

Ցույց է տրված, որ ֆենիլային հակաօքսիդանտի և Ազիրոլ-2-ի խառնուրդը հանդես է բերում սինթետիկ ազդեցութուն:

## IMINES AS THE COMPLEX STABILIZERS OF CHLOROPRENE RUBBER

K. A. ORDUKHANIAN, A. Ts. KAZARIAN, A. J. BARSEGHIAN,  
S. O. MISSARIAN, S. H. ZAKHARIAN, R. V. BAGDASSARIAN  
and G. T. MARTIROSIAN

The efficiency of imine series as heat and light aging stabilizers of chloroprene rubbers has been studied by IR absorption spectra, as well as by viscosimetry.

The most effective are the compounds containing the cyclic structure and readily eliminating hydrogen atom.

The mixture with phenolic antioxidant-Agidol 2-shows the synergism.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фойгт И. — Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л., Химия, 1972.
2. Петросян Р. А., Ордуханян К. А., Кадырова В. Х., Мукменева Н. А., Багдасарян Р. В., Кирпичников П. П. — ЖПХ, 1977, т. 50, № 8, с. 1894.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 146—151 (1988 г.)*

УДК 661.732.Л : 546.97 = 546.92

## ПРЕВРАЩЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕНЕЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(синтез гетерогенизированных водорастворимых  
металлокомплексных катализаторов)

В. П. КУКОЛЕВ, Н. А. БАЛЮШИНА, З. К. ЭВОЯН,  
В. А. МАТОСЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 11 XII 1985

Синтезированы гетерогенизированные водорастворимые металлокомплексные катализаторы.

Показано, что полученные катализаторы проявляют активность при восстановлении ненасыщенных соединений с помощью органических доноров водорода, а также при олигомеризации ацетиленовых соединений.

Табл. 4, библиограф. ссылок 4.

В ранее опубликованных работах нами были исследованы превращения олефиновых и ацетиленовых соединений в присутствии различных водорастворимых комплексов переходных металлов [1—3]. Все эти процессы осуществляются в гомогенных условиях в водной среде.

Наряду с целым рядом преимуществ, присущих гомогенному катализу, указанный процесс имеет ряд существенных недостатков, в частности, трудность отделения субстрата от катализатора, потери катализатора и др. Эти недостатки могут быть устранены путем закрепления гомогенных катализаторов на различных полимерных подложках. Полученные таким образом гетерогенизированные комплексные катализаторы состоят в себе преимущества гомогенного и гетерогенного катализаторов.

Представлялось интересным синтезировать закрепленные на носителях водорастворимые катализаторы и исследовать реакции ацетиленовых и других непредельных соединений в их присутствии. Методика получения гетерогенизированных водорастворимых катализаторов подробно приводится в экспериментальной части. Этой методикой были гетерогенизированы водорастворимые катализаторы  $(dpm)_3RhCl$ ,  $(dpm)_3Rh(CO)H$ ,  $(dpm)_3RuCl_2$ ,  $(dpm)_3Pt$ .

Синтезированные комплексы были исследованы в реакции каталитического восстановления непредельных соединений в водных средах, а также в превращениях ацетиленовых соединений в воде. Восстановление ненасыщенных соединений проводили в присутствии органических доноров водорода—муравьиной кислоты, формиатов, спиртов.

В табл. 1 приведены результаты по восстановлению гептена-1 муравьиной кислотой в присутствии гетерогенизированных комплексов переходных металлов.

Таблица 1

Катализатор	Т-ра. °С	Выход, %		
		HCOOH	HCOOH HCOONa	HCOONa
ГМК $(dpm)_3RhCl$	100	8	14	8
ГМК $(dpm)_3RuCl_2$	40	21	40	30
ГМК $(dpm)_3Pt$	100	—	следы	следы
ГМК $(dpm)_3Pd(H)Cl$	100	—	—	—
ГМК $(dpm)_3Rh(CO)H$	100	7	12	9
ГМК $(dpm)_3Rh(CO)Cl$	100	3	10	5

Гетерогенизированные металлокомплексные катализаторы были также использованы для восстановления непредельных соединений с функциональными группами. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Приведенные в табл. 1 и 2 результаты подтверждают возможность использования гетерогенизированных катализаторов для восстановления непредельных углеводородов, а также различных ненасыщенных соединений с функциональными группами. Попытка повторного использования катализатора после его отделения от субстрата и растворителя оказалась неудачной, что, вероятно, связано с отравлением катализатора в ходе реакции. Было исследовано влияние различных факторов на процесс восстановления. Так, использование наряду с муравь-

иной кислотой формиатов щелочных металлов в ряде случаев позволило повысить выходы продуктов восстановления. Сами формиаты щелочных металлов в отсутствие муравьиной кислоты также обладают восстановительной активностью, причем они часто активнее по сравнению с чистой муравьиной кислотой.

