

ISSN 0515-9628

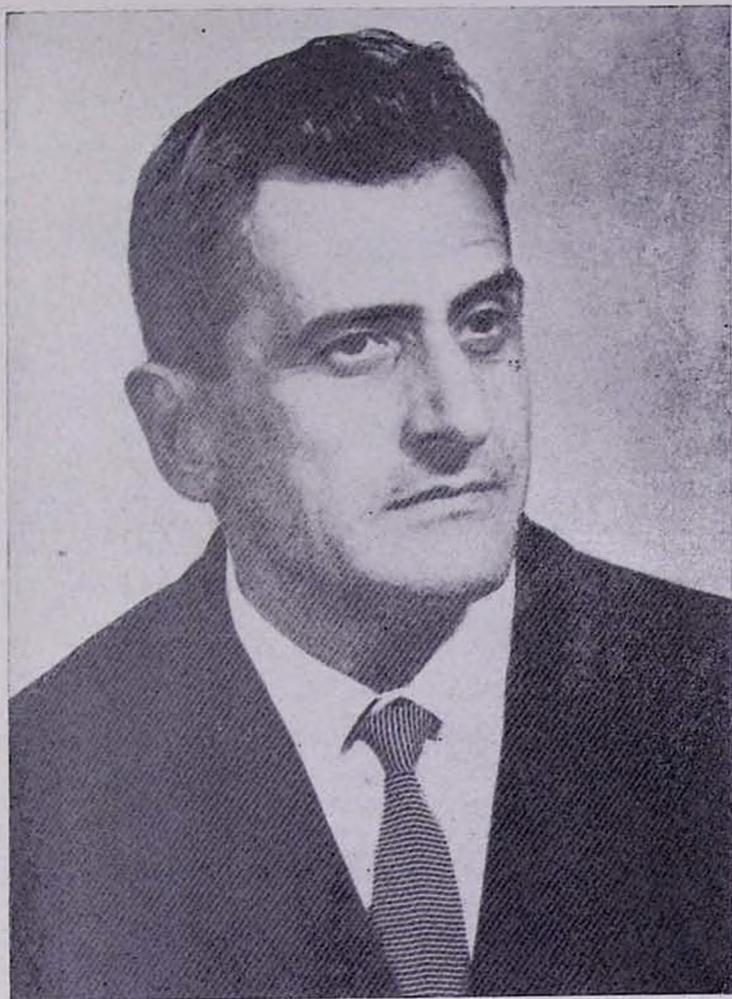


ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԱՅԻՆ ԱՊՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA



Глубокоуважаемый Иван Людвигович!

К своему славному юбилею — 70-летию со дня рождения и 50-летию научной и научно-педагогической деятельности, Вы пришли как широко признанный во всем мире советский ученый, выдающийся представитель химической науки, чьи фундаментальные исследования внесли неоценимый вклад в современную органическую химию.

Отделение химических наук АН Армянской ССР, химическая общественность республики, Правление Армянского отделения Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева и редакция «Армянского химического журнала» горячо поздравляют Вас, желают крепкого здоровья, новых успехов и творческого долголетия.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.2+547.261

ИЗУЧЕНИЕ СТАДИИ ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕПИ ПРИ ОКИСЛЕНИИ
МЕТАНОЛА

К. Г. ГАЗАРЯН, Т. А. ГАРИБЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

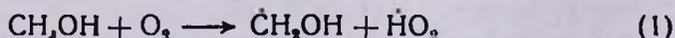
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VI 1975

Изучена стадия зарождения цепи в реакции окисления метанола в температурном интервале 500—730°C. Показано, что при 500—620° зарождение протекает по гетерогенному, а при 620—730° — преимущественно по гомогенному механизму. При низких температурах идет реакция $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH} + \dot{\text{H}}\text{O}_2$, при высоких — наряду с ней также реакция $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\dot{\text{O}} + \dot{\text{H}}\text{O}_2$. Вклад последней с ростом температуры возрастает.

Рис. 3, библиографических ссылок 6.

С помощью кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР спектрометром [1, 2] нами изучалась стадия зарождения цепи при окислении метилового спирта. Исходя из анализа литературных данных, в работе [3] приведена схема окисления метанола, где в качестве реакции инициирования предлагается реакция



Экспериментальная часть

В настоящей работе для изучения стадии зарождения цепи смесь, содержащая метанол и кислород в одинаковых количествах, пропускалась через обогреваемую кварцевую трубку диаметром 8 мм. Образовавшиеся радикалы вымораживались из зоны реакции на охлаждаемой жидким азотом поверхности и регистрировались ЭПР спектрометром. Реагирующая смесь готовилась в колбах. Исследования проводились при низких давлениях (0,5—0,15 тор) и больших линейных скоростях потока, что исключало развитие цепей; область изучаемых температур 500—730°C. Реактор предварительно промывался плавиковой кислотой для уменьшения гетерогенной рекомбинации радикалов.

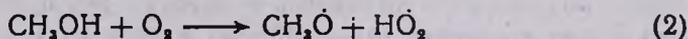
Обсуждение результатов

На рис. 1 приведена кинетика накопления радикалов для 730 и 680°C при давлении 0,15 тор в зоне реакции. Экспериментальные данные по скоростям накопления радикалов в зависимости от температуры в координатах Аррениуса приведены на рис. 2, из которого видно, что точки ложатся на две прямые. Энергии активации, определенные из наклонов этих прямых, оказываются равными $E_{эф} = 6 \div 8$ ккал/моль в интервале 500—620° и 47 ккал/моль в области высоких температур. Аналогичная закономерность была установлена при изучении стадии зарождения цепей реакций окисления водорода, предельных углеводородов и распада некоторых галоидалкилов [4, 5]. Такое явление было объяснено наличием двух механизмов зарождения цепи: высокотемпературного — гомогенного, и низкотемпературного — гетерогенного. Таким образом, при низких температурах в реакции окисления метанола зарождение цепи осуществляется по гетерогенному, а при высоких — по гомогенному механизму. Увеличение отношения S/V с помощью заполнения реактора кварцевой насадкой привело к росту интенсивности сигнала в низкотемпературной области и к падению в высокотемпературной. Однако в связи с плохой воспроизводимостью кинетические измерения сделать не удалось.

Для исследования влияния материала поверхности реактора на стадию зарождения цепи реактор был покрыт пленкой серебра по методу изготовления промышленных катализаторов.

На рис. 2 для сравнения приводятся температурные зависимости накопления радикалов в координатах Аррениуса в реакторах, обработанных HF и $AgNO_3$. Как видно из рисунка, область гомогенного зарождения параллельно смещается в сторону низких температур, что, возможно, связано с уменьшением гибели радикалов на поверхности, обработанной $AgNO_3$.

Нами было замечено, что спектр вымороженных радикалов при высоких температурах идентичен суммарному спектру перекисных радикалов [6]. С понижением температуры спектр становился более похожим на спектр радикала HO_2 . Кроме того, при оценке $E_{ист}$ с учетом гибели радикалов в области высоких температур оказалось, что она несколько выше эндотермики процесса (1). Исходя из кинетических данных и рассмотрения спектров нами было сделано предположение, что при более высоких температурах в зарождение цепи наряду с реакцией (1) вносит свой вклад также реакция



С повышением температуры этот вклад должен расти.

Для проверки этого предположения были сделаны эксперименты по окислению дейтерозамещенных соединений CD_3OH и CH_3OD . Известно, что спектры радикалов HO_2 и DO_2 отличаются по ширине и числу расщеплений. Спектр радикала DO_2 уже спектра HO_2 . Следовательно, если

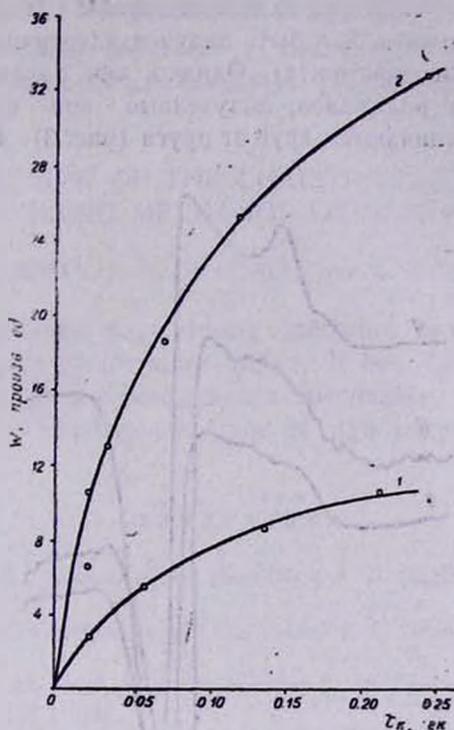


Рис. 1. Кинетика накопления перекисных радикалов при: 1 — 680, 2 — 730°C.

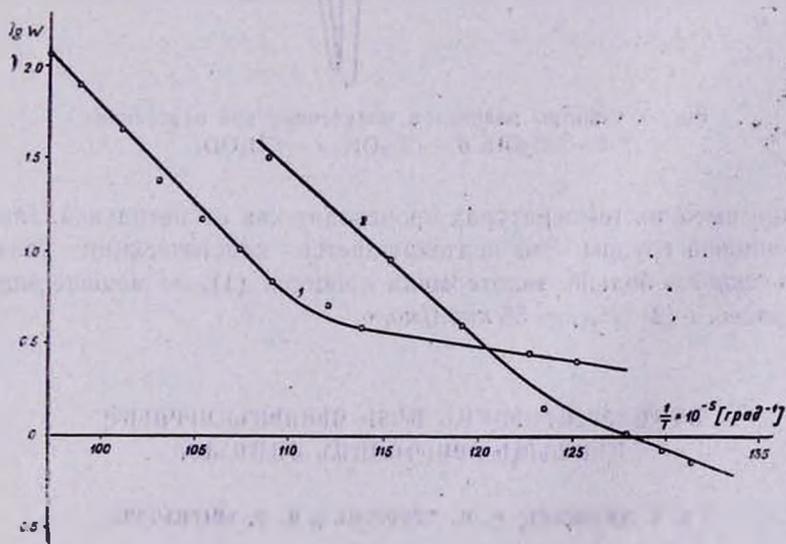


Рис. 2. Температурная зависимость скорости накопления радикалов в интервале 500–730°C при $P = 0,15 \text{ тор}$ в координатах Аррениуса.

1 — реактор, промытый HF, 2 — реактор, обработанный AgNO_3 .

бы отрыв атома Н происходил только от группы CH_3 , то при окислении CH_3OH и CH_3OD должен был быть получен идентичный спектр (в одинаковых условиях эксперимента). Однако, как показал опыт, все три спектра перекисных радикалов, полученные при окислении CH_3OH , CD_3OH и CH_3OD , отличаются друг от друга (рис. 3). Значит, отрыв ато-

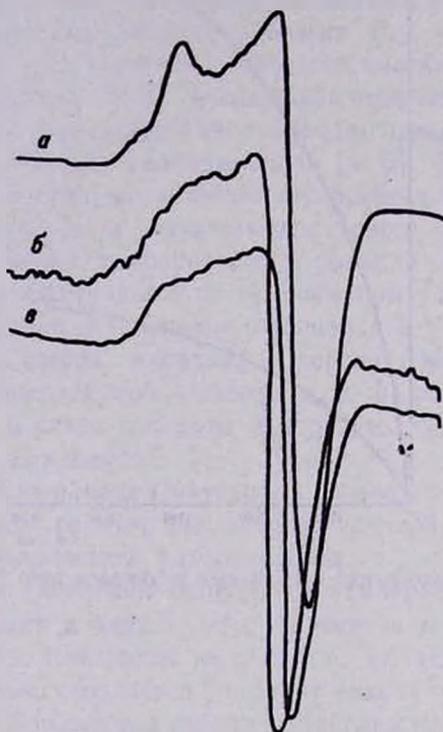


Рис. 3. Спектры радикалов, полученные при окислении:
а — CH_3OH , б — CD_3OH , в — CH_3OD .

ма Н при высоких температурах происходит как от метильной, так и от гидроксильной группы. Это подтверждается кинетическими данными: $E_{\text{актв}}$ несколько больше эндотермики процесса (1), но меньше эндотермики процесса (2), $E_{\text{ист}} = 56$ ккал/моль.

ՇՂԹԱՅԻ ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ ԱԿՏԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՄԵԹԱՆՈՒ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Կ. Գ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Թ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանոլի օքսիդացման ռեակցիայի շղթայի հարուցման ակտը՝ շերմաստիճանային լայն տիրույթում: Ցույց է տրված, որ ցածր շերմաստիճաններում հարուցումն ընթանում է հետերոգեն, իսկ բարձրում՝ գերակշռում է հոմոգեն մեխանիզմը: Ցածր շերմաստիճաններում շղթ-

Թան հարուցվում է համաձայն $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH} + \text{HO}_2$ ռեակցիայի, իսկ բարձրում համատեղ ընթանում է նաև $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\dot{\text{O}} + \text{HO}_2$ ռեակցիան: Զերմաստիճանը բարձրացնելիս վերջինս գերակշռող է դառնում:

INVESTIGATION OF THE CHAIN INITIATION STAGE DURING METHANOL OXIDATION

K. G. GHAZARIAN, T. A. GHARIBIAN and A. B. NALBANDIAN

The chain initiation stage during methanol oxidation has been investigated in a wide temperature range. It has been shown that the initiation proceeds by a heterogeneous mechanism at low temperatures and preferably by a homogeneous one at high temperatures.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 177 (1), 149 (1967).
2. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 178 (4), 866 (1967).
3. В. А. Бунев, Б. М. Меламед, Р. С. Тюльпанов, В. М. Хачатурян, Физика горения и взрывов, 5 (1), 139 (1969).
4. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 186 (5), 1114 (1969).
5. Т. А. Гарибян, Р. Р. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 23, 95 (1972).
6. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, 304 (1971).

О КОНСТАНТАХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА С ТРИЭТАНОЛАМИНОМ В РАСТВОРЕ ПИРИДИНА И АЦЕТОНА

Б. М. СОГОМОНЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Е. М. ЛУЛЕДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 VI 1975

Исследована реакция перекиси бензоила (ПБ)—триэтаноламин (ТЭА) в пиридине и ацетоне в бескислородной среде. Методом ингибирования определены константы иницирования. Определены константы роста и обрыва цепей, а также их температурная зависимость. Установлено, что растворитель влияет не только на акт иницирования, но и на акты роста и обрыва цепей.

Рис. 3, табл. 5, библиограф. ссылок 2.

Реакция ПБ—ТЭА имеет радикально-цепной характер [1]. В связи с этим встает вопрос определения констант элементарных актов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Акт иницирования изучался методом ингибирования. В качестве ингибитора использовался свободный радикал — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксил. Константа акта роста цепей определялась методом Плюснина и Чиркова [2]. Пиридин очищался после предварительного 6-часового кипячения над окисью бария. Использовался ацетон марки «ос. ч.».

Прежде всего был выведен макрокинетический закон скорости реакции. Из рис. 1 и 2 следует, что в пиридине порядок по перекиси первый, а в ацетоне полуторный. Порядок по амину в обоих растворителях первый. Константы скорости в обоих растворителях сведены в табл. 1.

На рис. 3 приведена зависимость периода индукции от концентрации добавленного в систему ингибитора при различных температурах в пиридине. Аналогичная картина получена и в ацетоне. На основании этих данных рассчитаны скорость иницирования в обоих растворителях и ее температурная зависимость.

$$K_{ин} = 5,6 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{15100}{RT}\right) M^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ (пиридин)}$$

$$K_{ин} = 1 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{16000}{RT}\right) M^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ (ацетон)}$$

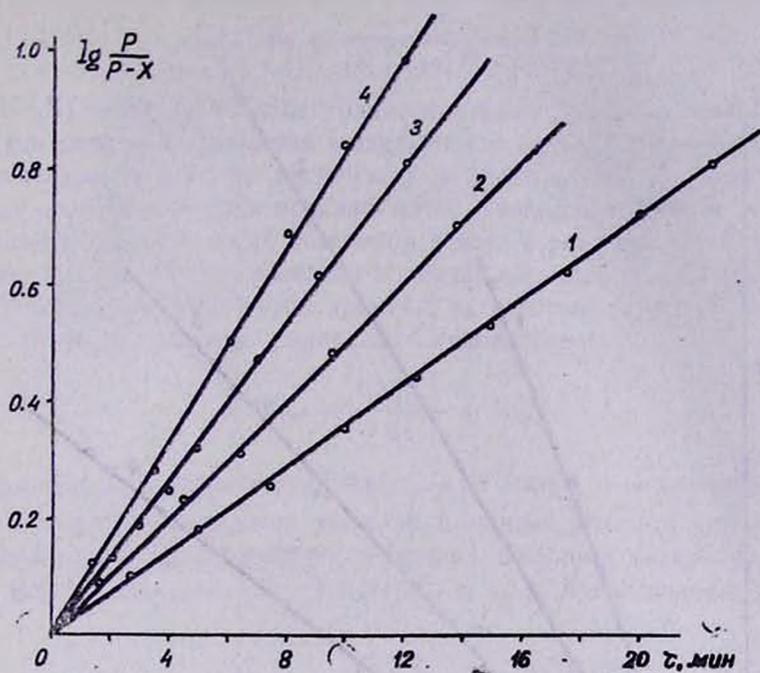


Рис. 1. Зависимость $\lg \frac{P}{P-x}$ от времени, при: 1—20, 2—25, 3—30, 4—35°C.

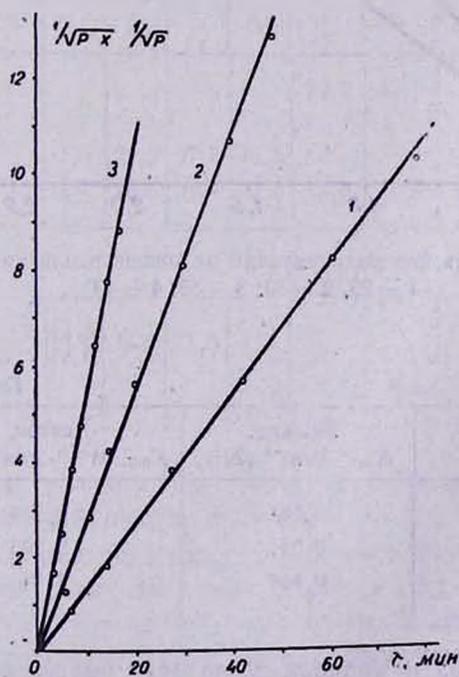


Рис. 2. Зависимость $\frac{1}{\sqrt{P-x}} - \frac{1}{\sqrt{P}}$ от времени при: 1—20, 2—30, 3—40°.

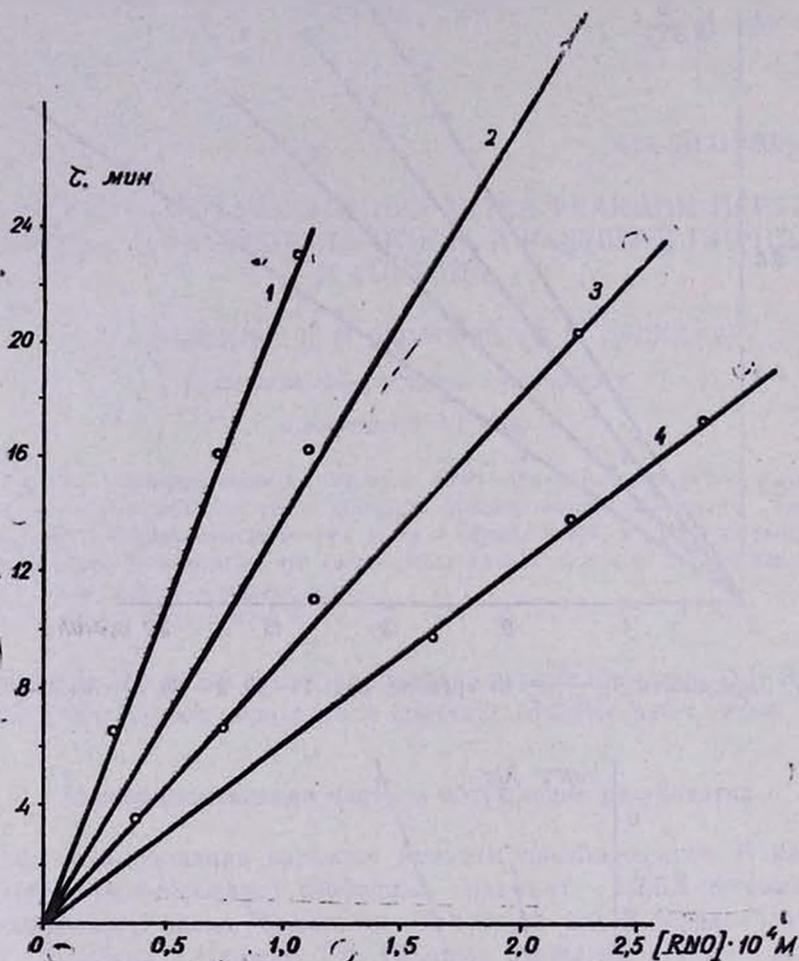


Рис. 3. Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора, при: 1 — 25, 2 — 30, 3 — 35, 4 — 40°.

Таблица 1

[ТЭА], моль/л	Пиридин, $K_{эф}$, мин ⁻¹ (20°)	Ацетон, $K_{эф}$, М ^{-1/2} ·мин ⁻¹ (30°)
0,05	0,034	0,246
0,10	0,084	0,526
0,20	0,154	1,04

Метод Плюснина и Чиркова позволяет вычислить стационарную концентрацию аминокислотных радикалов. Зная величину последней, можно рассчитать константу скорости роста по уравнению

$$K_p = \frac{W_p}{[R\cdot]_{\text{стат}} \cdot [P-x]}$$

где $[P-x]$ — текущая концентрация перекиси бензоила, моль/л.

Суть метода заключается в следующем: по ходу процесса вносится определенное количество ингибитора в реакционный раствор. Расход ПБ при этом практически прекращается. Продолжительность останова (τ_j) зависит от того, когда ингибитор внесен в реакционную смесь. Она больше, если ингибитор вносится в начале реакции (τ). Разность $\tau - \tau_j$ представляет тот промежуток времени, за который погибают имеющиеся уже в системе аминные радикалы. Следовательно,

$$W_{\text{гиб}} = \frac{[R\cdot]_{\text{стат}}}{\Delta\tau} = W_{\text{ин}}$$

При расчете $\Delta\tau$ правильнее брать $\tau_i - \tau_j$, где τ_i — индукционный период, который наблюдался, если бы в начале реакции концентрация ПБ была такой, какая имеется в момент внесения ингибитора в раствор. Естественно, что $\tau_i > \tau$. Величины τ , τ_i , τ_j представлены в табл. 2.

Таблица 2

[RNO·] · 10 ⁴ , моль/л	T, °K (пиридин)											
	293			303			308			313		
	τ	τ_i	τ_j	τ	τ_i	τ_j	τ	τ_i	τ_j	τ	τ_i	τ_j
1,09							10,0	12,7	9,4			
1,63				22,0	27,8	16,5				9,5	12,2	9,5
2,15				28,8	33,7	20,5	19,6	27,0	12,0	12,9	21,7	12,5
										12,9	19,6	8,3

[RNO·] · 10 ⁵ , моль/л	T°, K (ацетон)											
	τ	τ_i	τ_j	τ	τ_i	τ_j	τ	τ_i	τ_j	τ	τ_i	τ_j
2,97	22,8	27,7	14,5	9,4	11,0	7,5				4,4	5,2	2,8
4,87	22,8	27,2	17,0				8,8	9,8	9,5			
7,70							13,5	15,6	11,5			

На основании величин $K_{\text{ин}}$, K_p и $K_{\text{эф}}$ определены $K_{\text{обр}}$, а также их температурная зависимость (табл. 3).

Кислород является ингибитором исследуемой реакции. Он выводит из строя аминспиртовые радикалы, образуя пассивный радикал AO_2 . Сочетанием кинетических данных, полученных в инертной атмосфере, с аналогичными величинами, полученными в присутствии кислорода, определена стационарная концентрация аминспиртовых радикалов в присутствии кислорода.

Таблица 3

Кинетические параметры	T, °K (пиридин)			
	298	303	308	313
$W_{\text{ни}} \cdot 10^3, \text{ M мин}^{-1}$	0,46	0,74	1,09	1,66
$K_{\text{ни}} \cdot 10^3, \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	0,47	0,74	1,09	1,66
$[R^{\cdot}]_{\text{стац. сред.}} \cdot 10^5, \text{ моль/л}$	6,50			
$K_{\text{роста}} \cdot 10^{-4}, \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	0,17	0,23	0,28	0,38
$K_{\text{об}} \cdot 10^{-5}, \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	0,11	0,17	0,25	0,38
$K_{\text{эфф}}(N_2), \text{ мин}^{-1}$	1,13	1,53	1,90	2,50
$E_{\text{роста}}, \text{ ккал/моль}$	9,6			
$E_{\text{обрыва}}, \text{ ккал/моль}$	14,4			

	T, °K (ацетон)				
	293	303	308	312	316
$W_{\text{ни}} \cdot 10^4, \text{ M мин}^{-1}$	1,3	3,2	5,5	6,0	9,4
$K_{\text{ни}} \cdot 10^3, \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	1,3	3,2	5,5	6,0	9,4
$[R^{\cdot}]_{\text{стац. сред.}} \cdot 10^5, \text{ моль/л}$	1,1				
$K_{\text{роста}} \cdot 10^{-3}, \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	2,0	4,5		8,6	
$K_{\text{об}} \cdot 10^{-3}, \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	0,9	2,2		3,8	
$K_{\text{эфф}}(N_2), \text{ M}^{-0,5} \text{ мин}^{-1}$	2,4	5,4		10,7	
$E_{\text{роста}}, \text{ ккал/моль}$	12,9				
$E_{\text{об}}, \text{ ккал/моль}$	14,4				

Найдено

$$(R^{\cdot})_{N_2}^{\text{ст}} = 6,5 \cdot 10^{-5}$$

в пиридине

$$(R^{\cdot})_{\text{возд}}^{\text{ст}} = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$(R^{\cdot})_{N_2}^{\text{ст}} = 1,1 \cdot 10^{-5}$$

в ацетоне

$$(R^{\cdot})_{\text{возд}}^{\text{ст}} = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Под воздействием кислорода концентрация аминных радикалов уменьшается в пиридине в 20 раз, а в ацетоне — в 50 раз. Скорость обрыва цепей кислородом можно выразить уравнением

$$W_{\text{лин. обр}} = K_{\text{лин. об}} \cdot [R^{\cdot}]_{\text{возд.}}^{\text{ст}} \cdot [O_2]_{\text{раст}} = W_{\text{ни}}$$

где $[O_2]$ — концентрация кислорода, растворенного в данном растворителе. На основании этого уравнения рассчитаны величины $K_{\text{лин. об}} \cdot [O_2]$ в обоих растворителях.

Сопоставление данных табл. 4 приводит к заключению, что иницирование происходит тем легче, чем выше основность растворителя. Но рост цепей в ацетоне идет быстрее.

Таблица 4

$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{лин.обр.}}[\text{O}_2], \text{M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	
	пиридин	ацетон
20		5,6
25	1,8	
30	2,6	13,7
35	3,3	
40	4,5	26,0

Уменьшение стационарной концентрации аминных радикалов под воздействием кислорода, менее заметное в пиридине, чем в ацетоне, наводит на мысль о том, что радикалы каким-то образом связаны с растворителем и не все свободны. И это понятно, т. к. ароматические растворители способны образовывать π -комплексы с радикалами. Не исключается также специфическая сольватация аминных радикалов и в ацетоне. Тем не менее сольватационный эффект в пиридине, по-видимому, более выражен. Этим и объясняется, что рост цепей в пиридине происходит медленнее, чем в ацетоне.

Так как микрокинетический закон скорости изменяется, а скорость иницирования описывается в обеих средах одинаковыми уравнениями, следовательно, механизм обрыва в этих средах различен — в ацетоне квадратичный, а в пиридине линейный. Поэтому сравнение численных значений констант обрыва не имеет смысла.

Эффектом сольватации можно объяснить и высокую энергию активации обрыва в обеих средах.

В факте участия растворителя в актах роста и обрыва цепей можно убедиться сравнением величины $E_p - \frac{1}{2}E_{об}$ в обоих растворителях. Если бы роль растворителя ограничивалась его участием только в акте иницирования, то разность эта должна была бы оказаться одинаковой в обеих средах. На самом же деле это не так.

В пиридине

$$E_p - \frac{1}{2} E_{обp} = E_{эф} - \frac{1}{2} \cdot E_{ин} = 9,9 - \frac{1}{2} \cdot 15,1 = 2,3 \text{ ккал/моль.}$$

В ацетоне

$$E_p - \frac{1}{2} E_{обp} = E_{эф} - \frac{1}{2} \cdot E_{ин} = 13,7 - \frac{1}{2} \cdot 16,0 = 5,7 \text{ ккал/моль.}$$

Кроме того, если бы растворитель влиял на процесс иницирования, то должно было бы быть в силе равенство

$$\frac{W_{\text{общ (пир)}}}{W_{\text{общ (ац)}}} = \sqrt{\frac{W_{\text{ин (пир)}}}{W_{\text{ин (ац)}}}}$$

Таблица 5

t, °C	Пиридин		Ацетон		$\frac{W_{обш(пир)}}{W_{обш(ац)}}$	$\frac{W_{ин(пир)}}{W_{ин(ац)}}$	$\sqrt{\frac{W_{ин(пир)}}{W_{ин(ац)}}}$
	$W_{обш} \cdot 10^3$	$W_{ин} \cdot 10^6$	$W_{обш} \cdot 10^3$	$W_{ин} \cdot 10^6$			
30	1,53	7,50	0,54	3,16	2,83	2,37	1,54
40	2,54	16,60	1,07	6,00	2,40	2,77	1,66

Из данных табл. 5 видно, что растворитель влияет не только на акт иницирования, но и на рост цепей.

ՊԻՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԵՎ ԱՑԵՏՈՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԵՐՈՒՄ ԲԵՆՋՈՒԼ
ՊԵՐՕՔՍԻԴ-ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՏԱՐԲԱԿԱՆ ԱԿՏԵՐԻ
ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ե. Մ. ԼՈՒԵԺՅԱՆ

Հետազոտված է բենզոլի պերօքսիդ-տրիէթանոլամին ռեակցիան պիրիդինի և ացետոնի միջավայրերում թթվածնի բացակայությամբ: Որոշված են շղթաների հարուցման, աճի և հատման տարրական ակտերի արագության հաստատունները, ինչպես նաև նրանց շերմաստիճանային կախումը: Պարզված է, որ լուծիչն ազդում է ոչ միայն հարուցման, այլ նաև շղթաների աճի և հատման ակտերի վրա:

ON THE RATE CONSTANTS OF THE ELEMENTARY STEPS OF THE REACTION BETWEEN BENZOYL PEROXIDE AND TRIETHANOLAMINE IN PYRIDINE AND ACETONE SOLUTIONS

B. M. SOGHOMONIAN, N. M. BEYLERIAN and Ye. M. LULEJIAN

The reaction between benzoyl peroxide and triethanolamine in pyridine and acetone solutions in the absence of oxygen has been investigated. The chain initiation, propagation and termination rate constants, as well as their temperature dependence have been determined by the inhibition method. It has been established that the solvent influences not only the initiation step, but the chain propagation and termination steps, as well.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 34, 201 (1962).
2. А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков, Теор. в эксл. химия, 2, 277 (1966).

ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

А. В. ГЕВОРКЯН, А. Ш. САФАРОВ, Л. Х. СИМОНЯН и Е. С. ЕГИЯН

Ереванский отдел центрального научно-исследовательского института
 кожевенно-обувной промышленности,

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 8 VIII 1975

Результаты исследования растворов полимеров светорассеянием и динамическим двойным лучепреломлением с применением метода невидимок показали, что процесс микрорасплавления в растворах полимеров обусловливается образованием молекулярных ассоциатов. Явление «сегрегации» полимерных молекул резко возрастает в многокомпонентных системах, где возникают сильные межмолекулярные взаимодействия. При этом действие второго полимера в системе (хлорированный стереорегулярный каучук изопреновый (ХОКИ) — поливинилметилвый эфир (ПВМЭ) в растворах тетрахлорметана и бромбензола, хлорированный стереорегулярный каучук — поли-1,1,2-трихлорбутадиев-1,3 (ПТХБ) в растворах тетрахлорметана и хлороформа) в термодинамическом смысле аналогично плохому растворителю-осадителю.

Рис. 4, библи. ссылок 21.

Как показывают многочисленные экспериментальные данные [1—9], микрорасплавление в системе полимер—растворитель начинается происходить в гомогенном растворе, где даже при очень больших разбавлениях (в особенности в предкритической области смешения) образуются молекулярные ассоциаты. При этом вероятность образования ассоциатов, поддерживаемых молекулярными взаимодействиями (дисперсного или дипольного характера), обуславливающих конформационные свойства растворенных макромолекул и всю структуру раствора, в различных по природе растворителях может быть неодинакова [10, 11].

В предыдущих работах [12, 13] нами было установлено, что межмолекулярные взаимодействия полимер-полимер в тройных системах приводят к некоторому изменению конформационного набора макромолекул в невозмущенном состоянии, предшествующему «сегрегации» полимерных молекул. Настоящая работа является продолжением серии исследований по фазовому разделению растворов многокомпонентных полимерных систем с привлечением чувствительных оптических методов («метод невидимок», светорассеяние, динамическое двойное лучепреломление).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследованные образцы полимера были получены по [14—16]. Были выбраны образцы с одинаковыми молекулярными весами ($\bar{M}_w = 1 \cdot 10^5$). Очистка и приготовление растворов для измерения были проведены согласно [16].

Исследование светорассеянием проводили на визуальной круговой нефелометрической установке при неполяризованном, монохроматическом свете $\lambda_0 = 5460 \text{ \AA}$.

Для применения метода «невидимок» было исследовано светорассеяние растворов хлорированного стереорегулярного каучука (цис-1,4-полиизопрен $\sim 96\%$) с поливинилметилловым эфиром в бромбензоле, являющемся изорефрактивным по отношению к ХСКИ ($n_k = 1,56$) в зависимости от его молекулярного веса. Преимущество этого метода состоит в том, что несмотря на присутствие в растворе второго полимера можно применять теорию светорассеяния, разработанную для бинарных систем. Однако полученные результаты носят скорее оценочный характер, т. к. светорассеяние в таких системах будет обуславливаться флуктуациями концентраций растворенных макромолекул, в том числе и «невидимок».

Инкременты показателя преломления полимер-растворитель оказались соответственно равными $\frac{dn}{dc} = 0,09$ для ПВМЭ и $\frac{dn}{dc} = 0$ для ХСКИ. В силу последнего растворы ХСКИ в бромбензоле рассеивают свет практически так же, как и чистый растворитель. Так, для растворов с концентрацией $0,3 \text{ г/100 мл}$ интенсивность избыточного рассеяния ХСКИ $I'_{90^\circ} = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ ($\bar{M}_w = 1,06 \cdot 10^5$).

Измерения двойного лучепреломления растворов проводили с помощью установки, описанной в [17]. Компенсатором служила слюдяная пластинка $\sigma = 0,031 \lambda_0$ ($\lambda_0 = 5460 \text{ \AA}$), снабженная полутеневым устройством. Толщина изучаемого слоя жидкости в использованном нами динамооптиметре составляла $l = 10 \text{ см}$, зазор между статором и ротором $\Delta R = 0,10 \text{ см}$. Термостатирование осуществлялось с помощью термостата У-8.

Разность фаз, возникающая в исследуемом слое жидкости, вычислялась из соотношения

$$\delta = \sin \delta_0 \sin 2(\chi_1 - \chi_0),$$

где δ_0 — разность фаз, создаваемая компенсатором, $\chi_1 - \chi_0$ — полутеневые азимуты компенсатора при наличии и в отсутствие градиента скорости.

Относительную вязкость растворов определяли в вискозиметре (с висячим уровнем) со временем истечения для бензола $\tau = 112 \text{ сек}$.

Исследовались динамическое двойное лучепреломление и вязкость растворов полимерных систем ХСКИ+ПТХБ и ХСКИ+ПВМЭ в растворах тетрахлорметана и хлороформа (рис. 1, 2). При этом близкое значение оптических свойств растворенных макромолекул ХСКИ и ПТХБ

($n_k^I = n_k^{II} = 1,56$) позволяет фиксировать в суммарном эффекте измеряемые величины Δn вклада, обусловленного межмолекулярными взаимодействиями и термодинамическими свойствами многокомпонентной полимерной системы. В растворах ХСКИ с ПВМЭ это условие в некотором смысле также соблюдено, если учесть весьма незначительную величину Δn .

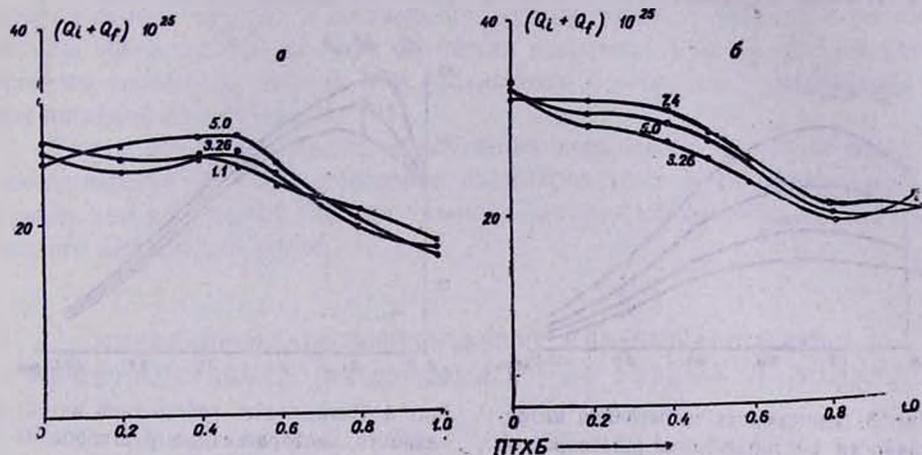


Рис. 1. Зависимость $(Q_i + Q_f)$ от соотношения компонентов для системы ПТХБ + ХСКИ в растворах тетрахлорметана (а) и хлороформа (б) при различных концентрациях*.

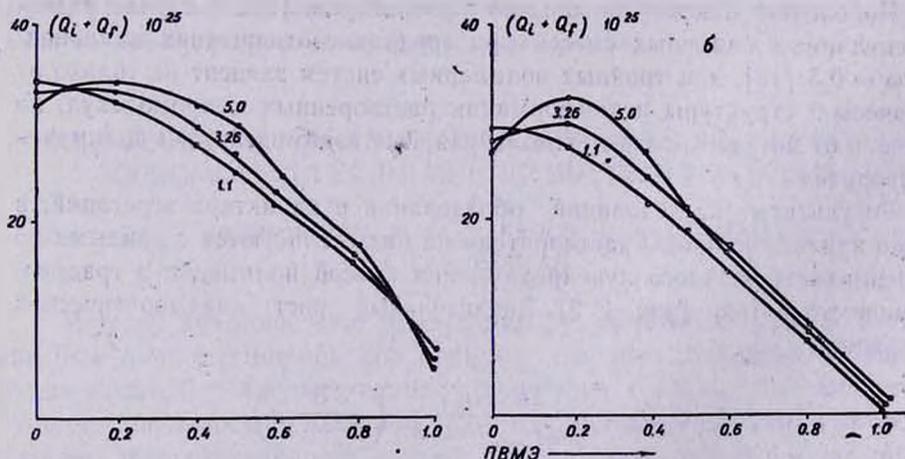


Рис. 2. Зависимость $(Q_i + Q_f)$ от соотношения компонентов для системы ПВМЭ + ХСКИ в растворах хлороформа (а) и тетрахлорметана (б) при различных концентрациях*.

* Цифры, указанные на кривых, обозначают концентрацию раствора.

Зависимость интенсивности светорассеяния (под углом 90°) смесей растворов ПМЭ—ХСКИ в бромбензоле от соотношения компонентов приведена на рис. 3 и 4. Характер этой зависимости, а также сдвиг максимума на кривых в сторону преобладающего содержания полярного компонента системы ПМЭ свидетельствуют о повышенной ассоциации макромолекул этих полимеров в растворах смесей при концентрациях значительно меньших, чем концентрационный предел расслоения.

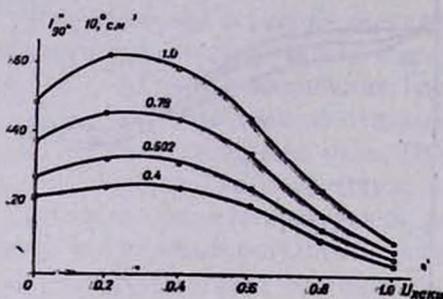


Рис. 3. Зависимость избыточной интенсивности светорассеяния растворов от соотношения полимерных компонентов системы ПМЭ—ХСКИ—бромбензол.

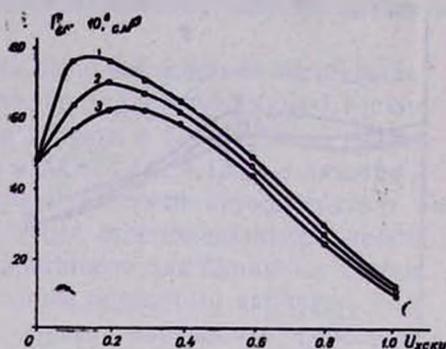


Рис. 4. Зависимость избыточной интенсивности светорассеяния растворов от соотношения полимерных компонентов системы ПМЭ—ХСКИ—бромбензол: 1 — \bar{M}_w ХСКИ = $2,36 \cdot 10^5$; 2 — $1,56 \cdot 10^5$; 3 — $1,06 \cdot 10^5$.

Положение максимума, обычно располагающегося в случае низкомолекулярных бинарных смесей при средних соотношениях компонентов $\omega = 0,5$ [18], для тройных полимерных систем зависит не только от химической структуры и конформации растворенных макромолекул, но также и от интенсивности межмолекулярных взаимодействий полимер—растворитель.

Результаты исследований образования и характера агрегаций, а также влияния природы растворителя на них согласуются с данными по исследованию двойного лучепреломления смесей полимеров в градиенте скорости потока (рис. 1, 2). Значительный рост динамооптической постоянной

$$Q_i + Q_f = \frac{\Delta n 3 n_s K T}{g \eta_0 (r_{отн} - 1) 4\pi} \left(\frac{3}{n_s^2 + 2} \right)^2$$

вызван образованием в предкритической области смещения полимеров в растворах агрегатов, приводящих к повышению «эффекта формы» в двойном лучепреломлении вследствие их большой массы [19, 20].

Как видно из рис. 4, с увеличением молекулярного веса в ХСКИ в системе ПМЭ—ХСКИ—бромбензол максимум избыточной интенсивности проявляется при меньшем содержании его в полимерном растворителе, т. е. термодинамическое ухудшение качества смешанного раство-

рителя, приводящее к гидродинамическому сжатию молекулярных клубков, наступает значительно быстрее с ростом длины цепи полимера в «полимерном растворителе». Этим и обуславливается повышенная ассоциация однотипных макромолекул, предшествующая расслаиванию системы на макроскопическом уровне.

Повышенная степень ассоциации макромолекул означает увеличение ближнего порядка в системе, приводящее в свою очередь к уменьшению энтропии. Именно при смещении несовместимых полимеров увеличение свободной энергии обуславливается в основном уменьшенном энтропийной составляющей [21].

Таким образом, процесс образования ассоциатов из однотипных макромолекул в смесях растворов полимеров идет несравненно интенсивнее, чем в бинарной системе полимер—растворитель любого отдельно взятого компонента смеси.

ԲԱԶՄԱԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ
ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՖԱԶԱՅԻՆ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ

Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Շ. ՍԱՖԱՐՈՎ, Լ. Կ. ՍԻՄՈՆԻԱՆ և Ե. Ս. ԵՂԻՑԻԱՆ

Պոլիմերների լուծույթների ուսումնասիրությունը լուսացրմամբ և դինամիկական երկրեկմամբ, կիրառելով նաև «անտեսանելիության մեթոդը», ցույց է տալիս, որ միկրոբաժանման պրոցեսը պայմանավորված է մոլեկուլյար ասոցիատների առաջացմամբ: Պոլիմերային մոլեկուլների ագրեգացիան խիստ կերպով աճում է բազմակոմպոնենտ սխտեմներում, որտեղ առաջանում են միջմոլեկուլյար ուժեղ փոխազդեցություններ:

PHASE SEGREGATION AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF
MICROMOLECULES IN MULTICOMPONENT SYSTEMS

A. V. GUEVORKIAN, A. Sh. SAFAROV, L. Kh. SIMONIAN
and E. S. EGHIAN

Polymer solutions were investigated by methods of light-scattering and flow double refraction, and applying also the „invisibility“ method. It was shown that microsegregation in polymer solutions is conditioned by molecular associate formation. The segregation phenomenon strongly increases in multicomponent systems where intense intermolecular interactions arise.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, Изд. «Мир», М., 1967.
2. H. G. Elias, H. Lys, Makromolek. chem., 92, 1 (1966); H. G. Elias, H. Lys, Makromol. Chem. 157, 237 (1972); *ibid*, 157, 257 (1972); *ibid*, 157, 263 (1973); J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 137 (1973).

3. В. И. Кулезнев, В. И. Андреева, *Высокомолекулярное соединение*, 4, 1851, (1962).
4. В. И. Кулезнев, Л. Х. Крохина, Ю. И. Лякин, Б. А. Догадкин, *Коллоидный журнал*, 475 (1964).
5. R. Kuhn, H. Cantow, W. Buchard, *Angew. Makromolekul. chem.*, 2, 146 (1968); R. Kuhn, H. Cantow, *Makromol. chem.*, 122, 65 (1969); R. Kuhn, V. Bigdal, H. Cantow, *Angew. Makromol. chem.*, 18, 109 (1971).
6. O. Fuchs, *J. Makromol. Sci.*, A5, 469 (1971).
7. А. А. Тагер, С. А. Вшивков, В. М. Андреева, Т. В. Секачева, *Высокомолекулярное соединение*, А18, 9 (1974); А. А. Тагер, Л. В. Адамова, В. В. Серпинский, М. В. Цилипоткина, там же, А18, 203 (1974).
8. Н. Ф. Бакеев, И. С. Лакоба, *Высокомолекулярное соединение*, А14, 2443 (1972).
9. О. В. Кленина, В. И. Кленин, С. Ф. Френкель, *Высокомолекулярное соединение*, А12, 1271 (1970); S. Frenkel, *Pure Appl. Chem.*, 38, 117 (1974).
10. R. Bewers, *Polymer*, 10, 791 (1969); *J. Appl. Polymer Sci.*, 14, 505 (1970).
11. K. Crandhi, M. Williams, *J. Appl. Polymer Sci.*, 16, 2721 (1972).
12. А. Н. Адамян, А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, *Ученые записки ЕГУ*, вып. 2, 191 (1973).
13. А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, А. Ш. Сафаров, М. Е. Овсепян, *Ученые записки ЕГУ*, вып. 3, 77 (1974).
14. Л. Х. Симонян, А. В. Геворкян, Е. С. Егиян, А. С. Маргарян, С. Г. Тадевосян, *Ученые записки ЕГУ*, вып. 3, 53 (1971).
15. А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, Н. А. Геворкян, Г. А. Чухаджян, *Высокомолекулярное соединение*, Б14, 745 (1972).
16. А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, К. А. Торосян, А. Ш. Сафаров, *Высокомолекулярное соединение*, А16, 385 (1974).
17. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, *ЖЭТФ*, 23, 690 (1962).
18. Д. К. Беридзе, М. И. Шахпаронов, сб. «Критические явления и флуктуации в растворах», Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 21.
19. Э. В. Фрисман, Сюй Мао, *Высокомолекулярное соединение*, 3, 276 (1961).
20. В. И. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, *Структура макромолекул в растворах*, Изд. «Наука», М., 1964.
21. P. Flory, V. Elchinger, R. Orwoll, *Makromol.*, 1, 287 (1968).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ
СИСТЕМЫ $K_2SiO_3-K_3PO_4-H_2O$ ПРИ $20^\circ C$

М. Г. МАНВЕЛЯН, В. Д. ГАЛСТЯН и С. С. ВОСКАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 II 1976

Изучена растворимость в системе $K_2SiO_3-K_3PO_4-H_2O$ при $20^\circ C$ и установлено, что в системе кристаллизуется только фосфорнокислый калий, отсутствует область выделения метасиликата калия. Составы твердых фаз подвержены химическому, термографическому и кристаллооптическому анализам.

Рис. 2, библиограф. ссылок 5.

Система $K_2SiO_3-K_3PO_4-H_2O$ является частью четверной взаимной системы $Na^+, K^+//SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}-H_2O$. Изучение ее связано с разработкой новых моющих композиций на основе щелочно-кремнеземистых соединений и растворимых солей фосфатов [1—3].

Экспериментальная часть

Изучение диаграммы растворимости указанной системы производилось в серебряных ячейках, установленных в термостате при 20° . Осуществлялось периодическое перемешивание растворов. Исходные пересыщенные растворы фосфата и силикаты калия готовились путем полного их растворения в воде с повышением температуры.

Время установления равновесия определялось путем периодического контроля за составом жидкой фазы. Ячейки выдерживались в течение 15 дней. После извлечения ячейки из термостата осуществлялось быстрое отделение фильтрата от осадка вакуум-фильтрованием. Как осадок, так и фильтрат подвергались анализу на K_2O , SiO_2 и P_2O_5 . Содержание P_2O_5 определялось осаждением фосфата в виде пирофосфата магния, K — пламенным фотометром, а SiO_2 — разложением соляной кислотой с последующим промыванием и прокаливанием выпавшего кремнезема. В некоторых случаях часть осадков центрифугировалась при помощи специально приспособленной пробирки, в среднюю часть которой был вставлен стеклянный фильтр, обеспечивающий быстрое отделение осадка от маточного раствора.

Состав твердой фазы устанавливался методом «остатков» Шрейнемакера. Полученные осадки подвергались термографическому и кристаллооптическому исследованиям. На основании полученных данных была построена изотерма растворимости системы $K_2SiO_3-K_3PO_4-H_2O$ при 20° , характеризующаяся наличием одного поля кристаллизации, отвечающего выделению трехводного фосфата калия (рис. 1).

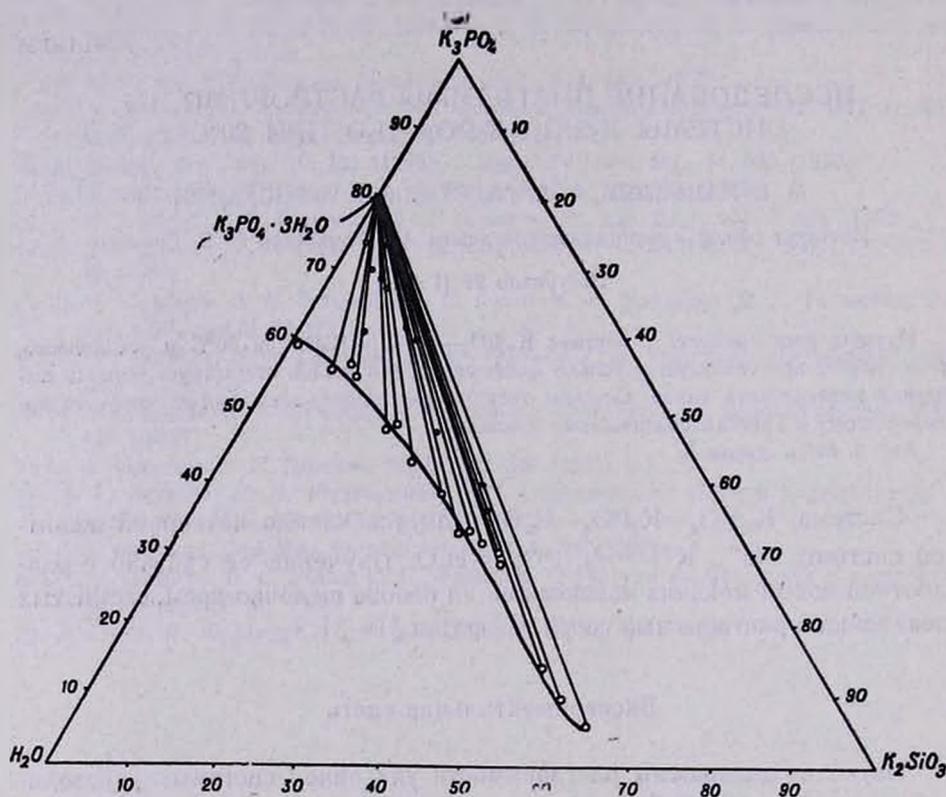


Рис. 1. Диаграмма растворимости $K_2SiO_3-K_3PO_4-H_2O$ при 20° .

Увеличение концентрации силиката калия приводит к выделению фосфата калия. Так, например, если растворимость K_3PO_4 составляет 59,3%, то при содержании K_2SiO_3 , равном 60,41%, растворенное количество K_3PO_4 уменьшается до 7,11%. Таким образом, повышение концентрации силиката калия отрицательно влияет на растворимость K_3PO_4 и содержание его в растворе значительно уменьшается. Как уже было показано [4, 5], метасиликат калия не удалось осадить из растворов, содержащих Na_2SiO_3 ; аналогичная картина наблюдается и в этой системе. Поле, отвечающее кристаллизации K_2SiO_3 , отсутствует.

Из рис. 2, видно, что термограмма осадка, отвечающего $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$, имеет эндоэффекты при 135, 185, 235 и 560° . Эффекты при 135, 185 и 235° соответствуют плавлению кристаллогидрата и дальнейшему удалению кристаллизационной воды. Эффект при 560° связан с плавлением соли.

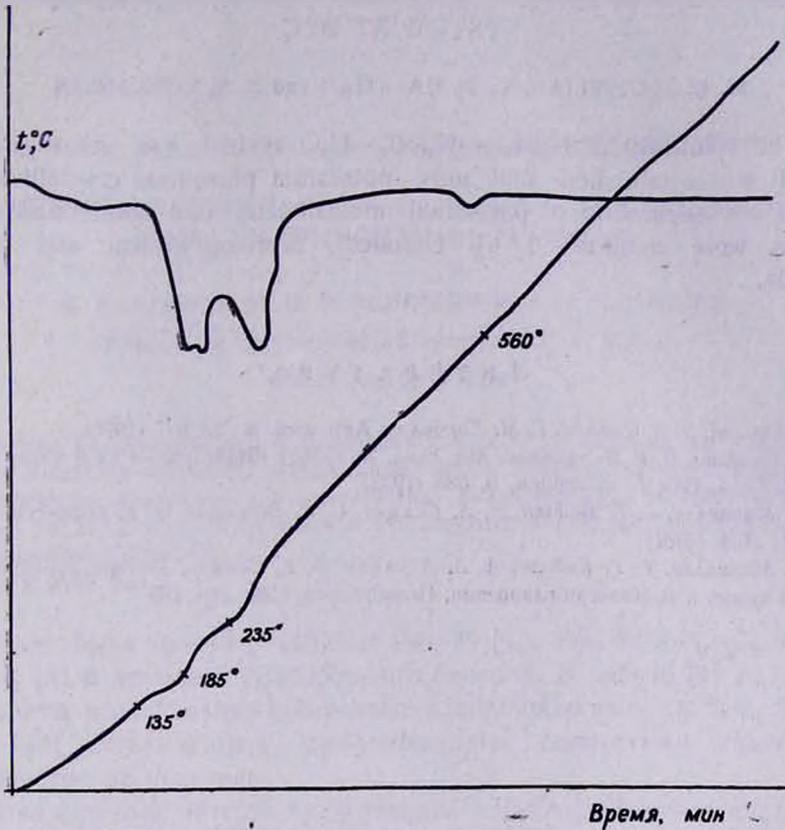


Рис. 2. Термограмма $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$.

$K_2SiO_3-K_3PO_4-H_2O$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 20°C-ՈՒՄ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՏՅԱՆ և Ս. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է $K_2SiO_3-K_3PO_4-H_2O$ սիստեմի լուծելիությունն սկզբնական հագեցած լուծույթը թերմոստատում 20°C-ում հավասարակշռության վիճակի բերելու սկզբունքով: Սիստեմը հավասարակշռության բերելու ժամանակը որոշվել է հեղուկ ֆազի բաղադրությունը պարբերաբար անալիզի ենթարկելով: Պինդ ֆազի բաղադրությունը որոշվել է Շրեյնեմակերսի «մնացորդների» մեթոդով:

Լուծելիության իզոթերմը բնութագրվում է բյուրեղացման մեկ դաշտի առկաությունը, որը համապատասխանում է կալիումի ֆոսֆատի անջատմանը 3,0 մոլ ջրով: Կալիումի սիլիկատի կոնցենտրացիայի մեծացումը նրա պատճառով է ֆոսֆատի անջատմանը, որը և բացասաբար է ազդում նրա լուծելիության վրա: Տարված ուսումնասիրության պայմաններում կալիումի մետասիլիկատի առաջացման դաշտ չի նկատվել:

INVESTIGATION OF THE SOLUBILITY OF $K_2SiO_3-K_3PO_4-H_2O$ SYSTEM AT 20°C

M. G. MANVELIAN, V. D. GALSTIAN and S. S. VOSKANIAN

The solubility of $K_2SiO_3-K_3PO_4-H_2O$ system was investigated at 20°C. It was established that only potassium phosphate crystallises out without any separation of potassium metasilicate. The solid phase components were determined by chemical, thermographical and optical methods.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Г. М. Дарбинян, Арм. хим. ж., 23, 987 (1970).
2. А. В. Неволин, В. Г. Барыльник, Авт. свид. № 193659 (948825)25—4 от 8 марта 1965 г.
3. O. Morgan, Can J. Reseovich, 8, 583 (1933).
4. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Э. Б. Оганесян, ЖПХ, 34, 2154 (1961).
5. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Э. А. Саямян, Материалы совещания по химии и технологии глинозема, Новосибирск, 1960, стр. 185.

УДК 542.941.7+546.92+546.97+546.98+547.532

ИЗУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ Rh—Pt И Rh—Pd КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ БЕНЗОЛА

А. А. АЛЧУДЖАН, Н. З. ЭДИГАРЯН и М. А. МАНТИКЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 29 V 1974

Изучены родий-платиновые и родий-палладиевые катализаторы, оба компонента которых активны в отношении гидрирования бензола. Установлено, что активность родий-платиновых катализаторов и их магнитная восприимчивость меняются симбатно. Найдено, что родий и палладий взаимно активируются и дезактивируются в зависимости от соотношения Rh : Pd.

Рис. 2, библиограф. ссылок 7.

Ранее были изучены системы Pd—Pt [1], Pd—Pt/SiO₂ [2] и Pd—Ni/SiO₂ [3] в процессе гидрирования бензола. В работе [4] изложены результаты исследования смешанных адсорбированных на SiO₂ Rh—Pt и Rh—Pd катализаторов, приготовленных совместным нанесением компонентов на носитель.

Определенный интерес представляло изучение действия платины и палладия на активность родиевых катализаторов без носителя.

Методика экспериментов

Активность катализаторов изучалась на примере модельной реакции гидрирования бензола струйным методом в цельнопаянной аппаратуре, аналогичной описанной в [5]. Методики приготовления катализаторов, изучения активности и ее оценки аналогичны описанным в работе [6].

Были приготовлены и испытаны Rh—Pt (№ 1—3) и Rh—Pd (№ 4—8) катализаторы, содержащие 0,0173 г постоянного компонента — родия, и переменные количества платины и палладия. Катализаторы № 1—3 содержали 66,7, 50,0 и 33,3 ат. % платины, а катализаторы № 4—8 — 85,0, 75,0, 66,7, 50,0 и 33,3 ат. % палладия, соответственно. Для сравнения были приготовлены и испытаны также: один образец родиевого катализатора (№ 9), взятого в вышеуказанном количестве; три образца платиновых катализаторов (№ 10—12), содержащих такие количества платины, которые содержались в катализаторах за № 1—3, соответственно; три образца палладиевых катализаторов (№ 13—15), состоящие из таких количеств палладия, которые содержались в катализаторах за № 4, 7 и 8.

Исходными растворами для приготовления Rh—Pt, Rh—Pd катализаторов служили водные растворы химически чистых треххлористого родия и платинохлористоводородной кислоты, треххлористого родия нитрата палладия, соответственно, с точно установленными титрами.

