

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ  
ԵՐԱՅԻՆ ԱՆՆԱԿԻ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.

Խ Դ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ա Լ Ե Գ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսենիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրենյան,  
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Գանգիսյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадалян (зам. глав. редактора),  
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),  
М. Г. Манвелян, А. А. Мантяшян, Г. Т. Мартиросян, С. К. Пиренян,  
В. М. Таралн, С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24դ, հեռ. 56-08-31

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



лоты в струе составляло 0,24%. Видно, что при одинаковом времени контакта процент распавшейся перекиси с повышением температуры возрастает. По максимальным скоростям распада перекиси была оценена энергия активации гетерогенного распада  $E = 5 \pm 2$  ккал/моль.

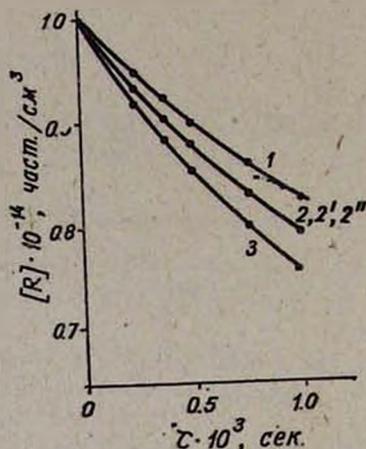


Рис. 1. Кинетические кривые распада надуксусной кислоты на серебре при: 1 — 175, 2, 2', 2'' — 200, 3 — 225°C.

Для выяснения влияния содержания надкислоты на кинетику гетерогенного распада при 200° была поставлена серия опытов с начальными концентрациями 0,18, 0,24 и 0,3%. Было установлено, что расходование надкислоты в пределах ошибки эксперимента не зависит от начальной концентрации исходного вещества, т. е. реакция распада подчиняется закону первого порядка и не осложнена вторичными процессами, как это имело место в стеклянных реакторах, обработанных KCl,  $H_3VO_3$ , где времена контакта примерно на 3 порядка выше.

На рис. 2 кр. 1, 2 и 3 представляют кинетику накопления радикалов при 200° с начальными концентрациями 0,18, 0,24 и 0,3%, соответственно. Как видно из рисунка, максимальные концентрации радикалов в пределах ошибки опыта пропорциональны концентрациям перекиси. Этот факт свидетельствует о пибели перекисных радикалов преимущественно на поверхности катализатора [3].

В точке максимума при  $T = 200^\circ$  и  $\tau = 5 \cdot 10^{-4}$  сек концентрация перекисных радикалов, перешедших с поверхности в объем и накопленных в узле вымораживания, достигает  $1,5 \cdot 10^{14}$  част./см<sup>3</sup> (рис. 2 кр. 2). Это составляет почти 4% от перекиси, распавшейся при данном времени контакта.

На рис. 3 кр. 1 и 2 представляют температурную зависимость накопления перекисных радикалов. Закономерности их накопления аналогичны полученным при каталитическом распаде надуксусной кислоты на платине [3]. Однако доля радикалов, перешедших в объем, зна-

чительно меньше (в  $\sim 4$  раза), кроме того, концентрация перекисных радикалов в малой степени изменяется с температурой.

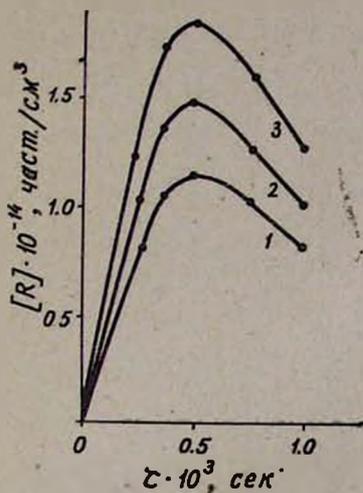


Рис. 2. Кинетические кривые накопления радикалов на серебре при 200°.  $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_0 = 0,18$  (1), 0,24 (2), 0,3% (3).

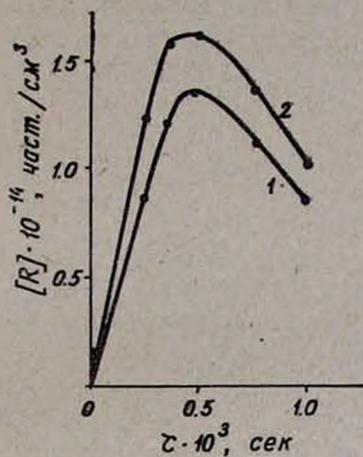


Рис. 3. Кинетические кривые накопления радикалов на серебре при: 1—175, 2—225° и  $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_0 = 0,24\%$ .

### Распад надуксусной кислоты на золоте

В серии опытов в качестве катализатора использовалась золотая сетка с  $d = 0,01$  см. Степень распада перекиси, и в особенности концентрация радикалов оказались очень чувствительными к состоянию катализатора. В первые часы работы максимальные концентрации радикалов были значительно ниже, чем на серебряном катализаторе. Однако при дальнейшей обработке в течение  $\sim 6$  час. поверхность катализатора настолько подверглась обработке, что концентрация перекисных радикалов, перешедших в объем, возросла  $\sim$  в 3 раза.

При замене катализатора требовалась такая же его обработка ( $\sim 6$  час). В целом воспроизводимость результатов в ходе кинетических измерений была удовлетворительной.

На рис. 4 кр. 1, 2 и 3 представлена кинетика распада надкислоты при 125, 175 и 225°, соответственно. Видно, что в одинаковых условиях на поверхности золота степень распада надуксусной кислоты гораздо выше, чем в реакторе с серебряной сеткой.

Если при 175° и  $\tau = 5 \cdot 10^{-4}$  сек на серебре распадается около 10% надкислоты, то на золоте распадается  $\sim 20\%$ . Оцененная по максимальным скоростям распада перекиси энергия активации оказалась равной  $E = 8 \pm 1$  ккал/моль.

Для выяснения влияния начальной концентрации надкислоты на кинетику распада ее содержание в струе варьировалось от 0,18 до 0,36% при 175°.

Как и на серебряном катализаторе, здесь также было установлено, что распад идет по первому порядку. Это хорошо иллюстрируется кр. 2, 2', 2'' (рис. 2, рис. 3).

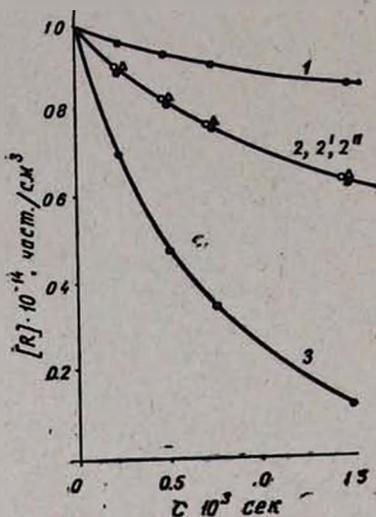


Рис. 4. Кинетические кривые распада надуксусной кислоты на золоте при: 1 — 125, 2', 2'', 2 — 175, 3 — 225°С.

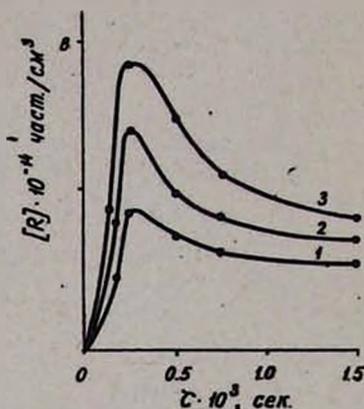


Рис. 5. Кинетические кривые накопления радикалов на золоте при 175°.  $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_0 = 0,18$  (1), 0,27 (2) и 0,36% (3).

На рис. 5 приведены кинетические кр. 1, 2 и 3 накопления радикалов при  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0,18, 0,27$  и 0,36% и  $T = 175^\circ$ . Как видно из рисунка, с увеличением времени контакта выход радикалов растет, достигает максимума, затем падает с расходом исходной перекиси. Изучено также влияние температуры на кинетику накопления радикалов. Полученные результаты идентичны с данными, полученными на серебряном катализаторе. Однако доля перекисных радикалов, перешедших в объем, в присутствии золота примерно в 2 раза больше.

Для констант  $K_1$  и  $K_2$  скорости гетерогенного распада надуксусной кислоты на серебре и золоте получены следующие значения:  $K_1 = 10^4 \exp\left(-\frac{5000}{RT}\right) \text{сек}^{-1}$ ,  $K_2 = 1,5 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{8000}{RT}\right) \text{сек}^{-1}$ , соответственно.

ԳԵՐՔԱՑԱԽԱԹՔՎԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ  
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ

Դ. Հ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ե. Գ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է գերքացախաթթվի հետերոգեն ռադիկալային քայքայումը ոսկու և արծաթի մակերևույթների վրա: Ցույց է տրված, որ քայքայումը ընթանում է առաջին կարգով:

Չափված են այդ մակերևույթների վրա գերթթվի քայքայման պրոցեսի ակտիվացման էներգիաները և տրված են քայքայման արագության հաստատունի ջերմաստիճանային կախվածությունները:

DECOMPOSITION OF PERACETIC ACID ON METHAL CATALYSTS

G. H. BAGHDASSARIAN, E. G. GHARIBIAN, I. A. VARDANIAN  
and A. B. NALBANDIAN

The heterogeneous radical decomposition of peracetic acid on silver and gold surfaces has been investigated. It has been shown that the decomposition on these surfaces is of a first-order reaction. The activation energies of this process have been measured and the temperature dependence of the rate of decomposition is given.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Օ. Բագդասրյան, Ի. Ա. Վարդանյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, ԴԱՆ ՍՍՍՐ, 224, 2, 359 (1975).
2. Գ. Օ. Բագդասրյան, Յ. Օ. Օգանեսյան, Ի. Ա. Վարդանյան, Դ. Ա. Շաչյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, Արմ. քիմ. ժ., 29, 899 (1976).
3. Գ. Օ. Բագդասրյան, Ի. Ա. Վարդանյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, ԴԱՆ ՍՍՍՐ, 231, 2, 362 (1976).
4. Научная сессия по ЭПР 5—7 января в Тбилиси, 1977.
5. Ա. Բ. Նալբանդյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975.
6. В. В. Шаля, Р. А. Каширина и др., ԴԱՆ ՍՍՍՐ, 180, 1408 (1968).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМО- И ФОТОДЕСТРУКЦИИ  
 ПОЛИХЛОРОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ МОНО-, ДИ-,  
 ТРИЭТИЛАМИНОВ И 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-4-  
 ОКСОПИПЕРИДИН-1-ОКСИЛА

Л. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН, Р. А. ПЕТРОСЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН,  
 К. А. ОРДУХАНЫАН и Р. В. БАГДАСАРЯН

Ереванский государственный университет  
 Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 12 XI 1976

Методом ИК спектроскопии изучена термо- и фотодеструкция полихлоропрена в присутствии моно-, ди-, триэтианоламинов и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила.

Показано, что аминоспирты целесообразнее применять при ингибировании термо-окислительной деструкции полихлоропрена, причем наибольшей стабилизирующей активностью обладает моноэтианоламин. Установлено, что при применении бинарных смесей антиоксидантов (аминоспирт-радикал) эффекта синергизма не наблюдается.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 10.

Аминоспирты, согласно литературным данным, являются термостабилизаторами полимеров. Для защиты от фотоокисления их комбинируют с УФ абсорберами [1]. Однако работы, посвященные оценке антиокислительных свойств большинства аминоспиртов немногочисленны и противоречивы. Для синтетических каучуков в частности имеются патентные данные о применении *n*-фенилдиаминоспиртов [2] и их простых эфиров [3] в качестве антиозонантов каучуков. Известно также, что для стабилизации диеновых соединений подается не более 2 вес. % стабилизатора в готовый продукт [4].

С целью уменьшения количества стабилизатора, подаваемого в готовый полимер, нами исследовались следующие весовые количества антиоксидантов: 0,5; 1; 1,5; 2; 3%. В качестве аминоспиртов использованы моно-, ди-, триэтианоламины. Одновременно с этим указанные соединения комбинировали со стабильным радикалом 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксидом с целью выяснения наличия синергического эффекта полученных композиций. Об ингибирующих свойствах свободных радикалов известно из работ [5—7]. Кроме того, в [8, 9] нами показано, что названный выше радикал образует с первичными и вторичными аминами комплексы, способные вызвать распад перекисей нецепным механизмом, что важно при выборе антиоксиданта.

## Экспериментальная часть

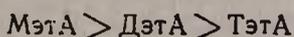
Полихлоропрен марки «Наирит-П» синтезирован методом эмульсионной полимеризации в атмосфере воздуха при 40°. Инициатор—персульфат калия, регулятор—трет. додецилмеркаптан, эмульгатор—алкилсульфонат натрия.

Чистота исходного хлоропрена контролировалась хроматографически. Конверсия выделенного полимера составляла 97% ( $M. v. = 3,5 \cdot 10^5$ ). Антиоксидант (АН) вводили в полимер перед изготовлением пленок, методика получения которых подробно описана в [10]. Образцы, исследуемые на термостойкость, готовились на пластинках из NaCl и KBr. Соедин АН выбирались в отношении 1%:1%. Термостарение проводили в шкафу при 100°.

Опыты проводились в атмосфере воздуха. Методика УФ облучения описана в [10]. Измерения проводились на ИКС-22 с призмой из NaCl в области 700—3500  $cm^{-1}$ . Термо- и фотоокисление изучалось по изменению полосы поглощения в области 1720  $cm^{-1}$ , соответствующей колебаниям карбонильной группы.

## Результаты и их обсуждение

Для оценки ингибирующей активности АН пользовались периодами индукции. На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления карбонильных групп (1720  $cm^{-1}$ ) в молекуле полихлоропрена (ПХП), подвергнутого термической обработке и содержащего 1% АН. При одинаковых процентных концентрациях и условиях внешнего воздействия относительная эффективность аминоспиртов растет в следующей последовательности:



Периоды индукции для них составляют соответственно 5,6; 4,7; 2,5 часа. По ингибирующей активности стабильный радикал ( $R\cdot$ ) занимает промежуточное положение между ди- и триэтанолaminaми. Скорость термоокислительной деструкции для вышеуказанных соединений, определяемая тангесом угла наклона кинетических кривых окисления, после окончания периода индукции изменяется в таком же порядке, что и периоды индукции (рис. 1). Испытание этих же АН в качестве светостабилизаторов ПХП показало, что используемые добавки аминоспиртов и ( $R$ ) обладают менее выраженными светозащитными свойствами. Значения индукционных периодов окисления в присутствии 1% аминоспиртов и  $R$  приведены в таблице. Следует отметить, что величина периода индукции для нестабилизированного ПХП при УФ облучении составляет 3 мин. Изменение скорости накопления карбонильных групп при фотодеструкции ПХП в присутствии АН показано на рис. 2.

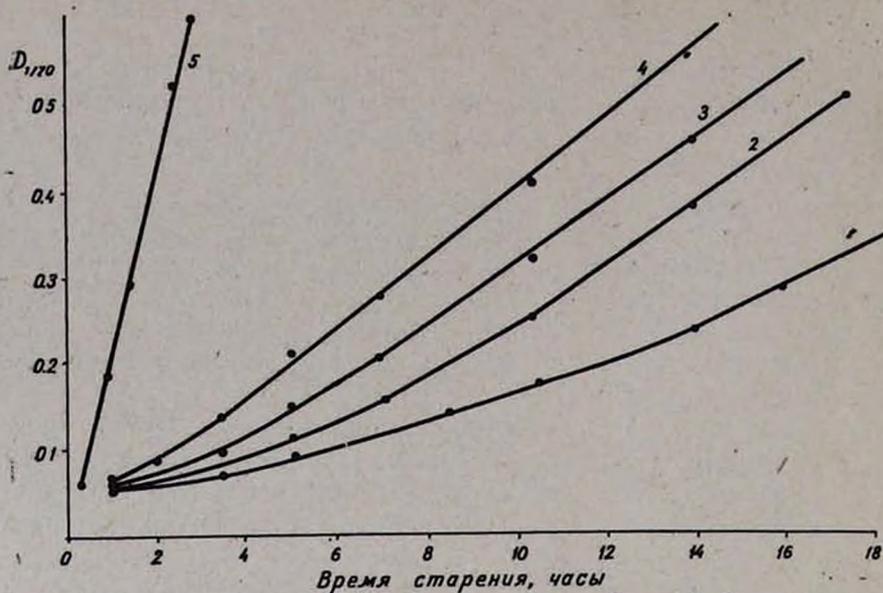


Рис. 1. Изменение оптической плотности полосы  $1720 \text{ см}^{-1}$  со временем термостарения ПХП в присутствии антиоксидантов: 1 — МэтА; 2 — ДэтА; 3 — R; 4 — ТэтА; 5 — без стабилизатора.

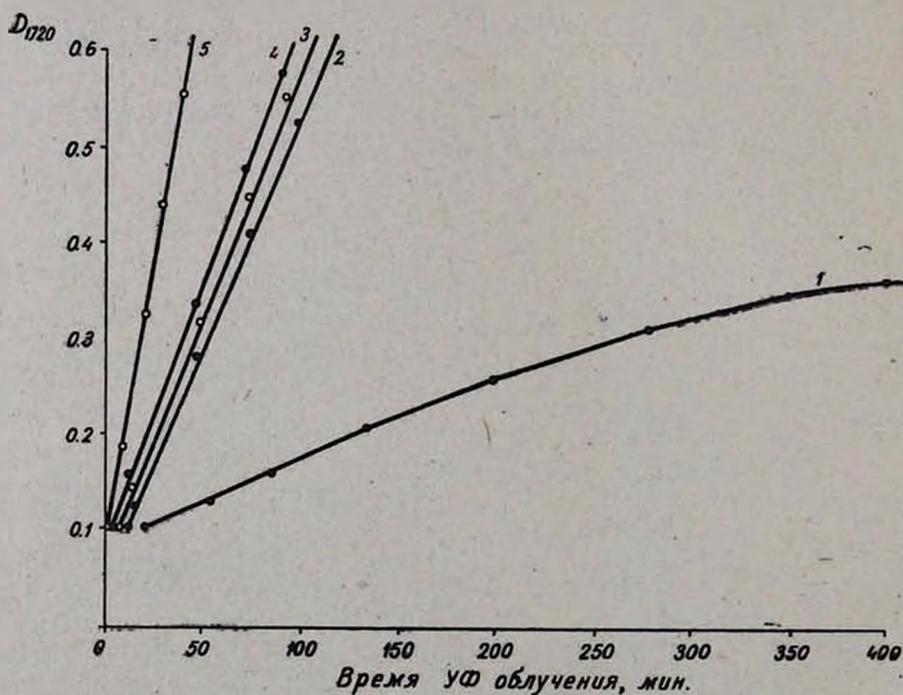


Рис. 2. Изменение оптической плотности полосы  $1720 \text{ см}^{-1}$  со временем УФ облучения ПХП в присутствии антиоксидантов: 1 — МэтА; 2 — ДэтА; 3 — R; 4 — ТэтА; 5 — без стабилизатора.

Полученные экспериментальные данные указывают на специфическое поведение аминоспиртов при термо- и фотоокислении ПХП, причем с увеличением числа гидроксильных групп в молекуле аминоспирта его стабилизирующая активность уменьшается. Возможно, что в общем эффекте стабилизации аминоспиртами немаловажную роль играет и число незамещенных водородных атомов у азота. Максимальный эффект стабилизации МэтА обеспечивается при оптимальном соотношении указанных групп. К сожалению, спектральные данные не дали возможности оценить характер структурных превращений аминоспиртов в ПХП при старении, поскольку полосы поглощения полимера перекрываются полосами поглощения стабилизирующих добавок.