Таблица 2

Непредельный субстрат	Т-ра. °С	Продукт восстановления	Выход. %		
			HCOOH	HCOOH HCOONa	HCOONa
$\text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{HCH}$	100	$\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}$	40	52	40
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}$	100	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}$	7	60	30
$\text{CH}_3\text{CH}=\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{HCH}$	100	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}$	20	44	20
$\text{C}_2\text{H}_5\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}_3$	100	—	—	—	—
$\text{CH}\equiv\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}_2\text{OH}$	100	—	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHOCOCCH}_3$	100	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCCH}_3$	2	16	3
$\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9$	100	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9$	следы	18	2

Было рассмотрено влияние некоторых добавок на выходы продуктов восстановления. Например, введение в реакционную систему небольших добавок диметилформамида приводит к увеличению выхода продукта восстановления. Сравнительные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние добавок ДМФА при восстановлении гексена-1 в присутствии ГМК(dpm)<sub>3</sub>RhCl. Температура 100°

Соотношение вода-ДМФА	Выход продукта. %		
	HCOOH	HCOOH HCOONa	HCOONa
Вода-ДМФА 1:1	18	37	27
Вода-ДМФА 1,5:0,5	12	24	14
Вода-ДМФА 1,75:0,25	10	14	9

Увеличение выхода продукта восстановления в данном случае, по-видимому, связано с улучшением растворимости непредельного субстрата по сравнению с его растворимостью в воде.

Было рассмотрено также влияние природы формиата щелочного металла. Найдено, что восстановительные активности формиатов калия и натрия приблизительно одинаковы.

Проведенные исследования показали, что при восстановлении ненасыщенных соединений муравьиной кислотой с использованием водорастворимых гетерогенизированных металлокомплексных катализаторов наблюдаются аналогичные закономерности, что и при восстанов-

лении с использованием аналогичных гомогенных водорастворимых катализаторов.

В то же время сопоставление данных, полученных при использовании гомогенных и гетерогенизированных водорастворимых катализаторов, показывают, что последние уступают в каталитической активности. Во всех случаях выходы продуктов восстановления ниже по сравнению с аналогичными опытами с использованием гомогенных водорастворимых катализаторов.

Гетерогенизированные металлокомплексные катализаторы были использованы в реакциях превращения ацетиленовых соединений в водных средах. Результаты по превращению фенилацетилена и пропаргильского спирта под действием водорастворимых ГМК в воде приведены в табл. 4.

Таблица 4

Превращение ацетиленовых соединений в воде  
в присутствии водорастворимых ГМК. Температура 100°

Катализатор	Непредельный субстрат	Выход продукта, %
ГМК(dpm) <sub>3</sub> RhCl	Фенилацетилен	14
ГМК(dpm) <sub>4</sub> Pt	Фенилацетилен	5
ГМК(dpm) <sub>2</sub> Pd(H)Cl	Фенилацетилен	5
ГМК(dpm) <sub>3</sub> RhCl	Пропаргильский спирт	следы

Превращение фенилацетилена в присутствии водорастворимых ГМК в воде приводит к образованию темно-коричневого олигомерного продукта, растворимого в ацетоне, ДМФА. Выход олигомера значительно ниже по сравнению с опытами, проведенными в присутствии аналогичных гомогенных водорастворимых катализаторов.

Полученные экспериментальные данные показали, что гетерогенизированные водорастворимые катализаторы в определенной мере уступают по каталитической активности аналогичным гомогенным катализаторам. Это, вероятно, связано с ограничением каталитических свойств комплекса в результате его закрепления на жесткой полимерной подложке, из-за чего возможность комплекса участвовать в тех или иных каталитических актах затрудняется.

### Экспериментальная часть

*Синтез гетерогенизированных металлокомплексных катализаторов.* Сополимер стирола и дивинилбензола, содержащий 2% дивинилбензольных звеньев, подвергали хлорметилированию по известной методике [4]. Далее полученный хлорметилованный сополимер фосфинировали с помощью фосфида лития в тетрагидрофуране. Для получения химически закрепленного катализатора на примере (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl к 3,2 г фосфинированного сополимера добавляли 3,2 г (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl в 40 мл бензола в токе азота. Реакционную смесь выдерживали 4 недели при комнатной температуре. По истечении этого времени смесь отфиль-

тровывали и гетерогенизированный катализатор тщательно промывали дегазированным бензолом до обесцвечивания фильтра. Получали бусинки бордового цвета, которые сушили в вакууме при 50°. Для получения водорастворимого аналога гетерогенизированный катализатор обрабатывали водорастворимым трифенилфосфином в тетрагидрофуране. Аналогично получены и другие катализаторы, использованные в реакциях.