Результаты исследования и их обсуждение

Кривая изменения активности Rh—Pt катализаторов в зависимости от их состава, представленная на рис. 1 (кр. 1), свидетельствует о том, что по мере увеличения процентного содержания платины активность катализаторов сначала возрастает, затем несколько снижается и вновь растет. На Rh—Pt катализаторах проценты гидрирования выше, чем на родиевом.

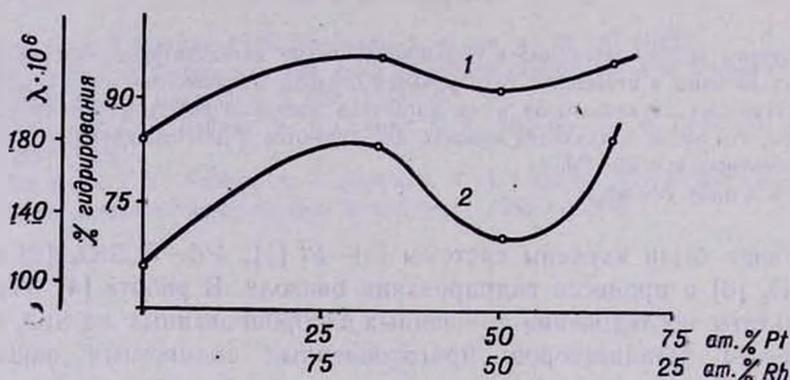


Рис. 1. Зависимость активности и атомной магнитной восприимчивости от состава родий-платиновых металлических катализаторов: 1 — каталитическая активность; 2 — атомная магнитная восприимчивость.

Была рассчитана аддитивная активность Rh—Pt катализаторов. Для катализаторов № 1—3 она оказалась равной 139,74, 129,10 и 110,17%, в то время как их истинная активность составляет 96,18, 93,89 и 96,75%, соответственно. Следовательно, Rh—Pt системы не представляют собой механической смеси и увеличение их общей активности нельзя приписывать все увеличивающимся количествам платины. Это подтверждается и рентгенографическим анализом:

Катализатор	Параметр
50,0% — 50,0%	$a = 3,849 \text{ \AA}$
66,7% — 33,3%	$a = 3,824 \text{ \AA}$
100,0% Rh	$a = 3,797 \text{ \AA}$

Приведенные данные свидетельствуют о том, что Rh—Pt системы представляют собой твердые растворы, что находится в согласии с литературными данными [7]. Чтобы лучше понять причины описанного изменения активности, была определена магнитная восприимчивость родиевого, платинового и родий-платиновых катализаторов*. Оказалось,

* Магнитные измерения выполнены на химфаке МГУ по методу Фарадея с предварительной отжачкой образцов до 10^{-3} мм Hg.

что активность Rh—Pt катализаторов и их магнитная восприимчивость меняются симбатно (рис. 1, кр. 1 и 2). Rh—Pt системы обладают повышенной магнитной восприимчивостью по сравнению с родием и платиной.

В результате созданы высокоактивные Rh—Pt катализаторы, введением в катализатор вместо родия платины, что, несомненно, должно представить практический интерес.

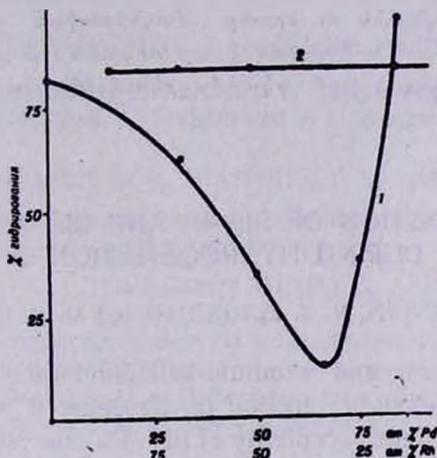


Рис. 2. Зависимость активности от состава родий-палладиевых металлических катализаторов: 1 — при совместном осаждении; 2 — аддитивная активность.

Было установлено, что по мере увеличения содержания палладия активность Rh—Pd катализаторов постепенно уменьшается, при соотношении Rh : Pd = 1 : 2 достигает минимума (~12% гидрирования), затем возрастает и при 85 ат. % палладия достигает ~97% гидрирования (рис. 2, кр. 1). Наблюдаемая зависимость не может быть вызвана увеличением количества палладия в образцах, т. к. такие количества палладиевой черни (катализаторы № 13—15) обладают ничтожной активностью (0,10, 0,15 и 0,18%, соответственно). Если бы исследованные системы представляли собой механическую смесь родия и палладия, то активность катализаторов должна была бы возрастать, но не снижаться. Фактически наблюдаемая активность Rh—Pd катализаторов в основном меньше аддитивной активности соответствующих количеств родия и палладия (рис. 2, кр. 1 и 2). Согласно данным рентгенографического изучения, Rh—Pd катализаторы также представляют собой твердые растворы.

Таким образом, Rh—Pt и Rh—Pd системы, как катализаторы гидрирования бензола, ведут себя совершенно различно, что, по-видимому, в значительной мере определяется различным электронным состоянием этих систем. Однако мы склонны думать, что активность переходных металлов-катализаторов определяется не только наличием непарных d-электронов (или других непарных электронов), но также иными факторами — параметром решетки, энергией связи катализатор-субстрат, соответствием структур катализатора и реагирующих веществ и т. д.

Rh—Pt եվ Rh—Pd հԱՌԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԲԵՆԶՈՒԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Ա. Հ. ԱԼՉՈՒԶՅԱՆ, Ն. Ջ. ԷԴԻԳԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ռոդիում-պլատինական և ռոդիում-պալադիումական կատալիզատորները, որոնց զույգ բաղադրիչներն ակտիվ են բենզոլի հիդրման նկատմամբ: Հաստատված է, որ ռոդիում-պլատինական կատալիզատորների ակտիվությունն ու նրանց մագնիսական ընկալունակությունը փոխվում են սիմբատորեն: Գտնված է, որ ռոդիումը և պալադիումը փոխադարձաբար ակտիվացնում կամ ակտիվազրկում են իրար կախված Rh:Pd հարաբերությունից:

INVESTIGATION OF Rh—Pt AND Rh—Pd MIXED CATALYSTS DURING HYDROGENATION OF BENZENE

A. H. ALCHUJIAN, N. Z. EDIGARIAN and M. A. MANTIKIAN

Rhodium-platinum and rhodium-palladium catalysis were investigated in the hydrogenation reaction of benzene. It was established that the activity and magnetic receptivity of Rh—Pt catalysts change synchronously. It was found that rhodium and palladium activate or inactivate each other respectively depending on Rh/Pd ratio.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Алчуджан, М. А. Инджикян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 38, 1465 (1959).
2. A. A. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 307 (1960); A. A. Алчуджан, Н. З. Эдигарян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, Э (1968).
3. A. A. Алчуджан, М. А. Мантикян, М. М. Ахвердян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 244 (1965).
4. A. A. Алчуджан, Н. З. Эдигарян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 23, 3 (1970).
5. A. A. Алчуджан, Е. Т. Крестостурян, Сб. научн. тр. ЕрПИ, 16, 137 (1957).
6. A. A. Алчуджан, Н. З. Эдигарян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 22, 976 (1969).
7. В. А. Немилов, Н. М. Воронов, Изв. Ин-та по изучению платины АН СССР, 12, 27 (1935).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.53:547.333+547.315.224+547.315.2261

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β , γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XXXII. АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗИЛ- И ЦИКЛОГЕКСИЛАМИНОВ
 СТИРОЛОМ, БУТАДИЕНОМ И ИЗОПРЕНОМ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Э. М. АСАТРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных
 продуктов. Ереван

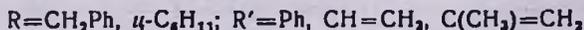
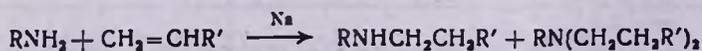
Поступило 1 XII 1975

Показано, что алкилирование бензил- (I) и циклогексилamina (II) стиролом (III), бутадиеном (IV) и изопреном (V) в присутствии каталитических количеств натрия приводит к соответствующим моно- и диалкилированным продуктам. Взаимодействие продуктов моноалкилирования с III, IV или V с высокими выходами получены смешанные третичные амины.

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Ранее было установлено, что алкилирование пропил- и бутиламинов (VI, $K_b = 2,8 \cdot 10^{-4}$) стиролом в зависимости от соотношения компонентов можно направить в сторону образования вторичного или третичного аминов. В отличие от этого в случае изопрена из-за внутримолекулярного протонирования промежуточного карбаниона не удается остановить реакцию на стадии моноалкилирования [1].

Настоящая статья является продолжением этих исследований и посвящена взаимодействию бензил- (I, $K_b = 2,3 \cdot 10^{-5}$) и циклогексиламинов (II, $K_b = 4,4 \cdot 10^{-4}$) со стиролом (III), бутадиеном (IV) и изопреном (V) в присутствии каталитических количеств натрия (табл. 1).



Исходя из значений K_b I и II можно было ожидать, что алкилирование II должно протекать легче, чем I. Однако, как видно из данных табл. 1, алкилирование I по сравнению с II протекает быстрее и завершается за час. Этот факт, по-видимому, можно объяснить превалированием стерических препятствий в II над электронными в I. Справедливость такого заключения видна также на примере взаимодействия I и II с III. Так, если при изменении мольного соотношения I и III удается направить реакцию преимущественно в сторону образования вторичного и третичного аминов, то в случае II даже при соотношении 1:2 в ос-

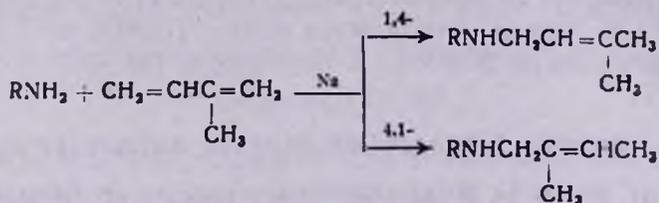
Алкилирование первичных аминов непредельными соединениями

Таблица 1

Исходные реагенты		Амлы: олсфин, моли	Продолжительность взаимности действия, час	Выход, %		Т. кип., °С/мм		n _D ²⁰		d ₄ ²⁰		N, %			
амин	олефин			вторич. амин	третич. амин	вторич. амин	третич. амин	вторич. амин	третич. амин	вторич. амин	третич. амин	най-дено	вычислено	най-дено	вычислено
VI*	III	2:1	1	51	29										
		1:2		16	53										
	V	2:1	1	29	46										
		1:2		6	51										
I		2:1		83	7										
		1:1	1	68	24	163/5	2.0/5	1,5665	1,5786	1,0456	1,0923	6,69	6,63	4,36	4,43
		1:2		23	58										
II	III		1	77	—										
		2:1	3	79	12										
		1:1	1	60	2	105—108/1	175—176/1	1,5230	1,5460	0,9447	0,7498	7,23	7,36	5,01	4,79
			3	67	23										
		1:2	1	68	5										
			3	61	33										
I		2:1		23	56										
		1:1	1	18	63	85—86/5	96—97,5	1,5189	1,5130	0,9857	0,9271	8,82	8,69	6,40	6,51
		1:2		13	77										
II	IV		1	39	26										
		2:1	3	35	42										
		1:1	1	29	28										
			3	27	50	125/4	135,4	1,4669	1,4580	0,8520	0,8728	10,25	10,00	6,88	7,22
		1:2	1	13	74										
			3	5	84										
I	V	2:1		53	19										
		1:1	1	46	14	110/5	135/5	1,5202	1,5161	0,9183	0,9394	8,26	8,00	6,13	5,76
		1:2		48	21										
II			1	52	10										
		2:1	3	71	11										
		1:1	1	40	7	87—88/5	115—116/5	1,4711	1,4770	0,8703	0,8797	8,39	8,43	6,14	5,95
			3	45	9										
		1:2	1	46	7										
			3	51	25										

* Данные работы [1].

новном образуется вторичный амин. При взаимодействии I и II с IV основным продуктом реакции является третичный амин, с V — вторичный, что объясняется меньшей электрофильностью V по сравнению с IV. Все полученные амины по ГЖХ являются индивидуальными продуктами. Исключение составляют амины, полученные из V, которые являются смесью двух вторичных аминов в соотношении 3,5 : 1. Можно было предположить, что имеет место изомеризация продукта 1,4-присоединения в енамины или имины [2, 3]. Однако тот факт, что состав смеси после многочасового кипячения с 10% серной кислотой и дальнейшего подщелачивания не меняется, свидетельствует о том, что на самом деле имеют место как 1,4-, так и 4,1-присоединения.



На примере взаимодействия пиперидина с V также было установлено образование продуктов 1,4- и 4,1-присоединения в соотношении 3,5:1. В соответствии с этим смесью двух веществ являются и смешанные третичные амины, содержащие C_5H_9 группу.

Исходя из продуктов моноалкилирования нами с высокими выходами получены смешанные третичные амины (табл. 2).

Таблица 2

Смешанные третичные амины

Исходные реагенты		Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	N, %	
вторич. амин	олефин					найденно	вычислено
I + III	IV	75	155—156/3	1,5538	0,9760	4,77	5,01
I + IV	III	74	155—156/3	1,5538	0,9760	4,77	5,01
I + III	V	95	173—174/5	1,5435	0,9696	5,41	5,16
I + V	III	84	173—174/5	1,5435	0,9696	5,41	5,16
I + IV	V	72	110—112/2	1,5120	0,9176	6,24	6,11
I + V	IV	95	110—112/2	1,5120	0,9176	6,24	6,11
II + III	IV	79	153—155/5	1,5219	0,9453	5,47	5,44
II + IV	III	77	153—155/5	1,5219	0,9453	5,47	5,44
II + III	V	72	157—158/3	1,5155	0,9867	5,33	5,13
II + V	III	63	157—158/3	1,5155	0,9867	5,33	5,13
II + IV	V	72	103—104/4	1,4781	0,8657	6,17	6,33
II + V	IV	93	103—104/4	1,4781	0,8657	6,17	6,33

Индивидуальность полученных продуктов установлена с помощью ГЖХ, структура—ИК спектроскопией и данными элементного анализа.

Экспериментальная часть

Взаимодействие первичных и вторичных аминов с III, IV и V. Смесь 0,1—0,2 моля амина, 0,1—0,2 моля III или V, 0,1 г натрия и 0,05 г неозона «Д» перемешивали при 40° 1—3 часа. В случае IV в смесь 0,1—0,2 моля амина, 0,1 г натрия, 0,05 г неозона «Д» подавали 0,1—0,2 моля IV, перемешивание продолжали при 40° 1—3 часа. Перегонкой выделены продукты реакции.

При получении смешанных третичных аминов брали 3-кратный избыток олефина по отношению к вторичному амину, реакцию смесь перемешивали 3 часа при 40°.

ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40—50 мл/мин, неподвижная фаза—ИДЭГС 10% на хроматоне Н, размер колонки 2000×3 мм, температура 160—250°.

β, γ -ԱԳԵՑԱՄ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

XXXII. ԲԵՆԶԻԼ- ԵՎ ԿԻԿԼՈՅԵՄԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԿԻԼԱՑՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼՈՎ, ԲՈՒՏԱԴԻԵՆՈՎ ԵՎ ԻՋՈՊՐԵՆՈՎ

Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՅԱՆ, Է. Մ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

*Ցույց է տրված, որ բենզիլ- և ցիկլոհեքսիլամինների ալկիլացումը ստի-
րոլով, բուտադիենով և իզոպրենով նատրիումի կատալիտիկ քանակությու-
նների առկայությամբ բերում է համապատասխան մոնո- և դիալկիլացված ար-
գասիքների:*

*Մոնոալկիլացված արգասիքների փոխազդեցությունը շահեցած միա-
ցությունների հետ բարձր ելքերով բերում է խառը երրորդային ամինների:*

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF
 β, γ -UNSATURATED AMINES

XXXII. ALKYLATION OF BENZYL AND CYCLOHEXYLAMINES
WITH STYRENE, BUTADIENE AND ISOPRENE

A. Ts. MALKHASSIAN, E. M. ASSATRIAN and G. T. MARTIROSSIAN

It was shown that alkylation of benzylamine (I) and cyclohexyl-
amine (II) with styrene (III), butadiene (IV), and Isoprene (V) in the
presence of catalytic amounts of metallic sodium leads to mono and di-
alkyl products. The former produce mixed tertiary amines in high yields
when reacted with unsaturated compounds III, IV or V.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 6, 446 (1970).
2. Г. Т. Мартиросян, М. Г. Инджикян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 20, 275 (1967).
3. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 494 (1972).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

XII. СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА N-АРАЛКИЛ-6,7-ДИМЕТОКСИ-4-СПИРО(4-ТЕТРАГИДРОПИРАН)-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ И ИХ РАЗОМКНУТЫХ АНАЛОГОВ

Э. А. МАРҚАРЯН, Ж. С. АРУСТАМЯН, С. С. ВАСИЛЯН И К. Ж. МАРҚАРЯН

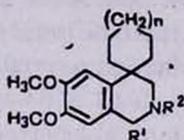
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миндзояна АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 III 1975

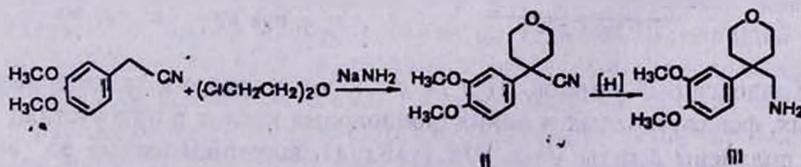
Конденсацией 4-(3,4-диметоксифенил)-4-аминометилтетрагидропирана с формальным синтезирован 6,7-диметокси-4-спиро(4-тетрагидропиран)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин. Взаимодействием его с хлорангиридами ароматических кислот получены амиды, восстановленные до соответствующих аминов. Изучено спазмолитическое и противоаритмическое действие описанных соединений.

Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

В ранее опубликованных нами работах описаны производные тетрагидроизохинолинов сердечно-сосудистого действия, содержащие спироциклоалкановые заместители в положении 4 (I) [1,2]. Продолжая изучение биологических свойств подобных структур, мы синтезировали некоторые аналоги I, имеющие в спироциклоалкановом кольце кислород.



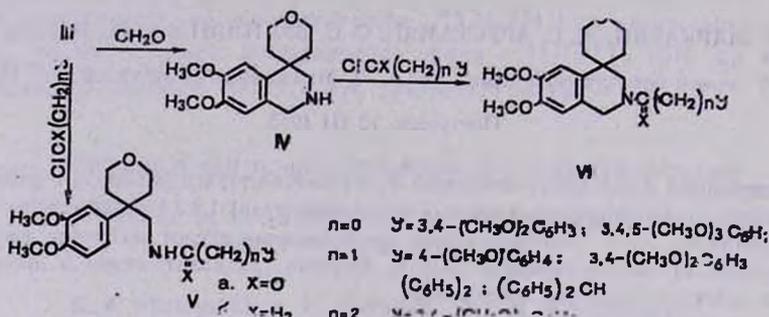
В частности, получены замещенные тетрагидроизохинолины и их разомкнутые аналоги со спиротетрагидропирановым заместителем в положении 4. Конденсацией нитрила 3,4-диметоксифенилуксусной кислоты с β,β'-дихлордиэтиловым эфиром получен нитрил 4-(3,4-диметоксифенил)тетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (II). Используя в качестве растворителя толуол, а конденсирующего агента — технический амид натрия, удалось достичь 58% выхода [3].



Нитрил II был восстановлен до 4-(3,4-диметоксифенил)-4-аминометилтетрагидропирана (III) в присутствии скелетного никеля двумя методами: водородом в автоклаве и гидратом гидразина. Последний обеспечивает более высокий выход. Попытки восстановления II в III алюмогидридом лития (АГЛ) не увенчались успехом.

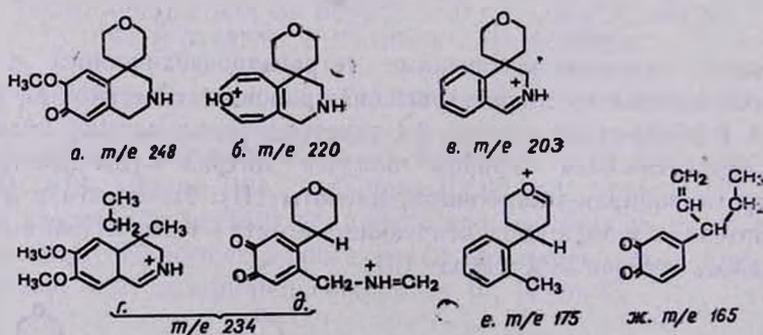
Амин III конденсацией с формалином через основание Шиффа по Пиктэ-Шленглеру превращен в 6,7-диметокси-4-спиро(4'-тетрагидропиран)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (IV).

В ИК спектре последнего имеется полоса поглощения вторичного амина в виде четкого пика средней интенсивности при 3350 см^{-1} .



Спектр ПМР в области поглощения ароматических протонов обнаруживает синглеты при 6.4 и 6.8 м. д., а также характерные химические сдвиги других протонов.

В масс-спектре IV максимальным является пик молекулярного иона 263 (M^+), что говорит о значительной устойчивости IV к электронному удару. Малоинтенсивными являются пики ионов ($\text{M}-1$) и ($\text{M}+1$). Согласно спектру, фрагментация протекает по трем возможным направлениям. Для ароматического ядра она связана с последовательным выбросом CH_3 (а), CO (б) и H_2O (в), для гетероциклических же колец—с а-разрывом (г, д, е, ж) [4].



Конденсацией аминов III и IV с хлорангидами замещенных бензойных, фенилуксусных и фенилпропионовых кислот в присутствии пиридина получены амиды Va и VIa (табл. 1), восстановленные до аминов Vб и VIб. Восстановление проведено АГЛ в эфирном и бензольном ра-

створах. Амины Vб и VIб охарактеризованы в виде гидрохлоридов (табл. 2), т. к. при перегонке оснований наблюдается разложение.

Рассмотрены ИК спектры аминов III, IV, Vб, VIб и амидов Va, VIa.

Изучено спазмолитическое действие описанных соединений [5].

Установлено, что все вторичные амины Vб и тетрагидроизохинолины VIб в концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ г/мл понижают тонус, подавляют амплитуду спонтанных сокращений кишки и полностью снимают контрактуру, вызванную хлористым барием ($1 \cdot 10^{-4}$ г/мл).

Изучено также их противоритмическое действие на экспериментальной модели аритмии сердца, вызванной электрическим током [5—7]. Соединения из группы VIб — $n=1$, $Y=(C_6H_5)_2$ и $n=1$, $Y=3,4-(CH_3O)_2C_6H_3$, а также Vб — $n=1$, $Y=(C_6H_5)_2$ в дозе 3 мг/кг при внутривенном введении обладают слабовыраженным противоритмическим действием.

Гипотензивное действие описанных соединений слабо выражено. Лишь Vб — $n=1$, $Y=(C_6H_5)_2$ в дозе 3 мг/кг вызывает кратковременное гипотензивное действие (на 20—30 мм рт. ст.).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, ПМР — на спектрометре «Varian-60 А» с внутренним эталоном ТМС в растворе $CDCl_3$. Масс-спектр снят на спектрометре МХ-1303. ТСХ проведена на незакрепленном слое окиси алюминия II степени активности. проявить — пары йода. Системы: А, бензол—ацетон (4:1); Б, этанол — ацетон (4:2).

Нитрил 4-(3,4-диметоксифенил)тетрагидропирин-4-карбоновой кислоты (II). К 70,8 г (0,4 моля) нитрила 3,4-диметоксифенилуксусной кислоты в 100 мл безводного толуола прибавили 39 г (1 моль) тонкоизмельченного амида натрия и 60 г (0,42 моля) β, β' -дихлордиэтилового эфира. Реакционную смесь нагревали при перемешивании 2 часа при 65—70° и 4 часа при 100—110°. По охлаждении смесь отфильтровали, фильтрат промыли водой (3 раза по 30 мл) и растворитель отогнали. Остаток перегнали в вакууме. Выход 57,3 г (58,3%), т. кип. 185—190°, 0,5 мм, т. пл. 69—70° (из эфира). Найдено %: С 68,39; Н 7,22; N 5,70. $C_{14}H_{17}NO_3$. Вычислено %: С 68,01; Н 6,87; N 5,66. ТСХ (система А) выявила одно пятно — R_f 0,58. В масс-спектре наблюдаются пики с m/e 247 (M^+), 203, 189, 172, 163.

4-(3,4-Диметоксифенил)-4-аминометилтетрагидропирин (III). К 24,7 г (0,61 моля) нитрила II, растворенного в 150 мл метанола, добавили 12 г скелетного никеля и смесь довели до кипения. К кипящей смеси прикатали 200 мл гидрата гидразина и нагревание продолжили до прекращения выделения аммиака. Раствор декантировали от катализатора и растворитель отогнали. Остаток растворили в 100 мл бензола и промыли водой (2 раза по 30 мл). После отгонки растворителя остаток

перегнали в вакууме. Выход 20 г (74,2%), т. кип. 174—176°/0,4 мм, n_D^{20} 1,5492. d_4^{20} 1,1577. Найдено %: С 67,02; Н 8,61; N 5,81. $C_{14}H_{21}NO_3$. Вычислено %: С 66,87; Н 8,38; N 5,57. Т. пл. гидрохлорида 235—236° (из этанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3200—3500 (NH_2).

6,7-Диметокси-4-спиро(4-тетрагидропиран)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (IV) получен конденсацией 25,1 г (0,1 моля) амина III с 12,8 мл 20% формалина аналогично [1]. Выход 17,6 г (68,2%), т. пл. 123—124° (из бензола). Найдено %: С 68,65; Н 7,62; N 5,00. $C_{15}H_{21}NO_3$. Вычислено %: С 68,40; Н 8,03; N 5,33. Т. пл. гидрохлорида 252—253° (из этанола). ТСХ (система А)— R_f 0,48. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3350 (NH). Масс-спектр: 263 (M^+), 248, 234, 206, 189, 175, 165. ПМР спектр, м. д.: 6,2—6,8 (2H аром. протоны, дублет), 3,18 (NH, синглет), 1,2—2,1 (мультиплет).

Таблица 1

Тетрагидропираны Va и тетрагидроизохинолины VIa

Соединение	Y	n	Выход, %	Т. пл., °C	С, %		Н, %		N, %		R_f
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
Va	$3,4-(CH_3O)_2C_6H_3$	0	76,7	49—50	67,03	67,22	6,85	7,02	3,25	3,37	0,47
	$3,4,5-(CH_3O)_3C_6H_2$	0	78,3	147—148	64,92	64,71	6,89	7,03	3,01	3,14	0,41
	$4-(CH_3O)C_6H_4$	1	81,3	127—128	68,80	69,16	6,99	7,30	3,71	3,50	0,63
	$3,4-(CH_3O)_2C_6H_3$	1	85,0	152—153	67,33	67,01	6,91	7,25	3,45	3,26	0,43
	$(C_6H_5)_2$	1	82,7	139—140	75,26	75,48	6,80	7,01	3,29	3,14	0,51
	$3,4-(CH_3O)_2C_6H_3$ $(C_6H_5)_2CH$	2 1	75,2 88,8	масло масло	67,42 76,01	67,69 75,78	7,35 7,03	7,48 7,24	2,99 3,13	3,15 3,04	0,42 0,53
VIa	$3,4-(CH_3O)_2C_6H_3$	0	83,3	152—153	67,21	67,43	6,69	6,85	3,41	3,28	0,60
	$3,4,5-(CH_3O)_3C_6H_2$	0	92,5	196—197	65,89	65,64	7,03	6,80	3,27	3,06	0,61
	$4-(CH_3O)C_6H_4$	1	96,4	65—66	69,98	70,06	6,89	7,09	3,28	3,40	0,67
	$3,4-(CH_3O)_2C_6H_3$	1	96,5	165—166	68,34	68,02	7,01	7,08	3,02	3,17	0,63
	$(C_6H_5)_2$	1	90,2	198—199	76,08	76,12	7,05	6,82	2,89	3,06	0,80
	$3,4-(CH_3O)_2C_6H_3$ $(C_6H_5)_2CH$	2 1	83,2 81,2	69—70 143—144	63,29 76,22	68,56 76,37	7,11 6,72	7,31 7,06	3,02 3,25	3,07 2,96	0,67 0,80

4-Арил-(или аралкил)амидометил-4-(3,4-диметоксифенил)тетрагидропираны (Va, табл. 1) и N-арил(или аралкил)карбонил-6,7-диметокси-4-спиро(4-тетрагидропиран)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины (VIa, табл. 1) получены конденсацией эквивалентных количеств аминов III и IV с хлорангидридами кислот в присутствии пиридина в бензольном растворе по [2]. Смесь кипятили 6 час., обработали 5% HCl, промыли водой до нейтральной реакции и растворитель отогнали. Остаток кристаллизовали из эфира и перекристаллизовали из бензола. ТСХ (система А). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3320—3325 (NH), 1640—1645 (карбонил).

Таблица 2

Гидрохлориды аминометилтетрагидропиранов V6 и тетрагидроизохинолинов VI6

Соединение	Y	n	Выход, %	Т. пл., °C	C, %		H, %		N, %		Cl, %		R _f
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
V6	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	0	65,3	120—121	62,85	63,07	7,48	7,36	2,93	3,19	8,26	8,10	0,60
	3,4,5-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	0	61,5	227—228	61,99	61,60	7,26	7,32	3,01	2,98	7,48	7,58	0,58
	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	1	60,2	171—172	63,65	63,78	7,26	7,58	3,21	3,09	7,91	8,07	0,63
	4-(CH ₃ O)C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂	1	59,4	151—152	65,62	65,46	7,55	7,64	3,21	3,31	8,31	8,41	0,78
		1	68,5	162—163	71,62	71,85	7,31	7,30	3,22	2,99	7,31	7,58	0,78
	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ (C ₆ H ₅) ₂ CH	2	67,8	109—110	64,21	64,44	7,56	7,78	2,81	2,99	7,71	7,62	0,65
		1	63,3	161—162	72,01	72,24	7,31	7,52	2,67	2,90	7,61	7,36	0,77
VI6	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	0	66,5	213—214	63,85	64,06	7,25	7,17	3,05	3,11	7,59	7,88	0,77
	3,4,5-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	0	61,3	221—222	62,64	62,84	6,91	7,08	2,78	2,92	7,11	7,39	0,79
	4-(CH ₃ O)C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂	1	59,3	192—193	66,27	66,42	7,56	7,44	3,01	3,22	8,00	8,18	0,74
	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ (C ₆ H ₅) ₂	1	69,7	174—175	64,58	64,71	7,27	7,16	2,89	3,02	7,48	7,65	0,69
		1	54,2	226—227	72,27	72,54	7,26	7,16	3,01	2,91	7,56	7,39	0,79
	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ (C ₆ H ₅) ₂ CH	2	58,2	214—215	65,01	65,33	7,25	7,36	3,21	2,91	7,34	7,46	0,67
		1	55,1	200—201	72,93	72,92	7,63	7,34	2,95	2,83	6,86	7,17	0,83

Гидрохлориды 4-(3,4-диметоксифенил)-4-арил (или аралкил) аминометилтетрагидропиранов (V6, табл. 2). Раствор из 0,01 моля амида Va в 30 мл абс. бензола прикапали к раствору 1,17 г (0,03 моля) АГЛ в 50 мл абс. эфира. Реакционную смесь кипятили 12 час., затем охладили ледяной водой и к ней прикапали 5 мл 8% раствора едкого натра. Смесь отфильтровали, фильтрат дважды промыли водой и высушили над сульфатом натрия. Растворитель отогнали, остаток растворили в 50 мл эфира и действием эфирного раствора хлористого водорода получили гидрохлорид. Все V6 перекристаллизованы из смеси ацетон-эфир. ТСХ (система Б). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200—3300 (NH).

Гидрохлориды N-аралкил-6,7-диметокси-4-спиро(4-тетрагидропиран)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов (VI6, табл. 2) получены аналогично предыдущему—восстановлением амидов VIa. ТСХ (система Б).

ԻԶՈՔԻՆՈՒԻՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXII. 2-ԱՐԻԼԱԿԻԼ-4-ՍՊԻՐՈ(4-ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆ)-6,7-ԴԻՄԵՔՕՔՍԻ-1,2,3,4-ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՒԻԶՈՔԻՆՈՒԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԲԱՑ ԱՆԱԼՈՎՆԵՐԻ ՄԵԹԵԶԸ ԵՎ ԴԵԿԼՐԱԵԱԿԱՆ ՀԱՅՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ժ. Ս. ԱՌՈՒՍԱՄՅԱՆ, Ս. Ս. ՎԱՍԻՅԱՆ Ե Կ. Ժ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

4-(3,4-Դիմեթօքսիֆենիլ)-4-ամինոմեթիլտետրապիրանի (III) կոնդենսացմամբ ֆորմալինի հետ սինթեզված է 4-սպիրո-(4-տետրապիրո-)

պիրան)-6,7-դիմեթօքսի-1,2,3,4-տետրահիդրօքինոլին (IV): Տեղակալված արոմատիկ Թթուների քլորանհիդրիդների հետ (III և IV) փոխազդեցությամբ ստացվել են V և VI ամիդները, որոնք այնուհետև վերականգնվել են մինչև համապատասխան ամինների (V և VI):

Ուսումնասիրված են ստացված միացությունների սպազմոլիտիկ և հա-
վաարիթմիկ հատկությունները:

ISOQUINOLINE DERIVATIVES

XII. SYNTHESIS AND PHARMACOLOGICAL ACTIVITY OF 2-ARYLALKYL-4-SPIRO-(4-TETRAHYDROPIRAN)-6,7-DIMETHOXY-1,2,3,4-TETRA- HYDROISOQUINOLINES AND THEIR ACYCLIC ANALOGS

E. A. MARKARIAN, Zh. S. ARUSTAMIAN, S. S. VASSILIAN
and K. Zh. MARKARIAN

4-Spiro-(4-tetrahydropyran)-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquino-
line has been prepared by condensation of 4-(3,4-dimethoxyphenyl)-4-
aminomethyltetrahydropyran with formalin. By interaction of the above
amines with substituted aromatic acid chlorides the corresponding amides
have been obtained. The latter were reduced to the corresponding
amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, К. Ж. Маркарян, Арм. хим. ж., 28, 829 (1975).
2. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, ХГС, 1971, 637.
3. O. Elsleb, Ber., 74B, 1433 (1941).
4. Г. Будзикович, К. Джерасси, Д. Уильямс, Интерпретация масс-спектров органических соединений, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 127, 222.
5. J. Rothberger, H. Winterberg, Pflug-Arch. ges. Physiol., 131, 387 (1910).
6. Г. Берн, Функции химических передатчиков вегетативной нервной системы, ИЛ, М., 1961, стр. 45.
7. T. Lewis, H. S. Fell, W. D. Stroud, Heart, 7, 191 (1920).

УДК 547.678:6/01

СИНТЕЗ 2-МЕТОКСИ-4,6-БИС(*n*-КАРБОКСИФЕНОКСИ)-S-ТРИАЗИНА И ПОЛИМЕРЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Г. М. ПОГОСЯН, И. А. АСАТУРЯН и В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

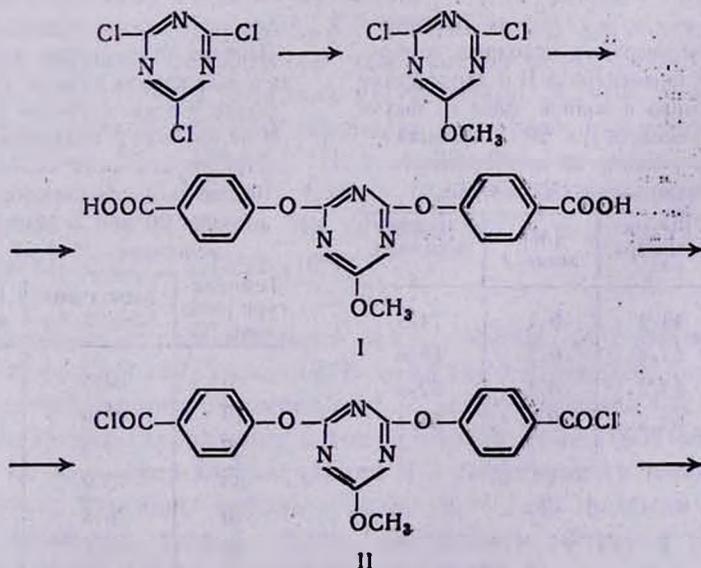
Поступило 10 XII 1975

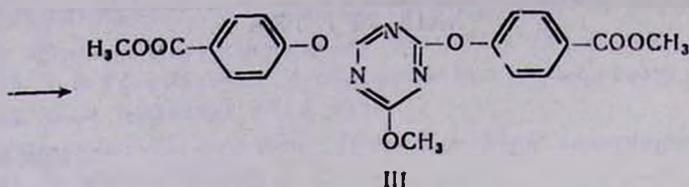
Осуществлен синтез 2-метокси-4,6-бис-(*n*-карбоксифенокси)-симм-триазина, его хлорангидрида и диметилового эфира. Изучена межфазная поликонденсация указанного хлорангидрида с этиленгликолем, этилендиамином и гидрохиноном, а также некоторые свойства полученных полимеров.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Введение симметричного триазинового цикла в полимерные цепи приводит к повышению термостойкости полимеров [1]. Представлялось интересным сочетать триазиновый цикл с ароматическими кольцами с карбоксильными группами, чтобы проследить влияние указанных систем на процесс поликонденсации и свойства образующихся при этом полимеров.

С этой целью нами синтезированы 2-метокси-4,6-бис-(*n*-карбоксифенокси)-симм-триазин, его хлорангидрид, диметиловый эфир и изучена поликонденсация хлорангидрида II с этиленгликолем, этилендиамином и гидрохиноном на границе раздела фаз по схеме





2-Метокси-4,6-бис-(*p*-карбоксифенокси)-симм-триазин (I) был получен конденсацией 2,4-дихлор-6-метокси-симм-триазина с 4-оксифеновой кислотой в присутствии едкого натра. Хлорангидрид II получили взаимодействием I с хлористым тиоилом, а диметилловый эфир III — действием метанола на хлорангидрид II в присутствии триэтиламина.

Межфазную поликонденсацию проводили контактом раствора хлорангидрида II в хлороформе с водно-щелочными растворами этиленгликоля, этилендиамина и гидрохинона при энергичном и постоянном перемешивании. На примере поликонденсации хлорангидрида II и этилендиамина исследована зависимость выхода полимера от концентрации исходных веществ в каждой фазе (табл. 1) и от температуры (табл. 2) при эквимольном соотношении компонентов (1:1). Из данных табл. 1 видно, что наибольший выход полиамида наблюдается при концентрации исходных веществ $[M] = 0,1$ моль/л, из табл. 2 — в изученных условиях оптимальной температурой является 20—30°.

Для первичной характеристики полученных полимеров определяли их характеристические вязкости ($[\eta]$) (с помощью вискозиметра Уббелюде) в диметилформамидных растворах полимеров при 20° и температуры плавления в капиллярах (табл. 3). Все полученные полимеры представляют собой белые порошки, не растворимые в обычных органических растворителях и растворимые в диметилформамиде, *m*-крезоле и муравьиной кислоте.

Таблица 1

Влияние концентрации исходных компонентов $[M]$ хлорангидрида II в хлороформе и этилендиамина в водной фазе на выход полимера; температура 20°С, продолжительность реакции 30 мин., скорость перемешивания 1500 об/мин

$[M]$, моль/л	Выход полимера, %	$[M]$, моль/л	Выход полимера, %
0,006	46,9	0,1	74,0
0,012	53,4	0,2	68,0
0,025	59,2	0,4	62,4
0,05	66,3	0,6	54,4

Таблица 2

Влияние температуры на взаимодействие хлорангидрида II в хлороформе и этилендиамина в водной фазе на выход полимера; концентрация исходных компонентов 0,1 моль/л, продолжительность реакции 30 мин., скорость перемешивания 1500 об/мин

Температура реакции, °С	Выход полимера, %	$[\eta]$ полимера, дл/г
0	26,3	—
10	61,5	0,16
20	71,9	0,16
30	75,0	0,18
40	70,8	0,17
50	70,1	0,17

Экспериментальная часть

Цианурхлорид [3], этиленгликоль, этилендиамин, гидрохинон [4] и 4-оксибензойная кислота [5] были очищены согласно указанным литературным источникам. 2,4-Дихлор-6-метокси-симм-триазин синтезировал по [2].

2-Метокси-4,6-бис-(*p*-карбоксифенокси)-симм-триазин (I). К 24,5 г (0,136 моля) 2,4-дихлор-6-метокси-симм-триазина в 200 мл ацетона при энергичном перемешивании прикапали 37,7 г (0,272 моля) 4-оксибензойной кислоты в 200 мл 2,7 *n* раствора едкого натра, поддерживая температуру реакционной смеси не выше 20°. Смесь при этой температуре перемешивали еще 1,5—2 часа, затем отогнали ацетон и остаток подкислили соляной кислотой до pH 1. Образовавшийся белый осадок отфильтровали, промыли холодной водой и высушили в вакуум-эксикаторе при 50—60°. Получено 43 г (82,4%) I с т. пл. 249—251° (из смеси диоксана-вода, 1:5). Найдено %: С 56,58; Н 3,66; N 11,25, $C_{18}H_{13}N_3O_7$. Вычислено %: С 56,39; Н 3,41; N 10,96. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C-C, C-N}$ 1590—1610; $\nu_{Ar-COON}$ 1690; $\nu_{-OH \text{ кнсл.}}$ 3100—3400.

Хлорангидрид 2-метокси-4,6-бис-(*p*-карбоксифенокси)-симм-триазина (II). Смесь 10 г (0,026 моля) I и 37,2 г (0,31 моля) хлористого тионила кипятили 6—8 час. После удаления избытка хлористого тионила остаток вылили в стакан с петролевым эфиром. Выпавший белый осадок отфильтровали и перекристаллизовали из смеси бензол-гексан (1:2). Получено 8,72 г (80,0%) II с т. пл. 149—151°. Найдено %: С 51,54; Н 2,85; N 9,75; Cl 16,70. $C_{18}H_{11}N_3Cl_2O_5$. Вычислено %: С 51,21; Н 2,63; N 10,0; Cl 16,87. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C-C, C-N}$ 1590—1605; ν_{C-Cl} 1760.

Диметиловый эфир 2-метокси-4,6-бис-(*p*-карбоксифенокси)-симм-триазина (III). К смеси 25 мл метанола, 4 г триэтиламина при интенсивном перемешивании прикапали 5 г (0,0115 моля) хлорангидрида II в 20 мл хлороформа, поддерживая температуру реакционной массы 40°. Смесь кипятили 4 часа, отогнали растворители, остаток разбавили водой, отфильтровали, промыли петролевым эфиром и высушили на воздухе. Получено 3,8 г (78,4%) III, т. п. 88—90° (из смеси ацетон-вода, 1:2). Найдено %: С 58,58; Н 4,31; N 10,11. $C_{20}H_{17}N_3O_7$. Вычислено %: С 58,37; Н 4,16; N 10,28. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{C-O-C} 1120—1160; ν_{C-CR} 1741; $\nu_{C-C, C-N}$ 1580—1600.

Межфазная поликонденсация хлорангидрида II с этиленгликолем, этилендиамином и гидрохиноном. В пробирку с мешалкой, капельной воронкой и термометром поместили 0,1 М водно-щелочной раствор гликоля, диамина или гидрохинона и при перемешивании (1500 об/мин) прикапали 1,0 М раствор хлорангидрида II в хлороформе в течение 10 мин. Полученные полимеры отфильтровали, тщательно промыли последовательно метанолом, теплой водой, диэтиловым эфиром и высушили в вакууме при 40—45° до постоянного веса (табл. 3).

Свойства полимеров на основе хлорангидрида II

Второй компонент	Выход полимера, %	[η] полимера, дЛ/г	Т. пл. полимера, °С	N, %		ИК спектр, ν , см ⁻¹
				найдепо	вычислено	
Этиленгликоль	56	0,08	118—122	9,97	10,26	—C—O—C—, 1120—1195 C=C, C=N, 1570—1605 —C=O, 1750
Гидрохинон	64	0.12	165—170	8,98	9,18	C=C, C=, 1563—1600 —C=O 1761 —C—O—C— 1198,
Этилендиамин	74	0,19	165—170	16,96	17,19	C=C, C=N, 1560—1589 —C=O, 1655 >N—H, 3260

2-ՄԵԹՕՔՍԻ-4,6-ԲԻՍ-(Գ-ԿԱՐՔՕՔՍԻՖԵՆՕՔՍԻ)-Տ-ՏՐԻԱԶԻՆԻ
ԵՎ ԵՐԱ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Մ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Ի. Հ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ և Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ

Իրականացված է նշված բոլորանհիդրոլիտի միջֆազ պոլիկոնդենսացիան էթիլենգլիկոլի, էթիլենդիամինի և հիդրոքինոնի հետ: Ուսումնասիրված են ստացված պոլիմերների որոշ հատկություններ:

SYNTHESIS OF 2-METHOXY-4,6-bis-(p-CARBOXYPHENOXY)-*symm*-TRIAZINE AND PREPARATION OF POLYMERS ON ITS BASIS

G. M. POGHOSSIAN, I. H. ASSATURIAN and V. N. ZAPLISHNI

Synthesis of the title compound (I), its acid chloride (II) and dimethyl ester (III) has been carried out. I was obtained by condensation of 2,4-dichloro-6-methoxy-*symm*-triazine with 4-hydroxybenzoic acid in the presence of NaON. II was synthesised by interaction of I with thionyl chloride, while III was prepared by the interaction of methanol with II in the presence of triethylamine.

Interphase polycondensation of II with ethylene glycol, ethylene diamine and hydroquinone was realised. Properties of synthesised polymers have been studied too.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Шухан, А. Бенц, И. Петрополус, Хим. и технол. полимеров, 19, № 8, 13 (1962);
Д. Ф. Кутепов, М. Ф. Вуйсимаа, Пласт. массы, № 12, 49 (1970).
2. G. R. Dudley, G. T. Thurston, F. C. Schaefer, H. H. Dagfrid, G. H. Clarence,
A. Pierrepont, J. Am. Chem. Soc., 2986 (1951).
3. Bellstein, Lieb. Ann., 116, 357 (1960).
4. У. Серенсон, Т. Кемпбел, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963,
стр. 107, 142, 151.
5. Синтез орг. препаратов, ИЛ, М., 1949, сб. 2, стр. 391.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОКИСЛОТ

1. СИНТЕЗ 2,7-ДИАЛКИЛ-2-АМИНООКТЕН-4-ДИОВЫХ-1,8 КИСЛОТ И ИХ 4,5-ДИХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

М. А. МАНУКЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 VIII 1975

Синтезом Габриэля из диэтиловых эфиров 2,7-диалкил-2-хлороктен-4-диовых-1,8 кислот и их 4,5-дихлорпроизводных получены соответствующие α -аминодикарбоновые кислоты. Исходные эфиры хлоркислот получены из 2,7-диалкилоктен-4-диовых-1,8 кислот и их 4,5-дихлорпроизводных.

Табл. 4, библиографических ссылок 3.

Литературные сведения по синтезу аминокислот весьма скудны и относятся к предельным кислотам [1]. Что касается непредельных аналогов, то сведений по их синтезу нет. Это обстоятельство, вероятно, объясняется отсутствием препаративно удобных способов получения исходных непредельных галогенкислот.

В настоящей работе изучалась возможность синтеза непредельных восьмиуглеродных аминокислот с различными заместителями. Исходными соединениями служили ранее нами полученные 2,7-диалкилоктен-4-диовые-1,8 кислоты и их 4,5-дихлорпроизводные (I) [2].

Из вышеуказанных кислот по [3] были получены диэтиловые эфиры монохлордикарбоновых кислот, с той разницей, что I были сперва превращены в моноэтиловые эфиры, затем свободная карбоксильная группа взаимодействием с SOCl_2 была превращена в хлорангидрид (II). Полученный таким образом монохлорангидрид моноэтилового эфира I хлорировали в α -положение при помощи PCl_5 . Обработка продуктов реакции абсолютным этиловым спиртом привела к диэтиловым эфирам 2,7-диалкил-2-хлороктен-4-диовых-1,8 кислот и их 4,5-дихлорпроизводным II. Взаимодействием II с фталимидом калия в среде диметилформамида получены соответствующие фталимидные производные, гидролиз которых без дополнительной очистки смесью уксусной и соляной кислот привел к гидрохлоридам 2,7-диалкил-2-аминооктен-4-диовых-1,8 кислот и их 4,5-дихлорпроизводным.



I



килоктен-4-диовой-1,8 кислоты или ее 4,5-дихлорпроизводного в 20 мл сухого бензола прилили 0,03 моля хлористого тионила. Смесь нагревали на водяной бане 2 часа. Образовавшийся хлорангидрид фракционировали в вакууме (табл. 1). Затем к хлорангидриду добавили 0,03 моля PCl_5 и смесь нагревали при 140—150° 4 часа. Отогнали образовавшийся треххлористый фосфор и к остатку прилили 10 мл абс. этилового спирта. После отгонки избытка спирта фракционировали в вакууме (табл. 3).

Таблица 2
Моноэтиловые эфиры 2,7-диалкилоктен-4-диовых-1,8 кислот
и их 4,5-дихлорзамещенных

R	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	Cl	C	H	Cl
C_2H_5	H	81	157—160/3	1,4570	1,0023	65,45	9,10	—	65,62	9,38	—
C_3H_7	H	85	165—167/3	1,4580	0,9819	67,30	9,71	—	67,60	9,85	—
C_4H_9	H	89	180—182/3	1,4600	0,9715	69,55	9,88	—	69,23	10,25	—
C_5H_{11}	H	86	185—187/8	1,4625	0,9621	70,10	10,11	—	70,60	10,59	—
C_2H_5	Cl	80	168—170/3	1,4800	1,1700	50,89	6,87	21,50	51,69	6,77	21,84
C_3H_7	Cl	83	176—177/3	1,4818	1,1557	54,15	7,10	20,32	54,39	7,36	20,11
C_4H_9	Cl	84	188—189/3	1,4825	1,1111	56,51	7,79	18,41	56,69	7,87	18,63
<i>изо</i> - C_5H_{11}	Cl	79	191—192/3	1,4810	1,0885	58,24	8,53	17,05	58,68	8,31	17,36

Таблица 3
Диэтиловые эфиры 2,7-диалкил-2-хлороктен-4-диовых-1,8 кислот
и их 4,5-дихлорпроизводных

R	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	Cl	C	H	Cl
C_2H_5	H	80	140—141/2	1,4622	1,0482	60,19	8,54	11,02	60,28	8,47	11,14
C_3H_7	H	82	162—163/3	1,4663	1,0355	63,45	9,14	10,15	62,34	8,94	10,27
C_4H_9	H	83	170—171/2	1,4700	1,0222	64,51	9,57	9,31	64,08	9,34	9,50
C_5H_{11}	H	78	179—181/2	1,4716	1,0130	65,89	9,37	8,90	65,59	9,69	8,82
C_2H_5	Cl	84	165—166/2	1,4710	1,1581	49,90	6,73	27,78	49,54	6,45	27,48
C_3H_7	Cl	79	171—172/2	1,4722	1,1356	51,69	6,61	25,50	51,98	6,97	25,63
C_4H_9	Cl	80	175—176/1	1,4730	1,1143	54,67	7,30	23,76	54,13	7,44	24,00
<i>изо</i> - C_5H_{11}	Cl	77	181—183/2	1,4734	1,0935	55,70	8,05	22,30	55,99	7,84	22,58

Для диэтилового эфира 2,7-дибутил-2-хлороктен-4-диовой-1,8 кислоты найдено иодное число 67,35, вычислено 67,82.

Гидрохлориды 2,7-диалкил-2-аминооктен-4-диовых-1,8 кислот и их 4,5-дихлорпроизводных. Смесь 0,0125 моля диэтилового эфира 2,7-диал-

кил-2-хлороктен-4-диовой-1,8 кислоты или ее 4,5-дихлорпроизводного. 30 мл сухого диметилформаида и 0,0125 моля фталимида калия кипятили 10 час, затем охладили и отфильтровали хлористый калий. Отогнали диметилформамид, а оставшееся фталимидное производное растворили в хлороформе. Выпавший осадок отфильтровали, отогнали. Остаток фталимидного производного гидролизовали смесью соляной и уксусной кислот нагреванием в течение 10 час. Водный слой выпарили. Образовавшийся гидрохлорид промыли эфиром и высушили (табл. 4).

Таблица 4

Гидрохлориды 2,7-диалкил-2-аминооктен-4-диовых-1,8 кислот и их 4,5-дихлорпроизводных

R	X	Выход, %	Т. пл., °C/мм	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
C ₂ H ₅	H	86	116—118	51,38	8,15	5,11	12,56	51,52	7,87	5,00	12,70
C ₄ H ₉	H	82	109—112	57,64	8,76	4,32	10,26	57,22	8,94	4,17	10,58
C ₈ H ₁₁	H	78	66—68	59,14	9,15	3,80	9,68	59,42	9,35	3,85	9,76
C ₂ H ₅	Cl	75	68—71	41,18	5,37	3,87	30,34	41,32	5,74	4,01	30,56
C ₂ H ₇	Cl	73	89—91	44,38	6,05	3,58	28,45	44,62	6,37	3,72	28,28
μ ₃₀ -C ₈ H ₁₁	Cl	72	97—99	49,55	7,12	3,05	24,29	49,94	7,39	3,23	24,62

ՊԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

I. 2,7-ԴԻԱԿԻԼ-2-ԱՄԻՆՈ-4-ՕԿՏԵՆ-1,8-ԴԻԹՔՈՒՆԵՐԻ և ՆՐԱՆՑ 4,5-ԴԻՔԼՈՐԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Մ. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Ա. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Գարրիելի եղանակով 2,7-դիալկիլ-2-քլոր-4-օկտեն-1,8-դիթթոնների և նրանց 4,5-դիքլորածանցյալների դիէթիլէսթերներից ստացված են համապատասխան α-ամինադիթթոններ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINO ACIDS

I. SYNTHESIS OF 2,7-DIALKYL-2-AMINO-4-OCTEN-1,8-DICARBOXYLIC ACIDS AND THEIR 4,5-DICHLORO DERIVATIVES

M. A. MANUKIAN, A. A. HAKHAZARIAN and M. T. DANGHIAN

The title compounds were synthesised from 2,7-dialkyl-2-chloro-4-octen-1,8 dicarboxylic acids and their 4,5-dichlorodiethylester derivatives by the Gabriel method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, Т. Т. Васильев, Изв. АН СССР, ОХН, 826, 1958; T. P. Waalke, W. S. Fones, J. White, J. Am. Chem. Soc., 72, 5760 (1950); S. Gabriel, Ber. 20, 224 (1887).
2. Г. М. Шахназарян, В. А. Ахумян, А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 656 (1964); А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, К. С. Бадалян, М. Т. Дангян, ХГС, 1590 (1971); Л. А. Хачатрян, А. А. Ахназарян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 1774 (1970); Л. А. Хачатрян, А. А. Ахназарян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, XI, 36 (1975).
3. А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, М. А. Манукян, М. С. Саркисян, Авт. свид. СССР, № 368230, Бклл. изобр. от 13.XI.1979.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОЦИКЛОВ ПО МОЛЕКУЛЯРНОМАССОВЫМ ФРАКЦИЯМ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Л. А. АКОПЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН, Ф. С. КИНОЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 XII 1975

Изучено молекулярномассовое распределение и распределение макроциклов по молекулярномассовым фракциям полимера формаль-метилтрет.бутилэтинилкарбинола, полученного в условиях исчерпывающей окислительной дегидрополиконденсации. Показано, что замыкание макромолекул в циклы происходит параллельно росту линейных цепей.

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

Ранее нами была показана возможность получения растворимых диациетиленовых полимеров путем окислительной дегидрополиконденсации дитретичных терминальных диациетиленов [1], что позволило изучить ряд их свойств и, в частности, обнаружить образование циклоолигомеров наряду с линейными полимерами [2].

Настоящее сообщение посвящено изучению распределения макроциклов по молекулярномассовым фракциям полимеров α , ω -диациетиленов. В качестве объекта для такого исследования выбрали полимер формаль-метилтрет.бутилэтинилкарбинола (ФМТБЭК), полученный методом окислительной дегидрополиконденсации.

Результаты эксперимента и их обсуждение

ФМТБЭК [1] очищали 3-кратной перегонкой и перекристаллизацией из метанола при -18° , т. пл. $43,5^\circ$. Чистота мономера проверена методом ГЖХ.

Окислительной дегидрополиконденсацией 24 г ФМТБЭК в 240 мл пиридина в присутствии 2,4 г однохлористой меди при 30° и продолжительности реакции 30 час. получили 22 г полимера. Полимер выделяли осаждением из реакционной смеси водой, очищали переосаждением из тетрагидрофуранового раствора водой и сушили при 76° и 12 тор. Образец полимера весом 20 г с характеристической вязкостью 0,18 и среднечисловой молекулярной массой 5200 расфракционировали на 14 фракций дробным осаждением водой из раствора в тетрагидрофуране при началь-

ной концентрации 3,3 г/100 мл (табл.). Для исключения возможности захвата более низкомолекулярных фракций осадками данных фракций температуру каждый раз повышали до полного растворения осадков с последующим медленным охлаждением до 20° и строгим термостатированием при этой температуре в течение суток.

Таблица

Вязкости, истинные и кажущиеся молекулярные массы
и степени циклизации фракций полиФМТБЭК

№ фракции	Вес фракции, г	$[\eta]$	$M_{ист}$	$M_{каж}$	Степень циклизации, %
1	1,592	0,06	1340	26400	95,0
2	2,025	0,107	2950	49900	94,3
3	1,432	0,127	3800	50400	92,4
4	1,447	0,137	4300	49900	91,5
5	1,263	0,140	4300	67100	93,6
6	0,993	0,156	4550	71800	93,6
7	1,660	0,157	4800	84000	94,3
8	1,128	0,166	5720	56000	90,0
9	1,468	0,198	6000	67100	91,6
10	1,217	0,199	6150	84000	92,7
11	1,113	0,203	6560	71800	90,9
12	1,187	0,214	7300	84000	91,3
13	1,660	0,231	8020	91300	91,2
14	1,520	0,241	8800	62800	86,0

Вязкости полученных фракций определяли в капиллярном вискозиметре Уббелоде в бензольном растворе при 20°. Измерение среднечисловых молекулярных масс (истинных молекулярных масс — $M_{ист}$) проводили в эбулиоскопе конструкции Рея в бензольном растворе. Для гарантии точности измерений к эбулиоскопу был приспособлен водоотделитель Дина-Старка, обеспечивающий самоочистление бензольного раствора от воды.

На рис. 1 приведены интегральная и дифференциальная кривые молекулярномассового распределения для исследуемого полимера. Из зависимости $\lg[\eta] = f(\lg M)$ для выделенных фракций (рис. 2) вычисляли эмпирические коэффициенты K и α . Найденная таким путем зависимость между характеристической вязкостью и молекулярной массой выражается уравнением $[\eta] = 0,54 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,7}$.

О степени образования циклизованных макромолекул в каждой фракции судили сопоставлением истинных и кажущихся молекулярных масс ($M_{каж}$). Кажущиеся молекулярные массы по конечным ацетиленовым группам определяли по формуле

$$M_{каж} = \frac{2G1000}{V \cdot C}$$

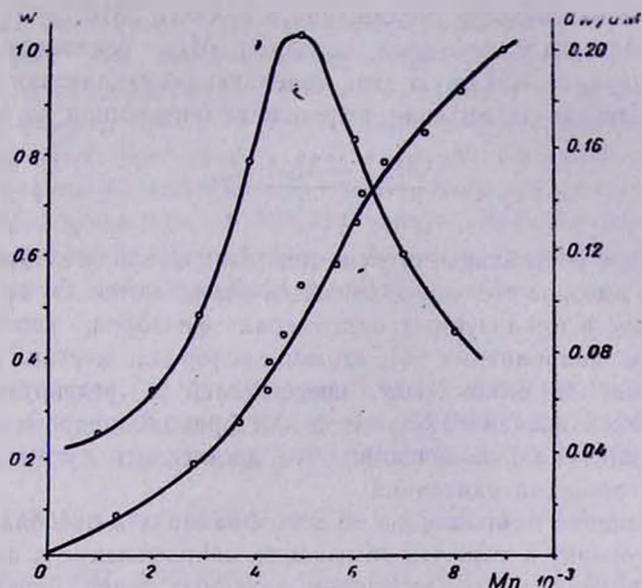


Рис. 1. Интегральная и дифференциальная кривые молекулярно-массового распределения полиФМТБЭК.

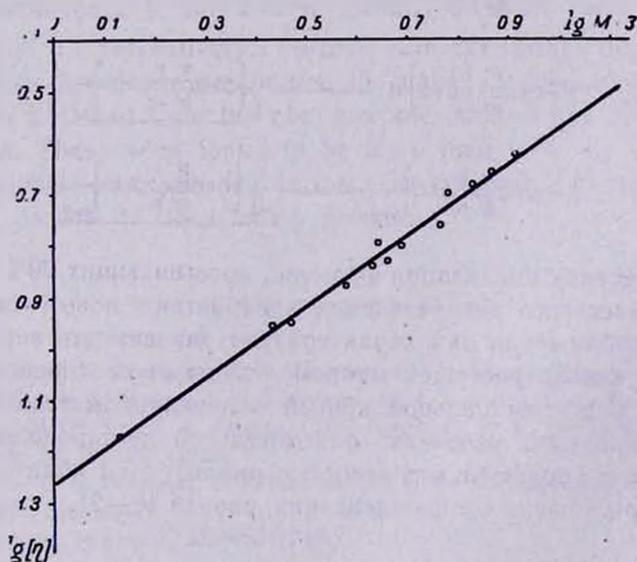


Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для полиФМТБЭК.

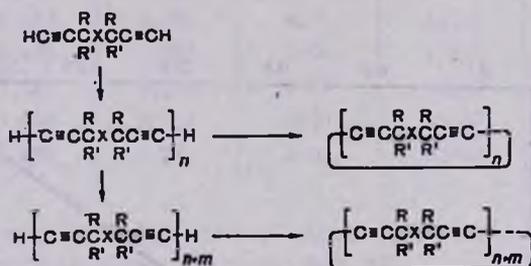
где G — навеска полимера, г; V — объем растворителя (хлороформа), мл; C — концентрация концевых ацетиленовых групп ($[≡C-H]$) в растворе полимера, моль/л. Для измерения $[≡C-H]$ мы воспользовались методом ИК спектроскопии путем построения градуировочной кривой зависимости концентрации концевых ацетиленовых групп от ин-

тегральной интенсивности поглощения в области 3310 см^{-1} ; в качестве модели использовали исходный мономер. $M_{\text{квж}}$ показывают весовую часть полимера, содержащую одну линейную (нециклизованную) макромолекулу. Степень циклизации в процентах определяли по формуле

$$\frac{M_{\text{квж}} - M_{\text{ист}}}{M_{\text{квж}}} 100$$

Как видно из таблицы, степень циклизации для всех фракций выше 90%. Такие высокие степени циклизации объясняются двумя причинами: а — наличием в циклизуемых олигомерах факторов, способствующих образованию макроциклов [3], атомов кислорода, жестких групп (диатцетиленовые) и объемистых заместителей у реагирующих групп; б — получением исходного полимера для фракционирования в условиях исчерпывающей поликонденсации, что достигалось путем длительного проведения процесса окисления.

Обнаружение макроциклов во всех фракциях в преобладающих количествах говорит о том, что замыкание макромолекул в циклы происходит одновременно с образованием линейных цепей, причем циклизация возможна на любой стадии роста цепей.



При степенях циклизации фракций, превышающих 90%, кривые молекулярномассового распределения приобретают новый смысл — в некотором приближении они характеризуют зависимость вероятности замыкания в кольцо растущей макромолекулы от ее линейного размера. Согласно дифференциальной кривой молекулярномассового распределения, в принятых условиях окислительной дегидрополиконденсации ФМТБЭК с наибольшей вероятностью циклизуются полимерные линейные цепи при степени поликонденсации, равной 16—21.

ՄԱԿՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ԲԱՇԽՈՒՄՆ ԸՍՏ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱԶԱՆԳՎԱԾԱՅԻՆ
ՑՐԱԿՑԻԱԼՆԵՐԻ ՕԲՄԻԴԱՑՈՒՑԻԶ ԴԵՂԻԴՐՈՊՈԼԻԿՈՆԴԵՆՍԱՑՄԱՆ
ՄԵԹՈԴՈՎ ԱՏԱՑՎԱԾ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՈՒՄ

Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ֆ. Ս. ԿԻՆՈՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Մեթիլերրորդային բուտիլէթիլիկարբինոլի ֆորմալից սպառիչ օքսիդա-
ցուցիչ դեհիդրոպոլիկոնդենսացման պայմաններում ստացվող պոլիմերի

համար ուսումնասիրված է մոլեկուլազանգվածային բաշխումը և մակրոցիկլների բաշխումն ըստ մոլեկուլազանգվածային ֆրակցիաների: Դուրս են բերված K և α էմպիրիկ հաստատումների արժեքները, որոնք կազմել են համապատասխանաբար $0,54 \cdot 10^{-3}$ և $0,7$: Պոլիմերային ֆրակցիաների համար էրուլիոսկոպիական եղանակով և ըստ ծայրային ացետիլենային խմբերի որոշված մոլեկուլային զանգվածների համադրմամբ որոշված են ցիկլացման աստիճանները, որոնք եզել են 90% -ից ավելի: Արված է եզրակացություն այն մասին, որ տվյալ օրինակի համար մակրոմոլեկուլաների փակումը ցիկլների կատարվում է գծային շղթաների աճին զուգահեռ:

DISTRIBUTION OF MACROCYCLES ACCORDING TO MASSMOLECULAR FRACTIONS IN DIACETYLENIC POLYMERS OBTAINED BY OXIDATIVE DEHYDROPOLYCONDENSATION

L. A. HAKOPIAN, S. B. GUEVORKIAN, F. S. KINOYAN and S. G. MATSOYAN

Massmolecular distribution and distribution of macrocycles into massmolecular fractions of polymers obtained from methyltert-butylethynyl carbinol formal have been investigated under exhaustive oxidative dehydropolycondensation conditions.

The coefficients K and α were estimated which were found to be $0,54 \cdot 10^{-3}$ and $0,7$ respectively. Further, the cyclization degrees for polymer fractions have been determined by means of comparing their molecular masses obtained from the ebullioscopic method and terminal acetylenic groups. These were found to be more than 90% .

A conclusion was made that in this case cyclization of macromolecules takes place parallel to linear chain growth.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мацоян, Высокомолекул. соед., Б12, 611 (1970); Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 23, 1004 (1970); Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, И. С. Цатурян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 26, 954 (1973).
2. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 23, 716 (1970); Высокомолекул. соед., Б13, 350 (1971).
3. Л. И. Беленький, Усп. хим., 33, 1265 (1964).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ АВ-17×8 В ПРОЦЕССЕ ЭТИНИЛИРОВАНИЯ КЕТОНОВ В СРЕДЕ ЖИДКОГО АММИАКА

М. А. ДЖРАГАЦПАНЯН, Л. А. УСТЫНЮК и Н. Ф. КОНОНОВ

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва

Поступило 17 VII 1975

Исследованы устойчивость анионита АВ-17 в жидком аммиаке в присутствии компонентов реакции этинилирования, степень изменения активности смолы в процессе эксплуатации, возможные побочные реакции в присутствии аммиака. Обсуждены возможные варианты обезвоживания анионита.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 7.

Ранее [1] нами сообщалось об этинилировании кетонов в присутствии ОН-формы сильно основного анионита АВ-17×8 в жидком аммиаке. Было установлено, что выходы третичных ацетиленовых спиртов существенно зависят от характера предварительной подготовки ионообменной смолы [2]. Хотя химическая и термическая устойчивость АВ-17 в различных органических средах изучены достаточно подробно [3, 4], сведения об устойчивости этого анионита в среде жидкого аммиака и о влиянии на этинилирование таких специфических свойств анионитов как пористость, полная и статическая обменная емкость и другие в литературе практически отсутствуют.

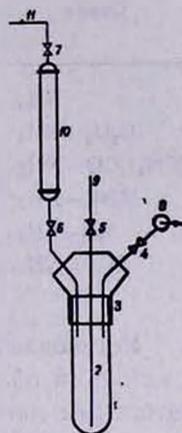
Целью настоящей работы является изучение устойчивости АВ-17×8 в жидком аммиаке в присутствии компонентов реакции этинилирования, степени изменения активности смолы в процессе эксплуатации, роли аммиака в протекании побочных реакций, а также установление надежного способа подготовки анионита для использования его в качестве катализатора.

Экспериментальная часть

Использован отечественный микропористый анионит АВ-17×8 в ОН-форме, исходная полная обменная емкость (ПОЕ) 2 мг-экв/г набухшей смолы, удельный объем 1,48 см³/г, влагоемкость 100%, относительная набухаемость 65%. Опыты проводились в пробирочном автоклаве емкостью 50—100 см³, снабженном приспособлением для загрузки кетона, аммиака, ацетилена и для отбора проб (рис. 1). ПОЕ определяли по методике [5], другие характеристики — по стандартным методикам [6]. Анализ катализатора проводили методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8

с пламенно-ионизационным детектором, колонка — трубка из нержавеющей стали внутренним диаметром 4 мм и длиной 1 м, заполненная силинизированным хроматоном NAW зернением 60—80 меш, неподвижная фаза — неопентилгликольсукцинат, 5 вес. %. Температура термостата 100—150°, температура испарителя 200—250°. Скорости подачи азота, воздуха и водорода 30, 300 и 30 мл/мин, соответственно. Продолжительность анализа 10—15 мин.

Рис. 1. Схема автоклава для проведения опытов: 1 — корпус автоклава; 2 — капилляр загрузки аммиака и ацетилена; 3 — головка уплотнения; 4—7 — вентили тонкой регулировки; 8 — манометр; 9 — линия загрузки аммиака, ацетилена и для отбора проб реакционной массы; 10 — дозатор кетона; 11 — линия азота.



Обсуждение результатов

На примере ацетона и метилгептена нами установлено, что в присутствии жидкого аммиака процессы конденсации кетонов сильно заторможены. По данным ГЖХ, содержание диацетонового спирта и окиси мезитила в катализате при выдерживании смеси аммиака и ацетона при 40° в течение 10 суток не превышает 3%, тогда как в «глухом» опыте содержание каждого из соединений возрастает до 7%. Шабуровым с сотр. [5] показано, что при нагревании ацетона с АВ-17 при 75—100° в течение 1—10 суток имеют место конденсация и дегидратация с образованием диацетонового спирта, окиси мезитила, изофорона и более высокомолекулярных продуктов уплотнения ацетона, причем общие потери ПОЕ составляют 5—25%. Метилгептенон заметно устойчивее к воздействию анионита и даже при длительном контакте с АВ-17 в катализате не обнаружено следов продуктов уплотнения.

Известно, что третичные ацетиленовые спирты при нагревании со щелочами претерпевают распад по схеме обратной реакции Фаворского с образованием исходного кетона и ацетилена [7], однако при нагревании диметилэтинилкарбинола (ДЭК) или дегидролиналоола (ДГЛ) в присутствии АВ-17 в течение 4 час. при 60° такой распад протекает лишь в незначительной степени.

При выдерживании АВ-17×8 в среде жидкого аммиака с различными компонентами реакции этилирования при 20—40° падение ПОЕ анионита через 15 суток составило 18—20% (табл. 1), а при нагревании

анионита с жидким аммиаком в течение 24 час. при 60 и 80° ПОЕ снизилась соответственно на 12 и 18%.

Таблица 1

Изменение ПОЕ анионита АВ-17×8 при выдерживании его в среде жидкого аммиака и его смесей с компонентами реакции этинирования при 20°С. Исходная ПОЕ анионита 2 мг-экв/г наб. смолы

Среда	ПОЕ, мг-экв/г наб. смолы									
	Продолжительность выдерживания, сутки									
	2	4	6	8	10	11	12	13	14	15
NH ₃	1,95	1,91	1,78	1,80	1,80	1,78	1,75	1,75	1,73	1,70
C ₂ H ₂ -NH ₃	1,95	1,92	1,86	1,80	1,75	1,74	1,75	1,70	1,68	1,65
(CH ₃) ₂ CO-NH ₃	1,95	1,92	1,83	1,83	1,79	1,77	1,75	1,74	1,74	1,73
ДЭК-NH ₃	1,97	1,91	1,87	1,84	1,85	1,83	1,80	1,75	1,73	1,70
МГ-NH ₃	1,95	1,96	1,90	1,85	1,80	1,80	1,75	1,75	1,73	1,71
ДГЛ-NH ₃	1,97	1,92	1,90	1,87	1,83	1,80	1,75	1,73	1,73	1,70

Установлено, что каталитической активностью в реакции ацетилена с кетонами обладает лишь тщательно обезвоженный анионит; согласно патентным данным [2], содержание остаточной влаги в ионообменной смоле не должно превышать 0,2%, однако, по нашим наблюдениям, эта цифра несколько занижена и достаточно хорошие результаты достигаются на анионитах с остаточной влажностью до 1%. Судя по литературным данным [3, 4], удаление воды из ионита всегда приводит к потере ПОЕ. Для выбора наилучшего режима обезвоживания находящегося в состоянии осмотического равновесия с водой анионита АВ-17 мы провели три способа.

1. Смолу отжимали между листами фильтровальной бумаги в сухой камере в атмосфере азота, выдерживали 24 часа в абс. метаноле, промывали 3—4 раза аммиаком и выдерживали в нем еще 24 часа при 20°.

2. Воздушно-сухую смолу выдерживали над P₂O₅ в вакууме при 20, 60° до достижения постоянного веса.

3. Воздушно-сухой анионит обезвоживали путем азеотропной отгонки воды с пентаном, гексаном, гептаном, бензолом или толуолом.

Судя по результатам этинирования ацетона и метилгептенона, лучшей каталитической активностью обладают образцы смолы, приготовленные по способам 2 и 3. Высушенный над P₂O₅ анионит при увлажнении поглощает 90—92% воды от веса смолы, а его ПОЕ снижается на 15—20%. Как видно из результатов, представленных на рис. 2 и в табл. 2, падение ПОЕ в процессе обезвоживания смолы путем азеотропной отгонки воды минимально при использовании пентана, однако удобнее применять для этой цели бензол. Анионит удерживает в матрице следы растворителя, которые трудно удалить даже при вакуумировании над парафином, однако они не оказывают влияния на протекание реакции этинирования. Приготовленный таким способом анионит удобно хранить под слоем сухого бензола.

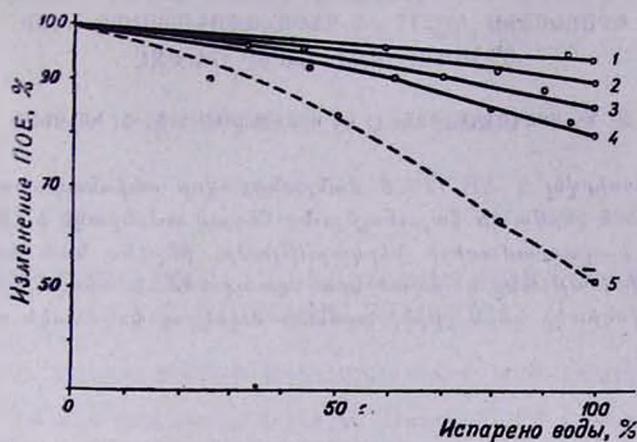


Рис. 2. Изменение ПОЕ АВ-17Х8 в зависимости от режима сушки и количества удаленной воды: 1, 2 — азеотропная отгонка воды с пентаном и бензолом; 3, 4 — обезвоживание над P_2O_5 при 20 и 60° и 2—3 мм рт. ст.; 5 — азеотропная отгонка воды с толуолом.

Таблица 2

Режим и баланс обезвоживания смолы АВ-17Х8

Навеска аннионита, г наб. смолы	Режим обезвоживания		Время, час	Кол-во осуш. смолы	К-во удаленной воды
	осушитель	темпера- тура, °С			
19,73	P_2O_5 /2—3 мм рт. ст.	20	12	13,54	6,19
			18	10,75	8,98
			24	9,77	9,96
30,53			8	26,38	4,15
			14	23,68	6,85
			20	21,08	9,45
			25	17,83	12,70
			30	15,13	15,40
6,31		60	6	6,73	1,58
			9	5,62	2,69
			14	4,15	4,16
5,00	Бензол	80	2,5	3,50	2,50
			2	14,23	10,35
20,50	Толуол	110	0,3	12,30	4,20
			0,6	8,80	7,70
16,15			1	8,70	7,80
			28	7,20	7,05
14,23	Пентан	36			

Минимальная ПОЕ анионита, еще обладающего достаточно высокой каталитической активностью, составляет 1,5 мг-экв/г набухшей смолы. На примере ацетона и метилгептенона показано, что этилирование идет достаточно селективно с конверсией 90% при 30—40° за 30—60 мин.

ՀԵՂՈՒԿ ԱՄՈՆԻԱԿԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՏԱՐՎՈՂ ԷՔԻՆԻԼԱՑՄԱՆ
ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ AB-17×8 ԱՆԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԻՉ ԽԵՑԻ
ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ

Մ. Ա. ՋՐԱՂԱՑՊԱՆՅԱՆ, Լ. Ա. ՈՒՍՏԻՆՅՈՒԿ և Ն. Ֆ. ԿՈՆՈՆՈՎ

Ուսումնասիրվել է AB-17×8 մանրանցքավոր անիոնափոխանակիչ խե-
ժի քիմիական և շերմային կայունությունը հեղուկ ամոնիակի և էթինիլացման
ռեակցիայի բաղադրամասերի ներկայությամբ, ինչպես նաև խեժի ակտի-
վության փոփոխությունը կախված նրա օգտագործման տևողությունից: Ցույց
է տրված ամոնիակի դերն էթինիլացմանն ուղեկցող կողմնակի ռեակցիանե-
րում:

ON THE USE OF THE ION EXCHANGE RESIN AB-17×8 IN
ETHYNYLATION OF KETONES IN LIQUID AMMONIA

M. A. JRAGHATSPANIAN, L. A. USTINYUK and N. F. KONONOV

The thermal and chemical stability of the microporous ion-exchange resin AB-17×8 in liquid ammonia and in the presence of the ethynylation reaction mixture were investigated. The change in the ion-exchange resin activity and the influence of ammonia upon the formation of by-products in the ethynylation of ketones were also discussed.

A method for the preparation and use of the AB-17×8 ion-exchange resin as a catalyst in the above reaction was suggested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Устынюк, С. А. Акимов, Б. П. Гусев, Н. Ф. Кононов, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2347.
2. H. Pasedach, K. Bitter, D. Francke, W. Hoffman, Фирма BASF, Пат. ФРГ № 2018971 (1971), [С. А., № 5, 24211r (1972)].
3. П. Е. Тулунов, Н. Г. Полянский, Усп. хим., 42, 1651 (1973).
4. Н. Г. Полянский, Катализ нонитами, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 69.
5. Н. Г. Полянский, М. А. Шабуров, ЖАХ, 18, 304 (1963).
6. ГОСТ, Смолы понообменные, аниониты, 13504—68.
7. И. Л. Котляревский, Сб. «Реакции ацетиленовых соединений», Изд. «Наука», Сибирск. отд., Новосибирск, 1967, стр. 5—170.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.015.23+66.096.5

ГИДРОДИНАМИКА ПСЕВДООЖИЖЕННОГО СЛОЯ
 В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

Р. М. МИРЗАХАНЯН, Р. Е. АКОПЯН и А. Г. МИРЗАХАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

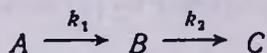
Поступило 17 II 1976

Приведен метод расчета химического реактора с псевдооживленным слоем катализатора, обеспечивающего наиболее благоприятные гидродинамические условия для проведения каталитических реакций.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 8.

В настоящее время во многих отраслях промышленности при осуществлении гетерогенных процессов с твердой фазой широко применяется метод псевдооживления (ПО). Большая поверхность контакта фаз позволяет использовать псевдооживленные системы в химических реакторах для осуществления реакций между газом и твердыми частицами (прямой синтез алкилхлорсиланов, хлорирование органических веществ, каталитический крекинг углеводородов, синтез винилацетата).

На процессы, осуществляемые с ПО системами, большое влияние оказывает равномерность слоя, характеризующаяся пульсационными изменениями порозности, давления и скорости в каждой точке слоя. Как известно [1], твердые частицы псевдооживляются газом неравномерно, с образованием газовых пузырей, способствующих интенсивному перемешиванию фаз в слое. Перемешивание приводит к уменьшению движущих сил процессов тепло- и массообмена, понижению степени превращения в химических реакциях. Основной причиной снижения скорости реакции является смешение продуктов реакции и исходных веществ и, следовательно, понижение концентрации активных компонентов. Отрицательное влияние перемешивания особенно сильно сказывается при проведении последовательных реакций



Известно [2, 3], что перемешивание приводит к снижению выхода целевого продукта *B*, являющегося промежуточным продуктом реакции.

Общая эффективность процессов уменьшается также из-за проскока газа через слой в виде пузырей без контакта с твердой фазой. Кроме то-

го, интенсивная турбулизация приводит к истиранию твердых частиц (катализатора).

Из всего изложенного следует, что при конструировании реакторных устройств важно учесть и свести к минимуму отрицательное влияние внутренней циркуляции в ПО слое.

Известно, что равномерность ПО слоя обуславливается числом псевдоожигения N — отношением скорости газа v к скорости начала ПО u .

$$N = v/u \quad (1)$$

С увеличением N перемешивание усиливается, а равномерность слоя уменьшается.

Следует отметить, что и идеальная равномерность ПО слоя (при $N=1$) не является его оптимальным состоянием, т. к. при этом утрачиваются основные преимущества ПО систем. Существует оптимальная степень равномерности (обычно в пределах N от 1,2 до 1,5), определяемая требованиями каждого процесса.

Обычно на практике приходится иметь дело с полидисперсными твердыми частицами и процесс ПО таких систем осложняется явлением сепарации частиц по высоте слоя. Накопление крупных частиц в нижней и мелких частиц в верхней частях ПО слоя приводит к большой разности между значениями N в разных сечениях аппарата. При скоростях газа, когда нижние слои только что начинают псевдоожигаться, верхние слои уже бурно перемешиваются. Сепарация приводит также к уносу мелких частиц из аппарата. При больших скоростях газа в результате сильного перемешивания по всей высоте слоя степень сепарации уменьшается, а режим работы аппарата приближается к модели идеального смешения.

Оптимальные условия процессов с постоянным числом псевдоожигения N по всей высоте полидисперсного слоя можно обеспечить в аппарате переменного сечения. Режим работы такого аппарата приближается к модели идеального вытеснения. Для расчета аппарата необходимо знать степень сепарации, т. е. закон распределения частиц по высоте слоя. Очевидно, эта степень зависит от N и в аппарате переменного сечения с постоянным N условия сепарации улучшаются.

Настоящая статья посвящена расчету аппарата переменного сечения с постоянным числом N по всей высоте ПО слоя с учетом сепарации. Минимальное перемешивание слоя в таком аппарате обеспечит оптимальные условия для проведения в нем химических реакций.

Используя известные уравнения [4, 5], описывающие расширение неравномерного слоя, высоту элементарного участка dl аппарата переменного сечения можно определить по уравнению

$$dl = \frac{\beta}{\beta - v + u} dl_n \quad (2)$$

где dl_n — высота непрерывной фазы (твердых частиц без пузырей) в элементарном участке, β — скорость подъема пузырей (рис. 1).

Ввиду коалесценции и дробления пузырей характер изменения их размеров по высоте слоя очень сложный. Однако скорость подъема группы пузырей β мало изменяется по высоте слоя при изменении их размеров [6]. Наши исследования показали, что скорость β можно определить следующим уравнением и принимать ее постоянной по высоте слоя:

$$\beta = C (v_n - u_n)^x \quad (3)$$

где v_n , u_n — скорости газа и начала ПО в нижнем сечении аппарата. Постоянные C и x определяются экспериментально.

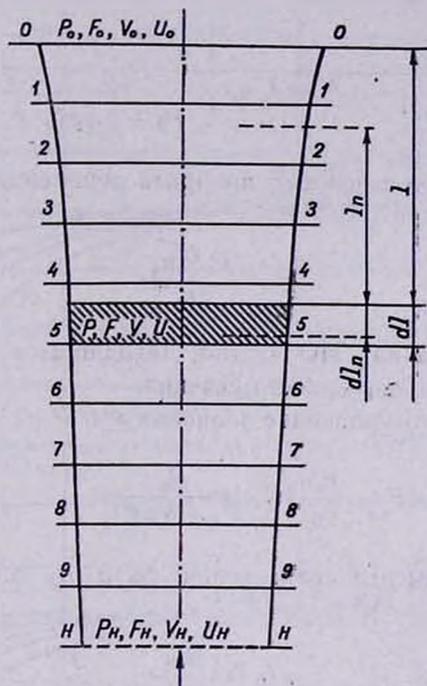


Рис. 1. Аппарат переменного сечения.

Скорость начала ПО u для частиц, находящихся в данном сечении, при давлении P (рис. 1) можно выразить через скорость начала ПО u' тех же частиц под давлением P_0 в верхнем сечении слоя [7].

$$u = u' \left(\frac{P_0}{P} \right)^e \quad (4)$$

Показатель e зависит от режима падения частицы, характеризующегося приведенным критерием Рейнольдса

$$Re_0 = \frac{u \delta \rho}{\mu} \quad (5)$$

где δ — диаметр твердых частиц, ρ , μ — плотность и вязкость газа.

При

$Re_0 \leq 0,5$	$e = 0$
$0,5 < Re_0 < 750$	$e = 0,285$
$Re_0 \geq 750$	$e = 0,5$

Давление P в данном сечении определяется по уравнению

$$P = P_0 + \rho_T \varphi g l_n \quad (6)$$

где ρ_T — плотность твердых частиц, φ — объемная концентрация твердых частиц в непрерывной фазе (концентрация наирыхлого неподвижного слоя), g — ускорение силы тяжести, l_n — высота непрерывной фазы над данным сечением.

Подставляя u из уравнения (4) в уравнение (2) с учетом (1) и (6), получаем

$$dl = \frac{1}{1 - \frac{N-1}{\beta} u' \left(\frac{P_0}{P_0 + \rho_T \varphi g l_n} \right)^e} dl_n \quad (7)$$

Площадь данного сечения F аппарата переменного сечения определяется уравнением

$$F = \frac{F_0 P_0 u_0}{P u} \quad (8)$$

где u_0 — скорость начала ПО частиц, находящихся в верхнем сечении аппарата, F_0 — площадь верхнего сечения.

Подставляя в это уравнение значения u и P из (4) и (6) получаем

$$F = \frac{F_0 u_0}{u'} \left(\frac{P_0}{P_0 + \rho_T \varphi g l_n} \right)^{1-e} \quad (9)$$

Элементарная высота непрерывной фазы dl_n определяется уравнением

$$dl_n = \frac{dm}{\rho_T F \varphi} \quad (10)$$

где m — масса твердых частиц.

Подставляя в (10) выражение (9) для F и решая полученное дифференциальное уравнение, имеем при $e = 0$

$$\ln \frac{P_0 + \rho_T \varphi g l_n}{P_0} = \frac{\sigma}{F_0 P_0 u_0} \int_0^m u' dm \quad (11)$$

при $e = 0,285; 0,5$

$$(P_0 + \rho_T \varphi g l_n)^e = P_0^e + \frac{ge}{F_0 P_0^{1-e} u_0} \int_0^m u' dm \quad (12)$$

Расчет аппарата производится уравнениями (7), (9) и (11) или (12) при известном законе распределения частиц по высоте слоя.

В качестве примера приведем расчет аппарата для частиц активированного угля катализатора синтеза винилацетата (средний диаметр частиц $\bar{d}_{cp} = 0,312$ мм, насыпная масса нарыхлого неподвижного слоя $\rho_{тз} = 570$ кг/м³, $C = 1,66$, $x = 0,306$). На рис. 2 представлена интегральная кривая распределения частиц по размерам в полидисперсной смеси катализатора с абсциссами m в массовых процентах и с ординатами \bar{d} (линия 1), а также соответствующая ей кривая зависимости $u' = f(m)$

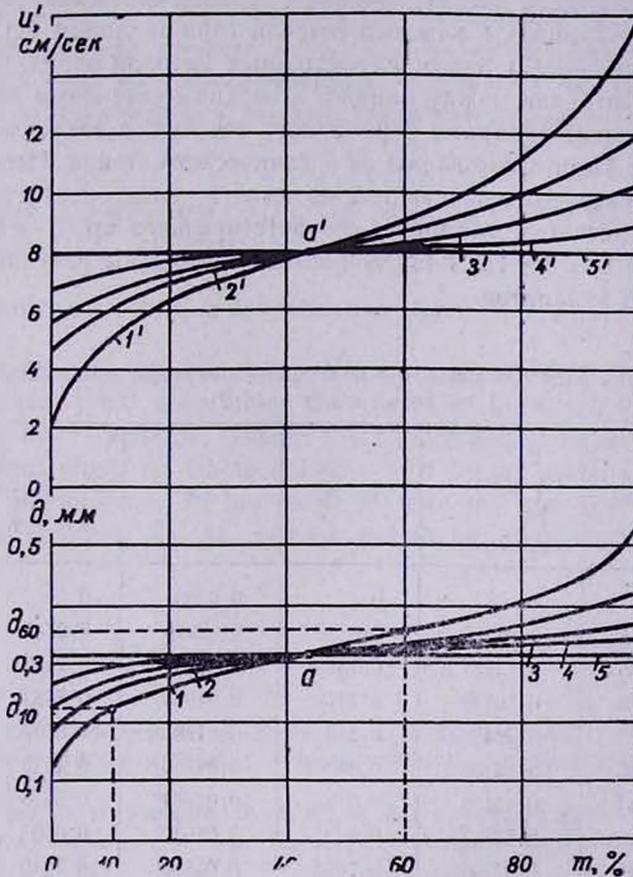


Рис. 2. Распределение твердых частиц по размерам в ПО слое при различных степенях сепарации (1--5) и соответствующие им зависимости $u' = f(m)$ (1'--5').

(линия 1'). Этим линиям 1 и 1' соответствует полная сепарация по высоте ПО слоя. Горизонтальным линиям 5 и 5', проходящим через точки среднего диаметра частиц a и a' , соответствует полное отсутствие сепарации в цилиндрическом аппарате. Между линиями 1 и 5 через точку a проводятся промежуточные кривые 2, 3, 4 для предполагаемых степеней сепарации и соответствующие им кривые зависимости $u' = f(m)$ 2', 3', 4'. Для всех четырех пар кривых рассчитаны аппараты переменного сечения при $N = 1,2; 1,5; 2$ и общей массе твердых частиц в них 10 кг. Сначала по графическим зависимостям $u' = f(m)$ одним из приближен-

ных методов (например, формулой Симпсона) определяются значения интеграла $\int_0^m u' dm$. При этом весь промежуток интегрирования m делится на 10 равных частей — с массой твердого материала в каждой части 1 кг. После определения интегралов уравнением (12) (для частиц катализатора $\varepsilon=0,285$) рассчитываются значения l_n для каждого из 10 сечений (1, 2, 3... n , рис. 1), начиная с верхней части аппарата, и уравнением (9) — площадь F каждого сечения (при заданном F_0). Затем решением уравнения (7) одним из численных методов определяются значения l — расстояния между данным и верхним сечениями аппарата.

Рассчитанные аппараты переменного сечения, а также цилиндрический аппарат были изготовлены из органического стекла. Испытания показали, что распределение частиц по высоте слоя достаточно точно совпадает с расчетом аппарата, соответствующего кр. 3 и 3', высотой больше 0,7 м при $N=1,2$ и 1,5. В таблице приведены результаты расчетов этих двух аппаратов.

Таблица

Результаты расчетов аппаратов переменного сечения, соответствующих кривым 3, 3' рис. 2

Сечение	$u', \text{ м/сек}$	$\int_0^m u' dm, \text{ кг} \cdot \text{м/сек}$	$l_n, \text{ м}$	$F, \text{ м}^2$	$l, \text{ м}$	
					$N=1,2$	$N=1,5$
0	0,057	0	0	0,0260	0	0
1	0,0665	0,06158	0,0730	0,02219	0,0747	0,0762
2	0,0733	0,13158	0,1572	0,01997	0,1612	0,1649
3	0,0775	0,20742	0,2479	0,01883	0,2553	0,2609
4	0,0805	0,28642	0,3401	0,01803	0,3507	0,3591
5	0,0825	0,36758	0,4407	0,01749	0,4544	0,4659
6	0,0853	0,45189	0,5441	0,01681	0,5616	0,5765
7	0,088	0,53843	0,6497	0,01619	0,6707	0,6891
8	0,091	0,62793	0,7599	0,01556	0,7849	0,8071
9	0,0945	0,72085	0,8765	0,01498	0,9059	0,9322
n	0,1	0,81713	0,9997	0,014396	1,0333	1,0649

Размеры частиц в верхней части аппаратов $d_0=0,23 \text{ мм}$ и в нижней $d_n=0,355 \text{ мм}$ совпадают с размерами характерных точек d_{10} и d_{90} на рис. 2 [8]. Этот факт позволяет предполагать, что расчет колонны можно провести согласно такой интегральной кривой распределения частиц, d_0 и d_n на которой соответствовали бы d_{10} и d_{90} .

Рассчитанный приведенным методом аппарат обеспечивает оптимальный гидродинамический режим ПО слоя и может служить реактором для проведения многих химических реакций, скорости которых заметно уменьшаются с увеличением перемешивания системы.

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՏՈՐՆԵՐՈՒՄ ՊՍԵՎՈՋԻՆՆԵՆՆՈՒ ՄԵՆՏԻՆԻ
ԶԻՂՐՈՂԻՆԱՄԻԿԱՆ

Ռ. Մ. ՄԻՐԶԱԿԽԱՆԻԱՆ, Ռ. Ե. ՀԱԿՈՒՅԱՆ և Ա. Գ. ՄԻՐԶԱԿԽԱՆԻԱՆ

Առաջարկված է եղանակ՝ հաշվելու համար փոփոխական կտրվածքով սուպրատ, որի ամրողը երկարությամբ ապահովվում է պոլիդիսպերս պինդ մասնիկների գազով պսևդոճեղուկացման հաստատուն թիվ՝ N , որի որոշակի և հաստատուն արժեքի դեպքում նվազում է պսևդոճեղուկացված շերտու՛մ մասնիկների և գազի խառնման հրեույթը և ստեղծվում է օպտիմալ հիդրոդինամիկական ռեժիմ թիմիական ռեակցիաներ տանելու համար:

THE HYDRODYNAMICS OF FLUIDIZATION BEDS
IN CHEMICAL REACTORS

R. M. MIRZAKHANIAN, R. E. HAKOPIAN and A. G. MIRZAKHANIAN

A new method was suggested allowing to calculate the parameters of an apparatus with a variable cross section in which for a gaseous polydisperse solid particle system the fluidization number N is maintained constant along its whole length. This brings about a decrease in the mixing phenomenon of the particles with the gas and thus permits the chemical reactions to be carried out under optimal hydrodynamic conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Гаспарян, Р. М. Мирзаханян, ДАН Арм. ССР, 43, 38 (1966).
2. О. Левенциль, Инженерное оформление химических процессов, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 132.
3. И. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, В. Ф. Швец, Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза, Изд. «Химия», М., 1975, стр. 308.
4. Н. И. Гельперин, В. Г. Айнштейн, В. Б. Кваши, Основы техники псевдооживнения, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 105.
5. С. С. Забродский, Гидродинамика и теплообмен в псевдооживленном слое, Госэнергоиздат, М.—Л., 1963, стр. 110.
6. Псевдооживнение, под. ред. И. Ф. Дэвидсона и Д. Харрисона, Изд. «Химия», М., 1974, стр. 700.
7. Р. М. Мирзаханян, А. Г. Мирзаханян, Межвуз. сб. научных тр., сер. 19, Хим. технология, вып. 1, Ереван, 1974, стр. 303.
8. М. Э. Аэров, О. М. Тодес, Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем, Изд. «Химия», Л., 1968, стр. 160.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183+546.722+546.723

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ НАТРИЯ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТАМИ
ЛИТИЯ И ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ МНОГОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ
АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

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

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов ВНИИ ИРЕА

Поступило 30 VII 1975

Исследована кинетика сорбции микроколичеств натрия из равновесных растворов гидрометасиликатами лития и цинка в присутствии переменных концентраций алюминия и железа $t=20^\circ$. Показано, что процент сорбции примеси натрия существенно зависит от содержания трехвалентных ионов Al и Fe в равновесном растворе и твердой фазе

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Для выяснения характера распределения, изоморфного замещения или адсорбции изучено и анализировано влияние ионов Al и Fe на адсорбцию микропримеси натрия. Значение многовалентных ионов может быть особенно велико для целенаправленного синтеза материалов с заданными физико-химическими свойствами, достигаемыми введением в твердую фазу строго дозированных количеств элементов.

Известно, что в случае адсорбционного механизма при концентрациях многовалентного иона в насыщенном растворе, соизмеримых с концентрацией микропримеси и меньших, наблюдается практически полное подавление сорбции последней [1]. В случае изоморфного или изодиоморфного механизма замещения многовалентным ионам не удается полностью предотвратить переход примеси в твердую фазу [2—4].

Не исключена также возможность взаимодействия многовалентного иона с микропримесью уже в растворе путем его вхождения в состав сложного лиганда комплекса, образованного ионами микропримеси или путем преимущественной сорбции примеси на осадке, образованном многовалентным ионом [5].

При взаимодействии многовалентного иона с силикатным радикалом на поверхности твердой фазы образуются химические соединения, которые в состоянии блокировать активные участки поверхности и препятствовать сорбции примеси и ее последующей миграции в глубь осадка [6].

В силикатных соединениях наблюдается корреляционная связь между поведением многовалентных ионов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и др.) и щелочных элементов. Как компоненты анионной части Al или Fe могут находиться, как и кремний, в четверном окружении ионов кислорода с образованием тетраэдров AlO_4^- или FeO_4^- [6]. Избыточный отрицательный заряд тетраэдра может быть компенсирован катионами с небольшим зарядом (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и др.) в соответствии со стехиометрией данного соединения.

Кинетика сорбции натрия гидрометасиликатами лития и цинка в присутствии переменных количеств Al или Fe исследовалась с помощью радиоактивного изотопа натрия Na^{22} ($t=20^\circ$) [7]. Алюминий или железо вводились в систему в виде солей $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Добавление расчетного количества соли в равновесный раствор приводит к выпадению труднорастворимых осадков силикатов Al или Fe. Осадок не образуется, если соли предварительно растворить в ~ 5 мл дистиллированной воды.

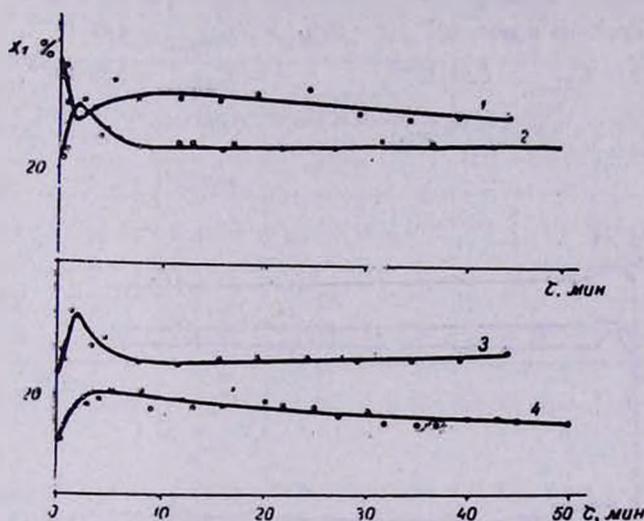


Рис. 1. Сорбция Na^{22} кристаллами $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в присутствии ионов Fe^{3+} ($t=20^\circ$). 1 — $C_{\text{Fe}_{\text{нск.}}} = 8,263 \cdot 10^{-3}$,
2 — $C_{\text{Fe}_{\text{нск.}}} = 4,132 \cdot 10^{-3}$, 3 — $C_{\text{Fe}_{\text{нск.}}} = 6,197 \cdot 10^{-3}$,
4 — $C_{\text{Fe}_{\text{нск.}}} = 1,239 \cdot 10^{-3}$ г/100 мл.

Содержание Al и Fe в равновесном растворе до и после процесса сорбции определялось колориметрическим методом (Al — 8-оксихинолиновым, Fe — сульфосалициловым).

Результаты опытов представлены на рис. 1—3 и сведены в табл. 1, 2. Ошибка опыта $\mp 2-3\%$.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 1, 2 и табл. 2, свидетельствуют о том, что на фоне интенсивных гетерогенных превращений твердой фазы $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при увеличении содержания много-

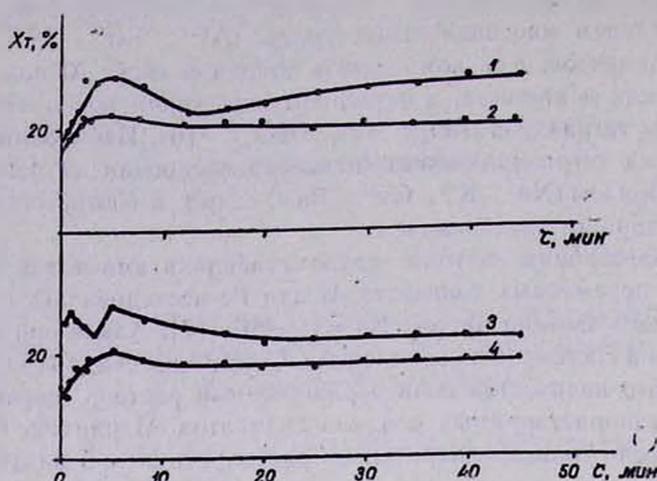


Рис. 2. Сорбция Na^{22} кристаллами $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в присутствии ионов Al^{3+} ($t = 20^\circ$). 1 — $C_{\text{Al}^{3+}} = 4,47 \cdot 10^{-3}$,
2 — $C_{\text{Al}^{3+}} = 2,23 \cdot 10^{-3}$, 3 — $C_{\text{Al}^{3+}} = 3,35 \cdot 10^{-3}$,
4 — $C_{\text{Al}^{3+}} = 0,671 \cdot 10^{-3}$ г/100 мл.

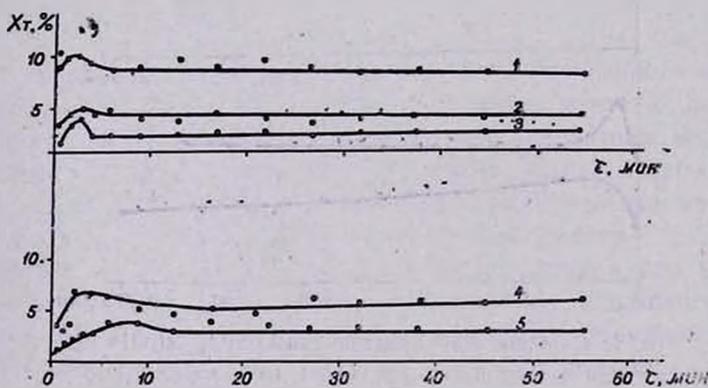


Рис. 3. Сорбция Na^{22} осадком $\text{ZnSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в присутствии ионов Al^{3+} и Fe^{3+} ($t = 20^\circ$). 1 — $C_{\text{Al}^{3+}} = 2,23 \cdot 10^{-3}$, 2 — $C_{\text{Al}^{3+}} = 3,35 \cdot 10^{-3}$,
3 — $C_{\text{Al}^{3+}} = 4,47 \cdot 10^{-3}$, 4 — $C_{\text{Fe}^{3+}} = 2,066 \cdot 10^{-3}$, 5 — $C_{\text{Fe}^{3+}} = 4,132 \cdot 10^{-3}$ г/100 мл.

валентных ионов в равновесном растворе увеличение сорбции примеси натрия вследствие замещения центрального иона Si^{4+} кремнекислородного тетраэдра Al^{3+} или Fe^{3+} , согласно механизмам $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$, $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Na}^+$, проявляется достаточно ясно и является наиболее возможным процессом.

Таблица 1

Сорбция микропримеси натрия осадком $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$ в присутствии переменных количеств Al и Fe ($t=20^\circ$)

Общее количество многовалентного иона в равновесном р-ре $ZnSiO_3$, г/100 мл				Кол-во мног. иона в тв. фазе $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$, г/100 мл		Процент сорбции Na^{2+} , (X_T)		Кол-во мног. иона, добавл. в равновесный р-р $ZnSiO_3$, г/100 мл	
до сорбции		после сорбции							
$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Fe} \cdot 10^3$	$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Fe} \cdot 10^3$	$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Fe} \cdot 10^3$	Al	Fe	$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Fe} \cdot 10^3$
9,46	13,99	7,75	13,25	1,73	0,74	8,2	6,1	2,23	2,07
10,60	16,05	9,00	9,75	1,60	6,30	3,6	3,0	3,35	4,13
11,72	—	10,00	—	1,72	—	2,0	—	4,47	—

Таблица 2

Сорбция микропримеси натрия кристаллами $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$ в присутствии переменных количеств Al и Fe ($t=20^\circ$)

Общее количество многовалентного иона в равновесном р-ре Li_2SiO_3 , г/100 мл				Кол-во мног. иона в тв. фазе $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$, г/100 мл		Процент сорбции Na^{2+} , (X_T)		Кол-во мног. иона, добавл. в равновесный р-р Li_2SiO_3 , г/100 мл	
до сорбции		после сорбции							
$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Fe} \cdot 10^3$	$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Fe} \cdot 10^3$	$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Fe} \cdot 10^3$	Al	Fe	$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Fe} \cdot 10^3$
1,77	2,77	1,15	2,15	0,62	0,62	18,3	15,45	0,67	1,24
3,31	5,66	2,65	5,00	0,66	0,66	21,2	24,70	2,23	4,13
4,45	7,73	3,77	7,20	0,68	0,53	23,4	26,42	3,35	6,20
5,57	9,79	5,05	9,25	0,52	0,54	28,7	29,0	4,47	8,26

Основная же часть ионов алюминия или железа из их общего числа в растворе Li_2SiO_3 , взаимодействуя с анионным радикалом поверхности твердой фазы, образует силикаты Al или Fe.

Из рис. 3 и табл. 1 видно, что увеличение концентрации Al или Fe в растворе приводит к уменьшению сорбционной способности Na осадком $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$. Подобное обстоятельство связано с образованием на поверхности твердой фазы силикатов Al или Fe, которые, блокируя активные участки поверхности, препятствуют сорбции микропримеси Na и его миграции в глубь стабилизированного осадка. Образование на поверхности осадка гидрометасиликата цинка силикатов Al и Fe состава $Al_2O_3 \cdot 2,8SiO_2$ и $Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$ подтвердили результаты рентгенофазового и кристаллооптического методов анализа. Наблюдаемые колебания в начальной стадии сорбции микропримеси натрия, имеющие затухающий характер, обусловлены изменением энергетических факторов вследствие увеличения объема системы и диспергированием твердой фазы при интенсивном перемешивании. Наличие в равновесном растворе $ZnSiO_3$

значительных количеств Al или Fe не в состоянии препятствовать интенсивному обмену молекул воды равновесного раствора с твердой фазой.

Кривые рис. 1—3 обрабатывались с помощью кинетического уравнения, приведенного в [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Меркулова, С. А. Потапова, Т. С. Шевелкина, В. И. Частухина, ЖФХ, 31, 1056 (1957).
2. Э. М. Ноффе, Радиохимия, 4, 3, 249 (1962).
3. В. И. Гребенщикова, Радиохимия, 3, 4, 5 (1961).
4. А. А. Чернов, Сб. «Рост кристаллов», Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 47.
5. S. Fromberg, Acta Chem. Scand., 6, 1200 (1952).
6. С. Г. Бабалян, А. М. Арутюнян, М. А. Балаян, Арм. хим. ж., 26, 456 (1973).
7. С. Г. Бабалян, С. С. Исаханян, Арм. хим. ж., 21, 119 (1969).
8. С. Г. Бабалян, А. М. Арутюнян, Радиохимия, 12, 3, (1970).

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-МЕТИЛ-3-(3-ХЛОРКРОТИЛ)-
 И 3-(3-ОКСОБУТИЛ)-4-ТИОХИНОЛИНОВ

Ն. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, ВАН НГОК ХЫОНГ и В. Г. ДУРГАРЯН

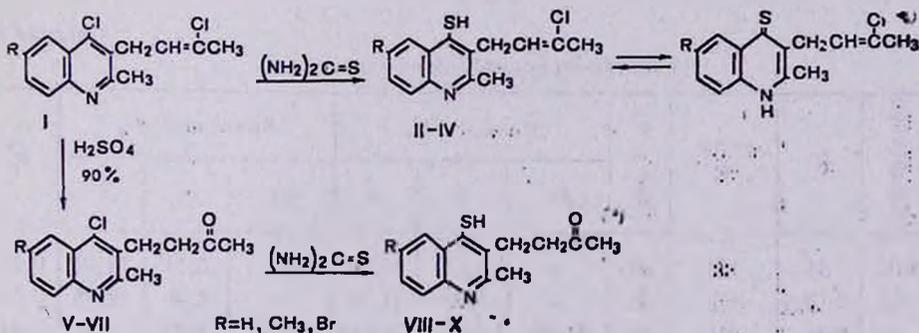
Ереванский государственный университет

Поступило 22 XII 1975

Исследовано влияние 4-меркаптохинальдина и его 6-СН₃О и 8-СН₃О производных на процесс развития и деления клеток. Выяснено, что они имеют цитотоксическую активность и задерживают митоз клеток. Особенно активно 6-метокси производное [1—3].

Исходя из этого нас заинтересовал синтез 6-замещенных 2-метил-3-(3-хлоркротил)-4-меркаптохинолинов (II—IV) и 6-замещенных 2-метил-3-(3-оксобутил)-4-меркаптохинолинов (VIII—X).

Существует несколько методов получения 4-тиохинальдинов [4, 5]. Мы предпочли взаимодействие 4-хлорхинальдина с тиомочевинной с дальнейшим расщеплением полученных тиурониевых солей. В качестве исходных соединений для синтеза были использованы 6-замещенные 2-метил-3-(3-хлоркротил)-4-хлорхинолины (I) и полученные из них замещенные 2-метил-3-(3-оксобутил)-4-хлорхинолины (V—VII).



Полученные нами 6-замещенные 3-(3-хлоркротил)тиохинальдины хорошо растворяются в щелочи; в ИК спектрах имеются ярко выраженные полосы поглощения в областях 3250 (>NH), 1215 (>C=S), 1650 см⁻¹ (C=C), отсутствуют поглощения в области 2570 см⁻¹, характерные для группы SH. 6-Замещенные 3-(3-оксобутил)-4-тиохинальдины в ИК спектрах имеют характерные полосы поглощения при 3300 (>NH), 1700 (>C=O), 1240 см⁻¹ (>C=S). На основании этих данных можно считать, что полученные нами тиохинальдины находятся в таутомерной 4-тион (1H) форме.

Экспериментальная часть

3-(3-Хлоркротил)-4-хлорхинальдины (I) [7] получены взаимодействием хлорокси фосфора с 2-метил-3-(3-хлоркротил)-4-оксихинолинами [6].

3-(3-Хлоркротил)-4-тиохинальдины (II—IV). Смесь 0,005 моля 3-(3-хлоркротил)-4-хлорхинальдинов, 0,006 моля тиомочевины и 17 мл абс. спирта нагревали на водяной бане в течение 1,5 час. После удаления спирта к осадку добавили 0,01 моля NaOH в 17 мл воды и нагревали еще 1 час. Отфильтровали и фильтрат нейтрализовали уксусной кислотой до pH 4—5.

Полученные тиюхинальдины — желтые кристаллы, перекристаллизовывающиеся из смеси спирт-вода (2:1). Данные о них приведены в табл. 1.

Таблица 1

2-Метил-3-(3-хлоркротил)-5-тиохинолины

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R _f *
				Cl + Br	N	S	Cl + Br	N	S	
II	H	174	46	13,59	5,10	11,89	13,47	5,32	12,10	0,43
III	6-CH ₃	183	50	12,93	5,00	11,32	12,81	5,05	11,55	0,48
IV	6-Br	186	45	35,30	4,10	9,67	35,05	4,25	9,71	0,30

* ТСХ на Al₂O₃ II ст. активности, раств. CHCl₃, проявитель — пары йода

Таблица 2

2-Метил-3-(3-оксобутил)-4-тиохинолины

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R _f *
				Br	N	S	Br	N	S	
VIII	H	188	60	—	5,64	13,15	—	5,71	13,05	0,50
IX	6-CH ₃	172	58	—	5,60	11,84	—	5,40	12,35	0,56
X	6-Br	214	32	24,50	4,26	9,90	24,69	4,32	9,87	0,48

ТСХ на Al₂O₃ II ст. активности, раств. CHCl₃:C₂H₅OH (25:1), проявитель — пары йода.

3-(3-Оксобутил)-4-хлорхинальдины (V—VII). Получены сернокислотным гидролизом замещенных 3-(3-хлоркротил)-4-хлорхинальдинов [7].

3-(3-Оксобутил)-4-тиохинальдины (VIII—X). Получены аналогично II—IV из V—VII и перекристаллизованы из смеси спирт-вода (1:3) (табл. 2).

Л И Т Е Р А Т У Р А

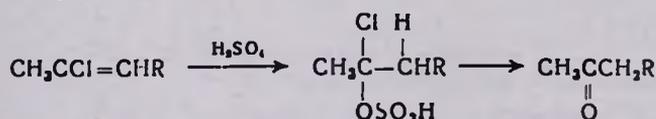
1. *F. Orazi, M. Rota* (Ist. Nazl. Tumori Milan) *Tumori*, 46, 540 (1960); C. A. 57 5256g (1962).
2. *F. Orazi* (Ist. Nazl. Tumori Milan) *Tumori*, 47, 13 (1961); C. A. 57, 5256h (1962).
3. *L. Monti, Franchi, C. Pollerano*, *Gazz. Chim. Ital.*, 91, 115 (1961); C. A. 56, 11568h (1962).
4. *Allice G. Renfrew*, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1433 (1946).
5. *W. Saiter, H. Timmler, H. Andersag*, *Chem. Ber.*, 81, 12 (1948); C. A., 43, 1416 (1949).
6. *Л. В. Гюльбудагян, Л. М. Акопян, С. М. Маркарян*, *Изв. АН Арм. ССР*, ХН, 15, 19: (1962)
7. *Л. В. Гюльбудагян, Г. А. Геворкян*, *Уч. зап. ЕГУ*, 2, 70 (1969).

О НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА
 АН АРМЯНСКОЙ ССР, ПРОФЕССОРА Г. Т. ТАТЕВОСЯНА

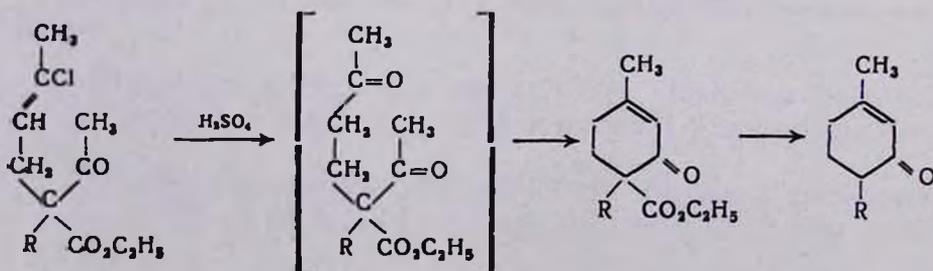
(посвящается 70-летию)

Первые работы Г. Т. Татевосяна, выполненные им в ИОХ АН СССР в лаборатории академика Б. А. Казанского, посвящены гидрированию замещенных алкенов. В ходе этих работ было обнаружено диаметрально противоположное влияние ароматических заместителей на скорость гидрирования этиленовых углеводородов в присутствии платины и палладия, а также установлено, что в присутствии последнего может быть осуществлено избирательное гидрирование смесей фенилированных этиленов и ступенчатое восстановление фульвенов, содержащих скрещенно-сопряженную систему двойных связей.

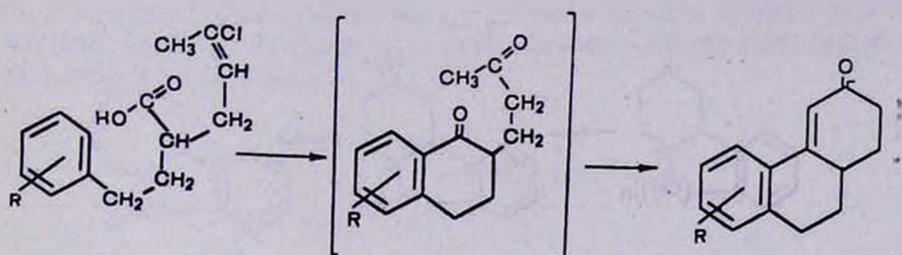
В дальнейшем Г. Т. Татевосян избирает объектом своей работы один из отходных продуктов производства хлорпренового каучука — 1,3-дихлорбутен-2. Наибольший интерес в этих исследованиях представляют работы по изучению сернокислотного гидролиза различных соединений с хлорвинильной группировкой с образованием карбонильных соединений. Были показаны большие синтетические возможности этой реакции и четко установлен ее химизм, сводящийся к электрофильному присоединению серной кислоты и гидролизу продукта присоединения с отщеплением хлорсульфоновой кислоты.



Было показано, что при сернокислотном гидролизе алкил-γ-хлоркртоилацетоуксусных кислот образующиеся в качестве первичных продуктов гидролиза 1,5-дикетосоединения тут же в кислой среде подвергаются внутримолекулярной кротоновой конденсации с образованием замещенных циклогексенонов. Этим путем был получен содержащийся в эфирных маслах и применяемый в парфюмерной промышленности кетон-d,1-пиперитон, а также ряд других кетонов — аналогов пиперитона.



Наиболее интересным приложением реакции серноокислотного гидролиза является разработанный Г. Т. Татевосяном и сотр. способ синтеза многоядерных гидроароматических кетонов, сущность которого заключается во взаимодействии серной кислоты с α -(3-хлоркритил)- γ -арилжирными кислотами. При этом имеют место три последовательные реакции: внутримолекулярное ацилирование, серноокислотный гидролиз и внутримолекулярная кротоновая конденсация с образованием многоядерных кетонов.



Общность этого способа была показана на примере синтеза трициклических кетонов фенантренового и флуоренового рядов и тетрациклических кетонов хризенового, 3-4-бензофенантренового и 1,2-бензантраценового рядов.

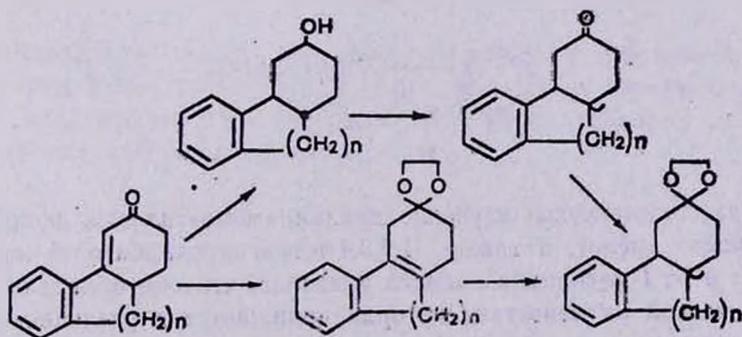
Установлено, что независимо от положения в ароматическом ядре метильная группа не оказывает заметного влияния на выход трициклического кетона, тогда как метоксильная группа может резко изменить направление превращения.

Тем же путем Г. Т. Татевосяном с сотр. был синтезирован трициклический кетон с семичленным кольцом В, приближающийся по строению углеродного скелета к алкалоиду колхицину.

Этими работами Г. Т. Татевосян создал оригинальное направление в химии карбоциклических кетонов.

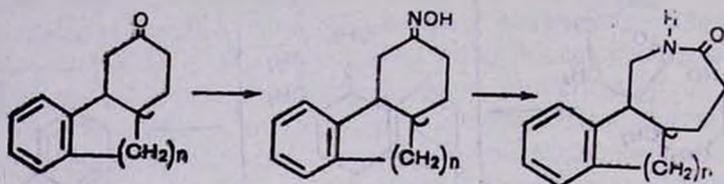
Общей целью последующих работ являлось установление зависимости между пространственным строением и биологическими свойствами стереоизомерных органических соединений.

Были разработаны пути стереонаправленного синтеза изомерных кетонов фенантренового и флуоренового рядов с *цис*- и *транс*-сочленением колец В/С.



Установлено, что восстановление α,β -ненасыщенных кетонов натрием и спиртом происходит с преимущественным образованием насыщенного спирта с наиболее устойчивым пространственным строением — *транс*-сочленением смежных колец и экваториальной гидроксильной группой.

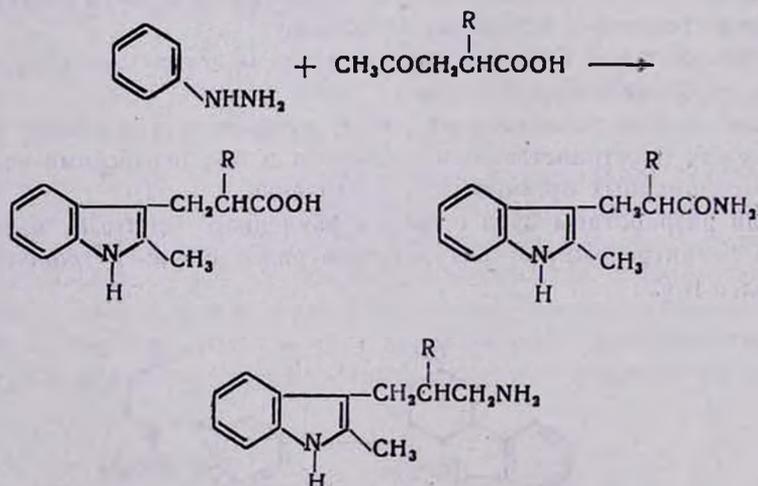
Переход от стереомерных кетонов к перспективным в фармакологическом отношении стереомерным нафт(1,2-с)- и индено(1,2-с)азепинам осуществлен по схеме



При этом было твердо установлено, что независимо от характера сочленения циклов перегруппировка оксимов стереомерных кетонов протекает с миграцией углеродного атома С-4.

Фармакологическое изучение полученных соединений показало, что соединения *транс*-строения более активны.

Г. Т. Гатевосяном и сотр. разработаны также пути получения амिनосоединений индольного ряда с пропиленовой цепью, являющихся гомологами и аналогами триптамина, серотонина, буфотенина и других биогенных аминов.

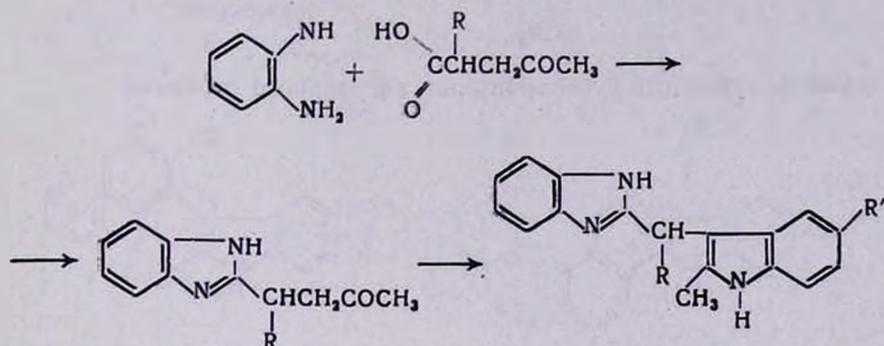


Фармакологическое изучение диалкиламиноэтиловых эфиров индолжирных кислот, а также 1,2,3,4-тетрагидрокарбазол-6-карбоновой кислоты и ее 1-метилпроизводного показало, что они обладают местно-анестетической активностью, которая понижается с увеличением радикала, находящегося в положении 3 индольного кольца. В качестве про-

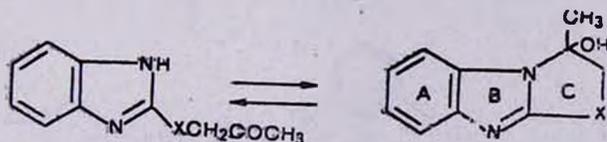
межточных продуктов синтеза получены замещенные индолилпропионовые кислоты, оказавшиеся активными стимуляторами роста растений, некоторые из которых активнее гетероауксина. Оказалось также, что дигидразиды индолилжирных кислот являются ингибиторами моноаминоксидазы.

Были разработаны также различные пути получения α -метилтриптамина, гомологов и его аналогов — индолилалкилбензимидазолов.

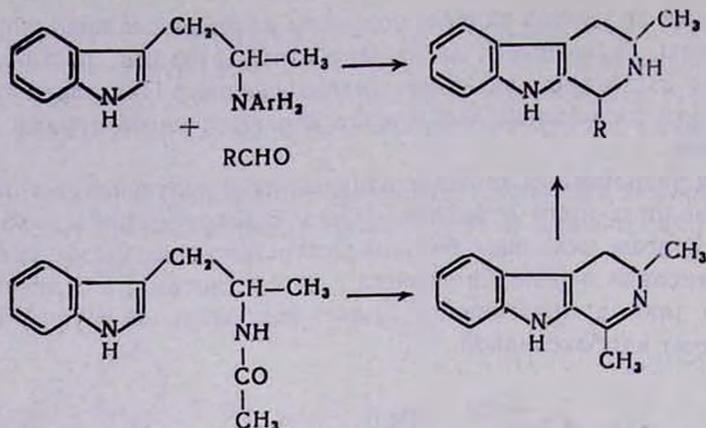
При синтезе исходных бензимидазолкетонов было установлено, что конденсация *o*-фенилендиамина с кетокислотами, в отличие от литературных данных, протекает не за счет карбонильной группы кетокислоты, а за счет карбоксильной.



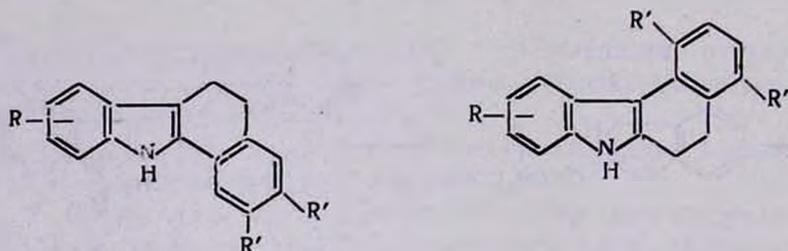
В процессе синтеза было обнаружено также, что в отличие от 1-окси-1-метил-1,2-дигидротиазола(3,2-а)бензимидазола, имеющего в твердом состоянии циклическую структуру и представляющего собой в растворе смесь карбиноламина с аминокетоном, γ -кетобутилбензимидазолы в обоих случаях находятся преимущественно в форме аминокетонов. Такое различие в положении таутомерного равновесия было объяснено авторами снижением напряжения пятичленного кольца.



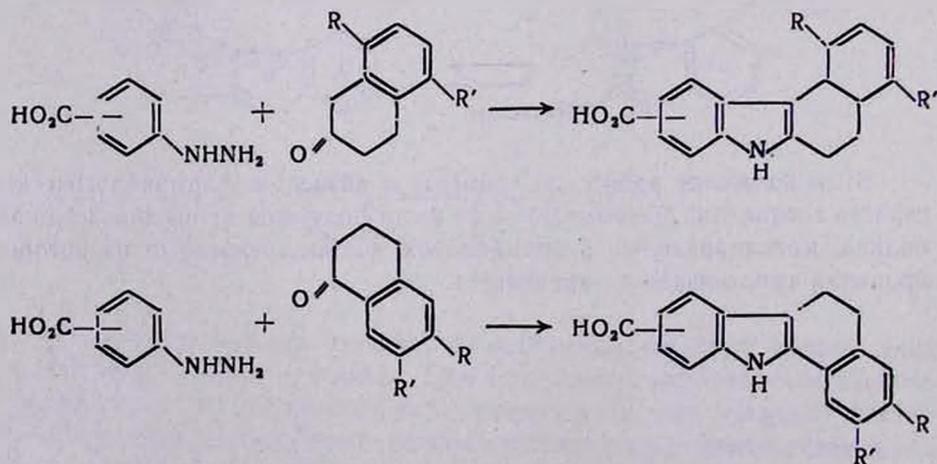
В продолжение работ по синтезу и изучению фармакологических свойств соединений индольного ряда были получены производные β -карболина, метилированные в пиридиновом кольце, некоторые из которых проявили гипотензивную активность,



а также производные бензкарбазолов ангулярного строения.

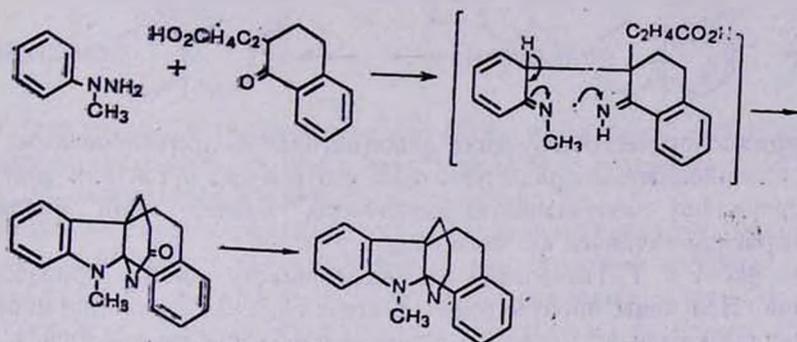


Ввиду того, что канцерогенное действие последних объясняется наличием области повышенной электронной плотности (К-области), представляли интерес производные бензкарбазолов с гидрированной К-областью. С этой целью фишерской конденсацией α - и β -тетралонов и их диметоксипроизводных с гидрохлоридами изомерных карбоксифенилгидразонов и последующими превращениями были получены этиловые и диалкиламиноэтиловые эфиры изомерных бенз(с)- и бенз(а)-карбазол-карбоновых кислот.



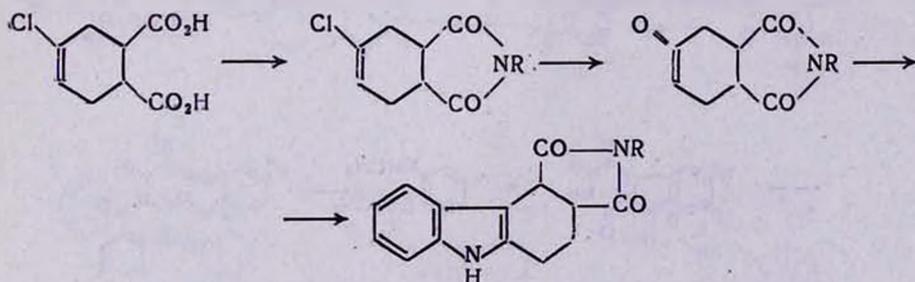
Оказалось, что фишеровская циклизация β -тетралонов во всех исследованных случаях независимо от присутствия или отсутствия в ароматическом ядре метоксильных групп происходит за счет метиленовой группы при С-1 с образованием продуктов ангулярного строения, что объясняется, по-видимому, преимущественным образованием енамина с сопряженной системой связи.

Особый интерес представляет продукт конденсации кетокарбоновой кислоты с α -метилфенилгидразином. В этом случае благодаря отсутствию при α -азоте атома водорода, а также присутствию β -карбоксильной группы рядом с кетогруппой, β -атом азота фенилгидразона не удаляется, а образует новое шестичленное лактамное кольцо.



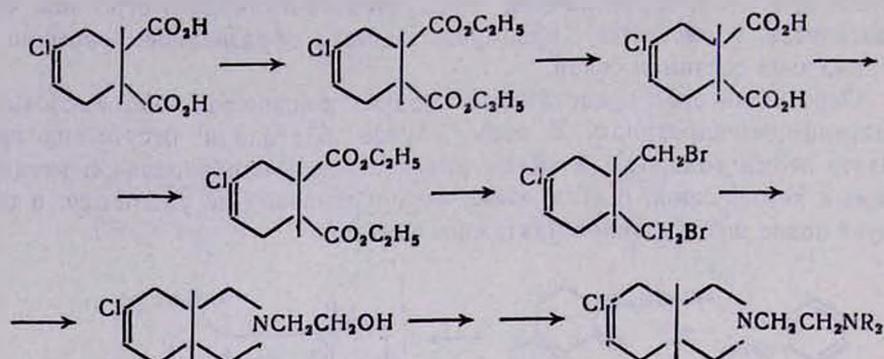
Фармакологическое изучение синтезированных соединений с гидрированной К-областью показало, что они угнетают рост опухолей на 50—60%. Некоторые из них проявили сильновыраженную мутагенность.

Фишеровской конденсацией также были получены тетрациклические аминсоединения ангулярного строения, содержащие новую циклическую систему, состоящую из конденсированных индольного и изоиндолинового ядер.



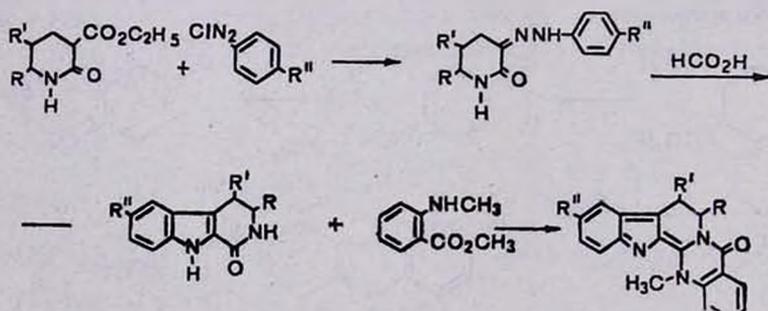
В продолжение этих исследований были синтезированы диамины изоиндолинового ряда *цис*-конфигурации из N-карбоксиметилимида 4-хлор- Δ^4 -циклогексен-*цис*-1,2-дикарбоновой кислоты через ряд превращений, при которых исключалось изменение конфигурации циклов. Предполагается, что шестичленное кольцо в *цис*-изоиндолине имеет конфигурацию слабодеформированного полукресла.

Для получения диаминов *транс*-строения был использован *транс*-дибромид, полученный изомеризацией диэтилового эфира 4-хлор-циклогексен-*цис*-1,2-дикарбоновой кислоты в *транс*-1,2-дикислоту.

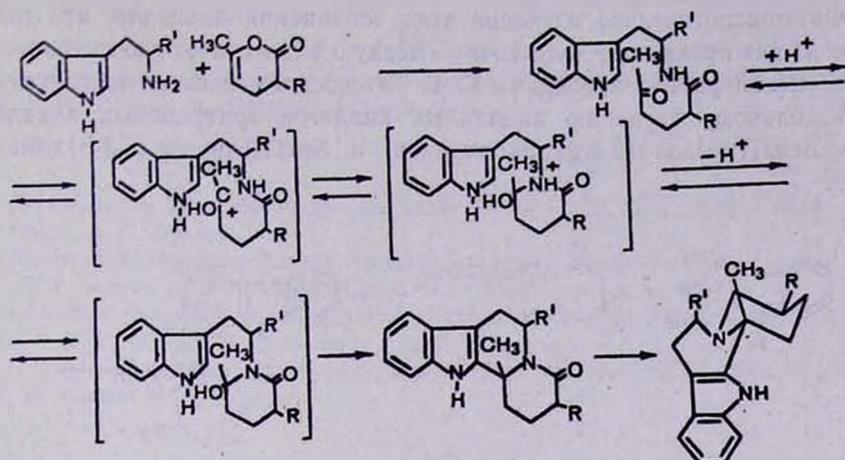


Фармакологическое изучение дийодметилатов синтезированных диаминов изоиндолинового ряда показало, что все они в той или иной степени проявляют гипотензивную активность, причем соли оснований *транс*-строения активнее *цис*-изомеров.

Ряд работ Г. Т. Татевосяна посвящен синтезу новых производных морфина. Получены производные 4,5-этокси-6,7-(2,3-хинолино)морфина, в молекулах которых имеются, с одной стороны, циклический скелет алкалоидов морфинового ряда, а с другой — хинолиновое кольцо, входящее в состав алкалоидов хинной корки. Проведен синтез соединения, содержащего циклическое ядро морфина, конденсированное с индольным ядром, а также некоторых пентациклических алкалоидов, обладающих гипотензивной активностью, родственных алкалоидам нохимбинового ряда, как, например, рутекарпин, гортиамин и их аналоги.



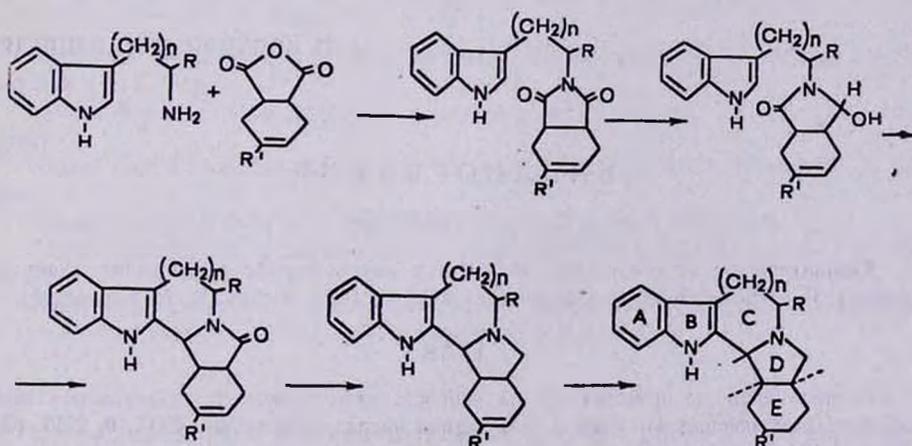
Поскольку большинство индольных алкалоидов, содержащих тетрациклическую систему индоло(2,3-а)хинолизидина, обладает ценными биологическими свойствами, Г. Т. Татевосяном и сотр. были начаты исследования по синтезу и изучению некоторых замещенных октагидроиндоло(2,3-а)хинолизинов. Синтез осуществлялся по схеме



Установлено, что образующиеся лактамы и основания имеют *цис*-расположение метильной группы и заместителя R, а в основаниях с $R' = H$ и $R = CH_3$ заместитель R связан экваториально.

Фармакологическое изучение этих соединений показало, что некоторые из них обладают ярковыраженным психотропным действием.

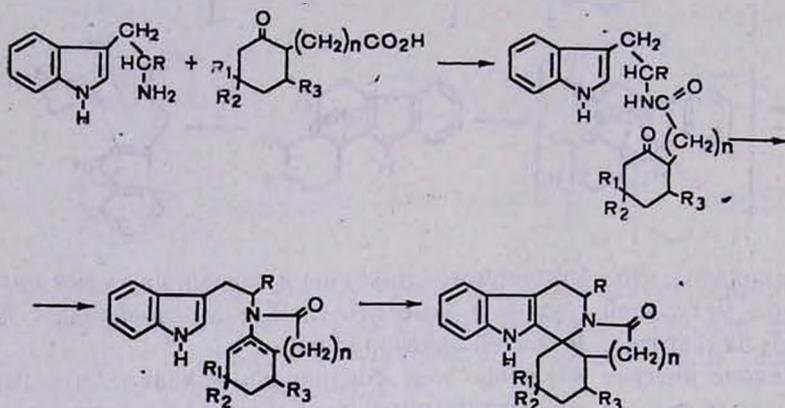
Поскольку в ряду индоло(2,3-а)хинолизидиновых оснований замена шестичленного кольца D пятичленным существенно не меняет биологические свойства соединений, Г. Т. Татевосян заинтересовался вопросом о том, как отразится аналогичная замена на биологических свойствах оснований бензиндолоиндолизидинового строения. С этой целью были получены также соединения индолоизоиндолоазепинового строения по схеме



Было найдено, что синтез бензиндолоиндолизинов протекает стереоселективно с образованием одного из двух возможных диастереомеров с *цис*-сочленением колец D и E и *транс*-конфигурацией индолизидинового фрагмента.

Фармакологическое изучение этих соединений показало, что некоторые из них проявляют достаточно высокую анальгетическую активность.

Большая работа проведена Г. Т. Татевосяном и сотр. по синтезу и сравнительному изучению индольных аналогов эритроновых алкалоидов — бенз(і)индоло(2,3-г)индолизинов и бенз(і)индоло(2,3-н)хинолизинов.



В ходе синтеза этих соединений было доказано, что конденсация триптамина с кетокислотами происходит через промежуточное образование енамина.

Оказалось, что многие соединения этих рядов представляют интерес в качестве мышечных релаксантов.

Таков краткий обзор основных научных работ, который показывает многогранность и целенаправленность химических исследований ученого.

А. П. БОЯХЧЯН, Л. Г. РАШИДЯН

БИБЛИОГРАФИЯ

1938

Каталитическое присоединение водорода к соединениям с несколькими двойными связями. Гидрирование дифенилфульвена. ЖОХ, 8, 1428. (Соавт. Б. А. Казанский).

1939

Влияние природы заместителей на скорость каталитического гидрирования некоторых трехзамещенных этиленов в присутствии палладиевой черни. ЖОХ, 9, 2256. (Соавт. Б. А. Казанский).

Влияние природы заместителей на скорость каталитического гидрирования некоторых трехзамещенных этиленов в присутствии платины. ЖОХ, 9, 1458. (Соавт. Б. А. Казанский).

Каталитическое присоединение водорода к соединениям с несколькими двойными связями. 2. Гидрирование диметилфульвена. ЖОХ, 9, 2248. (Соавт. Б. А. Казанский).

1941

О газообразных продуктах действия цинковой пыли на 2,4-дихлорбутен-2. Изв. Арм. ФАН СССР, 8, 75. (Соавт. С. А. Вартамян).

1944

Дегидратация метилциклобутилкарбинола. Изв. АН Арм. ССР, естеств. науки, 1—2, 73. (Соавт. А. Г. Терзян).

Действие бромистоводородной кислоты на метилциклобутилкарбинол. Изв. АН Арм. ССР, естеств. науки, 5—6, 23. (Соавт. М. О. Меликян).

Кислотное омыление δ -хлор- γ , δ -гексеновой кислоты. Изв. АН Арм. ССР, естеств. науки, 5—6, 37. (Соавт. М. О. Меликян и М. Г. Тутерян).

О ди(γ -хлоркристил)барбитуровой кислоте. Изв. АН Арм. ССР, естеств. науки, 5—6, 29. (Соавт. М. Г. Тутерян).

1945

Кислотное омыление 2-хлоргептен-2-она-6. ДАН Арм. ССР, 2, 9. (Соавт. М. О. Меликян и М. Г. Тутерян).

Кислотное омыление *n*-бутил- γ -хлоркритилуксусной кислоты. ДАН Арм. ССР, 3 (Соавт. М. А. Никогосян).

Сернокислотное омыление 5-метил-2-хлоргептен-2-она-6. ДАН Арм. ССР, 3, 135 (Соавт. М. О. Меликян).

Синтез замещенных γ -ацетилмасляных кислот. ДАН Арм. ССР, 3, 75. (Соавт. М. О. Меликян).

1946

Сернокислотное омыление фенил- γ -хлоркритилуксусной кислоты. ДАН Арм. ССР, 4, 97. (Соавт. А. Г. Вардамян).

Синтез полициклических гидроароматических кетонов. I. 3-Кето-1,2,3,9,10,11-гексагидрофенантрен. ДАН Арм. ССР, 4, 71. (Соавт. А. Г. Вардамян).

1947

Изомерные превращения метилциклобутилкарбинола. ЖОХ, 5, 981. (Соавт. М. О. Меликян и А. Г. Терзян).

5-Алкил-5- γ -хлоркритилбарбитуровые кислоты. ЖПХ, 20, 287. (Соавт. М. Г. Тутерян).

Синтез гептин-2-карбоновой кислоты. 5. ДАН Арм. ССР, 6, 47. (Соавт. Г. Т. Бабаян).

Синтез *d,l*-пиперитона. ДАН Арм. ССР, 7, 159. (Соавт. М. О. Меликян).

Синтез замещенных γ -ацетилмасляных кислот. ЖОХ, 17, 975. (Соавт. М. О. Меликян).

Синтез полициклических гидроароматических кетонов. Сообщ. I. 3-Кето-1,2,3,9,10,11-гексагидрофенантрен. ЖОХ, 17, 1528. (Соавт. А. Г. Вардамян).

1949

Синтез полициклических гидроароматических кетонов. Сообщ. II. 3-Кето-7-метил-1, 2, 3, 9, 10, 11-гексагидрофенантрен. ЖОХ, 19, 327. (Соавт. А. Г. Вардамян).

Синтез полициклических гидроароматических кетонов. Сообщ. III. 3-Кето-1,2,3,11, 12,12а-гексагидрохризен. ЖОХ, 19, 332. (Соавт. С. А. Вартамян).

1950

Синтезы на базе 1,3-дихлорбутена-2. Усп. хим., 19, 744. (Соавт. В. И. Исагулян и Г. Т. Есаян).

1951

Синтез 1-метил-4-алкилциклогексен-1-онов-3. ЖОХ, 21, 696. (Соавт. М. О. Меликян).

Синтез многоядерных гидроароматических кетонов. Сообщ. IV. 3-Кето-6-метил-1,2,3,9,10,11-гексагидрофенантрен. ЖОХ, 21, 1170. (Соавт. А. Г. Варданиян).

Синтез многоядерных гидроароматических кетонов. Сообщ. V. 3-Кето-7-метокси-1,2,3,11,12,12-а-гексагидрохризен. ЖОХ, 21, 1238. (Соавт. С. А. Варданиян).

1952

Синтез 3,4-бензфенантрена и его гомологов. ЖОХ, 22, 1421. (Соавт. В. О. Бабаян).

1953

Синтез многоядерных гидроароматических кетонов. Сообщ. VI. 3-Кето-1,2,3,11,12,12а-гексагидро-6,7-ацехризен. ЖОХ, 23, 829. (Соавт. С. А. Варданиян и П. А. Загорец).

Синтез многоядерных гидроароматических кетонов. Сообщ. VII. 6- и 7-Метокси-3-кето-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрены. ЖОХ, 23, 941. (Соавт. П. А. Загорец и А. Г. Варданиян).

Синтез углеводов 1,2-бензантраценового ряда. ЖОХ, 23, 1214. (Соавт. В. О. Бабаян и П. А. Загорец).

1954

Синтез многоядерных гидроароматических кетонов. Сообщ. VIII. 8-Метил- и 8-метокси-3-кето-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрены. ЖОХ, 24, 1645. (Соавт. А. Г. Варданиян).

1955

Синтез многоядерных кетонов. Сообщ. IX. 2-Кето-2,3,4,4а,6,7-гексагидро-5Н-добенз-(α , ϵ)-циклопептатриен. ЖОХ, 25, 1766. (Соавт. А. Г. Терзян, С. А. Варданиян и А. Г. Варданиян).

1956

2-Метилфуран (ильван). В кн. «Синтезы гетероциклических соединений». 1. Е., 39. (Соавт. А. Л. Мнджоян).

К вопросу о синтезе многоядерных карбоциклических соединений. Тр. Ин-та химии АН Груз. ССР, 12, 169.

2-(Фурил-2)-1,3,4-оксадиазол-5-тиол. В кн. «Синтезы гетероциклических соединений». 2. Е., 60. (Соавт. А. Л. Мнджоян).

Замещенные гидразиды β -(2-метилндолил-3)пропионовой кислоты. Изв. АН Арм. ССР, сер. хим., 10, 291. (Соавт. А. Л. Мнджоян и С. П. Экмекджян).

Исследование в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщ. IX. β -Диалкиламиноэтиловые и γ -диалкиламинопропиловые эфиры диалкилфенилуксусных кислот. ДАН Арм. ССР, 25, 11. (Соавт. А. Л. Мнджоян и С. Г. Агбальян).

Исследование в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщ. X. Диалкиламиноэтиловые эфиры β -алкилмеркаптоэтилбензилуксусных кислот. Изв. АН Арм. ССР, сер. хим., 10, 267. (Соавт. А. Л. Мнджоян и Н. М. Диванян).

Исследование в области производных фурана. Сообщ. XVI. Некоторые производные фурана, содержащие двухвалентную серу. ДАН Арм. ССР, 25, 207. (Соавт. А. Л. Мнджоян, С. Г. Агбальян и Н. М. Диванян).

1958

Исследование в области производных индола. Сообщ. II. 2-(α -Алкил)- β -(2'-метилндолил-3')-этил-5-меркаптооксадиазолы-1,3,4. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 11, 127. (Соавт. А. Л. Мнджоян, А. Г. Терзян и С. П. Экмекджян).

Исследование в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщ. XIII. α -Метил- γ -диалкиламинопропиловые и α,β -диметилдиалкиламинопропиловые эфиры диалкилфенилуксусных кислот. ДАН Арм. ССР, 27, 41. (Соавт. А. Л. Миджоян, С. Г. Агбальян и А. В. Мушегян).

Исследование в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщ. XIV. Аминоэфиры 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты. ДАН Арм. ССР, 27, 93. (Соавт. А. Л. Миджоян и С. Г. Агбальян).

Исследование в области производных уксусных кислот. Сообщ. XV. β,β -Диметил- γ -диалкиламинопропиловые и тетраалкилдиаминоизопропиловые эфиры диалкилфенилуксусных кислот. ДАН Арм. ССР, 27, 179 (Соавт. А. Л. Миджоян, С. Г. Агбальян и Р. Х. Бостанджян).

Исследования в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщ. XVI. Диалкиламиноэтиловые эфиры β -алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 11, 439. (Соавт. А. Л. Миджоян и Н. М. Диванян).

Исследования в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщ. XVII. Диалкиламинопропиловые эфиры β -алкилмеркаптоэтилбензил- и β -алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 11, 445. (Соавт. А. Л. Миджоян и Н. М. Диванян).

Исследования в области производных фурана. Сообщ. XXI. Некоторые производные фурана. ДАН Арм. ССР, 27, 305. (Соавт. А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян и С. Г. Агбальян)

1959

Алкалоиды группы ибогаина. Усп. хим., 28, 990.

β -(2-Метилиндолил-3)пропионовая кислота. В кн. «Синтезы гетероциклических соединений», 4, Е., 58. (Соавт. А. Л. Миджоян и А. Г. Терзян).

2,3-Диметилиндол-5-карбоновая кислота. В кн. «Синтезы гетероциклических соединений», 4, Е., 26. (Соавт. А. Л. Миджоян и А. Г. Терзян).

Исследование в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщ. XVII. Аминоэфиры дифенилалкилуксусных кислот. ДАН Арм. ССР, 28, 11. (Соавт. А. Л. Миджоян, С. Г. Агбальян и Р. Х. Бостанджян).

Исследование в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщ. XIX. Синтез β -замещенных фенилэтиловых эфиров диалкиламиноуксусных кислот. ДАН Арм. ССР, 29, 235. (Соавт. А. Л. Миджоян и С. Г. Агбальян).