Таблица

Добавки стабилизатора, вес. %	Период индукции	
	термостарение, часы	УФ облучение, мин
1% МэтА + 1% R <sup>·</sup>	6	3
1% ДэтА + 1% R <sup>·</sup>	6,6	30
1% ТэтА + 1% R <sup>·</sup>	4	10
0,5% ТэтА + 0,5% R <sup>·</sup>	1,25	—
0,5% ТэтА + 1,5% R <sup>·</sup>	0,75	—
0,5% R <sup>·</sup> + 1,5% ТэтА	1,76	—
0,5% ТэтА + 2% R <sup>·</sup>	1,2	—
1% МэтА	5,6	20
1% ДэтА	4,7	8
1% R <sup>·</sup>	3,5	6
1% ТэтА	2,5	5

Интересно было исследовать ингибирующие свойства бинарных смесей антиоксидантов, составленных на основе аминоспиртов со стабильным иминоксильным радикалом (R<sup>·</sup>). Из приведенных в таблице данных следует, что ни в одной из этих смесей не наблюдалось эффекта взаимного усиления, более того, для всех композиций имел место эффект, обратный синергизму—антагонизм. Возможно, что взаимодействие аминоспиртов с R<sup>·</sup> приводит к изменению реакционного центра в молекуле аминоспирта и, в конечном счете, к снижению его защитных свойств. Нами было замечено также, что увеличение концентрации радикалов в смеси ухудшает антиокислительные свойства составляющих композицию добавок. В частности это отчетливо проявляется для смесей ТэтА с R<sup>·</sup>, взятых в различных процентных соотношениях (табл.).

Полученная закономерность хорошо отражается на кривой зависимости  $\tau=f(\text{АН})$  для стабильного радикала R<sup>·</sup> (рис. 3, кр. 3). В отличие от кривых для аминоспиртов кривая 3 проходит через максимум. Мак-

симальная величина периода индукции соответствует концентрации радикала, составляющей 1% от весовой доли полимера. Понижение периода индукции с дальнейшим увеличением концентрации радикала от 1,5 до 3% объясняется, по-видимому, тем, что его избыток сверх оптимальной концентрации приводит к увеличению скорости окисления ПХП. Величина оптимальной концентрации для аминоспиртов приблизительно одного порядка с  $R^{\cdot}$  ( $\approx 1\%$ ). Выход на плато в области больших концентраций определяется, возможно, установлением концентрации насыщения, которая практически не приводит к росту индукционных периодов.

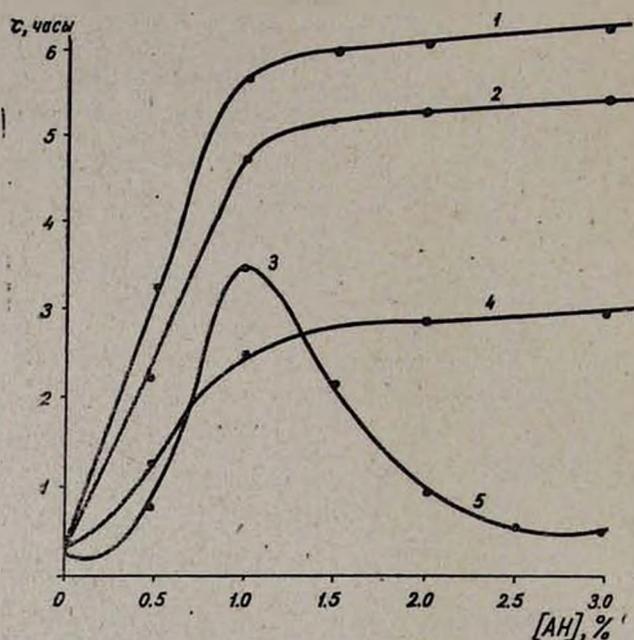


Рис. 3. Зависимость периода индукции от концентрации антиоксидантов: 1 — МэтА; 2 — ДэтА; 3 —  $R^{\cdot}$ ; 4 — ТэтА при термостарении полихлоропрена,  $T = 100^{\circ}$ .

Из приведенных исследований следует, что аминоспирты целесообразнее применять при ингибировании термоокислительной деструкции полихлоропрена. По всей вероятности, они приводят к увеличению скорости фотоокисления полимера.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՖՈՏՈ ԵՎ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՄՈՆՈ-, ԴԻ-, ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆՆԵՐԻ  
ԵՎ 2,2,6,6-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-4-ՕՔՍՈՊԵՐԻԴԻՆ-1-ՕՔՍԻԼԻ  
ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Լ. Գ. ՄԵԼԻԶ-ՕՂԱՆՋԱՆՅԱՆ, Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ,  
Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԽԱՆՅԱՆ և Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍՏԱՐՅԱՆ

Իկ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրված է պոլիքլորոպրենի թերմիկ և ֆոտո օքսիդացումը, մոնո-, դի-, տրիէթանոլամինների և 2,2,6,6-տետրամեթիլ-4-օքսոպիպերիդին-1-օքսիլի ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ պոլիքլորոպրենի թերմիկ օքսիդացումը կանխելու համար ավելի նպատակահարմար է ամինոսպիրտների կիրառումը, ընդ որում ամենամեծ կայունացնող ակտիվությունը ցուցաբերում է մոնոէթանոլամինը:

Ցույց է տրված, որ անտիօքսիդանտների բինար խառնուրդներ օգտագործելիս (ամինոսպիրտ-ազդիկալ) սիներգիզմի երևույթ չի դիտվում:

PHOTO AND THERMODEGRADATION OF POLYCHLOROPRENE  
IN THE PRESENCE OF MONO, DI AND TRIETHANOLAMINES  
AND 2,6,6,6-TETRAMETHYL 4-OXOPIPERIDINE-1-OXYL

L. G. MELIK-OHANJANIAN, R. A. PETROSSIAN, N. M. BEYLERIAN,  
K. A. ORDOUKHANIAN and R. V. BAGHDASSARIAN

Photo and thermodegradation of polychloroprene by the IR spectroscopical method has been investigated in the presence of the title compounds.

It has been shown that aminoalcohols may be used as the most preferable thermal antioxidants, the most effective among them being monoethanolamine.

No synergism was observed on using aminoalcohol-stable free radical binar mixtures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. СМА, № 628 131. 7. 2 (1963)
2. Англ. пат., № 909 103, 13. 9 (1960).
3. Пат. США, № 608 340, 20. 9 (1961).
4. К. Б. Пиотровский, ЖВХО, 11, 279 (1966).
5. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомол. соед., А16, 2313 (1974).
6. А. Б. Шапиро, Л. П. Лебедева, В. И. Сускина, Г. Н. Антипина, Л. Н. Смирнов, П. И. Левин, Э. Г. Розанцев, Высокомол. соед., А15, 2673 (1973).
7. Р. И. Жданов, Иминвоксальные радикалы в химии в биологии, Изд. «Знание», М., 7, 48 (1973).
8. Н. М. Бейлерян, Л. Г. Мелик-Оганджанян, О. А. Чалтыкян, Кин. и кат., 13, 485 (1972).
9. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, 1, 45 (1972).
10. Р. А. Петросян, К. А. Ордуханян, Р. В. Багдасарян, Высокомол. соед., А18, 1831 (1975).

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА  
В ПРИСУТСТВИИ ДИФЕНИЛАМИНА МЕТОДОМ ИКСЛ. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН, Р. А. ПЕТРОСЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН,  
К. А. ОРДУХАНЫАН и Р. В. БАГДАСАРЯНЕреванский государственный университет,  
Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 12 XI 1976

Методом ИК спектроскопии изучена фотодеструкция полихлоропрена (ПХП), полученного при конверсии 97% в присутствия дифениламина (ДФА).

Установлено, что увеличение концентрации антиоксиданта от 0,5 до 3,0% приводит к росту продолжительности индукционного периода от 40 до 140 мин. Наименьшее изменение претерпевает ПХП, содержащий 2,0% ДФА, причем структурирование сопровождается падением растворимости на начальном этапе УФ облучения.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылки 8.

Из немногочисленных литературных данных [1—3] известно, что применяемые при светостабилизации антиоксиданты способны проявлять в зависимости от условий их использования как фотосенсибилизирующие, так и светостабилизирующие свойства. Причем светостабилизирующей наибольшей антиокислительной активностью обладают амины. Однако вопрос о практической целесообразности использования антиоксидантов для ингибирования фотодеструкции полимеров не может быть решен однозначно и требует специального рассмотрения в каждом отдельном случае стабилизатора с учетом структурных особенностей полимера и стабилизатора. Методом ИКС и оптической микроскопии нами изучен молекулярный механизм фотодеструкции ПХП, полученного при конверсии 97% в присутствии антиоксиданта—ДФА.

## Экспериментальная часть

Полимеризация хлоропрена проводилась эмульсионным методом при 40°, в атмосфере воздуха. Инициатором служил персульфат калия, регулятором — трет. додецилмеркаптан, эмульгатором — алкилсульфонат натрия (Е-30)  $C_{15}H_{31}SO_3Na$ . Чистота исходного хлоропрена контролировалась хроматографически. Конверсия образцов составляла 97% (М. в. =  $3,5 \cdot 10^5$ ). Антиоксидант—ДФА в количестве 0,5; 1; 1,5; 2:3 вес. % вводили в полимер непосредственно перед изготовлением пле-

нок. Для сравнения использовался нестабилизированный образец. Исследуемые образцы пленок толщиной 25—30 мк получены испарением 3% раствора ПХП в бензоле на ртутной поверхности. Закристаллизованные образцы облучали на воздухе в специально изготовленной установке полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 мощностью 1,3 Вт/см<sup>2</sup> через тепловой фильтр, исключающий разогрев образцов. Измерения проводились на инфракрасном двухлучевом спектрометре «Hulger H-800» со сменной призмой из КВг в области (800—400 см<sup>-1</sup>), а в области (3500—700 см<sup>-1</sup>) на спектрофотометре ИКС-22. За фотоокислением ПХП следили по характерным для карбонильной (1720 см<sup>-1</sup>) и карбоксильной (1780 см<sup>-1</sup>) групп полосам поглощения. Изменение степени кристалличности изучалось по полосе 780 см<sup>-1</sup>, а отщепление аллильного хлора фиксировалось по полосе 610 см<sup>-1</sup> валентных колебаний С-Сl [4]. Одновременно на поляризационном микроскопе МП-6 следили за изменениями в надмолекулярной организации при УФ облучении. Мы будем ограничиваться рассмотрением поведения только карбонильных групп. Относительная эффективность применяемого нами антиоксиданта определялась по продолжительности периода индукции  $\tau$  [5]. Одновременно определялась растворимость облученных образцов.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены ИК спектры поглощения исходного ПХП (а) и ПХП, содержащего 2% ДФА (б). Из анализа этих спектров следовало, что добавление антиоксиданта приводит к появлению в спектре ПХП новой полосы поглощения в области 1600 см<sup>-1</sup>, связанной с валентными колебаниями связей бензольных колец молекулы ДФА [6]. При этом зависимость оптической плотности указанной полосы от концентрации антиоксиданта линейная, что указывает на отсутствие взаимно-возмущающего влияния системы полимер—стабилизатор. Следовательно, эта система представляет собой два независимо поглощающих центра, для которых выполняется закон Ламберта-Бера.

Заметное изменение спектральной картины в результате УФ облучения свидетельствует о глубоких химических превращениях, происходящих в полихлоропрене (рис. 1 в). В основном эти изменения сводятся к различным окислительным процессам с образованием карбонильных (1720 см<sup>-1</sup>), карбоксильных (1780 см<sup>-1</sup>), гидроксильных групп (3500 см<sup>-1</sup>), перераспределению интенсивностей полос 1445 и 1430 см<sup>-1</sup>, связанных с *цис*, *транс*-изомеризацией мономерных единиц вокруг связи СН<sub>2</sub>-СН<sub>2</sub> [7]. Симбатно с перераспределением поворотных изомеров изменяется степень кристалличности, определяемая по зависимости оптической плотности «кристалличной» полосы 780 см<sup>-1</sup> от длительности УФ облучения. Величина индукционного периода при окислении ПХП четко коррелирует с концентрацией добавки. Увеличение концентрации ДФА от 0,5 до 3,0 % приводит к росту продолжи-

тельности индукционного периода от 40 до 140 мин.\* (рис. 2). Интересно отметить, что отщепление аллильного хлора, определяемое по изменению максимальной интенсивности полосы  $610 \text{ см}^{-1}$  валентных колебаний С-С1 ПХП (рис. 3), создает предпосылки для образования трехмерной пространственной сетки полимера (структурирование) [7]. Наименьшее изменение претерпевает ПХП, содержащий 2% ДФА, причем структурирование для него сопровождается падением растворимости на начальном этапе облучения (до 60 мин.) (табл. 1).

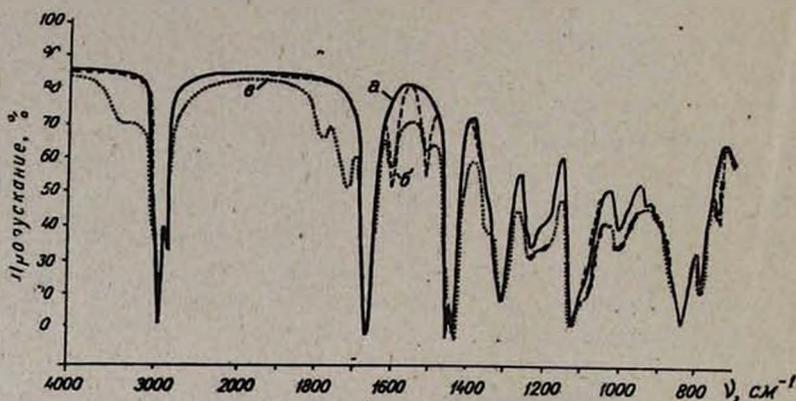


Рис. 1. ИК спектры поглощения полихлоропрена при конверсии 97%: а — без стабилизатора (—), б — со стабилизатором (ДФА 2%) до облучения (-----), в — после 6,5-часового УФ облучения (.....).

Степень кристалличности за тот же промежуток времени практически не изменяется, а УФ облучение до 6 час. приводит к незначительному уменьшению этого параметра. Для нестабилизированного ПХП степень кристалличности составляет 17,5, а в присутствии 2% ДФА после 6 час. облучения—15,5%. Скорость падения кристалличности для образцов с малым процентным содержанием ДФА возрастает, для нестабилизированного ПХП кристалличность исчезает после 30 мин. облучения. Изменения, наблюдаемые в надмолекулярной организации ПХП (необлученный ПХП характеризовался выраженной сферолитной надмолекулярной структурой), сводились в основном к деструкции аморфных участков полимера. Для оценки относительной эффективности ДФА используется константа стабилизации ( $k_{ст}$ ), вычисляемая по формуле

$$\frac{\tau_{стаб}}{\tau_{нестаб}} = k_{стаб}$$

где  $\tau_{стаб}$  и  $\tau_{нестаб}$  — индукционные периоды окисления ПХП в минутах в присутствии и в отсутствие ДФА. Значения  $k_{стаб}$  приведены в табл. 2, из которой следует, что оптимальной концентрацией является 2% ДФА.

\* Период индукции для нестабилизированного ПХП составляет 3 мин.

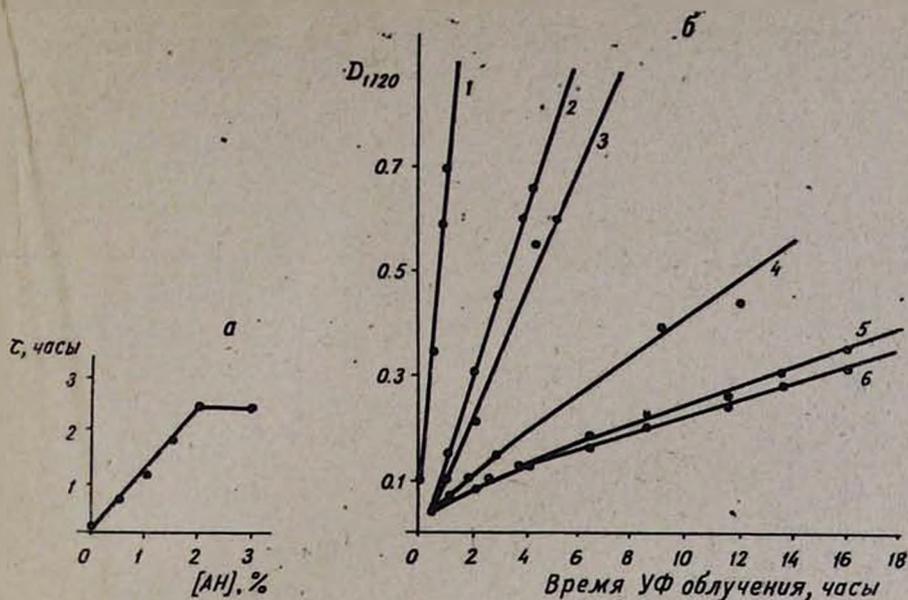


Рис. 2а. Зависимость  $\tau$  окисления от концентрации антиоксиданта при УФ облучении полихлоропрена. б. Изменение оптической плотности полосы  $1720 \text{ см}^{-1}$  от величины УФ облучения ПХП: 1 — без стабилизатора; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 1,5; 5 — 2,0; 6 — 3%, ДФА.

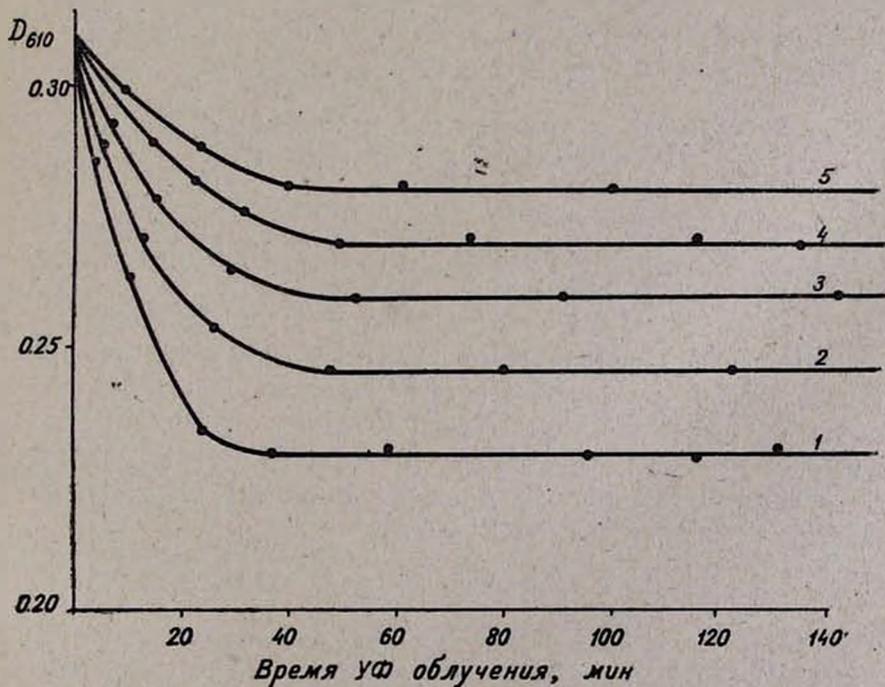


Рис. 3. Изменение оптической плотности полосы  $610 \text{ см}^{-1}$  от времени УФ облучения ПХП: 1 — без стабилизатора, 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 1,5; 5 — 2%, ДФА.

Таблица 1

Время УФ облучения, мин	0	2	4	6	10	20	40	60
Растворимость, %	100	97,6	95	94	90,2	90	86	67

Таблица 2

Концентрация ДФА, %	0,5	1	1,5	2	3
$k_{\text{стаб}}$ ДФА в ПХП	13,3	21,6	35,0	46,6	46,6

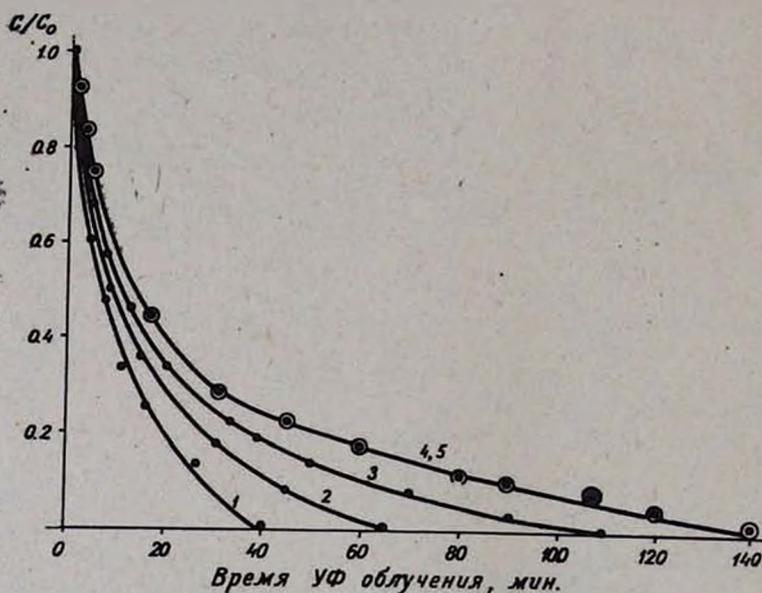


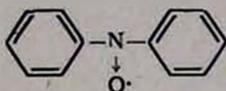
Рис. 4. Кинетические кривые изменения относительной концентрации стабилизатора в процессе УФ облучения ПХП: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 1,5; 4 — 2,0; 5 — 3% ДФА.

Исследование кинетики расхода антиоксиданта в процессе старения показало, что по мере возрастания длительности УФ облучения происходит уменьшение концентрации ДФА, причем скорость его расхода увеличивается с увеличением его концентрации в полимере. На рис. 4 приведены кинетические кривые изменения относительных концентраций амина, определенных по формуле

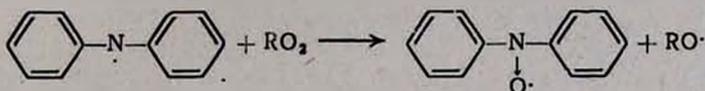
$$\frac{D_t - D_{\infty}}{D_0 - D_{\infty}} = \frac{C}{C_0}$$

где  $D_0$  и  $D_t$  — оптическая плотность ДФА соответственно до облучения и в момент  $t$  после облучения,  $D_{\infty}$  — предельное значение оптической плотности после длительного облучения. Из анализа кривых следует,

что время полного расхода ДФА совпадает со временем индукционного периода, далее процесс фотодеструкции протекает при значительном количестве накопившихся продуктов фотохимического превращения амина. Ими, возможно, являются радикалы типа



При наличии в образце этих радикалов в ИК спектре ПХП должна бы- ла появиться новая полоса в области  $1345\text{ см}^{-1}$  [8], характерная для фрагмента  $\text{N}\rightarrow\text{O}\cdot$ , однако она не проявляется из-за перекрывания по- лосами поглощения самого ПХП. Тем не менее образование дифенил- азоокисных радикалов при данных условиях не вызывает сомнения, т. к. скорость окисления полимера после полного расхода ДФА силь- но замедляется (наклон кр. 5, 6, рис. 2 б). Образование этого радикала объясняется актом



По всей вероятности, замедление фотодеструкции ПХП после индук- ционного периода обусловлено именно действием радикала  $\text{Ф}_2\text{NO}$ .

**ՊՈԼԻՔԼՈՐՊՐԵՆԻ ՖՈՏՈՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՈՎ**

Լ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕՂԱՆՋԱՆՅԱՆ, Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ,  
Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԿԻԱՆՅԱՆ և Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍՏԱՐՅԱՆ

ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրված է պոլիքլորոպրենի ֆոտոքսիդացումը դիֆենիլամինի ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ անտիօքսիդանտի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ (0,5—3%) մեծանում է օքսիդացման պրոցեսի ինդուկցիոն ժամանակաշրջանը (40—140 րոպե): Ամենափոքր փոփոխության ենթարկվում է 2% դիֆենիլ- ամին սլարոնակող պոլիքլորոպրենը:

**PHOTODEGRADATION OF POLYCHLOROPRENE IN THE PRESENCE OF DIPHENYLAMINES BY IR SPECTROSCOPY**

L. G. MELIK-OHANJANIAN, R. A. PETROSSIAN, N. M. BEYLERIAN,  
K. A. ORDOUKHANIAN and R. V. BAGHDASSARIAN

Photodegradation of polychloroprene by the IR spectroscopical method has been investigated in the presence of diphenylamines (DPhA).

An increase in DPhA concentration from 0,5 up to 3% brings to an increase in the induction period from 40 to 140 *min*. The optimal concentration of DPhA was found to be 2%.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Scott, Atmospheric oxidation and antioxidants, Amsterdam, 1965.
2. Ю. С. Зуев, А. Р. Постовская, Световое старение, защита и рецептура изделий из цветной резины, Госхимиздат, 1959, стр 9, 17.
3. Старение и стабилизация полимеров, Изд. «Наука», М., 1964.
4. К. А. Ордуханян, В. Дж. Тоноян, Р. В. Багдасарян, ЖПС, 23, 665 (1975).
5. Р. А. Петросян, К. А. Ордуханян, Р. В. Багдасарян, Высокомол. соед., 17, 1831 (1975).
6. К. Наканиси, ИК спектры и строение органических соединений, Изд. «Мир», М., 1965.
7. К. А. Асланян, Р. В. Багдасарян, Е. А. Кафадарова, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 5, 60 (1970).
8. Э. Г. Розанцев, Ю. Г. Мамедова, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, сер. хим., 19, 2250 (1962).

РАСЧЕТ ОПТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛА  
 ФОРСТЕРИТА  $Mg_2SiO_4$  С СИЛОВЫМ ПОЛЕМ  
 ВАЛЕНТНОГО ТИПА

Н. О. ЗУЛУМЯН

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова АН СССР, Ленинград

Поступило 10 I 1977

Описан расчет длинноволновых ( $k=0$ ) оптических колебаний кристалла форстерита  $Mg_2SiO_4$ . Вычисленные частоты сопоставлены с экспериментальными КР и ИК спектрами, причем для ИК спектров рассчитаны и интенсивности. Вычислены и сопоставлены с экспериментальными сдвиги частот при изотопозамещении  $^{30}Si-^{28}Si$  и  $^{26}Mg-^{24}Mg$ . Силовое поле валентного типа дополнено членами, описывающими резонансное взаимодействие между однотипными колебаниями четырех ионов  $SiO_4$  в ячейке, вызывающее давыдовское расщепление их частот, и членами, отвечающими упругим силам между кислородными атомами соседних анионов.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Методы расчета колебательных спектров силикатов и подобных им кристаллов, описанные в [1], применялись преимущественно к кристаллам сравнительно простого строения, содержащим один сложный анион в примитивной ячейке. Ниже изложены результаты применения этих методов к расчету колебаний форстерита  $Mg_2SiO_4$  — одного из представителей распространенных породообразующих минералов оливинового типа, содержащих четыре группы  $SiO_4$  в ячейке.

Для расчета длинноволновых оптических колебаний применены инвариантные относительно трансляций линейные комбинации исходных колебательных координат [1]. Для построения матрицы  $B$  перехода от декартовых к естественным координатам использованы структурные данные работы [2]. Принятая пространственная модель схематически показана на рис. 1. При симметрии кристалла  $P_{nma} - D_{2h}$  и  $Z=4$  представление 81 длинноволнового колебания оптического типа имеет структуру

$$\Gamma_{k=0}^{opt} = 11A_g + 7B_{1g} + 11B_{2g} + 7B_{3g} + 10A_u + 13B_{1u} + 9B_{2u} + 13B_{3u}$$

Силовое поле кристалла первоначально было описано, как и в [1], валентным силовым полем, действующим внутри сложных анионов  $SiO_4$  или координационных полиэдров катионов — октаэдров  $MgO_6$ . Эта модель силового поля позволяла с достаточной точностью воспроизвести положения центров давыдовских квадруплетов, соответ-

ствующих валентным колебаниям Si-O, но не воспроизводила давидовские расщепления, вызванные взаимодействиями между колебаниями трансляционно неэквивалентных ионов  $\text{SiO}_4$ . В низкочастотной области спектра, соответствующей движениям смешанного характера, образованным внутренними деформациями анионов и степенями свободы решетки, согласно вычисленных и наблюдаемых частот оставалось неудовлетворительным.

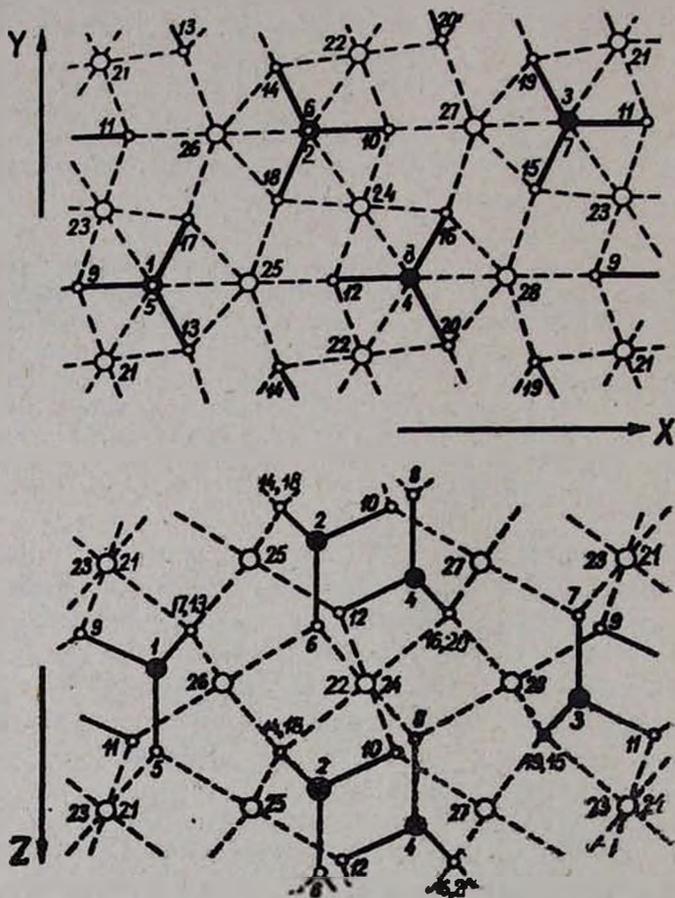


Рис. 1. Строение кристалла форстерита в проекциях на плоскости кристаллографических осей и нумерация неэквивалентных атомов решетки.

Черные круги — атомы Si, светлые малые — атомы O, а большие — атомы Mg. Номера атомов, лежащих за плоскостью рисунка, даны пунктиром.

Поэтому силовое поле было модифицировано введением: а) упругих постоянных взаимодействия между атомами кислорода соседних сложных анионов и б) постоянных взаимодействия между внутренними колебаниями трансляционно неэквивалентных сложных анионов (а также и Mg-октаэдров). Для описания последних базис естественных колебательных координат был преобразован в приближенно симметризованный (по группе  $T_d$  для  $\text{SiO}_4$  и  $O_h$  — для  $\text{MgO}_6$ ) базис для

каждой из трансляционно неэквивалентных группировок; при этом постоянные динамического взаимодействия между однотипными колебаниями разных группировок наиболее прямо отражают представления о давыдовском расщеплении как о следствии резонансного обмена колебательной энергией между этими группировками.

Помимо перечисленных усложнений, модель силового поля была дополнена еще некоторыми недиагональными силовыми постоянными, отражающими взаимодействие между ионами  $\text{SiO}_4$  и Mg-октаэдрами, а также некоторыми упругими взаимодействиями во второй координационной сфере. Общий смысл всех введенных изменений в исходное силовое поле состоит в придании ему менее близкодействующего характера, который, по-видимому, является основным дефектом валентного поля при расчете колебаний кристаллов с частично ионными междоузельными взаимодействиями.

Полная совокупность использованных силовых постоянных представлена в таблице. На рис. 2 схематически показаны результаты сопоставления вычисленных и наблюдаемых (по данным [3, 4]) частот колебаний форстерита в КР и ИК спектрах, причем в случае ИК спектров предметом расчета служили не только частоты, но и интенсивности, что позволяло оценить степень достоверности вычисленных форм колебаний. Вычисления ИК интенсивностей проведены с системой электрооптических параметров, подобной принятой в [1], и дали близкие по величине значения (в ед. электронного заряда)

$$\begin{array}{ll} q_{\text{Si}}^0 + 2,4 & q_{\text{Mg}}^0 + 1,8 \\ q_{\text{O}}^0 - 1,5 & c_{\text{SiO}} + 3,6 \end{array}$$

где  $q^0$  — заряды атомов в положениях равновесия,  $c_{\text{SiO}} = (\partial q_{\text{O}} / \partial r_{\text{SiO}}) r_{\text{SiO}}^0$ .

Результаты вычисления форм колебаний контролировались, помимо расчетов ИК интенсивностей, расчетами смещений частот при изотопических замещениях  $^{26}\text{Mg}$ - $^{24}\text{Mg}$  и  $^{30}\text{Si}$ - $^{28}\text{Si}$ , экспериментально изученных в [5].

Из проведенного расчета следует, что лишь в области частот валентных колебаний Si-O отсутствует существенное смещение внутренних колебаний сложного аниона с колебаниями решетки, характерное для большинства колебаний кристалла с частотами ниже  $600 \text{ см}^{-1}$ . В этом отношении результаты данной работы не подтверждают выводов эмпирической интерпретации спектра [5] и расчета с иной моделью силового поля [6], предполагающих слабое взаимодействие деформационных колебаний аниона с колебаниями решетки в интервале  $600$ — $475 \text{ см}^{-1}$ . Расчеты подтверждают смещение колебания  $\nu_1$  тетраэдра  $\text{SiO}_4$  с симметричными к плоскости компонентами колебания  $\nu_3$ , ( $\nu_3'$  и  $\nu_3''$ ) в некоторых типах симметрии, предполагавшееся в [5], но подвергнутое сомнению в [6].

Результаты проведенных расчетов доказывают применимость описанных в [1] методов к анализу колебательных спектров сложных

Силловые постоянные, использованные при расчете колебаний форстерита

Постоянные валентно-силового поля\* (ед.  $10^6 \text{ см}^{-2}$ )

Тип взаимодействия	Силловая постоянная	Тип взаимодействия	Силловая постоянная
Ион $\text{SiO}_4$		$K_{\text{MgO}}^s$ (25, 12; 25, 14; 25, 5)	1,15
$K_{\text{SiO}} (1, 5)$	8,90	$K_{\text{MgO}}^s$ (25, 13)	0,95
$K_{\text{SiO}} (1, 13)$	7,90	$h_{\text{MgO}}^i$	0,25
$K_{\text{SiO}} (1, 9)$	7,10	$h_{\text{MgO}}^s$	0,10
$K_{\text{OSiO}}$	1,70	Кислород-кислородные взаимодействия	
$h_{\text{SiO}}^{\text{SiO}}$	0,70	$K_{\text{O...O}} (5, 13; 5, 9)$	0,35
$a_{\text{SiO}}^{\text{OSiO}}$	0,45	$K_{\text{O...O}} (12, 18; 13, 14; 5, 18; 5, 11; 5, 19; 12, 13)$	0,25
$i_{\text{OSiO}}^{\text{OSiO}}$	0,40		
Октаэдры $\text{MgO}_6$		Взаимодействия координат $\text{SiO}_4$ и $\text{MgO}_6$	
$K_{\text{MgO}}^i$ (26, 6; 24, 10)	1,40	$c_{\text{MgO}}^i$	0,10
$K_{\text{MgO}}^i$ (24, 18)	1,10	$c_{\text{MgO}}^s$	-0,10

Постоянные взаимодействия симметрично-эквивалентных колебаний анионов  $\text{SiO}_4$  или октаэдров  $\text{MgO}_6$ \*\*

Ионы $\text{SiO}_4$		$e' = e''$ (1, 3; 2, 4)	
$b', \dots, \dots$ (1, 3; 2, 4)	-0,20		0,20
$b', \dots, \dots$ (1, 4; 2, 3)	-0,10	$g', \dots, \dots$ (25, 26)	-0,05
$b', \dots, \dots$ (1, 2; 3, 4)	0,10	$g', \dots, \dots$ (25, 27)	0,15
$d' = d''$ (1, 3; 2, 4)	-0,30	$g', \dots, \dots$ (25, 28)	-0,20
$d''$ (1, 3; 2, 4)	0,20		

Взаимодействия атом-атом во второй координационной сфере

$K_{\text{Si...Mg}} (1, 21)$	0,45	$K_{\text{Si...Mg}} (1, 25)$	0,35
------------------------------	------	------------------------------	------

\* Цифры в скобках нумеруют атомы связи согласно рис. 1; символы  $i$  и  $s$  относятся к атомам Mg двух наборов: в точке инверсии (24) и в плоскости симметрии (25).

\*\* Силловые постоянные  $b', \dots, \dots$  относятся к взаимодействиям между компонентами  $\nu_3, \nu_3''$  и  $\nu_3'''$  колебания  $\nu_3 (F_2)$ , постоянные  $d$  — к взаимодействиям между соответствующими компонентами  $\nu_4 (F_2)$ , а постоянные  $e$  — между компонентами  $\nu_2 (E)$  тетраэдра  $\text{SiO}_4$ . Постоянные  $g', \dots, \dots$  относятся к взаимодействиям между соответствующими компонентами колебания типа  $F_{1g}$  октаэдра  $\text{MgO}_6$ . Номера взаимодействующих тетраэдров или октаэдров указаны в скобках цифрами, соответствующими номеру центрального атома на рис. 1.

окисных кристаллов при условии модификации валентной потенциальной функции членами, отражающими резонансное взаимодействие между колебаниями трансляционно неэквивалентных сложных анионов и «контактное» взаимодействие между периферическими кислородными атомами этих анионов.

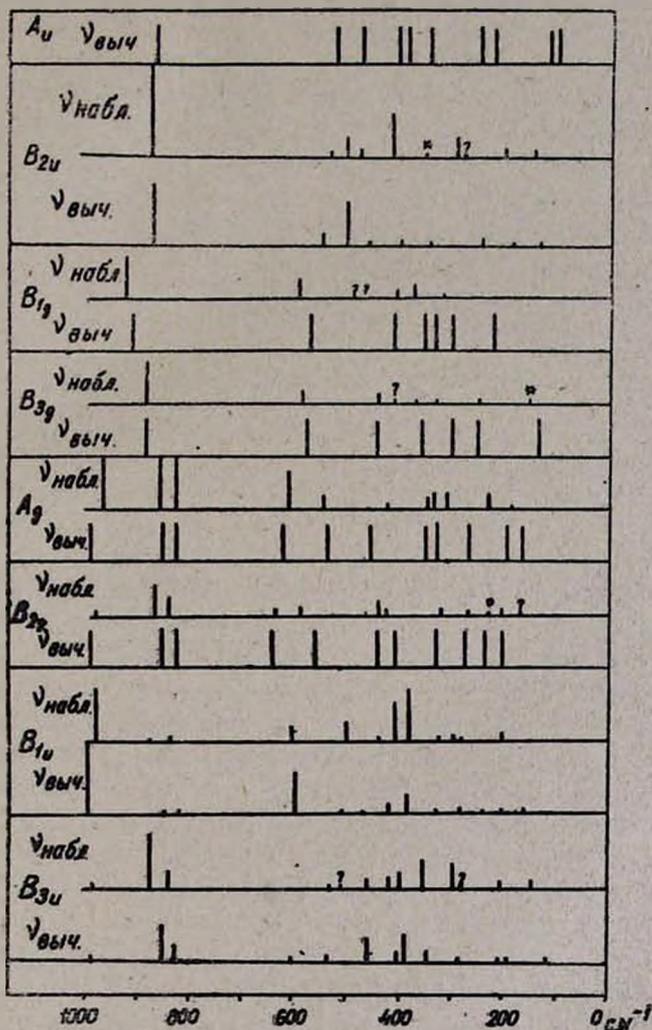


Рис. 2. Вычисленные и наблюдаемые частоты оптических колебаний форстерита. Для ИК активных колебаний длина штрихов пропорциональна  $S_{\text{выч}}$  или  $S_{\text{набл}}$  (по данным [4]), а для экспериментальных спектров КР качественно характеризует относительные интенсивности. Звездочкой отмечены частоты, заимствованные из экспериментальных данных работы [3], а пунктирные линии соответствуют полосам ИК поглощения поликристаллических образцов [5, 7]. Полосы, не рассматриваемые в данной работе как полосы фундаментальных колебаний, отмечены вопросительным знаком.

Более полное описание результатов расчета спектра форстерита будет опубликовано позднее.

ՖՈՐՍՏԵՐԻՏ ԲՅՈՒՐՆՂԻ ( $Mg_2SiO_4$ ) ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ  
ՏԱՏԱՆՈՒՄՆԵՐԻ ՀԱՇՎԱՐԿ ՎԱԼԵՆՏԱՅԻՆ ՏԻՊԻ ՈՒԺԱՑԻՆ ԴԱՇՏՈՎ

Ն. 2. ԶՈՒՂՈՒՄՅԱՆ

Կատարված է ֆորստերիտ բյուրեղի ( $Mg_2SiO_4$ ) երկարալիք ( $k = 0$ ) օպտիկական տատանումների հաշվարկ: Հաշվարկված հաճախությունները համեմատված են փորձնական իկ և ԿՑ սպեկտրների հետ: Իկ սպեկտրների համար կատարված է ինտենսիվությունների հաշվարկ: Փորձնականի հետ հաշվարկված և համեմատված է հաճախությունների տեղաշարժերը  $^{30}Si-^{28}Si$  և  $^{26}Mg-^{24}Mg$  իզոտոպային տեղակալման ժամանակ: Վալենտային տիպի ուժային դաշտը ավելացված է անդամներով, որոնք նկարագրում են միավոր բջիջում չորս  $SiO_4$  իոնների նույնանման տատանումների միջև եղած ռեզոնանսային փոխազդեցությունը (դավիդովյան ճեղքում) և անդամներով, որոնք համապատասխանում են հարևան անիոններում թթվածնի ատոմների միջև եղած առաձգական ուժերին:

CALCULATION OF OPTICAL VIBRATIONS OF FORSTERITE  
CRYSTAL  $Mg_2SiO_4$  WITH VALENCE TYPE FORCE FIELD

N. H. ZULUMIAN

A calculation of the long-wave ( $k = 0$ ) optical vibrations of forsterite crystal  $Mg_2SiO_4$  was performed. The calculated frequencies were comparable with experimental infrared and Raman spectra. A calculation of intensities has been made for infrared spectra. The frequency shifts during isotope  $^{30}Si-^{28}Si$  and  $^{26}Mg-^{24}Mg$  substitution were calculated and compared with the experimental ones. The valence type force field was supplemented with members describing resonance interaction between uniform vibrations of four ions of  $SiO_4$  in the unit cell (the Davidov splitting) and with ones corresponding to elastic forces between oxygen atoms in neighbour anions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Лазарев, А. П. Миргородский, И. С. Игнатъев, Колебательные спектры сложных окислов, Изд. «Наука», Л., 1975, стр. 296.
2. J. D. Birle, G. V. Gibbs, P. B. Moore, J. V. Smith, Amer. Mineralogist, 5 : 807 (1968).
3. V. Hohler, E. Funck, Z. Naturforsch, 286, 125 (1973)..
4. J. L. Servoin, B. Piriou, Phys. stat. solidi, 55a, 677 (1973).
5. M. Th. Paques-Ledent, P. Tarte, Spectrochim. Acta, 29A, 1007 (1973).
6. V. Devarajan, E. Funck, J. Chem. Phys., 62, 3406 (1975).
7. O. Oehler, Hs. H. Günthard, J. Chem. Phys., 51, 4719 (1969).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.31+546.62:

О РАСТВОРЕНИИ ЩЕЛОЧНЫХ ОКИСЛОВ И ОКСИДА  
АЛЮМИНИЯ В БОРСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Т. П. ДГЕБУАДЗЕ и Г. И. ЖУРАВЛЕВ

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 5 X 1976

Рассматривается растворение небольших количеств щелочных окислов и оксида алюминия в борсиликатных стеклах с точки зрения известных физико-химических представлений о процессе взаимной растворимости жидкостей.

Показано, что эти представления хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемыми фактами изменения свойств и структуры этих стекол.

Библ. ссылок 13.

Представления о стекле, как о переохлажденной жидкости, заложенные Тамманом, сохраняют актуальность до наших дней [1]. Поэтому, явления, характерные для жидкостей, могут проявляться аналогичным образом и в стеклах. В частности, весьма распространенное явление ограниченной взаимной растворимости различных жидкостей наблюдается также в стеклообразных системах в виде неполной смешиваемости компонентов.

Рассмотрение простейших двухкомпонентных систем на основе кремнезема и борного ангидрида [2] приводит к заключению, что многие окислы, в частности, щелочные и щелочноземельные, плохо смешиваются как с кремнеземом, так и с борным ангидридом, образуя довольно обширные области составов ограниченной смешиваемости.

Из диаграмм состояния систем  $R_2O-B_2O_3$  и  $R_2O-SiO_2$  с нанесенными на них областями метастабильной ликвидации видно, что при сравнительно небольших количествах щелочных окислов в указанных системах они плохо смешиваются при температурах ниже ликвидуса как с борным ангидридом, так и с кремнеземом. Между тем борный ангидрид и кремнезем хорошо растворяются в больших количествах щелочных окислов, смешиваясь с ними в значительной области составов [2, 3].

Полная взаимная растворимость кремнезема и борного ангидрида, по-видимому, осуществляется только при достаточно высоких температурах. При температурах же ниже линии ликвидуса обнаружена об-

ширная область ограниченной смешиваемости компонентов, которая свидетельствует о трудности растворения кремнезема в борном ангидриде и борного ангидрида в кремнеземе [4]. Структура таких двухкомпонентных борсиликатных стекол представляет собой два взаимопроникающих боркислородный и кремнекислородный каркасы [5].

При введении небольшого количества щелочного окисла в состав такого двухкомпонентного борсиликатного стекла, подвергающегося согласно [4] метастабильной ликвации и, следовательно, состоящего из двух фаз, щелочной окисел должен растворяться в этих фазах. Распределение щелочного окисла в фазах должно в основном зависеть от его растворимости в кремнеземе и борном ангидриде. Как указывалось выше, щелочные окислы растворяются с трудом при температурах ниже ликвидуса как в  $\text{SiO}_2$ , так и в  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Однако имеется определенная разница в растворении щелочных окислов в  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Если растворение щелочных окислов в  $\text{SiO}_2$  в значительной степени зависит от вида щелочного иона и значительно увеличивается с ростом его радиуса [2], то в случае  $\text{B}_2\text{O}_3$  такая зависимость отсутствует [3].

В связи с этим, очевидно, и наблюдается увеличение щелочных окислов в кремнеземистой фазе борсиликатных стекол с ростом радиуса вводимого в стекло щелочного иона, определяемого из анализа данных исследования электрических свойств. Согласно этим данным, в стеклах, содержащих окись лития, обнаруживающих замкнутые высокопроводящие включения, наблюдаются значительно более четко определяемые релаксационные максимумы на кривых суммарных диэлектрических потерь и меньшие энергии активации проводимости, чем в соответствующих стеклах, содержащих окись натрия. Этот факт свидетельствует о более высоком содержании щелочных окислов в кремнеземистой матрице литиевых стекол по сравнению с натриевыми.

С переходом к калиевым стеклам процесс возрастания количества щелочи (окиси калия) в кремнеземистой фазе в связи с ее большей способностью растворения в кремнеземе должен проявляться в еще большей степени. Нивелирование разницы в концентрациях окиси калия в фазах, по-видимому, является причиной невозможности выявления существования замкнутых включений борсодержащей фазы с помощью электрических измерений.

В борсиликатных стеклах с добавками окиси рубидия или окиси цезия можно ожидать локализации щелочи в основном в кремнеземистой фазе\* ввиду ее лучшей растворимости в ней, а не в борсодержащей фазе. Однако этот очевидный вывод требует экспериментального подтверждения.

\* Существование несмешиваемости в борсиликатных стеклах, содержащих окись цезия, отмечается в работе [6], стр. 138.

Соответственно должен изменяться ход направления коннод в области метастабильной ликвиации при возрастании радиуса щелочного иона. В системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  по экспериментальным данным различных авторов конноды располагаются под определенным углом наклона к стороне  $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  [7]. Для литиевых стекол этот угол, по-видимому, должен еще больше возрасти, а для калиевых стекол—уменьшиться, вследствие чего конноды будут идти почти параллельно этой стороне треугольника. В случае рубидиевых и цезиевых стекол нужно ожидать изменения направления коннод.

Электрические измерения в стеклах, содержащих 2 и 4%  $\text{Na}_2\text{O}^*$  и обнаруживающих высокопроводящие замкнутые включения, показывают, что энергия активации релаксации в щелочноборатных включениях и энергия активации проводимости в кремнеземистой матрице уменьшаются при увеличении общего содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  в стекле, что свидетельствует о возрастании числа ионов натрия как во включениях, так и в матрице.

Это, по-видимому, связано с тем, что для каждой определенной температуры в пределах области метастабильной ликвиации рассматриваемой системы отношение концентрации ионов натрия в равновесных борсодержащей и кремнеземистой фазах не должно изменяться при увеличении общего содержания окиси натрия в стекле, как это следует из закона распределения [7]. Для строгого доказательства выполнимости указанной закономерности нужно установить, что коэффициент распределения, представляющий отношение концентраций третьего компонента (при его небольших содержаниях в системе и постоянной температуре) в двух фазах, сохраняется постоянным для различных концентраций этого компонента в рассматриваемой системе. Однако определение точного количественного содержания окиси натрия в фазах экспериментально нелегко. Адсорбционный анализ для этой цели, по-видимому, недостаточен, т. к. при выщелачивании щелочноборатной фазы не исключена возможность перехода в раствор щелочи из кремнеземистой фазы.

Интересно, как должна распределяться окись алюминия в фазах при введении ее в небольших количествах в щелочноборсиликатные стекла, подвергающиеся фазовому разделению. По всей вероятности, целесообразно предположить, что окись алюминия должна растворяться в большей степени в борсодержащей фазе, чем в кремнеземистой, ибо окись алюминия в кремнеземе плохо растворяется [8]. Согласно экспериментальным данным по выщелачиванию легкорастворимой фазы в щелочноборсиликатных стеклах, содержащих небольшие количества окиси алюминия, почти весь алюминий, содержащийся в стекле, переходит в раствор [9]. По мнению автора работы [9], это свидетельствует о том, что алюминий не может находиться в кремнеземистой составляющей. С другой стороны, при исследовании электрических свойств

\* Соотношение борного ангидрида и кремнезему в этих стеклах постоянно [6].

боратных стекол с добавками окиси алюминия было замечено, что они становятся более однородными. Все это свидетельствует о том, что, действительно, окись алюминия растворяется в основном в борсодержащей фазе щелочноборатных стекол.

Этот вывод трудно согласовать с представлениями, согласно которым, введение  $Al_2O_3$  в ликвирующее натриевоборсиликатное стекло ослабляет ликвационный распад в связи с разрушением комплекса  $[BO_{1/2}]Na$  и образованием комплекса  $[AlO_{1/2}]Na$ , совместимого с кремнекислородными тетраэдрами [10]. Такие представления о роли «комплексов» для объяснения ликвационных явлений в стеклах даны в недавней работе [11].

Вообще, выяснение причин, определяющих то или иное влияние добавок различных компонентов на явление ликвации в стеклах, весьма важно.

Согласно представлениям, вытекающим из физической химии растворов, введение третьего компонента в систему, состоящую из двух ограниченно смешивающихся жидкостей, должно существенно сказаться на изменении коэффициента распределения системы только при высоких его концентрациях [7].

Однако, если на взаимную растворимость двух компонентов введение небольших количеств третьего компонента не должно существенно сказываться, то его влияние на скорость фазового разделения оказывается часто весьма заметным.

Это вызывается тем обстоятельством, что введение третьего компонента может сильно влиять на основные факторы, определяющие кинетику фазового распада: свободную энергию системы, поверхностное натяжение сосуществующих фаз, коэффициент взаимодиффузии.

Так, введение окиси натрия и в особенности окиси лития в двухкомпонентное борсиликатное стекло заметно повышает критическую температуру метастабильной ликвации. Окись калия в меньшей степени действует на  $T_d$ , как впрочем, по-видимому, и окислы рубидия и цезия.

Повышение  $T_d$  способствует увеличению скорости фазового распада, как это и проявляется на практике в литиевых и натриевых стеклах. Однако и в калиевых стеклах и, по-видимому, даже в цезиевых, в которых возрастание  $T_d$  не очень существенно (так для малощелочных калиевоборсиликатных стекол  $T_d \sim 600^\circ$  [6], а в системе  $B_2O_3-SiO_2$   $T_d \sim 550^\circ$  [4]), скорость распада значительно выше, чем в бесщелочных борсиликатных стеклах. Возможно, это связано с возрастанием коэффициента взаимодиффузии в связи с уменьшением вязкости стекол с введением в них щелочных окислов.

Для учета влияния поверхностного натяжения фаз, которое может сильно сказаться на конечных стадиях фазового распада (при переконденсации), необходимо знать, как оно изменяется при растворении той или иной щелочи в фазах. Так, изотермический процесс переконденсации

ции в литневых стеклах протекает значительно быстрее, чем в натриевых, что, по-видимому, определяется в основном способностью окиси лития в большей степени повышать поверхностное натяжение, чем окись натрия [12].

Введение  $Al_2O_3$  в щелочноборсиликатные стекла приводит к хорошо известному уменьшению  $T_d$  и скорости фазового распада. Однако с другой стороны наблюдается следующий интересный экспериментальный факт. Так, хотя начальная стадия фазового распада в стекле с алюминием протекает медленнее, чем в стеклах без алюминия, процесс переконденсации происходит быстрее в стекле с алюминием [13].

Этот факт можно объяснить, по-видимому, изменением коэффициента поверхностного натяжения сосуществующих фаз при растворении в них  $Al_2O_3$ . Увеличение  $\sigma$  боратной фазы при растворении в ней  $Al_2O_3$  приводит к повышению скорости процесса переконденсации в щелочноборсиликатных стеклах с добавками  $Al_2O_3$ . Этим можно объяснить более быстрый рост частиц в стекле, содержащем окись алюминия, по сравнению со стеклом, не содержащем ее, хорошо наблюдающимся на электронно-микроскопических снимках [13].

ԲՈՐՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐՈՒՄ ԱԼՎԱԼՎԱՆ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

S. Պ. ԴԴԵՐՈՒԱԶԵ և Գ. Ի. ԺՈՒՐԱՎԼՅՈՎ

Ներկա աշխատանքում ֆիզիկա-քիմիական կլասիկ պատկերացումների տեսանկյունից քննարկվել է ալկալական օքսիդների և ալյումինի օքսիդի լուծելիությունը մեթաստաբիլ ֆազային բաժանման հակված բորսիլիկատային ապակիներում: Ստացված արդյունքները հնարավորություն են տալիս ենթադրելու, որ լուծման այդ պրոցեսը ամենայն հավանականությունով կարելի է բացատրել իրար մեջ սահմանափակ խառնվող հեղուկներին բնորոշող օրինաչափություններով:

Այս աշխատանքից բխող հիմնական եզրակացությունը կայանում է նրանում, որ ֆազային բաժանման ընդունակ բորսիլիկատային ապակիներում կոմպոնենտների լուծման պրոցեսը կարող է ընթանալ առանց զգալի քիմիական փոխազդեցության, այսինքն առանց տարբեր տիպի միացությունների, առաջացման:

ON THE DISSOLUTION OF ALKALI OXIDES AND ALUMINIUM OXIDE IN BOROSILICATE GLASSES

T. P. DGEBUADZE and G. I. ZHURAVLYOV

The introduction of small amounts of alkali oxides and aluminum oxide into borosilicate glasses was shown to bring about dissolution in the boron and silica phases.

The distribution of these oxides is determined by their solubility in the phases. The dissolution process obeys the classical solubility laws derived from physical chemistry.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Тамман, Стеклообразное состояние, М.—Л., ОНТИ, 1935.
2. Диаграммы состояния силикатных систем, вып. 1, Изд. «Наука», Л., 1969.
3. R. R. Shaw, D. R. Uhlmann, J. Amer. Ceram. Soc., 51, 377 (1968).
4. R. J. Charles, F. E. Wagstaff, J. Amer. Ceram. Soc., 51, 16 (1968).
5. С. П. Жданов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1011.
6. Н. С. Андреев, О. В. Мазурин, Е. А. Пораб-Кошиц, Г. П. Роскова, В. Н. Филипович, Явления ликвации в стеклах, Изд. «Наука», Л., 1974.
7. В. А. Киреев, Курс физической химии, М., Госхимиздат, 1955.
8. J. F. MacDowell, G. H. Beall, J. Amer. Ceram. Soc., 52, 17 (1969).
9. Д. П. Добычин, Сб. «Стеклообразное состояние», М.—Л., Изд. «Наука», 1965.
10. S. P. Zdanov, E. v. Koromaldi, Compt. rend. VII Congr. Int. du verre, v. 2 3С2, 1965.
11. Б. Г. Варшал, О. В. Мазурин, Физика и химия стекла, т. 1, 80, 1975.
12. А. А. Аппен, Химия стекла, Л., Изд. «Химия», 1974.
13. Т. П. Дгебуадзе, В. И. Аверьянов, Сб. «Стеклообразное состояние», т. 5, вып. 1, изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1970.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.461.4

ПРОИЗВОДНЫЕ ДВУХОСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

XLIII. ЗАМЕЩЕННЫЕ СУКЦИНИМИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГЛИЦИН И D- $\alpha$ -АЛАНИЛГЛИЦИН

О. Л. МНДЖОЯН, С. А. АВЕТИСЯН и Л. В. АЗАРЯН

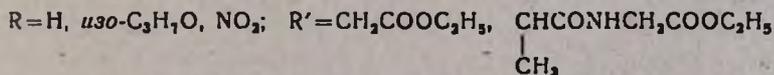
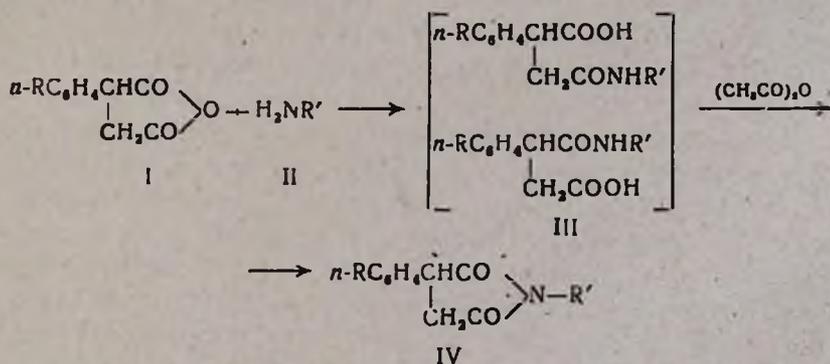
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 VII 1976

Получены сукцинимиды производных этиловых эфиров глицина и D- $\alpha$ -аланил-глицина.

Табл. 2, библиограф. ссылки 6.

В продолжение исследований по синтезу замещенных сукцинимидов [1, 2] проведены взаимодействие ангидридов замещенных янтарных кислот с этиловыми эфирами глицина и D- $\alpha$ -аланилглицина, а также циклизация полученных сукцинамовых кислот в сукцинимиды IV по следующей схеме:



При взаимодействии полученных ранее опубликованным методом [2] ангидридов замещенных янтарных кислот с указанными этиловыми эфирами хроматографически было установлено образование смеси изомерных сукцинамовых кислот (III) (табл. 1).

Предварительные опыты показали, что при взаимодействии этилового эфира глицина с ангидридами замещенных янтарных кислот в эквивалентных соотношениях реакция не идет до конца вследствие частичного образования соли этилового эфира глицина с амидокислотой. В случае же этилового эфира D- $\alpha$ -аланилглицина реакция не сопровождается образованием соли амидокислоты. Поэтому взаимодействие ангидридов с этиловым эфиром D- $\alpha$ -аланилглицина проводилось в эквивалентных количествах, а с этиловым эфиром глицина—в 2-кратном соотношении.

Циклизация при помощи уксусного ангидрида проводилась как с выделенными сукцинамовыми кислотами, так и с солями сукцинамовых кислот. В обоих случаях выходы реакций удовлетворительные.

### Экспериментальная часть

ТСХ проводили на закрепленном слое силикагель—типс с подвижной фазой, бутанол, насыщенный аммиаком, проявитель—бромкрезол пурпуровый.

*Этиловый эфир глицина и D- $\alpha$ -аланилглицина.* Смесь 0,14 моля гидрохлорида этилового эфира глицина (или D- $\alpha$ -аланилглицина) [3] и 30 мл насыщенного сухим аммиаком хлороформа взбалтывали и оставляли на 20 мин. при комнатной температуре. Осевшую неорганическую соль фильтровали. После отгонки хлороформа от фильтрата остается маслообразное вещество—этиловый эфир глицина, R<sub>f</sub> 0,24 (или этиловый эфир D- $\alpha$ -аланилглицина, R<sub>f</sub> 0,56).

*Взаимодействие замещенных янтарных ангидридов с этиловым эфиром глицина и D- $\alpha$ -аланилглицина.* Смешивали 0,014 моля замещенного янтарного ангидрида в 20 мл сухого хлороформа и 2,94 г (0,028 моля) этилового эфира глицина или 2,4 г (0,014 моля) этилового эфира D- $\alpha$ -аланилглицина в 20 мл сухого хлороформа. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на ночь. К остатку после удаления хлороформа добавляли 50 мл воды и экстрагировали эфиром. После высушивания над сульфатом натрия и удаления растворителя остаток закристаллизовывается (табл. 1). Переходящую в водный слой при соотношении (1:2) аминную соль сукцинамовой кислоты отфильтровывали с углем и подкисляли соляной кислотой (1:1) до слабо кислой реакции. Осаждавшуюся амидокислоту закристаллизовывали, отфильтровывали и промывали водой (табл. 1).

*Циклизация солей сукцинамовых кислот.* Смесь, полученную из 0,014 моля замещенного ангидрида I, 0,028 моля этилового эфира глицина (или D- $\alpha$ -аланилглицина) и 20 мл уксусного ангидрида нагревали 6 час. на кипящей водяной бане. После удаления уксусной кислоты и избытка уксусного ангидрида остаток затвердевает. Перекристаллизовывали из 50% этилового спирта (табл. 2).

*Циклизация сукцинамовых кислот.* Смесь 0,07 моля замещенной сукцинамовой кислоты III и 28 мл уксусного ангидрида нагревали на

Таблица 1

## α-Арил-N-замещенные сукциновые кислоты

R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub>
				С	Н	N	С	Н	N	
Н	—CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	76	83—84	60,21	6,13	5,01	60,37	6,06	4,93	0,45; 0,53
<i>изо</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O—	—CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86,8	122—123	64,62	6,87	4,14	64,44	6,79	3,98	0,46; 0,54
NO <sub>2</sub>	—CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	22,1	158—160	51,82	4,97	8,63	51,52	4,98	8,89	0,50; 0,56
Н	—CH <sub>2</sub> —CONH—CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	78	—	58,21	6,33	7,99	57,9	6,30	7,73	0,42; 0,51
<i>изо</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	—CH—CONH—CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	80	140	63,51	8,10	8,02	63,81	7,49	7,43	0,61; 0,69
NO <sub>2</sub>	—CH—CONH—CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	31	118—130 обуглив.	51,55	5,71	9,91	51,67	5,35	10,62	0,42; 0,49

Таблица 2

 $\alpha$ -Арил-N-замещенные сукцинимиды

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub>
				С	Н	N	С	Н	N	
H	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71,8	66-67	63,85	5,78	5,35	63,85	5,39	5,11	0,94
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	76,7	89-90	63,93	6,62	4,38	63,88	6,50	4,05	0,95
NO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51,1	119-120	54,90	4,61	9,14	54,27	5,00	9,01	0,96
H	-CH(CONHCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) CH <sub>3</sub>	63	—	61,44	6,06	8,75	61,40	6,11	8,61	0,76
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	-CH(CONHCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) CH <sub>3</sub>	66,7	—	62,70	7,56	8,18	61,67	7,61	7,58	0,90
NO <sub>2</sub>	-CH(CONHCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) CH <sub>3</sub>	54	—	53,97	5,11	11,17	54,11	5,07	11,10	0,72

кипящей водяной бане 6 час. После отгонки уксусной кислоты и ангидрида оставшееся вещество перекристаллизовывали из 50% этилового спирта (табл. 2).

*N*-*o*-Нитрофенилсульфенил-*D*- $\alpha$ -аланин получали из 0,02 моля *D*- $\alpha$ -аланина, 4,17 г (0,022 моля) *o*-нитрофенилсульфенилхлорида [5, 6] в среде диоксана и 2*n* NaOH с 71,5% выходом, т. пл. 129° [3].

*Этиловый эфир N*-*o*-нитрофенилсульфенил-*D*- $\alpha$ -аланилглицина. Смесь 1,39 г (0,01 моля) гидрохлорида этилового эфира глицина, 30 мл абс. хлороформа, 1,4 мл триэтиламина, 2,42 г (0,01 моля) *o*-нитрофенилсульфенил-*D*- $\alpha$ -аланина и 2,2 г *N'*-*N*-дициклогексилкарбодимиды оставляли при комнатной температуре в течение ночи. Затем добавили 100 мл 50% ледяной уксусной кислоты и осевшую дициклогексилмочевину отфильтровывали. Хлороформный слой промывали 50 мл разбавленной серной кислоты, 50 мл разбавленного раствора бикарбоната натрия и 3 раза 150 мл воды. Высушивали 1 час над сульфатом натрия. После удаления растворителя к осадку добавили 30 мл этилового эфира уксусной кислоты и отфильтровывали. Из фильтрата после удаления растворителя выпадает кристаллическое вещество, перекристаллизуемое из метанола. Выход 1,95 г (60%), т. пл. 110°,  $d_4^{20}$  0,9. Вычислено %: С 48,00; Н 4,64; N 12,91; S 9,90.  $C_{13}H_{15}N_3O_5S$ . Найдено %: С 47,60; Н 5,00; N 12,40; S 9,90.

*Гидрохлорид этилового эфира D*- $\alpha$ -аланилглицина. К 3,25 г (0,01 моля) этилового эфира *N*-*o*-нитрофенилсульфенил-*D*- $\alpha$ -аланилглицина добавляли 100 мл абс. эфира и абс. эфир, насыщенный сухим хлористым водородом до кислой реакции. Выпавшие кристаллы отфильтровывали. Выход 1,6 г (90%), т. пл. 160°. Вычислено %: С 39,90; Н 7,17; N 13,28; Cl 16,84.  $C_7H_{15}N_2O_3Cl$ . Найдено %: С 39, 82; Н 7,21; N 13,30; Cl 16,71.

Из фильтрата после отгонки эфира оседает 1 г *o*-нитрофенилсульфенилхлорида.

ԵՐԿԶԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹՔՐՈՒՆԵՐԻ ԱՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XLIII. Գլխին եվ *D*- $\alpha$ -Ալանիլգլիցին գարնեսպող  
Տեղապահված սուլֆոնատներ

2. 1. Մեզոսան, Ս. Ս. Ավեստոսյան և Լ. Վ. Աջարյան

Ֆարմակոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով սինթեզված են մի շարք տեղակալված սուլֆոնատներ, որոնք հանդիսանում են գլխինի և *D*- $\alpha$ -ալանիլգլիցինի էթիլային էսթերները:

## DERIVATIVES OF DICARBOXYLIC ACIDS

XLIII. SUBSTITUTED SUCCINIMIDES CONTAINING GLYCINE  
AND D- $\alpha$ -ALANYL GLYCINE

H. L. MNJOYAN. S. A. AVETISSIAN and L. V. AZARIAN

A number of substituted succinimides, which are the ethyl esters of glycine and D- $\alpha$ -alanyl glycine, have been synthesized for pharmacological studies.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 24, 137 (1971).
2. С. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 24, 252 (1971).
3. Z. Zervas, D. Vorovas, E. Gazis, J. Am. Chem. Soc., 85, 3660 (1963).
4. Дж. Гринштейн, М. Винниц, Химия аминокислот и пептидов, Изд. «Мир», 1965, стр. 426.
5. Богерт, Сталл, Синтезы органических препаратов, ИЛ, М., 1949, т. 1, стр. 200.
6. М. Хубачар, Синтезы органических препаратов, ИЛ, М., 1949, т. 2, стр. 560.

СИНТЕЗ БЕНЗАЗЕПИНСПИРОЦИКЛОПЕНТАНОВОЙ СИСТЕМЫ

А. А. АГЕҚЯՆ, Л. Ш. ПИՐДЖАՆՈՎ և Յ. А. МАРКАՐՅԱՆ

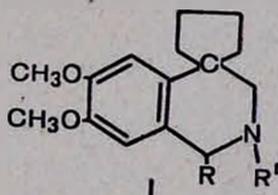
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мяджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 I 1977

Синтезированный различными путями 2-[1'-(3'',4''-диметоксифенил)циклопентан]этиламин (VIII) циклизацией по Пикте-Шпенглеру переведен в 7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидро-спиро-(5Н)-5-циклопентан-2-бензазепин (Ia). Реакцией VIII с хлористым ацетилом и последующей циклизацией полученного амиды XIII по Бишлеру-Напиральскому синтезировано 1-метильное производное Ia.

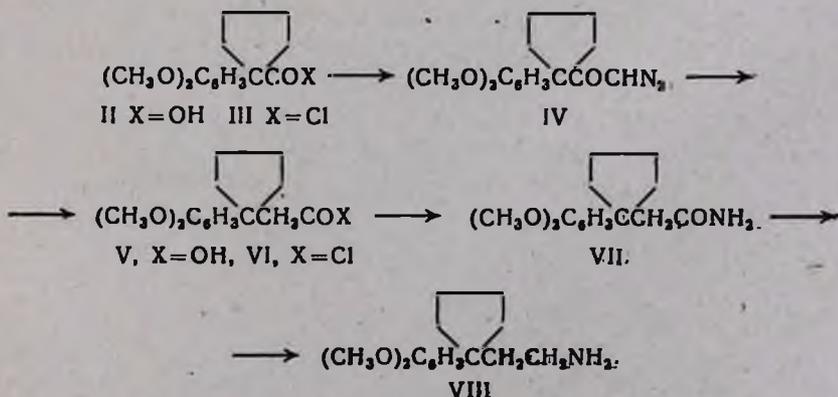
Библ. ссылок 4.

В предыдущей статье был описан синтез замещенного спироциклогексан-2-бензазепина из циклогексанфенилэтиламина [1]. Продолжая работы в этой области, мы исследовали различные варианты синтеза: 7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидро-(5Н)-2-бензазепинов, имеющих спироциклопентановое кольцо в положении 5 (I).



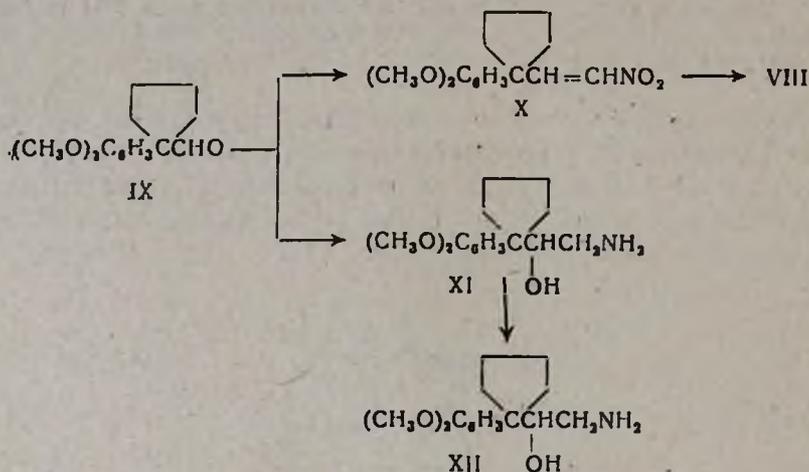
а. R=H; R'=H    б. R=H; R'=CH<sub>3</sub>    в. R=CH<sub>3</sub>; R'=H

Синтез I осуществлен на основе 2-[1'-(3'',4''-диметоксифенил)циклопентан]этиламина (VIII), полученного разными путями.



В качестве исходного компонента использована диметоксифенилциклопентанкарбоновая кислота (II). В литературе [2] описано ее получение нагреванием смеси нитрила, едкого кали и метанола в автоклаве при 150° в течение 24 час. (выход 77%). В настоящей работе II получена с 91% выходом щелочным омылением нитрила в этиленгликоле в течение 7 час. Полученный из кислоты хлорангидрид III [2] переведен в диазкетон IV, который использован как для синтеза кислоты V, так и амида VII. Ввиду того, что выход V низкий (33%), наиболее целесообразным оказался путь, позволяющий получить амид VII непосредственно из диазкетона. Восстановлением амида VII выделен 2-[1'-(3,"4"-диметоксифенил)циклопентан]этиламин (VIII).

Другой вариант синтеза амина заключается в конденсации альдегида IX с нитрометаном [3] с последующим восстановлением полученного нитровинильного производного X.



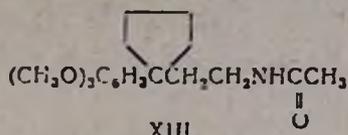
В результате конденсации альдегида с нитрометаном была получена смесь двух продуктов: нитровинильного производного X и оксинитропроизводного XI. В ИК спектре смеси наблюдаются полосы поглощения при 3500—3550 и 1685  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие OH и C=C связям. Так как смесь не удалось разделить, мы восстановили ее АГЛ. В результате получены два продукта, которые удалось разделить благодаря их различной растворимости в эфире.

Следует отметить, что из приведенных выше вариантов синтеза наиболее целесообразным оказался последний, позволяющий получить амин VIII с меньшим числом стадий и с большим выходом.

Циклизацией амина VIII с формалином по Пиктэ-Шпенглеру [4] получен бензазепин Ia, переведенный действием иодистого метила в N-метильное производное Ib.

В ПМР спектре VIII обнаруживаются сигналы, соответствующие трем ароматическим протонам в области 6,24—6,82 м.д., в спектре же I в этой же области наблюдается наличие двух протонов.

Конденсацией амина VIII с хлористым ацетилом получен амид XIII



Циклизацией последнего по Бишлеру-Напиральскому и восстановлением боргидридом натрия выделен соответствующий бензазепин Ib.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на UR-20 в вазелиновом масле. Хроматография осуществлена на силуфол, подвижная фаза—бутанол—уксусная кислота—вода, 5:3:3, проявитель—пары иода.

*1-(3,4-Диметоксифенил)циклопентан-1-карбоновая кислота (II)*. Смесь 33 г (0,14 моля) нитрила 3,4-диметоксифенилциклопентанкарбоновой кислоты и 22 г (0,4 моля) едкого кали в 150 мл этиленгликоля кипятят 7 час. Охлажденную массу выливают в 100 мл воды и экстрагируют 2 раза по 50 мл эфира. Водно-гликолевый слой подкисляют соляной кислотой, осадок отфильтровывают. Выход 32,6 г (91,4%), т. пл. 140—141° (из бензола) [2].

*1-(3,4-Диметоксифенил)циклопентан-1-диазокетон (IV)*. Смесь 6,3 г (0,15 моля) диазометана в 200 мл эфира и 13,4 г (0,05 моля) хлорангидрида 1-(3,4-диметоксифенил)циклопентан-1-карбоновой кислоты (III) оставляют на ночь при комнатной температуре. Отгоняют растворитель в вакууме при 30°. Выход 10,5 г (76,6%), т. пл. 93—94° (из эфира), R<sub>f</sub> 0,60 (силуфол, бензол-этилацетат, 4:1). Найдено %: N 10,45. C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: N 10,26. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1720 (C=O).

*1-(3,4-Диметоксифенил)циклопентан-1-уксусная кислота (V)*. Раствор 10 г (0,36 моля) диазокетона IV в 20 мл диоксана прикапывают к смеси 1,2 г окиси серебра и 3,3 г безводного углекислого натрия в 50 мл воды при 50—60°. После 2-часовой выдержки при 80—90° и охлаждения фильтруют. Фильтрат подкисляют соляной кислотой, отделяют осадок. Выход 3,2 г (33%), т. пл. 118—120°. R<sub>f</sub> 0,42. Найдено %: C 68,26; H 7,71. C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: C 68,14; H 7,63.

*Хлорангидрид 1-(3,4-диметоксифенил)циклопентан-1-уксусной кислоты (VI)*. Смесь 2 г (0,0075 моля) кислоты V и 1,5 г (0,012 моля) хлористого тионила в 20 мл бензола кипятят 6 час. Отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 1,3 г (61,9%), т. кип. 213—215°/1 мм. Найдено %: Cl 12,25. C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>Cl. Вычислено %: Cl 12,58.

*Амид 1-(3,4-диметоксифенил)циклопентан-1-уксусной кислоты (VII)*. А. К раствору 3,7 г (0,013 моля) диазокетона IV в 15 мл диоксана прибавляют при 50—60° 20 мл 20% водного аммиака и 3 мл 10% раствора азотнокислого серебра. Смесь кипятят с обратным холодильником 3 часа. Охлаждают и экстрагируют 2 раза по 15—20 мл бензола, экстракт высушивают над сернокислым натрием и отгоняют раство-

ритель. Остаток перегоняют в вакууме. Выход 2 г (57,1%), т. кип. 150—153°/0,8 мм,  $R_f$  0,76. Найдено %: С 68,17; Н 8,18; N 5,08.  $C_{15}H_{21}NO_3$ . Вычислено %: С 68,42; Н 8,04; N 5,32. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1640 (N—C=O), 3200—3500 ( $NH_{\text{ассоц}}$ ).

Б. Раствор 1,4 г (0,005 моля) хлорангидрида VI в 10 мл бензола при 0° насыщают аммиаком, промывают водой и сушат над сернокислым натрием. После отгонки растворителя перегоняют. Выход 0,9 г (52,3%), т. кип. 150—153°/0,8 мм, константы совпадают с константами VII, описанного в А.

2-[1'-(3'',4''-Диметоксифенил)циклопентанэтиламин (VIII)]. А. К 2,7 г (0,072 моля) АГЛ в 100 мл абс. эфира прикапывают 5 г (0,018 моля) амида VII в 40 мл бензола. Смесь кипятят 18—20 час., охлаждают, добавляют 15—20 мл 5% раствора едкого натра, отфильтровывают осадок. Фильтрат сушат над едким кали и отгоняют растворитель. Выход 3 г (63,8%), т. кип. 135—137°/0,6 мм,  $R_f$  0,68. Найдено %: С 72,39; Н 9,11; N 5,80.  $C_{15}H_{23}NO_2$ . Вычислено %: С 72,25; Н 9,29; N 5,61. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3200—3600 (ассоц.  $NH_2$ ). Т. пл. гидрохлорида 196—197° (из спирта).

Б. К раствору 4 г (0,017 моля) альдегида IX и 1 г (0,017 моля) нитрометана в 10 мл метанола прикапывают при 10—15° 1,7 мл 40% раствора едкого натра. К выпавшему белому осадку прибавляют 10—15 мл холодной воды. Образовавшийся раствор прикапывают к разбавленной соляной кислоте (3 мл соляной кислоты в 5 мл воды). Экстрагируют эфиром, высушивают над сернокислым натрием и отгоняют растворитель. Получают 3 г смеси с т. кип. 185—190°/1 мм. Затем эту смесь восстанавливают по методу А.

После отгонки растворителя к остатку прибавляют 3 мл эфира и выпавший осадок аминок спирта отделяют. Выход 0,2 г (4,5%), т. пл. 124—125° (из бензола).  $R_f$  0,39 (силуфол, бутанол—уксусная кислота—вода; 10:1:3). Т. пл. гидрохлорида 182—183° (из спирта). Найдено %: N 5,05; Cl 12,00.  $C_{15}H_{24}ClNO_2$ . Вычислено %: N 4,64; Cl 11,74. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3180 (NH) и 3390—3410 (OH).

Из эфирного слоя перегонкой получают 2,1 г (50%) VIII, константы которого совпадают с константами амина, описанного в А.

7,8-Диметокси-1,2,3,4-тетрагидро Spiro - (5H) - 5-циклопентан-2-бензазепин (Ia). Смесь 2 г (0,008 моля) амина VIII и 1,1 г 20% формалина кипятят 2 часа. По охлаждении экстрагируют 20—30 мл бензола, промывают водой и отгоняют растворитель. Масло растворяют в 1,7 мл 20% соляной кислоты и выпаривают досуха на водяной бане. Остаток растворяют в 3 мл воды, добавляют 40% раствор едкого кали до сильно щелочной реакции, смесь экстрагируют 20—30 мл эфира, высушивают и отгоняют растворитель. Выход 0,8 г (38,2%), т. кип. 114—116°/0,6 мм,  $R_f$  0,54. Найдено %: С 73,67; Н 8,95; N 5,25.  $C_{15}H_{23}NO_2$ . Вычислено %: С 73,53; Н 8,87; N 5,36. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3400 (NH). Т. пл. гидрохлорида 213—214° (из спирта).

*N*-Метил-7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроспиро-(5H)-5-циклопентан-2-бензазепин (Iб). К 0,5 г (1,9 ммоль) Ia, растворенного в 5 мл абс. эфира, добавляют 0,36 г (2,6 моля) иодистого метила и оставляют 2 дня. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, растворяют в воде, подщелачивают 5% раствором едкого натра. Экстрагируют 2—3 раза по 10 мл эфира, высушивают над серноокислым натрием и отгоняют растворитель. Выход гидрохлорида Iб 0,4 г (66,7%). т. пл. 220—223° (спирт-эфир).  $R_f$  0,59. Найдено %: Cl 11,08; N 4,28.  $C_{17}H_{26}ClNO_2$ . Вычислено %: Cl 11,39; N 4,49. В ИК спектре отсутствует полоса поглощения NH.

*N*-Ацетил-2-(3,4-диметоксифенилциклопентан)этиламин (XIII). К раствору 2 г (0,008 моля) амина VIII и 0,6 г (0,008 моля) пиридина в 15 мл бензола прибавляют 0,65 г (0,008 моля) хлористого ацетила. Смесь кипятят 5 час. Раствор отфильтровывают, промывают 5% соляной кислотой до кислой реакции, 10% раствором бикарбоната натрия до щелочной реакции и водой. Высушивают над серноокислым натрием и отгоняют растворитель. Выход 1,5 г (65,2%), т. кип. 203—204°/1 мм.  $R_f$  0,76. Найдено %: C 70,12; H 9,05; N 4,25.  $C_{17}H_{25}NO_3$ . Вычислено %: C 70,00; H 8,64; N 4,80. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1635 (NC=O); 3300—3500 (NH<sub>свободн</sub>).

Гидрохлорид 1-метил-7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроспиро-(5H)-5-циклопентан-2-бензазепина (Iв). Смесь 2 г (0,007 моля) амида XIII в 20 мл толуола и 7 мл свежеперегнанной хлорокиси фосфора кипятят 6 час. Отгоняют растворитель, остаток растворяют в метаноле и при 0° добавляют 2 г боргидрида натрия. Оставляют на ночь, отгоняют метанол, остаток обрабатывают смесью бензол-вода. Водный слой экстрагируют 2 раза по 10 мл бензола и сушат над серноокислым натрием, отгоняют растворитель, остаток растворяют в эфире и добавляют эфирный раствор хлористого водорода. Выход гидрохлорида Iв 1 г (47,1%), т. пл. 177—179°;  $R_f$  0,48 (бумажная хроматография; бутанол—уксусная кислота—вода, 10:1:3). Найдено %: Cl 11,12; N 4,13.  $C_{17}H_{25}ClNO_2$ . Вычислено %: Cl 11,36; N 4,52. ИК спектр осн.,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3380 (NH).

ԲԵՆԶԱԶԵՊԻՆՈՍՊԻՐՈՑԻԿԼՈՊԵՆՏԱՆԱՅԻՆ ՄԻՍՏԵՄ  
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ԱՂԵԿՍԱՆ, Լ. Շ. ԳԻՐԶԱՆՈՎ Է Է. Վ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Տարբեր եղանակներով սինթեզված 2[1'-(3'',4''-դիմեթօքսիֆենիլ)ցիկլոպենտիլ]էթիլամինը (VIII) Պիկտե-Շպենգլերի ցիկլամաբ վերափոխված է 7,8-դիմեթօքսի-1,2,3,4-տետրահիդրոսպիրո-(5H)-5-ցիկլոպենտիլ-2-բենզազեպինի (Ia):

VIII-ի փոխազդեցութիւնը ազոտիլըրիդի հետ և ստացված ամիդի (XIII) ցիկլամաբ Բիշլեր-Նապիրալսկու եղանակով սինթեզված է I-ի 1-մեթիլածանցյալը (Ib):

SYNTHESIS OF COMPOUNDS CONTAINING  
A BENZAZEPINOSPIROCYCLOPENTANE SYSTEM

A. A. AGHEKIAN, L. Sh. PIRJANOV and E. A. MARKARIAN

2-[1'-(3'',4''-Dimethoxyphenyl)-cyclopentyl]ethylamine (VIII), synthesized by various methods, has been converted into 7,8-dimethoxy, 1,2,3,4-tetrahydrospiro-(5H)-5-cyclopentyl-2-benzazepine (Ia) by the Pictet—Spengler cyclization method.

Reaction of VIII with acetyl chloride and subsequent cyclization of the obtained amide XIII by the Bischler—Napieralski reaction has produced the 1-methyl derivative (Ib) of I.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, А. А. Агекян, Арм. хим. ж., 27, 687 (1974).
2. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, ХГС, 1973, 679.
3. Синт. орг. преп., ИЛ, М., 1, 1953, стр. 308.
4. Р. Адамс, Органические реакции, ИЛ, М., 10, 1953, стр. 69.

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

LVII. СИНТЕЗ И ЦИКЛИЗАЦИЯ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ  $\alpha$ -ЗАМЕЩЕННЫХ  
 (2,3-ДИГИДРОИНДОЛИЛ-3)-ПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОИЗВОДНЫЕ  
 ГЕКСАГИДРОБЕНЗ(c,d)ИНДОЛА

Ж. Г. АКОПЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 17 V 1975

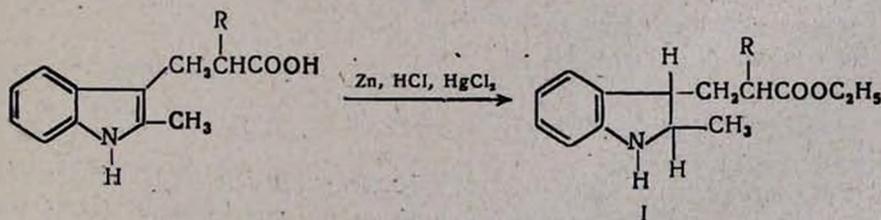
Восстановлением  $\alpha$ -замещенных  $\beta$ -(индолил-3)пропионовых кислот по пиррольному кольцу получены соответствующие 2,3-дигидропроизводные; циклизация последних в присутствии полифосфорной кислоты (ПФК) привела к гексагидробенз(c,d)индолам.

Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Среди многочисленных производных  $\gamma$ -карболинов встречаются гидрированные по пиррольному кольцу соединения, отдельные представители которых проявляют психотропную активность [1] и применяются для лечения алкогольных психозов [2].

Поскольку ранее синтезированные нами кислоты индольного ряда [3] содержат фрагмент дигидрокарболиновой структуры, было интересно провести их гидрирование по пиррольному кольцу в производные индолина.

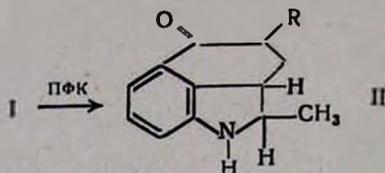
Восстановление проведено цинком в соляной кислоте в присутствии этанола и каталитических количеств сулемы [4]



R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

В результате с 50—59% выходами были получены соответствующие I, образующие гигроскопичные гидрохлориды за исключением R = H. Строения соединений определены данными ИК и УФ спектров, а чистота — тонкослойной хроматографией.

I в присутствии ПФК с 65—72% выходами были циклизованы [5] в гексагидробенз(c,d)индолы.



Возможность циклизации по NH группе с образованием шестичленного лактама исключалась данными ИК спектра, показавшими характерные для NH группы полосы поглощения, образованием гидрохлоридов и получением ацетильного производного.

Биологическое изучение гидрохлоридов I показало, что они обладают слабовыраженной симпатолитической и адренолитической активностью. Гексагидробенз(c,d)индолы не обнаруживали противосудорожной активности (судороги вызывались коразолом, никотином, ареколином и электрошоком), хотя известно, что соединения подобной структуры [6] являются ингибиторами холинэстеразы и действуют на ЦНС.

#### Экспериментальная часть

**Этиловые эфиры  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -(2-метил-2,3-дигидроиндолил-3)пропионовых кислот I.** К раствору 4 г (0,02 моля)  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -(2-метилиндолил-3)пропионовой кислоты [3] в 30 мл спирта в присутствии 0,04 г сулемы в течение 2 час. прибавляли 30 г цинковой пыли и 80 мл конц. соляной кислоты. Смесь кипятили 10—12 час. По охлаждении содержимое колбы выливали на 200 г колотого льда и подщелачивали 500 мл 40% едкого натра для растворения гидроокиси цинка. При этом температура смеси не должна превышать 10°.

Выделившееся масло извлекали эфиром, высушивали над сульфатом магния. Эфирный раствор очищали пропусканием через колонку с окисью алюминия (табл. 1).

ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1730 (C=O в  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ), и 3401 (NH индол). УФ спектр восстановленного:  $\lambda_{\text{max}}$  243 ( $\lg \epsilon$  3,95). УФ спектр исходного:  $\lambda_{\text{max}}$  285 ( $\lg \epsilon$  3,5).

**2-Метил-4-алкил-5-оксо-1,2,2a,3,4,5-гексагидробенз(c,d)индолы II.** Смесь 0,04 моля I, 10 г полифосфорной кислоты нагревали 10—15 мин. при 90—100°. По охлаждении до 60° смесь выливали на измельченный лед, подщелачивали едким натром и экстрагировали эфиром. Экстракт промывали водой и высушивали над сульфатом магния. Вещество очищали пропусканием его эфирного раствора через колонку с окисью алюминия (табл. 2).

ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1725 (C=O) [7], 1600 (аром. ядро) и 3400 (NH).

Таблица 1

Этиловые эфиры  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -(2-метил-2,3-дигидроиндолил-3)пропионовой кислоты

R	Выход, %	$R_f^*$	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида, °C	Cl, %	
			C	H	N	C	H	N		най-дено	вычис-лено
H	56,1	0,62	71,87	7,98	6,23	72,10	8,15	6,00	142—143	13,32	13,17
CH <sub>3</sub>	53,5	0,65	72,57	8,53	5,30	72,87	8,50	5,66	Гигроскопичное		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50,0	0,67	73,31	8,50	5,68	73,56	8,81	5,36	.		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	57,1	0,69	74,20	8,84	5,40	74,18	9,09	5,09	.		
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	58,8	0,70	74,26	9,07	4,98	74,74	9,36	4,84	.		

\* ТСХ проводилась на окиси алюминия II ст. активности в системе ацетон—гептан, 1:1.

Таблица 2

2-Метил-4-алкил-5-оксо-1,2,2а,3,4,5-гексагидробенз(c,d)индолы

R	Выход, %	$R_f^*$	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
H	65,9	0,77	76,66	8,25	7,79	77,00	6,95	7,48
CH <sub>3</sub>	65,9	0,78	77,60	8,00	7,20	77,61	7,46	6,96
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72,3	0,81	78,08	8,00	6,51	78,13	7,90	6,51
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	65,2	0,83	78,22	8,64	5,81	78,60	8,29	6,11
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	64,5	0,84	79,24	9,00	5,60	79,00	8,64	5,76

\* ТСХ проводилась на окиси алюминия II ст. активности в системе ацетон—гептан, 3:2.

1-Ацетил - 2-метил-4-бутил-5-оксо-1,2,2а,3,4,5-гексагидробенз(c,d)индол. Смесь 1,2 г (0,005 моля) II ( $R = C_4H_9$ ) в 20 мл абс. бензола, 0,8 г (0,01 моля) хлорангидрида уксусной кислоты кипятили 5—6 час. Бензол и избыток хлорангидрида отгоняли под уменьшенным давлением, а к остатку добавляли воду. Выделившееся масло экстрагировали эфиром, промывали водой и высушивали над сульфатом магния. После отфильтровывания эфирный раствор пропускали через колонку с окисью алюминия. Получено 1,02 г (73,1%) масла. Найдено %: C 75,80; H 9,19; N 4,84.  $C_{18}H_{23}O_2$ . Вычислено %: C 75,73; H 8,07; N 4,91.

ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1725 (C=O) и 1660 (C=O амидн.).

## ԻՆԴՈԼԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

LVII.  $\alpha$ -ՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱԾ (2,3-ԴԻԶԻԴՐՈՒՆԴՈԼԻ-3) ԳՐՈԳԻՈՆԱՔՔՈՒՆԵՐ  
 ԵՎ ՑԻԿԼԻԿԱԾ ՀԵՔՍԱԶԻԴՐՈՐԵՆՁ (c,d) ԻՆԴՈԼԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

ժ. Գ. ՀԱԿՈՐՑԱՆ և Գ. Տ. ՔԱԿԵՎՈՍՅԱՆ

Կենսաբանական հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով ինդոլիլպրոպիոնաթթուների պիրոլային օղակը վերականգնվել է ցինկի փոշու և աղաթթվի խառնուրդով սուլեմայի կատալիտիկ քանակության ներկայությամբ: Ստացված 2,3-դիհիդրոինդոլիլ-3-պրոպիոնաթթուները ենթարկվել են ցիկլման, առաջացնելով հեքսահիդրոբենզ-(c,d)ինդոլային հիմքեր:

## INDOLE DERIVATIVES

LVII.  $\alpha$ -SUBSTITUTED (2,3-DIHYDROINDOLYL-3)PROPIONIC ACIDS  
 AND CYCLIZED HEXAHYDROBENZ(c,d)INDOLE DERIVATIVES

Zh. G. HAKOPIAN and G. T. TATEVOSSIAN

Since the indolylpropionic acids synthesized by us earlier were structurally similar to the carboline system, their pyrrole ring was reduced and the products thus obtained were further cyclized into compounds in close structural relationship with lysergie acid with the purpose of investigating their biological activity.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Нем. Пат. 1, 952.800 (1971); [С. А., 75, 76770 (1971)].
2. Пат. США, 3. 743. 740 (1973); [С. А., 79, 92189 (1973)].
3. А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, С. П. Экмекджян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 291 (1957).
4. А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, С. П. Экмекджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 127 (1958).
5. Н. К. Кочетков, Н. Ф. Кучеров, И. Г. Жуков, ЖОХ, 31, 924 (1961); Н. R. Snyder, Frank X. Werber, E. C. Horning, Y. N. Walker, Organic Syntheses, New-York, 3, 798 (1955).
6. E. C. Kornfeld, E. J. Fornefeld, G. B. Klitne, M. J. Mann, D. E. Murrison, R. G. Jones, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., 78, 3087 (1956).
7. Пат. США 7. 332. 495 (1973); [С. А., 79, 92190 (1973)].
8. W. M. Schubert, W. A. Sweeney, J. Am. Chem. Soc., 77, 4172 (1955).

УДК 547—831—732

2,5-ДИМЕТИЛ-2Н-3,4-ДИГИДРОТИОПИРАНО(3,2-с)ХИНОЛИНЫ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, ВАН НГОК ХЫОНГ и Р. С. АСРИЯН

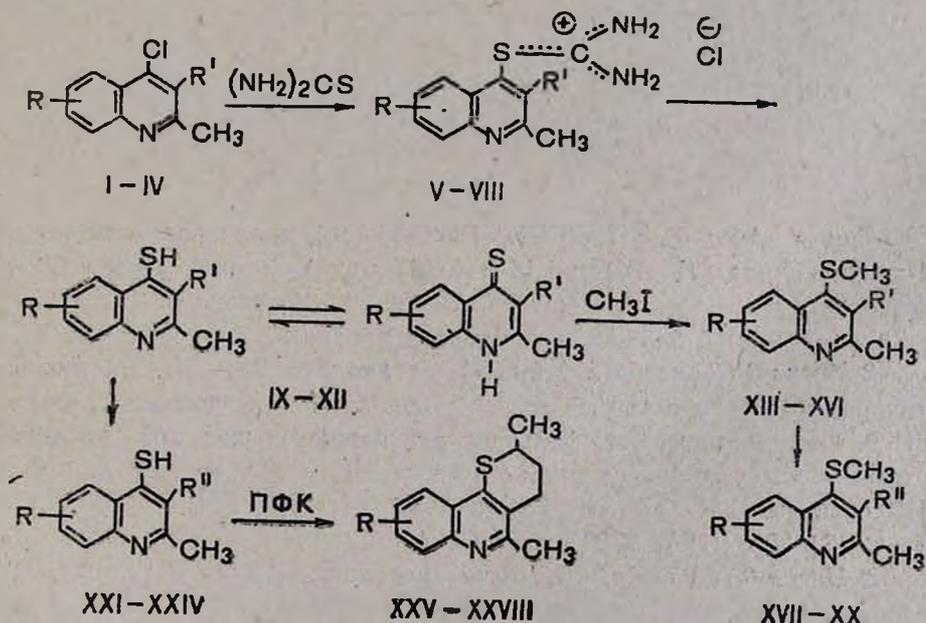
Ереванский государственный университет

Поступило 15 II 1977

Синтезированы 2-метил-3-(3-оксобутил)-4-тиохинолины и его 6(8),-CH<sub>3</sub>O, 8-Cl производные. Изучены некоторые превращения последних.

Табл. 7, библиограф. ссылок 3.

В продолжение прежних работ [1] в данном сообщении описывается синтез 2-метил-3-(3-оксобутил)-4-тиохинолина и его производных IX—XII. В отличие от прежнего метода взаимодействие замещенных 2-метил-3-(3-оксобутил)-4-хлорхинолинов I—IV с тиомочевинной проводилось не в спирте, а в абсолютном ацетоне. В этих условиях получающиеся тиурониевые соли V—VIII осаждаются в чистом виде и не образуют побочных продуктов.



R=H, 6-CH<sub>3</sub>O, 8-CH<sub>3</sub>O, 8-Cl (для XXV—XXVIII R=H, 9-CH<sub>3</sub>O, 7-CH<sub>3</sub>O, 7-Cl);  
 R'=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>; R''=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHONCH<sub>3</sub>.

Полученные щелочным гидролизом солей V—VIII 2-метил-3-(3-оксобутил)-4-тиохинолины и их S-метильные производные XIII—XVI восстановлены в соответствующие 2-метил-3-(3-оксибутил)-4-тиохинолины XXI—XXIV и их S-метильные производные XVII—XX. Под действием полифосфорной кислоты (ПФК) 2-метил-3-(3-оксибутил)-4-тиохинолины XXI—XXIV циклизируются с образованием соответствующих 2,5-диметил-2Н-3,4-дигидропирано(3,2-С)хинолинов XXV—XXVIII. Структуры соединений IX—XXIV подтверждены наличием характеристических поглощений в ИК спектрах, а соединений XXV—XXVIII—в ПМР спектрах. Чистота веществ определена ТСХ ( $Al_2O_3$ , II ст. акт., проявление параами нода).

### Экспериментальная часть

2-Метил-3-(3-оксобутил)-4-хлорхинолины I—IV получены серно-кислотным гидролизом соответствующих 2-метил-3-(3-хлоркротил)-4-хлорхинолинов [3] (табл. 1).

Таблица 1

4-Хлорхинолины I—IV

Соединение	R	Т. пл., °С	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %		$R_f$
				Cl	N	Cl	N	
I	H	78	85	14,25	5,34	14,34	5,66	0,60
II	6- $CH_3O$	96	90	12,85	4,82	12,79	5,04	0,58
III	8-Cl	110	83	25,02	4,58	25,18	4,96	0,61
IV	8- $CH_3O$	156	90	12,59	5,23	12,79	5,40	0,57

Тиурониевые соли V—VIII. Раствор 0,1 моля соответствующего 4-хлорхинолина (I—IV) и 1,14 г (0,015 моля) тиомочевины в 50 мл безводного ацетона нагревают до выпадения кристаллов. Кристаллы отфильтровывают, 2—3 раза промывают горячим ацетоном (табл. 2).

2-Метил-3-(3-оксобутил)-4-(1H)-тиохинолины IX—XII. Растворяют тиурониевые соли в 160 мл воды, прибавляют 10% раствор NaOH до pH 9. Отфильтровывают, фильтрат нейтрализуют уксусной кислотой, отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта (табл. 3). ИК спектры XII ( $R=8-CH_3O$ ),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1160 (C—O—C), 1230 (=C=S) 3220 (NH) 1730 (=C=O).

2-Метил-3-(3-оксобутил)-4-метилтиохинолины XIII—XVI. К алко-голюату натрия, полученному из 0,01 г-ат натрия и 30 мл этилового спирта, прибавляют 0,01 моля соответствующего 4-тиохинолина и 0,013 моля йодистого метила. Смесь легко нагревают на водяной бане до исчезновения окраски. Затем отгоняют спирт, остаток растворяют в

воде, фильтруют продукт, промывают водой до pH 7, перекристаллизовывают из 50% спирта (табл. 4). ИК спектр XVI ( $R=8-OCH_3$ ),  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 1160 (C—O—C), 1730 (C=O); отсутствуют полосы поглощения группы NH и  $=C=O$

Таблица 2

## Тиурониевые соли V—VIII

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
				Cl	N	S	Cl	N	S
V	H	178	88	10,87	13,01	9,73	10,97	12,98	9,80
VI	6-CH <sub>3</sub> O	160	80	11,12	11,35	8,56	10,04	11,88	9,05
VII	8-Cl	175	90	19,45	11,86	8,72	19,83	11,73	8,93
VIII	8-CH <sub>3</sub> O	179	94	9,56	11,53	9,15	10,04	11,88	9,05

\* С разложением.

Таблица 3

## 2-Метил-3-(3-оксипутил)-4-тиохинолины

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub> *
				Cl	N	S	Cl	N	S	
IX	H	188	80		5,64	13,15		5,71	13,05	0,43
X	6-CH <sub>3</sub> O	143	65		5,02	11,69		5,09	11,63	0,40
XI	8-Cl	129	82	12,50	4,90	11,44	12,70	5,00	11,35	0,60
XII	8-CH <sub>3</sub> O	150	75		5,04	11,49		5,09	11,63	0,42

\* ТСХ, растворитель C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; CHCl<sub>3</sub>, 2:25.

Таблица 4

## 2-Метил-3-(3-оксипутил)-4-метилтиохинолины XIII—XVI

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub> *
				Cl	N	S	Cl	N	S	
XIII	H	84	89		5,20	12,47		5,40	12,35	0,73
XIV	6-CH <sub>3</sub> O	82	90		5,04	11,29		4,84	11,07	0,70
XV	8-Cl	98	79	10,15	4,89	10,50	12,09	4,77	10,09	0,75
XVI	8-CH <sub>3</sub> O	132	85		5,14	11,39		4,84	11,07	0,72

\* В CHCl<sub>3</sub>.

2-Метил-3-(3-оксипутил)-4-метилтиохиноны XVII—XX. В круглодонную колбу, снабженную колонкой Вигре (30 см), соединенную с подходящим холодильником, помещают 0,03 моля соответствующего 3-(3-оксипутил)-4-метилтиохинолина, 0,02 моля изопропилата алюминия и 75 мл изопропилового спирта. Смесь нагревают на водяной бане и медленно отгоняют образующийся в ходе реакции ацетон до прекращения его выделения (по 2,4-динитрофенилгидразину).

Отгоняют изопропиловый спирт. К остатку прибавляют воду, затем 10% NaOH до pH 9. Фильтруют продукт, промывают водой до pH 7 и перекристаллизовывают из спирта (табл. 5). ИК спектр XVII (R=H),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3200—3600 (OH).

Таблица 5

2-Метил-3-(3-оксипутил)-4-метилтиохинолины XVII—XX

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			$R_f^*$
				Cl	N	S	Cl	N	S	
XVII	H	64	85		5,29	12,02		5,36	12,26	0,42
XVIII	6-CH <sub>3</sub> O	87	80		4,52	10,85		4,81	10,99	0,31
XIX	8-Cl	77	88	11,89	5,10	13,95	12,01	4,73	14,21	0,45
XX	8-CH <sub>3</sub> O	91	73		5,01	10,78		4,81	10,99	0,40

\* В CHCl<sub>3</sub>.

2-Метил-3-(3-оксипутил)-4-(1H)-тиохинолины XXI—XXIV получены аналогично предыдущему с той разницей, что после отгонки изопропилового спирта к остатку прибавляют воду и затем CH<sub>3</sub>COOH до pH 5. Фильтруют продукт и перекристаллизовывают из 80% спирта (табл. 6). ИК спектр XXI (R=H),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1225 (=C=S), 3210 (>NH), 3150—3600(OH).

Таблица 6

2-Метил-3-(3-оксипутил)-4-(1H)-тиохинолины XXI—XXIV

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			$R_f^*$
				Cl	N	S	Cl	N	S	
XXI	H	191	66		5,73	12,67		5,66	12,95	0,46
XXII	6-CH <sub>3</sub> O	147	69		4,71	11,17		5,05	11,55	0,44
XXIII	8-Cl	135	88	12,50	4,73	11,25	12,61	4,94	11,36	0,61
XXIV	8-CH <sub>3</sub> O	145	85		4,90	11,37		5,05	11,55	0,47

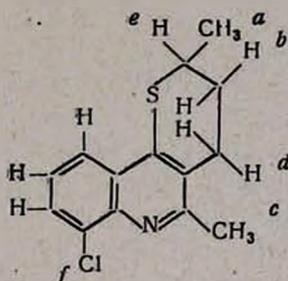
2,5-Диметил-2H-3,4-дигидротиапирано(3,2-с)хинолины XXV—XXVIII. Смесь 15 г полифосфорной кислоты и 1 г соответствующего 3-(3-окси-

бутил)-4-тиохинолина нагревают на водяной бане до исчезновения желтой окраски. Затем охлаждают и выливают на измельченный лед, прибавляют 10% раствор NaOH до pH 9. Фильтруют продукт и промывают водой до pH 7, перекристаллизовывают из спирта (табл. 7).

Таблица 7  
2,5-Диметил-2Н-3,4-дигидропирано(3,2-с)хинолины XXV—XXVIII

Соединение	R	Т. пл., °С	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub>
				Cl	N	S	Cl	N	S	
XXV	H	120	79		6,25	13,62		6,11	13,97	0,67
XXVI	7-CH <sub>3</sub> O	130	77		5,62	10,60		5,40	10,81	0,62
XXVII	7-Cl	98	72	13,25	5,45	12,01	13,47	5,31	12,14	0,68
XXVIII	9-CH <sub>3</sub> O	129	80		5,56	10,73		5,40	10,81	0,60

\* В CHCl<sub>3</sub>.



ПМР спектр XXV (R=Cl) в CHCl<sub>3</sub>: *a* — дублет 8,55τ, *b* — квартет 7,80τ, *c* — синглет 7,32τ, *d* — триплет 7,10τ, *e* — мультиплет 6,60τ и протоны бензольного кольца: *f* — 2,05; 2,20 и 2,35τ

### 2,5-դիմեթիլ-2-Н-3,4-դիհիդրօքսի-3,2-ս-քինոլիններ

Լ. Վ. ԿՅՈՒԼՐՈՒԴԱՂՅԱՆ, ՎԱՆ ԵԳՈԿ ԽԻՈՆԿ Ե Ռ. Ս. ԱՍԻՐՅԱՆ

Սինթեզված է S-(2-մեթիլ-3-)-3-օքսոքոտիլ-4-քինոլինթիոլոնիտի քլորիդ և նրա 6(8)-OCH<sub>3</sub>, 8-Cl ածանցյալները (V—VIII), որոնց հիդրոլիզից ստացվել են 4-թիոքինոլիններ (IX—XII), վերջիններս և նրանց S-մեթիլ-ածանցյալները (XIII—XVI) վերականգնված են 3-(3-օքսիքոտիլ)քինոլինների (XXI—XXVI); (XVIII—XXIV) վրա ՊՅՔ ազդելով ստացված են համապատասխան 2,5-դիմեթիլ-2Н-դիհիդրօքսի-3,2-ս-քինոլիններ (XXV—XXVII):

## 2,5-DIMETHYL-2H-3,4-DIHYDROTHYOPYRANO-(3,2-c)QUINOLINES

L. V. GYULBUDAGHIAN, VAN NGOK KHIONG and R. S. ASRIYAN

The title compounds have been synthesized by the reaction of 3-(3-hydroxybutyl)-4-thienoquinolines with polyphosphoric acid.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Гюльбудагян, Ван Нгок Хьонг, В. Г. Дургарян, Арм. хим. ж., 29, 365 (1976).
2. А. Серрей, Справочник по органическим реакциям, Изд. «Хим. литература», М., 1961, стр. 186.
3. Л. В. Гюльбудагян, Т. А. Геворкян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 70 (1969).

УДК 547.678:6.01

## ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ХЛОРАНГИДРИДОВ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 4,6-бис-(*n*-КАРБОКСИФЕНОКСИ)-*s*-ТРИАЗИНОВ И НЕКОТОРЫХ бис-ФЕНОЛОВ

Г. М. ПОГОСЯН, Л. М. АКОПЯН, Д. Н. ОГАНЕСЯН и Э. С. АВАНЕСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

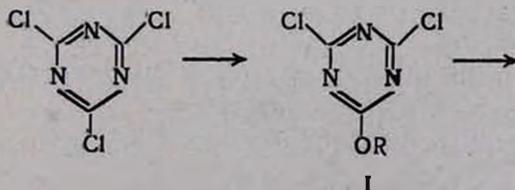
Поступило 5 I 1977

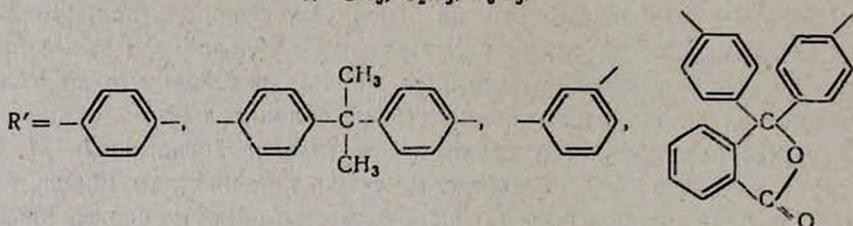
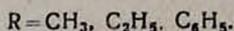
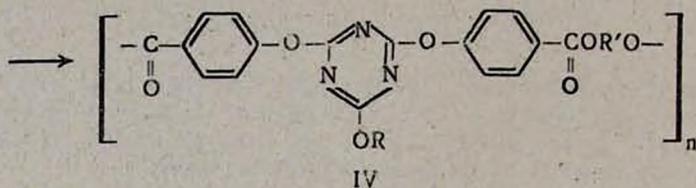
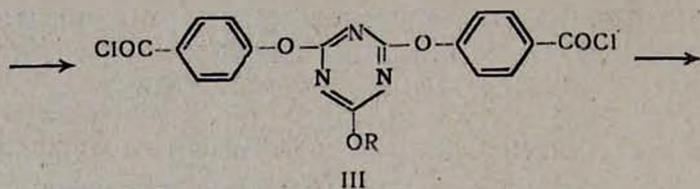
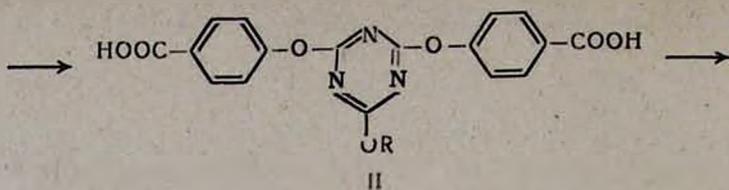
Осуществлен синтез 2-метокси-, 2-этокси- и 2-фенокси-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазинов и их хлорангидридов. Изучены межфазная поликонденсация указанных хлорангидридов с гидрохиноном, 2,2-ди(4-оксифенил)пропаном, фенолфталеином и резорцином, а также некоторые свойства полученных полимеров.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 9.

Известно, что полиэфиры на основе бис-фенолов (полиарилаты) с фенильными заместителями у центрального углеродного атома представляют собой аморфные полимеры, хорошо растворимые во многих органических растворителях, обладающие сравнительно высокими температурами размягчения и другими ценными свойствами [1—3]. Известно также, что введение симметричного триазинового цикла в полимерные цепи приводит к повышению термостойкости полимеров [4]. В работе [5] показана возможность получения полиарилата на основе 2-метокси-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазина и гидрохинона. Исходя из вышесказанного определенный интерес может представить синтез полиарилатов на основе бис-фенолов и производных циануровой кислоты.

В настоящей работе осуществлен синтез 2-замещенных 4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазинов, их хлорангидридов и изучены поликонденсации указанных хлорангидридов с 2,2-ди(4-оксифенил)пропаном (диан), гидрохиноном, резорцином и фенолфталеином на границе раздела фаз. Синтез упомянутых замещенных триазинов, их хлорангидридов и полимеров на их основе осуществлен по схеме





II получали конденсацией I с 4-оксибензойной кислотой в присутствии едкого натра. Синтез хлорангидридов III осуществляли взаимодействием II с хлористым тионилем.

Межфазную поликонденсацию проводили контактом растворов хлорангидридов III в хлороформе с водно-щелочными растворами бис-фенолов. Изучено влияние температуры, концентрации исходных компонентов и продолжительности реакции на выход и характеристическую вязкость ( $[\eta]$ ) полиарилатов. В табл. 1 приведены результаты межфазной поликонденсации синтезированных хлорангидридов с гидрохиноном в зависимости от температуры реакции. Как видим, в изученных условиях оптимальной температурой, обеспечивающей наибольший выход полимера, является  $40^\circ$ ; при этом  $[\eta]$  и  $T_{\text{разл}}$  мало зависят от температуры.

На примере поликонденсации хлорангидрида III ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) и гидрохинона исследовано влияние продолжительности реакции (рис. 1). Оказалось, что реакция завершается в течение 30 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности не приводит к повышению выхода и  $[\eta]$  полимера. При изучении влияния концентрации исходных компо-

ментов (табл. 2) оказалось, что наивысшие значения выхода,  $[\eta]$  и  $T_{разм}$  полиарилатов получают при концентрации исходных компонентов, равной 0,1 моль/л.

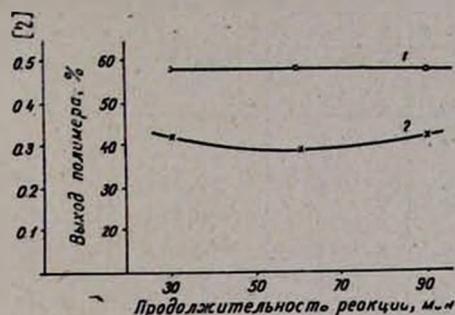


Рис. 1. Зависимость выхода и  $[\eta]$  полиарилата на основе хлорангидрида 2-метокси-4,6-бис-(*л*-карбоксифенокси)-*s*-триазина и гидрохинона от продолжительности реакции. Концентрация исходных компонентов 0,1 моль/л, температура 40°. 1 — выход полимера; 2 — характеристическая вязкость.

На основе найденных оптимальных условий был синтезирован ряд полиарилатов, некоторые свойства которых приведены в табл. 3. Широкий интервал  $T_{разм}$  полимеров (табл. 1—3), по-видимому, свидетельствует об их аморфности.

Таблица 1  
Влияние температуры реакции хлорангидридов III с гидрохиноном на выход,  $[\eta]$  и  $T_{разм}$  полимера. Продолжительность реакции 30 мин, концентрация исходных компонентов 0,1 моль/л, скорость перемешивания 1500 об/мин

III, R	Температура реакции, °C	Выход полимера, %	$[\eta]$ полимера, д.л./г	$T_{разм}$ полимера, °C
CH <sub>3</sub>	20	36,0	0,30	155—165
	40	69,8	0,33	170—180
	60	21,2	0,31	145—155
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20	—	—	—
	40	40,0	0,33	150—165
	60	28,8	0,33	150—165
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	20	—	—	—
	40	50,5	0,36	220—240
	60	45,4	0,36	220—250

Термостойкость некоторых образцов полиарилатов изучали методом динамического термогравиметрического анализа (ДТГА). Оказалось, что они обладают хорошей термоокислительной устойчивостью (табл. 3 и рис. 2).

Таблица 2

Влияние концентрации исходных компонентов на выход,  $[\eta]$  и Трзм полиаридата на основе III ( $R=CH_3$ ) и гидрохинона. Температура реакции  $40^\circ$ , продолжительность реакции 30 мин, скорость перемешивания 1500 об/мин

Концентрация исходных компонентов, моль/л	Выход полимера, %	$[\eta]$ полимера, дл/г	Трзм полимера, °С
0,05	65,7	0,28	115—130
0,075	69,4	0,31	130—150
0,1	69,8	0,33	170—180
0,15	56,8	0,29	170—180
0,2	58,8	0,30	130—150
0,3	54,9	0,24	110—120

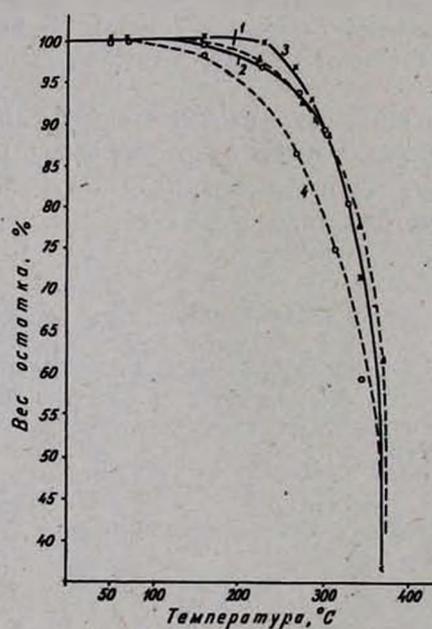
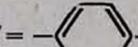
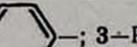


Рис. 2. Динамические термогравиметрические кривые полиаридатов IV:

1 —  $R=CH_3$ ;  $R' =$  ; 2 —  $R=C_6H_5$ ,  $R' =$  ; 3 —  $R=CH_3$ ,

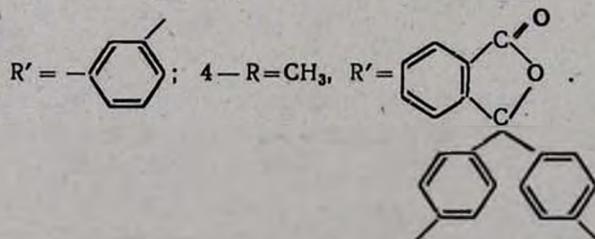


Таблица 3

Свойства полиарилатов на основе хлорангидридов 2-R-4,6-бис-(л-карбоксафенокси)-s-триазинов и некоторых бис-фенолов. Температура 40°, продолжительность реакции 30 мин, концентрация исходных компонентов 0,1 моль/л, концентрация NaOH 0,22 моль/л

III, R	бис-Фенол	Выход полимера, %	[η] полимера, дл/з	Трвзм полимера, °С	Потеря веса полимера при 310°, %	Найдено, %			Вычислено, %			И К С	
						С	Н	N	С	Н	N	группа	ν, см <sup>-1</sup>
СН <sub>3</sub>	Гидрохинон	59,8	0,33	170—180	12,0	62,33	3,98	9,64	63,03	3,20	9,18	C=C, C=N, C=O	1530, 1600, 1730
СН <sub>3</sub>	Диан	57,0	0,28	190—200	10,1	66,95	4,60	7,27	68,88	4,30	7,30	C=C, C=N, C=O	1550, 1600, 1730
СН <sub>3</sub>	Фенолфталеин	58,2	0,37	200—210	26,3	65,90	3,10	6,00	68,60	3,41	6,30	C=C, C=N, C=O	1528, 1600, 1730
СН <sub>3</sub>	Резорцин	59,2	0,22	150—160	12,7	63,50	3,71	9,52	63,03	3,20	9,18	C=C, C=N, C=O	1530, 1600, 1730
С <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Гидрохинон	47,0	0,33	150—165	—	63,10	4,35	9,29	63,71	3,60	8,96	C=C, C=N, C=O	1528, 1600, 1730
С <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Диан	57,0	0,21	180—190	—	68,91	4,53	7,42	69,23	4,93	7,15	C=C, C=N, C=O	1530, 1730
С <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Гидрохинон	50,0	0,36	200—210	12,6	67,95	3,20	7,90	67,07	3,20	8,08	C=C, C=N, C=O	1575, 1600, 1730
С <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Диан	50,0	0,39	200—205	11,0	72,12	4,10	6,51	71,57	4,20	6,50	C=C, C=N, C=O	1530, 1600, 1730

Полученные полиарилаты представляют собой порошки белого и серого цвета, растворимые в диметилформамиде (ДМФА), *m*-крезоле, серной кислоте и не растворимые в обычных органических растворителях.