*Гидрирование.* а). В двугорлую колбу, продуемую азотом, помещали катализатор, муравьиную кислоту (формиат натрия), неопределенный субстрат в воде в соотношении 1:100:20 (в молях). Смесь перемешивали на магнитной мешалке. Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ на колонке, содержащей 15% полиэтиленгликольадипината на хромосорбе W.

б) В двугорлую колбу, продуемую азотом, помещали катализатор, фенилацетилен (пропаргиловый спирт) в воде в соотношении 1:100 (в молях). Смесь при перемешивании на магнитной мешалке нагревали при 90° в течение 1 ч. По истечении времени реакции смесь помещали в делительную воронку и органическую фазу экстрагировали эфиром. Эфирную вытяжку сушили над  $MgSO_4$ , фильтровали и отгоняли эфир.

#### ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ԱՆՑՈՂԻԿ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆԱՑՎԱԾ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Վ. Պ. ԿՈՒԿՈԼԵՎ, Ն. Ա. ԲԱԼՅՈՒՇԻՆԱ, Չ. Դ. ԷՎՈՅԱՆ,  
Վ. Ա. ՄԱԹՈՍՅԱՆ և Գ. Ա. ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ

*Սինթեզված են հետերոգենացված ջրալուծ մետաղակոմպլեքսային կատալիզատորներ: Ցույց է տրված, որ ստացված կատալիզատորներն ակտիվությամբ են ցուցաբերում չհագեցած միացությունները ջրածնի օրգանական կրողների ներկայությամբ վերականգնելու: Սինթեզված միացություններն ակտիվ են նաև ացետիլենային միացությունների օլիգոմերացման ռեակցիաներում:*

#### TRANSFORMATIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF HETEROGENIZED COMPLEXES OF TRANSITION METALS

V. P. KUKOLEV, N. A. BALLYUSHINA, Z. K. EVOYAN, V. A. MATCOSSIAN  
and G. A. CHUKHAJIAN

The heterogenized water-soluble metallocomplex catalysts have been synthesized. It has been shown that the catalysis show the activity in the reduction of unsaturated compounds by organic donors of hydrogen. The synthesized compounds are active in oligomerization reaction of acetylenic compounds as well.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чухаджян Г. А., Балюшина Н. А., Куколев В. П. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, с. 445.
2. Куколев В. П., Балюшина Н. А., Чухаджян Г. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, с. 689.
3. Чухаджян Г. А., Куколев В. П. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, с. 412.
4. Григорьев А. П., Федотова О. А. — Лабораторный практикум по технологии пластмасс. Высшая школа, 1977.

Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 151—154 (1988 г.)

УДК 647.872.3/874/875

## МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ С ИЗОЦИАНУРОВЫМИ ЦИКЛАМИ

### 1. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ 1,3-ДИОКСИМЕТИЛИЗОЦИАНУРАТА

Д. Н. ОГАНЕСЯН, А. Т. МҚРТЧЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 III 1986

Осуществлен синтез полиэфиров, содержащих изоциануровые циклы в главной полимерной цепи, взаимодействием 1,3-диоксиметилизоцианурата и хлорангидридов ароматических дикарбоновых (терефталевая, изофталева) кислот методами межфазной, низко- и высокотемпературной поликонденсации. Исследовано влияние различных факторов на выход и свойства образующихся полимеров. Изучены некоторые свойства полученных полиэфиров.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Полимеры, содержащие триазиновый цикл в главной полимерной цепи, используются при создании композиционных материалов, обладающих комплексом ценных свойств. В этой связи определенный интерес могут представить бис-оксиалкильные производные изоциануровой кислоты в качестве поликонденсационных мономеров, однако систематические исследования в этом направлении почти не проводились.

В патенте США [1] указывается, что при взаимодействии трис-( $\beta$ -оксиэтил)изоцианурата с хлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот образуются полиэферы линейного строения, на основе которых получены композиционные материалы, обладающие повышенной прочностью, теплостойкостью и другими ценными свойствами.

Целью настоящей работы являлось получение полиэфиров из 1,3-диоксиметилизоцианурата, используемого в качестве поликонденсационного мономера впервые, и хлорангидридов терефталевой (ХТК) и изофталевой (ХИФК) кислот. Изучено влияние различных факторов (температура процесса, природа акцептора кислоты и растворителя) на процесс поликонденсации и свойства полученных при этом полимеров (табл.). Синтез полиэфиров осуществляли методами межфазной, низко- и высокотемпературной поликонденсации по схеме: