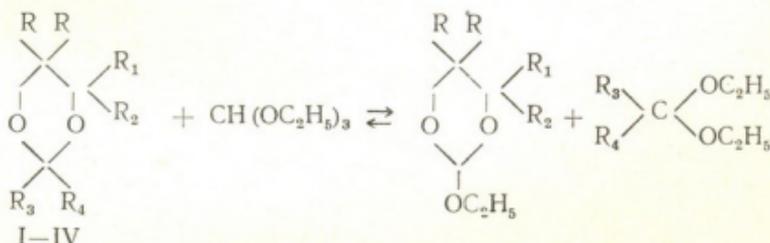
РЕАКЦИЯ 1,3-ДИОКСАНОВ С ТРИЭТИЛОРТОФОРМИАТОМ

Реакции обмена играют большую роль в жизнедеятельности растительных и животных организмов. Присутствие циклоацетального фрагмента в структуре многих природных и биологически активных соединений позволяет предположить возможность протекания реакции обмена и переацетализации [1].

В последнее время реакции переацетализации 1,3-диоксанов альдегидами, диолами, ациклическими и циклическими ацетальми и кетальми подробно изучены [2], тогда как обменное взаимодействие 1,3-диоксанов с триэтилортоформиатом ранее описано не было.

Широко используемым методом синтеза 2-этокси-1,3-диоксацикланов является перэтерификация триэтилортоформиата соответствующими диолами [3, 4]. Вместе с тем, некоторые диолы труднодоступны и неустойчивы.

Нами изучено обменное взаимодействие 1,3-диоксанов с триэтилортоформиатом, приводящее к образованию новой пары — ортоформатацеталь:



- I R=R¹=R³=H, R²=R⁴=CH₃
- II R¹=R²=R³=H, R=CH₃, R⁴=изо-C₃H₇
- III R=R¹=R²=R³=H, R⁴=C₆H₅
- IV R¹=R²=R³=H, R=CH₂C1, R⁴=C₆H₅
- V R=R¹=H, R²=R³=R⁴=CH₃
- VI R¹=R²=H, R=R³=R⁴=CH₃

Необходимым условием протекания реакции является присутствие кислотного катализатора.

Реакционная способность 1,3-диоксанов значительно зависит от природы заместителей при С₂. Формали (4,4-диметил-1,3-диоксан, 4-фенил-1,3-диоксан) с триэтилортоформиатом не реагируют. Бензали (III, IV) и кетали (V, VI) взаимодействуют с ортомуравьиным эфиром уже при комнатной температуре. Ацетали (I, II) менее активны, чем кетали.

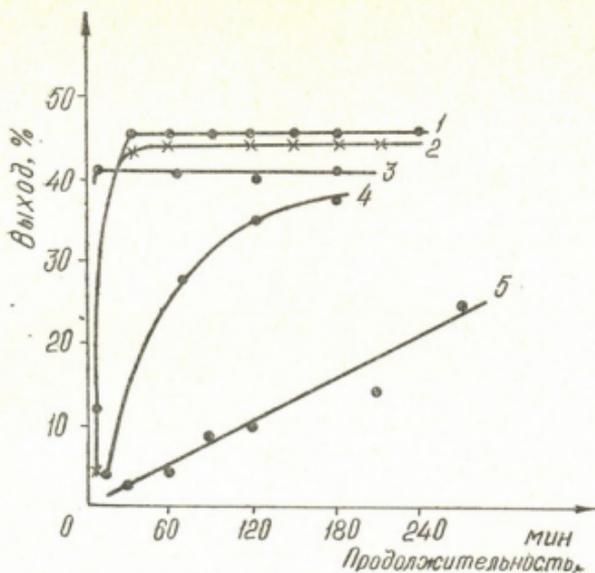


Рис. 1. Зависимость выхода 2-этокси-1,3-диоксана от природы катализатора. Условия: температура 40° , молярное отношение исходных реагентов 1 : 1, количество катализатора — 0,3%. 1. SnCl_4 , 2. — $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 3. — H_2SO_4 , 4. — *p*-толуолсульфокислота, 5. — КУ-2

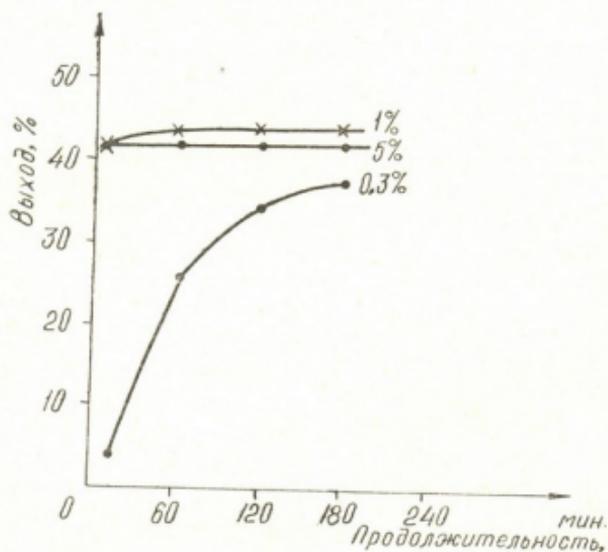


Рис. 2. Зависимость выхода 2-этокси-1,3-диоксана от количества катализатора. Условия: температура 40° , молярное отношение исходных реагентов 1 : 1, катализатор *p*-толуолсульфокислота

Влияние режимных параметров (природы и количества катализатора, температуры) на выход и селективность образования 2-этоксидиоксана в равновесных условиях изучено на примере взаимодействия 2-фенил-1,3-диоксана с ортомуравьиным эфиром.

Из числа испытанных катализаторов (H_2SO_4 , *n*-ТСК, $SnCl_4$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, КУ-2) наибольшим каталитическим эффектом обладают апротонные кислоты Льюиса ($BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, $SnCl_4$) и серная кислота (рис. 1). Использование 1% катализатора позволяет в течение нескольких минут достигнуть равновесия (рис. 2).

Селективность образования 2-этоксидиоксанов во всех случаях составляет не менее 95%.

Строение полученных соединений установлено с помощью определения физико-химических констант, анализа ПМР и ИК-спектров и сравнением с образцами, синтезированными из гликолей и ортоформиата.

Таблица 1
Условия получения, выход и физико-химические константы
2-этоксидиоксанов

Исходный диоксан	Полученный 2-этоксидиоксан	Продолжительность, час	Выход, %	$T_{кип}$, °C (мм. рт.ст)	d^0	n_D^{20}
I	2-этоксидиоксан-4-метил-1,3-диоксан	12	5	36 (2)	1,0054	1,4238
II	2-этоксидиоксан-5,5-диметил-1,3-диоксан	12	7	36 (1,5)	0,9861	1,4241
III	2-этоксидиоксан-1,3-диоксан	1	45	65 (15)	1,0449	1,4255
IV	2-этоксидиоксан-5,5-бис(хлорметил)-1,3-диоксан	1	41	89—91 (2)	1,2737	1,4759
V	2-этоксидиоксан-4-метил-1,3-диоксан	3	32	43,5 (2,5)	1,0053	1,4235
VI	2-этоксидиоксан-5,5-диметил-1,3-диоксан	3	24	68 (15)	0,9863	1,4246

С целью изучения влияния режимных параметров на результаты взаимодействия триэтилортоформиата с 2-фенил-1,3-диоксаном, реакцию проводили в термостатируемой кювете при перемешивании. Реакционную смесь анализировали методом ГЖХ (ЛХМ-8МД; 5% SE-30 на хроматоне N—AW, $l=3M$; $T_{кол.} = -110^\circ$, $T_{исп.} = 175^\circ$) с использованием внутреннего стандарта — ундекана.

2-этоксидиоксаны

1,3-диоксан (0,2 г-м), триэтилортоформиат (0,1 г-м), каталитические количества *n*-толуолсульфокислоты в растворе диэтилового эфира (100 мл) перемешивают при комнатной температуре в течение 1—12 часов. По окончании реакции смесь нейтрализуют охлажденным 10%-ным раствором NaOH, сушат над $MgSO_4$, отгоняют растворитель; 2-этоксидиоксан выделяют перегонкой в вакууме. Выход 8—45%.

რეზიუმე

1,3-დიოქსანების სამიეთილორთოფორმიატთან ურთიერთქმედებით მეავური კატალიზატორის თანაობისას მიიღება 2-ეთოქსი-1,3-დიოქსანები სელექტივობით $\leq 95\%$. 1,3-დიოქსანების რეაქციაუნარიანობა იცვლება რიგში: აცეტალი < კეტალი \approx ბენზალი; რაც შეეხება ფორმალს იგი სამიეთილორთოფორმიატთან არ რეაგირებს.

მიღებული ნაერთების აღნაგობა დადგენილია ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტების განსაზღვრით, ინფრაწითელი სპექტრებით და პმრ მეთოდით.

O. B. CHALOVA, E. A. KANTOR, T. K. KILADZE, P. A. KARAKHANOV,
D. B. RAKHMANKULOV

THE REACTION OF 1,3-DIOXANES WITH TRIETHYL-
ORTHOFORMIATE

Summary

The interaction of 1,3-dioxanes with triethyl-orthoformiate at the presence of acidic catalyts form 2-ethoxy-1,3-dioxanes with the selectivity of more than 95%. The reactivity of 1,3-dioxanes increases in the jaw acetales ketales and benzales. Formales don't react with triethyl orthoformiate.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Стодарт Дж. Стереохимия углеводов, М., Мир, 1975.
2. Рахманкулов Д. Л., Караханов Р. А., Злотский С. С., Кантор Е. А., Имашев У. В., Сыркин А. М. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов, М., 106, 1979.
3. Межеричкий В. В., Олехнович Е. Н., Лукьянов С. М., Дорофеев Г. Н. Ортофори в органическом синтезе, РГУ, 1976.
4. Soulier J., Farines M., Authier R. M., Fournier M. J. Heterocyclic Chem., 13, 1125 (1976).



УДК 541.49.547.6

Л. М. ГОГОЛАДЗЕ, С. С. НАГЕБАШВИЛИ, А. Е. ШВЕЛАШВИЛИ

**АЦИДОКОМПЛЕКСЫ Ni(II) И Co(II) С ОРТО-, МЕТА-, ПАРА-
 МОНОНИТРОПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОИЛГИДРАЗИНА**

Систематическое изучение стереохимии ацидокомплексов с производными бензоилгидразина началось недавно [1] и настоящая работа является продолжением этого исследования.

Синтезированы соединения типа ML_2X_2 , где $M-Ni(II)$ и $Co(II)$; L —орто-, мета-, пара-нитробензоилгидразин ($O-NBH$, $M-NBH$ и $P-NBH$, а $X-NCS^-$ и NO_2^-).

Таблица

Результаты элементного анализа и $T_{пл} \pm 2^\circ C$ синтезированных соединений

Соединения	Найдено, %					Вычислено, %					$T_{пл} \text{ } ^\circ C$
	M	C	N	H	S	M	C	N	H	S	
$Ni(M-NBH)_2(NO_2)_2$	11,63	32,65	21,88	3,21	—	11,44	32,74	21,83	3,11	—	164
$Ni(P-NBH)_2(NO_2)_2$	11,51	32,85	21,81	3,35	—	«	«	«	«	«	204
$Ni(O-NBH)_2(NO_2)_2$	11,55	32,68	21,86	3,22	—	«	«	«	«	«	184
$Co(P-NBH)_2(NO_2)_2$	8,34	36,09	16,35	3,16	—	8,48	36,29	16,12	3,02	—	132
$Co(M-NBH)_2(NO_2)_2 \cdot 2C_2H_5OH$	10,15	35,56	18,36	4,68	—	9,73	35,68	18,5	4,29	—	80
$Co(O-NBH)_2(NO_2)_2 \cdot 2C_2H_5OH$	10,02	35,55	18,35	4,55	—	«	«	«	«	—	86
$Ni(M-NBH)_2(NCS)_2$	11,17	35,72	20,78	3,01	11,82	10,93	35,75	20,85	2,98	11,91	240
$Ni(P-NBH)_2(NCS)_2$	10,98	35,58	20,66	2,75	12,04	»	«	«	«	«	248
$Ni(O-NBH)_2(NCS)_2$	11,19	35,68	20,75	2,99	11,99	«	«	«	«	«	220
$Co(M-NBH)_2(NCS)_2$	11,11	35,65	21,05	2,63	12,11	10,96	35,73	20,84	2,97	11,91	232
$Co(P-NBH)_2(NCS)_2$	10,82	35,53	21,07	3,12	11,63	«	»	«	«	«	200
$Co(O-NBH)_2(NCS)_2$	11,06	35,55	20,5	3,22	11,88	«	«	«	«	«	202

Синтез тиоцианатных и нитритных соединений проводили в водно-спиртовых растворителях при молярном соотношении реагентов $M:L=1:2$.

Изучены некоторые физико-химические свойства соединений, их $T_{пл} \pm 2$ (см. табл.), измерена электропроводность в диметилсульфоксиде. Полученные соединения хорошо растворимы в диметилсульфоксиде и диметилформамиде. Измерение электропроводности показало, что они не являются электролитами.

В дальнейшем намечается изучение сравнительной стереохимии $Ni(II)$ и $Co(II)$ в зависимости от лигандного состава комплекса, т. к. известно, что геометрия образующегося комплекса сильно зависит от стерических требований, налагаемых на донорные атомы лигандными группами.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 26.1.1979

Ni (II) და Co (II) აციდოკომპლექსები ორთო-, მეტა- და პარა-
ნიტრობენზოილჰიდრაზინის მონოფარმობულთან

რეზიუმე

მიღებულია ML_2X_2 შედგენილობის კოორდინაციული ნაერთები, სადაც $M-Ni(II)$ და $Co(II)$, $L-o-NBH$, $m-NBH$ და $p-NBH$ ხოლო $X-NO_2$ და NCS^- . შესწავლილია მათი ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება. სინთეზირებული ნაერთების ხსნადობის განსაზღვრამ გვიჩვენა, რომ აღნიშნული ნაერთები კარგად იხსნება დიმეთილფორმამიდსა და დიმეთილსულფოქსიდში. ელექტროგამტარებლობის გაზომვით დადგენილია, რომ ეს ნაერთები არაელექტროლიტებია.

L. M. GOGOLADZE, S. S. NAGEBASHVILI, D. E. SHVELASHVILI

Ni (II) AND Co (II) ACIDOCOMPLEXES WITH ORTO-, META-, PARA-
BENZOIL-HYDRAZIN MONODERIVATIVE

Summary

The following complexes were isolated: ML_2X_2 , where $M-Ni(II)$ and $Co(II)$, $L-o-NBH$, $m-NBH$ and $p-NBH$, and $X-NO_2$ and NCS^- . Some of their physico-chemical properties were determined. The determination of synthetical admixture solubility showed that these admixtures are well solubled in dimethyl formamide and dimethyl sulphoxide. By measuring conductivity is ascertained that these admixtures are not electrolyte.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Швелашвили А. Е., Мачхошвили Р. И. и др. Сб. Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов, «Мецნიერება», Тбилиси, 68, 1978.

ХРОНИКА

50-летие Института физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

27 мая 1980 г. химическая общественность Грузии торжественно отметила 50-летие со дня основания одного из старейших научно-исследовательских учреждений Республики — Института физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР.

Центральный Комитет Коммунистической партии Грузии, Президиум Верховного Совета Грузинской ССР и Совет Министров Грузинской ССР сердечно поздравили дирекцию, партийную, профсоюзную и комсомольскую организации, весь коллектив Института физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР со славным юбилеем.

Зам. председателя Президиума Верховного Совета ГССР В. М. Сирадзе вручила коллективу Института Почетную грамоту Президиума Верховного Совета Грузинской ССР, которой в связи с юбилейной датой был награжден Институт.

О научной и научно-организационной работе Института с докладом выступил директор Института академик АН ГССР Г. В. Цицишвили. С воспоминаниями об истории создания и развития Института поделился проф. П. Д. Цискаришвили. С приветствием от Президиума АН ГССР и Отделения химии и химической технологии АН ГССР выступил академик-секретарь АН ГССР Н. А. Ландия, от Научного Совета по синтезу, изучению и применению адсорбентов ООТХ АН СССР — академик М. М. Дубинин, от коллектива Научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова — зам. директора, профессор К. И. Сакодинский, от коллектива Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимических процессов АН Азерб. ССР — профессор Н. Т. Султанов, от коллектива Института неорганической и физической химии АН Азерб. ССР — зам. директора, профессор И. А. Мамедов, от Отделения химических наук АН Арм. ССР — академик-секретарь А. Б. Налбандян; от коллектива Института психиатрии им. М. М. Асатнани Мин. здравоохр. ГССР — директор Института, академик А. Д. Зурабашвили; от коллектива Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени Государственного университета — проректор Р. Грдзелидзе, от коллектива Грузинского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени политехнического института им. В. И. Ленина — проректор, профессор Д. К. Чхеидзе; от коллектива Института фармакохимии им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР — директор Института, член-корр. АН ГССР Э. П. Кемертелидзе; от коллектива Института металлургии им. 50-летия СССР АН ГССР — зам. директора, член-корр. АН ГССР Г. Г. Гвелесиани; от коллектива Института неорганической химии и электрохимии — директор Института, к. т. н. А. Ш. Авалиани и представители ряда других научных, учебных и промышленных организаций.

В тот же день гости ознакомились с научной и технической продукцией Института на выставке, организованной на ВДНХ ГССР.

28 мая гости посетили новый комплекс зданий Института и ознакомились с работой отдельных лабораторий Института.

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 16.

ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, ул. Кутузова, 19, комната 16.

тел. 37-93-82

Корректор М. Брегвадзе

Сдано в набор 19.6.1980; подписано к печати 10.VII.1980; формат

бумаги 70 × 108¹/₁₆; бумага № 1; печатных л. 8.4; уч.-изд. л. 6.2;

УЭ 09244; тираж 1320 экз.; заказ 2161;

цена 70 коп.

გამომცემლობა „მეცნიერება“, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ., 19
Издательство «Мецниереба», Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

საქ. სსრ მეცნ. აკადემიის სტამბა, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ., 19
Типография АН Груз. ССР, Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

Цена 70 коп.

6. 10 / 137

76 203
ՀԱՅԿԵՅԱՆ
ՆՈՒՆԱԳՐԱԴԱՐԱՆ