Исследование в области простых аминоэфиров. Сообщ. II. Синтез β -диалкиламиноэтиловых эфиров β,β -трехзамещенных этиловых спиртов. ДАН Арм. ССР, 29, 187. (Соавт. А. Л. Миджоян, С. Г. Агбальян и Р. Х. Бостанджян).

Исследование в области производных индола. Сообщ. III. γ -Алкил- γ -(2-метилиндолил-3)пропиламинны. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 139. (Соавт. А. Л. Миджоян, А. Г. Терзян и Ж. Г. Акопян).

N-(γ -Индоллил-3-пропил)пиперидин. «Синтезы гетероциклических соединений», 4, Е., 42. (Соавт. А. Л. Миджоян и М. П. Унанян).

Производные морфина. Сообщ. I. Замещение 3-метокси-4,5-эпокси-6,7-(4'-карбоксп-2',3'-хинолино)-N-метилморфинаны. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 215. (Соавт. А. Л. Миджоян и С. П. Экмеджян).

1960

Исследования в области производных индола. Сообщ. IV. Диалкил[(β -алкил- γ -(2-метилиндолил-3)пропиламинны. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 90. (Соавт. А. Л. Миджоян, А. Г. Терзян и Ж. Г. Акопян).

Исследования в области производных индола. Сообщ. V. 2,3-Диметил-5-аминометилиндолы. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 193. (Соавт. А. Г. Терзян).

Производные морфина. Сообщ. II. 3-Метокси-4,5-эпокси-6,7-(2,3-индоло)-N-метилморфин. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 201. (Соавт. С. П. Экмеджян).

3-Оксо-10-карбметокси-3,4,5,6-тетрагидро- β -карболин. «Синтезы гетероциклических соединений», 5, Е., 41. (Соавт. А. А. Когодовская).

1961

Исследования в области производных индола. Сообщ. VI. 2-Метил-3-пропил-5-аминометиллиндола. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 71. (Соавт. А. Г. Терзян и Ж. Г. Аюпян).

Производные индола. Сообщ. VII. Синтез третичных γ -(индолил-3)пропиламиннов. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 387. (Соавт. М. П. Унавян).

Производные индола. Сообщ. VIII. О продуктах восстановления рутэкарпина и 10-метоксирутэкарпина алюмогидридом лития. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 393. (Соавт. А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбекян и Л. В. Хажакян).

Синтез и некоторые фармакологические свойства α -метилтриптамина и его 5-метоксипроизводного. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 261. (Соавт. А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбекян и Р. С. Сукнасян).

Synthesis and some Pharmacological Properties of a Methyltryptamine and Its 5-Methoxy derivative. Experientia, v. 17, p. 493. (Coaut. A. G. Terzian, R. R. Safrazbekian and R. S. Suklasyan).

1962

Производные индола. Сообщ. IX. α, β -Диметилтриптамин и его 5-метоксипроизводное. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 379. (Соавт. А. В. Мхитарян, А. А. Когодовская и А. Г. Терзян).

Производные индола. Сообщ. X. 5-Ацетил- α -метилтриптамин. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 563. (Соавт. А. Г. Терзян).

1963

Производные индола. Сообщ. XI. Метилированные в пиридиновом кольце β -карболины и их тетрагидропроизводные. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 87. (Соавт. А. Г. Терзян и Ж. Г. Аюпян).

Производные индола. Сообщ. XII. К вопросу о строении бензилденгармина и некоторых его производных. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 181. (Соавт. Л. В. Хажакян, А. В. Мхитарян и Г. Л. Григорян).

1964

Замещенные гидразиды β -(2-метил-4-карбоксихинолил-3)пропионовой кислоты. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 235. (Соавт. А. Г. Терзян и С. П. Экмекджян).

Производные индола. Сообщ. XIII. 10-Карбметоксирутэкарпин. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 230. (Соавт. А. Г. Терзян и А. А. Когодовская).

Производные индола. Сообщ. XIV. Аналоги гортиаммина. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 567. (Соавт. А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбекян, Р. С. Сукнасян и Ж. Г. Аюпян).

1965

К вопросу о механизме реакции сернокислотного гидролиза хлоридов винильного типа. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 282. (Соавт. А. Г. Терзян и М. О. Меликян).

К вопросу о синтезе β -карболинов. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 424. (Соавт. А. Г. Терзян).

Производные индола. Сообщ. XV. Синтез α -метил- и α, β -диметил-5-карбокситриптаминов. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 88. (Соавт. А. Г. Терзян и Н. В. Азнаурян).

Производные индола. Сообщ. XVI. О некоторых свойствах 4-метилгармина. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 606. (Соавт. Ф. Р. Широян и А. Г. Терзян).

Стереοизомерные биологические активные соединения. Сообщ. I. Некоторые превращения *cis*-4-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 379. (Соавт. Л. Г. Рашидян).

1966

Ангидронные основания карболинового ряда. Ереван, стр. 364. (АН Арм. ССР. Ин-т тонкой органической химии).

О реакциях хлоргептенона. Арм. хим. ж., 19, 636. (Соавт. А. П. Бояхчян и Л. Г. Рашидян).

Способ получения 2-(β -оксиптил)-5-хлор-3,3 α ,4,7,7а-тетрагидроизоиндолина. Авт. свид. СССР, № 207915, кл. 12 р. 2, приоритет от 4 окт. (Соавт. Л. Г. Рашидян).

1967

Производные индола. Сообщ. XVII. 3-Алкил-12b-метил-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло(2,3-d)хинолизинны. Арм. хим. ж., 20, 649. (Соавт. Ф. Р. Широян, Л. В. Хажакян, А. Р. Мкртчян и А. Г. Терзян).

Синтез многоядерных соединений. Сообщ. X. 10-Кето-5,6,6а,8,9,10,11,11а-октагидро-7Н-циклогепта-(а)нафталин. Арм. хим. ж., 20, 296. (Соавт. А. Г. Терзян и А. Р. Мкртчян).

1968

Диэтиловый эфир 4-хлор-1,2,3,6-тетрагидропиридазин-1,2-дикарбоновой кислоты. Арм. хим. ж., 21, 179. (Соавт. С. К. Карагезян).

К вопросу о синтезе замещенных 4-оксооктагидроиндоло(2,3-а)хинолизиннов. Арм. хим. ж., 21, 1049. (Соавт. Ф. Р. Широян и А. Г. Терзян).

Производные изоиндолина. Сообщ. I. Синтез некоторых диаминов изоиндолинового ряда. Арм. хим. ж., 21, 793. (Соавт. Л. Г. Рашидян, С. Н. Асратян, К. С. Карагезян, А. Р. Мкртчян и Р. О. Седракян).

Производные индола. Сообщ. XVIII. 3-Алкил-6,12 δ -диметил-1,2,3,4,6,7,12,12 δ -октагидроиндоло-(2,3-d)хинолизинны. Арм. хим. ж., 21, 44. (Соавт. Ф. Р. Широян, А. Г. Терзян и Л. В. Хажакян).

Производные индола. Сообщ. XIX. Диалкиламиноэтиловые эфиры замещенных индол-5-карбоновых кислот. Арм. хим. ж., 21, 348. (Соавт. З. В. Есаян, А. Г. Терзян и С. Н. Асратян).

Производные индола. Сообщ. XX. Новый синтез 2-метил-3[β -(1'-пиридил)этил]-индола. Арм. хим. ж., 21, 256. (Соавт. А. П. Бояхчян).

Производные индола. Сообщ. XXI. α -Алкил- β -(2-метил-6-нитроиндолил-3)пропионовые кислоты. Арм. хим. ж., 21, 730. (Соавт. Н. М. Оганджян и Д. А. Аванесова).

Производные индола. Сообщ. XXII. Диагидразиды и дифенилпиперазиды α -алкил- β -(2-метил-5-карбоксиндолил-3)пропионовых кислот. Арм. хим. ж., 21, 787. (Соавт. Ж. Г. Акопян и А. Г. Терзян).

Производные индола. Сообщ. XXV. Замещенные 1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло-(2,3-d)хинолизинны, содержащие ангулярные этильную и фенильную группы. Арм. хим. ж., 21, 1025. (Соавт. Ф. Р. Широян, А. Г. Терзян и Ю. А. Геворкян).

1969

Стереизомерные биологически активные соединения. Сообщ. II. Аминоацетаты стереоизомерных 1,2-диметиллол-4-хлор- Δ^4 -циклогексенов. Арм. хим. ж., 22, 149. (Соавт. А. Э. Агаян, А. П. Бояхчян и С. Г. Чшмаритян).

1,2,3,4,4а,5,6,7,9,10-Декагидробенз(j)индоло(2,3-g)хинолизин. Арм. хим. ж., 22, 1099. (Соавт. А. П. Бояхчян).

Производные индола. Сообщ. XXVI. Гидразиды и фенилпиперазиды 2-метил-3-алкилиндоло-5-карбоновых кислот. Арм. хим. ж., 22, 830. (Соавт. З. В. Есаян, А. Г. Терзян).

Синтез многоядерных кетонов. Сообщ. XI. *цис*-3-Кето-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен. Арм. хим. ж., 22, 955. (Соавт. А. П. Бояхчян).

1970

Производные изоиндолина. Сообщ. III. N-(β -Диалкиламиноэтил)-5-хлор-*транс*-3а,4,7,7а-тетрагидроизоиндолины. Арм. хим. ж., 23, 827. (Соавт. Л. Г. Рашидян, С. Н. Асратян и Л. В. Хажакян).

Производные изоиндолина. Сообщ. IV. бис-(5-Хлор-цис-3а,4,7,7а-тетрагидроизоиндолил-2-метил)алкиламини. Арм. хим. ж., 23, 387. (Соавт. Л. Г. Рашидян и К. С. Карагезян).

Производные изоиндолина. Сообщ. V. 2-Бензил-5-кето-цис-гексагидроизоиндолин. Арм. хим. ж., 23, 474. (Соавт. Л. Г. Рашидян).

Производные индола. Сообщ. XXX. 2,2-Диметил- и 2,2,8-триметил-4-окси-1,2,3,4,4а,5,8,9-октагидро-6Н-бенз(і)индоло(2,3-е)индоллизины. Арм. хим. ж., 23, 65. (Соавт. А. П. Бояхчян).

Производные индола. Сообщ. XXXI. Диалкиламиноэтиловые эфиры изомерных 1,4-диметокси-5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазолкарбоновых кислот. Арм. хим. ж., 23, 280. (Соавт. Д. А. Аванесова).

Производные индола. Сообщ. XXXII. Дигидразиды α -алкил- β -(2-метил-7-карбоксиндолил-3)пропионовых кислот. Арм. хим. ж., 23, 458. (Соавт. Н. М. Оганджян).

1971

Синтез 3-алкил-9,10-диметокси-11b-метил-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11b(H)-бензо(а)хинолизинов. Арм. хим. ж., 24, 56. (Соавт. А. Г. Терзян, Л. В. Хажакян и Н. А. Арутюнян).

Индольные аналоги эритроиновых алкалоидов с шестичленным кольцом D. Арм. хим. ж., 24, 64. (Соавт. А. П. Бояхчян и Л. Л. Оганесян).

Производные индола. Сообщ. XXXIII. 2-Метил-3-этил-5-аминометиллиндолы. Арм. хим. ж., 24, 457. (Соавт. А. Г. Терзян и Ж. Г. Акопян).

Основания индолопирридоазепинового строения. Арм. хим. ж., 24, 509. (Соавт. А. Г. Терзян и С. П. Авакян).

Замещенные цис-(1H)-2,3,4,5,5а,6,7,11b-октагидронафт(1,2-с)азепины. Арм. хим. ж., 24, 1000. (Соавт. А. П. Бояхчян и Л. Л. Оганесян).

Производные индола. Сообщ. XXXIV. α -Алкил- β -[8-метил-6,7-дигидропиридо(1,2а)-индолил-10]пропионовые кислоты. Арм. хим. ж., 24, 1025. (Соавт. Ж. Г. Акопян).

1972

Производные индола. Сообщ. XXXVI. Замещенные 3-(β -бензимидазол-2')этилиндолы. Арм. хим. ж., 25, 54. (Соавт. К. С. Карагезян, Л. В. Хажакян и Р. Т. Григорян).

Синтез производных 3Н-пирроло(1,2-а)бензимидазола. Арм. хим. ж., 25, 345. (Соавт. З. В. Есян и Л. А. Манучарова).

Замещенные октагидроимидазо(1,2-а)пиридины. Арм. хим. ж., 25, 338. (Соавт. А. Г. Терзян и Э. Г. Ваганян-Чилингарян).

Диалкиламиноэтиловые эфиры изомерных 5,6-дигидро-7Н-бензо(с)-карбазолкарбоновых кислот. Арм. хим. ж., 25, 531. (Соавт. Д. А. Аванесова и А. Г. Мусатян).

2-Метил-1'-кето-3',4'-дигидропиро[(Δ^2 -шиклогексен-1,2'(1H))]нафталин. Арм. хим. ж., 25, 604. (Соавт. А. П. Бояхчян и Л. Л. Оганесян).

Производные индола. Сообщ. XLI. Замещенные (бензимидазол-1,2)-(2'-метилиндолил-3')метаны. Арм. хим. ж., 25, 969. (Соавт. З. В. Есян).

1973

Замещенные транс-(1H)-2,3,4,5,5а,6,7,11b-октагидронафт(1,2-с)азепины. Арм. хим. ж., 26, 44. (Соавт. А. П. Бояхчян).

Замещенные 6-диалкиламиногексины-2. Арм. хим. ж., 26, 837. (Соавт. Р. С. Гюликевян и Л. С. Папоян).

2(3)-Хлор-1,4,4а,5,7,8,13b,13с-октагидро-13Н-бенз-(g)индоло(2,3-а)индоллизин и 2(3)-хлор-1,4,4а,5,7,8,9,14,14b,14с-декагидроизоиндоло(1,2-а)индоло(2,3-с)азепин. Арм. хим. ж., 26, 153. Соавт. С. А. Погосян, А. Г. Терзян и О. И. Бакунци.

Стеремерные 3-кето-9Н-1,2,3,4,4а,9а-гексагидрофлуорены. Арм. хим. ж., 26, 944. (Соавт. А. П. Бояхчян и Л. Л. Оганесян).

2,3,4,5,5а,6,7,11b-Октагидро-1H-нафт(1,2-d)азепин. Арм. хим. ж., 26, 1048. (Соавт. А. П. Бояхчян, Л. В. Хажакян и К. С. Лусарарян).

1974

- Стеремерные 1,2,3,4,5,5a,6,10b-октагидроиндено(1,2-с)азепины. ХГС, 7, 1129. (Соавт А. П. Бояхчян и Л. Л. Оганесян).
- Производные индола. Сообщ. XLV. Диалкиламиноэтиловые эфиры дигидробенз(а)-карбазолина карбосновых кислот. Арм. хим. ж., 27, 143. (Соавт. Д. А. Аванесова).
- N-Замещенные 6,9-диметокси-2,3,4,5-тетрагидро-1Н-3-бензазепины. Арм. хим. ж., 27, 510. (Соавт. А. К. Дургарян и С. Г. Чшмаритян)
- Замещенные 1,4,4a,5,7,8,13b,13c-октагидро-13Н-бенз(г)индоло(2,3-а)индолизины. Арм. хим. ж., 27, 597. (Соавт. С. А. Погосян, А. Г. Терзян и А. Б. Израелян).
- Производные индола. Сообщ. XLVII. 2-Метил-3-алкил-5-аминометиллиндола. Арм. хим. ж., 27, 604. (Соавт. Ж. Г. Акопян).
- Стеремерные 3-амино-1,2,3,4,4a,9,10,10a-октагидрофенантрены и 3-амино-(9Н)-1,2,3,4,4a,9a-гексагидрофлуорены. Арм. хим. ж., 27, 714. (Соавт. А. П. Бояхчян)
- 2-[α -(2'-Метил-4'-карбоксихинолил-3')] алкилбензимидазолы. Арм. хим. ж., 27, 903. (Соавт. З. В. Есян)
- Производные индола. 3-Метил-15,16,17,18,19,20-гексагидроихимбан. Арм. хим. ж., 27, 978. (Соавт. Ф. Р. Широян и В. Т. Аветян).
- Производные тетрагидропирридазино(1,2-а)пирридазина. Арм. хим. ж., 27, 1000. (Соавт. Л. Г. Рашидян и Г. Б. Оганесян).
- Способ получения 2-метил-3-(β -алкил- β -бензимидазолил-2')этилинодолов. Авт. свид. СССР № 455104. Бюлл. изобр. № 48. (Соавт. К. С. Карагезян и Р. Г. Григорян).
- Способ получения алкил(бензимидазолил-2)-(2'-метиллиндолил-3')метана. Авт. свид. СССР № 406834. Бюлл. изобр. № 46. (Соавт. З. В. Есян).
- Способ получения 3-оксо-1,2,3,9a-тетрагидрофлуорена. Авт. свид. СССР № 436046. Бюлл. изобр. № 26. (Соавт. А. П. Бояхчян).

1975

- Производные индола. 8-Метокси-2-алкил-11b-метил-1,2,3,5,6,11b-гексагидро-11Н-индоло(3,2-г)индолизины. Арм. хим. ж., 28, 239. (Соавт. Р. К. Шахатунн и Ф. Р. Широян).
- Производные изоиндолина. VII. 2-Алкил(арил)-5-кето-*цис*-гексагидронизоиндолины. Арм. хим. ж., 28, 244. (Соавт. Л. Г. Рашидян, А. Э. Агаян и Г. Б. Оганесян).
- Производные индола. Сообщ. LI. Диалкиламиноэтиловые эфиры изомерных дигидро-11Н-бенз(а)карбазолькарбоновых кислот. Арм. хим. ж., 28, 720. (Соавт. Д. А. Аванесова, С. Т. Аствацатрян, Т. С. Саркисян и Д. Х. Гарибян).
- 1,4,4a,5,7,8,9,14,14c-Декагидронизоиндоло(1,2-а)индоло(2,3-с)азепин и его 7-метилпроизводное. Арм. хим. ж., 28, 345. (Соавт. С. А. Погосян, А. Г. Терзян и С. Р. Овакмян).
- Установление положения метильной группы в кольце E 2(3)-метил-5-оксо-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-октагидро-13Н-бенз(г)индоло-(2,3-а)индолизина. Арм. хим. ж., 28, 717. Соавт. С. А. Погосян и А. Г. Терзян).
- Способ получения производных пирроло(1,2-а)бензимидазола. Авт. свид. СССР № 449054. Бюлл. изобр. № 41. (Соавт. З. В. Есян).

1976

- Основания индолопирридоазепинового строения. Арм. хим. ж., в печати. (Соавт. А. Г. Терзян и Л. А. Манучарова).
- Основания индолопирроловезепинового строения. Арм. хим. ж., в печати. (Соавт. А. Г. Терзян и Л. А. Манучарова).
- 1-Ацетил-2-метил- Δ' -шклогексен. Арм. хим. ж., 29, 494. (Соавт. А. П. Бояхчян и Л. Л. Оганесян).

Ըճգեամուր և ֆիզիկական ֆիմիա

- Ղազարյան Կ. Գ., Ղարիբյան Թ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — *Շղթայի հարուցման ազոտի ուսումնասիրումը մեթանոլի օքսիդացման ժամանակ* 561
- Սողումյան Բ. Մ., Բեյլերյան Ն. Մ., Լուլենյան Ե. Մ. — *Պիրիդինային և ացետոնային միջավայրերում բենզոլի պերօքսիդ-տրիէթանոլումին ուսուցիչային տարրական աղտերի արագության հաստատունների վերաբերյալ* 566
- Գևորգյան Ա. Վ., Սաֆարով Ա. Շ., Սիմոնյան Լ. Խ., Եղիյան Ե. Ս. — *Բազմակուսպեննա սխտեմներում մակրոմոլեկուլների թերմոդինամիկական հատկությունները և ֆազային բաժանումը* 573

Անօրգանական և անալիտիկ ֆիմիա

- Մանվելյան Մ. Գ., Գալստյան Վ. Գ., Ոսկանյան Ս. Ս. — *K₂SiO₃—K₂PO₄—H₂O սխտեմի լուծելիության ուսումնասիրությունը 30°C-ում* 579
- Ալյուշյան Ա. Հ., Էդիգարյան Ն. Զ., Մանտիկյան Մ. Հ. — *Rh—Pt և Rh—Pd խառը կատալիզատորների ուսումնասիրումը բենզոլի հիդրման պրոցեսում* 583

Օրգանական ֆիմիա

- Մալխասյան Ա. Յ., Ասաբրյան Է. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *3,7-Չհազեցած ամինների սինթեզը և փոխարկումները, XXXII. Բենզիլ- և ցիկլոհեքսիլ-ամինների ալկիլացումը սաիրոլով, բուտադիենով և իզոպրենով* 587
- Մարգարյան Է. Ա., Առուստամյան Ժ. Ս., Վասիլյան Ս. Ա., Մարգարյան Կ. Ժ. — *Իզոքլինոլինի ածանցյալներ, XII. 2-Արիլալկիլ-4-սպիրո-(4-տետրահիդրոպիրան)-6,7-դիմեթօքսի-1,3,8-տետրահիդրոդեհիդրոլիններ և նրանց բաց անալոգների սինթեզը և զեղաբանական հատկությունները* 591
- Գոդոյան Գ. Մ., Ասատուրյան Ի. Հ., Զապիշցի Վ. Ն. — *2-Մեթօքսի-4,6-բիօպիլ-պ-կարբօքսիֆենօքսի)-5-տրիպիլի և նրա հիման վրա պոլիմերների սինթեզ* 597
- Մանուկյան Մ. Ա., Հախնազարյան Ա. Ա., Դանդյան Մ. Տ. — *Ուսումնասիրություններ ամինաթթուների բնագավառում, I. 2,7-Գիլալիլ-2-ամիր-4-օկտեն-1,8-դիթթուների և նրանց 4,6-դիքլորածանցյալների սինթեզ* 602
- Հակոբյան Լ. Ա., Գևորգյան Ս. Բ., Բինոյան Ֆ. Ս., Մացոյան Ս. Գ. — *Մակրոցիկլիների բաշխումն ըստ մոլեկուլազանգվածային ֆրակցիանների օքսիդացումից զերեքրպոլիկոնդենսացման մեթոդով ստացված գիացետալինային պոլիմերներում* 607
- Ջրղաղացաճյան Մ. Ա., Ուստինյուկ Լ. Ա., Կոնոնով Ն. Ֆ. — *Հեզուկ ամոնիակի միջավայրում տարվող էթիլիացման պրոցեսում AB-17X8 անիոնափոխանակիչ խեմի օգտագործման հարցի շուրջը* 612

Ֆիմիական օնիմալոգիա

- Միրզախանյան Ռ. Մ., Հակոբյան Ռ. Ե., Միրզախանյան Ա. Գ. — *Ֆիմիական օնալատորներում պսևդոհեզուկացված շերտի հիդրոգինամիկան* 617

Կարճ հազարգումներ

Ռայայան Մ. Ա., Իտրայան Ս. Դ., Հարությունյան Ա. Մ. — <i>Արթիւրի և ցինկի հիգ- րոմի ասիլիկաաներով ալյումինիումի և երկաթի ներկայութեամբ նատ- րիումի սոբոլեչու հետազոտութիւն</i>	624
Գյուլբուղայան Լ. Վ., Վան Նզոկ Խիոնց, Գուրգարյան Վ. Գ. — <i>Տեղակալված 2-մեթիլ-3-(3-ջլորհրոտիլ)- և 3-(3-օքսիբուտիլ) - 4-թիոբիւրիլինների սինթեզ</i>	629

Խ ր ո ճ Ի կ ա

Մոյսիսյան Ա. Պ., Ռաշիդյան Լ. Գ. — <i>Հայկական ՍՍՀ ԳԱ Թղթակից-անդամ, պրոֆեսոր Գ. Տ. Թազեսյանի գիտական գործունեութեան մասին</i> . . .	632
---	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- Газарян К. Г., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б.* — Изучение стадии зарождения цепи при окислении метанола 561
- Согомонян Б. М., Бейлерян Н. М., Луледжян Е. М.* — О константах элементарных актов реакции перекиси бензонла с триэтаноломином в растворе пиридина и ацетона 566
- Геворкян А. В., Сафаров А. Ш., Симомян Л. Х., Егиян Е. С.* — Фазовое разделение и термодинамические свойства макромолекул в многокомпонентных системах 573

Неорганическая и аналитическая химия

- Манвелян М. Г., Галстян В. Д., Восканян С. С.* — Исследование диаграммы растворимости системы $K_2SiO_3-K_3PO_4-H_2O$ при $20^\circ C$ 579
- Алчуджан А. А., Эдигарян И. Э., Мантикян М. А.* — Изучение смешанных Rh—Pt и Rh—Pd катализаторов при гидрировании бензола 583

Органическая химия

- Малхасян А. Ц., Асатрян Э. М., Мартиросян Г. Т.* — Синтез и превращения β,γ -непредельных аминов. XXXII. Алкилирование бензил- и циклогексиламинов стиролом, бутадиеном и изопреном 587
- Маркарян Э. А., Арустамян Ж. С., Василян С. С., Маркарян К. Ж.* — Производные изохинолина. XII. Синтез и фармакологические свойства ряда N-аралкил-6,7-диметокси-4-спиро(4-тетрагидропиран)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов и их разомкнутых аналогов 591
- Погосян Г. М., Асатурян И. А., Заплишный В. Н.* — Синтез 2-метокси-4,6-бис-(п-карбокситефенокси)-s-триазины и полимеры на его основе 602
- Манукян М. А., Ахназарян А. А., Дангян М. Т.* — Исследования в области аминокислот. I. Синтез 2,7-дивалкил-2-аминооктен-4-диовых-1,8 кислот и их 4,5-дихлорпроизводных 597
- Акопян Л. А., Геворкян С. Б., Киноян Ф. С., Мацюян С. Г.* — Распределение макроциклов по молекулярно-массовым фракциям диацетиленовых полимеров, полученных методом окислительной дегидрополиконденсации 607
- Джрагацпаян М. А., Устынюк Л. А., Кононов Н. Ф.* — Использование ионообменной смолы АВ-17×8 в процессе этилирования кетонов в среде жидкого аммиака 612

Химическая технология

- Мирзаханян Р. М., Акопян Р. Е., Мирзаханян А. Г.* — Гидродинамика псевдооживленного слоя в химических реакторах 617

Краткие сообщения

- Балаян М. А., Бабаян С. Г., Арутюнян А. М.* — Исследование сорбции натрия гидрометасиликатами лития и цинка в присутствии многовалентных ионов алюминия и железа 624
- Гюльбудагян Л. В., Ван Нгок Хыонг, Дургарян В. Г.* — Синтез замещенных 2-метил-3-(3-хлоркротил)- и 3-(3-оксибутил)-4-гидрохинолинов 629

Х р о н и к а

- Бояхчян А. П., Рашидян Л. Г.* — О научной деятельности члена-корреспондента АН Армянской ССР, профессора Г. Т. Татавояна 632

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Ghazarian K. G., Gharibian T. A., Nalbandian A. B.*—Investigation of the Chain Initiation Stage During Methanol Oxidation 561
- Soghomonian B. M., Beylerian N. M., Lulejian Ye. M.*—On the Rate Constants of the Elementary Steps of the Reaction Between Benzoyl Peroxide and Triethanolamine in Pyridine and Acetone Solutions 566
- Guevorkian A. V., Safarov A. Sh., Simonian L. Kh., Eghlan E. S.*—Phase Segregation and Thermodynamic Properties of Micromolecules in Multicomponent Systems 573

Inorganic and Analytical Chemistry

- Manvelian M. G., Galstian V. D., Voskanian S. S.*—Investigation of the Solubility of K_2SiO_3 — K_2PO_4 — H_2O System at 20°C 579
- Alchujian A. H., Edigarian N. Z., Mantikian M. H.*—Investigation of Rh—Pt and Rh—Pd Mixed Catalysts During Hydrogenation of Benzene 583

Organic Chemistry

- Malkhasian A. Ts., Assatryan E. M., Martirosian G. T.*—Synthesis and Some Transformations of β,γ -Unsaturated Amines. XXXII. Alkylation of Benzyl and Cyclohexylamines with Styrene, Butadiene and Isoprene 587
- Markarian E. A., Arustamian Zh. S., Vassilian S. S., Markarian K. Zh.*—Isoquinoline Derivatives. XII. Synthesis and Pharmacological Activity of 2-Arylalkyl-4-spiro-(4-tetrahydropyran)-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines and Their Acyclic Analogs 591
- Poghosian G. M., Assatryan I. H., Zaplitshni V. N.*—Synthesis of 2-methoxy-4,6-bis-(*p*-carboxyphenoxy)-*symm*-triazine and Preparation of Polymers on Its Basis 597
- Manukian M. A., Hukhnazarian A. A., Danghian M. T.*—Investigations in the Field of Amino Acids. I. Synthesis of 2,7-Dialkyl-2-amino-4-octen-1,8-dicarboxylic Acids and Their 4,5-Dichloro Derivatives 602
- Hakopian L. A., Guevorkian S. B., Kinoyan F. S., Mutsoyan S. G.*—Distribution of Macrocycles According to Massmolecular Fractions in Diacetylenic Polymers Obtained by Oxidative Dehydropolycondensation 607
- Jraghatspanian M. A., Ustinyuk L. A., Kononov N. F.*—On the Use of the Ion exchange Resin AB-17×8 in Ethynylation of Ketones in Liquid Ammonia 612

Chemical Technology

- Mirzakhanian R. M., Hakopian R. E., Mirzakhanian A. G.*—The Hydrodynamics of Fluidization Beds in Chemical Reactors 617

Short Communications

- Balayan M. A., Babayan S. G., Harutunian A. M.*—Sodium Sorption on Lithium and Zinc Hydrometasilicates in the Presence of Aluminum and Iron Multivalent Ions 624
- Gyulbudaghian L. V., Van Ngok Huong, Durgarian V. G.*—Synthesis of Substituted 3-(3-Chlorocrotyl)- and 3-(3-oxobutyl)-4-thioquinolines 629

C r o n i c l e

- Boyakhchian A. P., Rashidian L. G.*—About the Scientific Activities of Professor G. T. Tatevosian, Associate Number of the Academy of Sciences of the Armenian SSR 632