### Экспериментальная часть

**Исходные соединения.** Цианурхлорид очищали 2-кратной перекристаллизацией из бензола (т. пл. 146—147°). 2-Замещенные 4,6-дихлор-*s*-триазины получали по [6, 7]. 4-Оксибензойную кислоту очищали перекристаллизацией из воды с активированным углем [8]. Гидрохинон и диан, технические продукты, очищали по [9]. Резорцин, т. пл. 108° (из бензола). Фенолфталеин использовали марки «ч.д.а.», едкий натр—«х.ч.». 2-Метокси-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазин и его хлорангидрид получали по [5]. 2-Этоксн- и 2-феноксн-4,6-бис (*n*-карбоксифеноксн)-*s*-триазины и их хлорангидриды синтезировали в условиях, описанных в [5].

**2-Этоксн-4,6-бис(*n*-карбоксифеноксн)-*s*-триазин (II, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).** Из 14,5 г (0,04 моля) 2,4-дихлор-6-этоксн-*s*-триазины в 295 мл ацетона и 21,6 г (0,16 моля) 4-окснбензойной кислоты в 295 мл 2,7 н раствора едкого натра при 20° получено 20,7 г (70%) 2-этоксн-4,6-бис(*n*-карбоксифеноксн)-*s*-триазины с т. пл. 242—243° (ацетон—вода, 1:5). Найдено %: С 57,60; Н 3,95; N 11,13. С<sub>19</sub>Н<sub>15</sub>Н<sub>3</sub>О<sub>7</sub>. Вычислено %: С 57,43; Н 3,80; N 10,93. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: С=С, С=N 1590, 1600; ArCOOH 1690, OH<sub>кисл</sub> 3060.

**2-Феноксн-4,6-бис(*n*-карбоксифеноксн)-*s*-триазин (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).** Из 12,1 г (0,05 моля) 2,4-дихлор-6-феноксн-*s*-триазины в 245 мл ацетона и 13,8 г (0,102 моля) 4-окснбензойной кислоты в 188 мл 2,7 н раствора едкого натра при 20° получено 19 г (83,3%) 2-феноксн-4,6-бис(*n*-карбоксифеноксн)-*s*-триазины с т. пл. 232—233°. Найдено %: С 60,0; Н 3,42; N 9,13. С<sub>23</sub>Н<sub>15</sub>Н<sub>3</sub>О<sub>7</sub>. Вычислено %: С 60,31; Н 3,72; N 9,20. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: С=С, С=N 1590, 1600, OH<sub>кисл</sub> 3041.

**Хлорангидрид 2-этоксн-4,6-бис(*n*-карбоксифеноксн)-*s*-триазины (III, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).** Из 15 г (0,04 моля) II (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 62,3 г (0,52 моля) хлористого тионила и 6 мл сухого пиридина получено 15,4 г (94%) соответствующего хлорангидрида с т. пл. 78—79°. Найдено %: С 52,50; Н 3,49; Cl 16,70; N 10,0. С<sub>19</sub>Н<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>Н<sub>3</sub>О<sub>5</sub>. Вычислено %: С 52,65; Н 3,40; Cl 16,30;

O  
||

N 9,71. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: С=С, С=N 1590, 1620; С—Cl 1760.

**Хлорангидрид 2-феноксн-4,6-бис(*n*-карбоксифеноксн)-*s*-триазины (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).** Из 10 г (0,022 моля) II (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 37,4 г (0,31 моля) хлористого тионила и 5 мл пиридина получено 10 г (92%) хлорангидрида с т. пл. 80—81°. Найдено %: С 52,91; Н 2,72; Cl 13,90; N 8,63.

$C_{23}H_{13}Cl_2N_3O_5$ . Вычислено %: С 52,45; Н 2,86; Cl 13,48; N 8,42. ИК

О  
||  
спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : C=C; C=N 1590, 1610, C—Cl 1710.

*Межфазная поликонденсация.* К 0,1 М водно-щелочному раствору бис-фенола при перемешивании (1500 об/мин) и температуре 40° при капывали соответствующее количество 0,1М раствора хлорангидрида в хлороформе. Смесь перемешивали при этой температуре еще 30 мин., образовавшийся полимер отфильтровывали, тщательно промывали водой, затем ацетоном. Полученные полиарилаты растворяли в ДМФА, осаждали водой и сушили в вакууме (10—20 мм) при 60° до постоянного веса (табл. 3).

Температуры размягчения IV определяли в капиллярах обычным способом, характеристические вязкости—с помощью вискозиметра Уб-белоде для растворов полимеров в ДМФА при 20°C. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле и в брикетах с КВг. ДТГА проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей нагреванием навески полимера на воздухе (5°/мин) от 20 до 500°. Из данных ДТГА путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери веса полимеров от температуры.

2-ՏԵՂԱԿԱԿԱՄ 4,6-բիս(պ-ԿԱՐԲՕՔՍԻՅՆԻՕՔՍԻ)-s-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ  
ՔԼՈՐԱՆԶԻԴԻԿՆԵՐԻ ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ԲԻս-ՖԵՆՈԼԻՆԵՐԻ  
ՊՈԼԻԿՈՆԴԵՆՍՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Լ. Մ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Դ. Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Է. Ս. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ

Իրականացված է 2-մեթօքսի-, 2-էթօքսի- և 2-ֆենօքսի-4,6-բիս-(պ-կարբօքսիֆենօքսի)-սիմ-տրիազինների և նրանց քլորանհիդրիդների սինթեզը: Ուսումնասիրված են նշված քլորանհիդրիդների միջֆազ պոլիկոնդենսոմը հիդրոքլինոնի, 2,2-դի-(4-օքսիֆենիլ)պրոպանի, ֆենոլֆտալինի, ռեզորցինի հետ և ստացված պոլիմերների որոշ հատկությունները:

INVESTIGATION OF THE POLYCONDENSATION  
OF 2-SUBSTITUTED 4,6-bis-(p-CARBOXYPHENOXY)-s-TRIAZINE  
ACID CHLORIDES WITH SOME bis-PHENOLS

G. M. POGHOSSIAN, L. M. HAKOPIAN, D. N. HOVHANESSIAN  
and E. S. AVANESSIAN

The synthesis of 2-methoxy, 2-ethoxy and 2-phenoxy-4,6-bis-(p-carboxyphenoxy)-s-triazines (II) and their acid chlorids (III) has been realized. II was obtained by the condensation of 2,4-dichloro-6-substituted s-triazine with 4-hydroxybenzoic acid in the presence of sodium hydroxide. III was synthesized by the interaction of II with thionyl chloride.

Interphase polycondensation of 2-substituted 4,6-*bis*-(*p*-carboxyphenoxy)-*s*-triazines with hydroquinone, 2,2-di(4-oxуphenyl)propane, phenolphthalein and resorcinol has been realized and several properties of the synthesized polymers have been investigated.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Conix, Ind. Eng. Chem., 51, 147 (1959).
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Н. Баскаков, Изв. АН СССР, сер. хим; 141, 1964.
3. В. А. Панкратов, Канд. диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965 г.
4. Д. Шихан, А. Бенц, Н. Петрополус, Химия и технология полимеров, 10, № 8, 13 (1962).
5. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 20, 597 (1976).
6. Г. И. Браз, ЖОХ, 25, 1413 (1955).
7. R. Hirt, H. Nidecker, R. Berchtold, Helv Chim. Acta, 33, 1367 (1955).
8. Синтезы орг. препаратов, ИЛ, М., 1949, сб. 2, стр. 391.
9. У. Сёренсон, Т. Камбел, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 151, 152.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

ГЕТЕРОГЕННАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ РАДИКАЛОВ  $\text{HO}_2$   
 НА ПОВЕРХНОСТИ, ОБРАБОТАННОЙ HF.

К. Г. ГАЗАРЯН и Т. А. ГАРИБЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 XII 1976

До настоящего времени константа гетерогенной гибели радикалов  $\text{HO}_2$  на поверхности, обработанной HF, не была непосредственно определена. В работе [1] оделана оценка энергии активации гетерогенной гибели радикалов  $\text{HO}_2$ , полученных при окислении формальдегида на разных поверхностях. В работе [2] при исследовании распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  косвенным путем были оценены вероятности захвата ( $\epsilon$ ) радикалов  $\text{HO}_2$  различными поверхностями.

В настоящей работе при изучении стадии зарождения цепи в реакции окисления водорода с помощью кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР [3] удалось непосредственно измерить константу гетерогенной гибели радикалов  $\text{HO}_2$  на поверхности, обработанной HF в интервале 698—793°C.

Исследования проводились при низком давлении ( $P = 0,1$  тор, смесь  $\text{H}_2:\text{O}_2:10\text{CO}_2$ ) и больших линейных скоростях, в кварцевом реакторе ( $d = 0,8$  см,  $l = 8$  см) по методике, описанной в [3].

На рисунке приведена кинетика накопления радикалов  $\text{HO}_2$  при разных температурах. Исследования проводились в условиях сохранения линейной зависимости количества накопленных радикалов  $\text{HO}_2$  от времени эксперимента. Как видно из рисунка, скорость накопления радикалов  $\text{HO}_2$  при очень малых  $\tau_k$  растет линейно со временем контакта, затем наблюдается замедление скорости с выходом на стационарный режим. Такое поведение связано с тем, что при очень малых  $\tau_k$  скорость зарождения значительно больше скорости гибели радикалов  $\text{HO}_2$ . По мере увеличения времени контакта происходит выравнивание скоростей зарождения и гибели радикалов на стенке реакционного сосуда и скорость накопления радикалов  $\text{HO}_2$  достигает постоянного значения.

Таким образом, скорость накопления радикалов  $\text{HO}_2$  можно описать уравнением

$$\frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = W_0 - K_r [\text{HO}_2] \quad (1)$$

где  $W_0$  — скорость зарождения радикалов  $\text{HO}_2$ ,  $K_r$  — константа скорости их гетерогенной гибели.

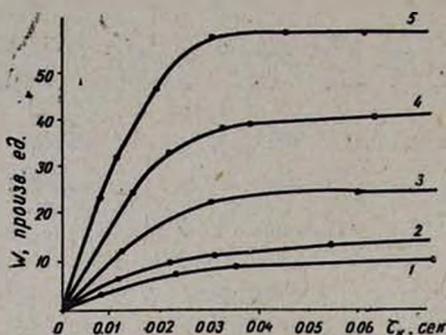


Рис. Кинетика накопления радикалов  $\text{HO}_2$  при давлении 0,15 тор: 1 — 698; 2 — 717; 3 — 740; 4 — 759; 5 — 793°C.

При начальных условиях  $t = 0$ ,  $[\text{HO}_2] = 0$  после интегрирования уравнения (1) имеем

$$[\text{HO}_2]_{\text{тек}} = \frac{W_0}{K_r} (1 - e^{-K_r t}) \quad (2)$$

Так как в области стационарных концентраций  $W_0 = W_{\text{гнб}}$ , а  $W_{\text{гнб}} = K_r [\text{HO}_2]_{\text{стац}}$

$$[\text{HO}_2]_{\text{тек}} = [\text{HO}_2]_{\text{стац}} (1 - e^{-K_r t}) \quad (3)$$

логарифмируя уравнение (3), имеем

$$\ln \{[\text{HO}_2]_{\text{стац}} - [\text{HO}_2]_{\text{тек}}\} = \ln [\text{HO}_2]_{\text{стац}} - K_r t$$

Из зависимости  $\ln \{[\text{HO}_2]_{\text{стац}} - [\text{HO}_2]_{\text{тек}}\}$  от  $t$  для каждой из исследуемых температур определялась  $K_{\text{гнб}}$ , а энергия активации гибели радикалов  $\text{HO}_2$  на поверхности, обработанной HF, была вычислена из зависимости  $\lg K$  от  $\frac{1}{T}$ . Она оказалась равной  $11,9 \pm 1$  ккал/моль.

Предэкспоненциальный множитель, вычисленный из экспериментальных данных, оказался равным  $10^{4,4}$ . Таким образом, в области темпе-

ратур 689—793°C константу гетерогенной гибели радикалов  $\text{HO}_2$  можно представить в виде

$$K_T = 10^{4.4 \pm 0.15} \exp \left( -\frac{11900 \pm 1000}{RT} \right) \text{сек}^{-1};$$

Авторы выражают благодарность Ф. Г. Григоряну за участие в обсуждении полученных результатов.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 193, 123 (1970).
2. D. E. Hooge, G. V. Peacock, O. R. D. Rixton, Trans. Far. Soc., 63, 2498 (1967).
3. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975.

УДК 547.23+547.322/323+542.952+542.956

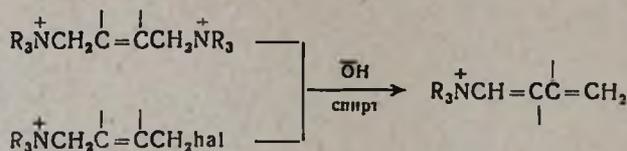
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ  
 ТРИАЛКИЛ(1,3-АЛКАДИЕНИЛ)АММОНИЯ  
 С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ И НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Т. А. СААКЯН, Г. Т. МАРТИРОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

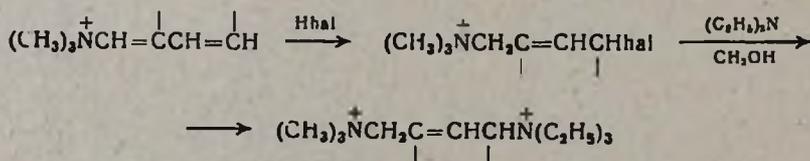
Поступило 18 II 1977

Ранее показано [1], что расщепление 1,4-бис(триалкиламмоний)-2-бутенов происходит ступенчато, через промежуточное образование солей с 1,3-диеновой группировкой. Однако последние не были выделены. Впоследствии было показано, что их можно получить с высокими выходами, как из 1,4-бис(триалкиламмоний)-2-бутенов, так и из 1-триалкиламмоний-4-галогид-2-бутенов под действием эквивалентного количества спиртовой щелочи [2].



В настоящей работе показано, что взаимодействие солей триметил(1,3-алкадиенил)аммония с электрофильными реагентами (HBr, HCl) протекает гладко и приводит к продуктам 1,4-присоединения.

Взаимодействием полученных моноаммониевых солей, содержащих аллильный атом галогена, с триэтиламинол получены смешанные 1,4-бис(триалкиламмоний)-2-бутены, идентифицированные отсутствием депрессии температуры плавления с известными образцами [3].



Под действием нуклеофильных реагентов (вода, вторичный амин) соли с 1,3-диенаммониевой группировкой полимеризуются. Продукты нуклеофильного присоединения нам не удалось получить.

## Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе ИР-20.

*Гидрохлорирование бромистого 1-триметиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена.* К 2 г (0,01 моля) бромистого 1-триметиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена добавлено 2 мл (0,011 моля) 5,5 н соляной кислоты. Реакционная смесь нагревалась 35 час. при 60°. Об окончании реакции судили по данным титрования непрореагировавшей кислоты. После отгонки воды получено 2,3 г (95%) бромистого 1-триметиламмоний-4-хлор-2-метил-2-бутена в виде стеклообразной массы. Найдено %: N 5,97; Cl 14,23.  $C_8H_{17}NBгCl$ . Вычислено %: N 5,77, Cl 14,60. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: C = C зам. 1650—1645.

*Гидробромирование бромистого 1-триметиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена.* Аналогично предыдущему из 2 г (0,01 моля) бромистого 1-триметиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена и 1,7 мл (0,11 моля) 6,5 н бромистоводородной кислоты получено 2,3 г (80%) бромистого 1-триметиламмоний-4-бром-2-метил-2-бутена в виде медообразной массы. Мол. вес (по титрованию) 284.  $C_8H_{17}NBг_2$ . Мол. вес (вычислено) 287. ИК спектр аналогичен спектру предыдущей соли. К раствору полученной соли в 30 мл метанола прикапано 1 г (0,01 моля) триэтиламина в 10 мл метанола. После 3-дневного стояния при комнатной температуре удален растворитель и осевшая соль промыта ацетоном. Получено 2,5 г (80,6%) бромистого 1-триметиламмоний-4-триэтиламмоний-2-метил-2-бутена с т. пл. 225°. Найдено %: N 6,53; Bг 41,60.  $C_{14}H_{32}N_2Bг_2$ . Вычислено %: N 7,21; Bг 41,23. Не дает депрессии температуры плавления с известным образцом [3].

*Гидробромирование бромистого 1-триметиламмоний-1,3-пентадиена.* Аналогично предыдущему из 2 г (0,01 моля) бромистого 1-триметиламмоний-1,3-пентадиена и 1,7 мл (0,011 моля) 6,5 н бромистоводородной кислоты получено 2,6 г (90,6%) бромистого 1-триметиламмоний-4-бром-2-пентена в виде медообразной массы. Мол. вес (по титрованию) 291.  $C_8H_{17}NBг_2$ . Мол. вес (вычислено) 287. ИК спектр аналогичен предыдущим. Аналогично предыдущему из полученной соли и 0,9 г (0,009 моля) триэтиламина получено 3,05 г (80,3%) бромистого 1-триметиламмоний-4-триэтиламмоний-2-пентена с т. пл. 212°. Найдено %: N 7,44; Bг 41,21.  $C_{14}H_{32}N_2Bг_2$ . Вычислено %: N 7,21; Bг 41,23. Не дает депрессии температуры плавления с известным образцом [3].

*Взаимодействие бромистого 1-триметиламмоний-1,3-бутадиена с диметиламином.* К 4,5 г (0,023 моля) бромистого 1-триметиламмоний-1,3-бутадиена прикапано 3,57 мл (0,0345 моля) 40% водного раствора диметиламина. После 10-часового стояния при комнатной температуре растворитель отогнан. Получено 4,3 г (95,5%) белого, порошкообразного вещества, растворимого в воде и спирте, которое выше 300° разлагается. Характеристическая вязкость ( $[\eta] = 0,034$ ), определенная для спиртового раствора при 20° с помощью вискозиметра Оствальда,

говорит о том, что полученное вещество является полимером с  $M_n = 3000-4000$ . Для неочищенного полимера найдено %: С 42,91; Н 7,26; N 8,16.  $(C_7H_{14}NBг)_n$ . Вычислено %: С 43,72; Н 7,26; N 7,29.

*Взаимодействие бромистого 1-триметиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена с диметиламином.* Аналогично предыдущему из 1,3 г (0,0063 моля) бромистого 1-триметиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена и 1 мл (0,0094 моля) 40% водного раствора диметиламина после 24-часового стояния получено 1,2 г (92,3%) полимера, сходного с вышеописанным. В тех же условиях  $[\eta] = 0,035$ ,  $M_n = 3000-4000$ . Для неочищенного полимера найдено %: С 45,67; Н 7,89; N 7,63  $(C_8H_{16}NBг)_n$ . Вычислено %: С 46,60; Н 7,76; N 6,79.

*Полимеризация бромистого 1-триэтиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена в воде.* 1,24 г (0,05 моля) бромистого 1-триэтиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена растворено в 3 мл дистиллированной воды. После 48-часового стояния при комнатной температуре отогнана вода. Получено 1,2 г (96,7%) полимера, растворимого в воде и спирте, который выше 350° разлагается,  $[\eta] = 0,065$ .  $M_n = 3000-5000$ . Для неочищенного полимера найдено %: С 52,85; Н 7,28; N 5,85.  $(C_{11}H_{22}NBг)_n$ . Вычислено %: С 53,22; Н 8,87; N 5,64.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР. 133, 1334 (1960).
2. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Дж. В. Григорян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972).
3. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Дж. В. Григорян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Арм. хим. м., 25, 222 (1972).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XXXVI. ВОССТАНОВЛЕНИЕ 2-АЦЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ  
 ИЗОПРОПИЛАТОМ АЛЮМИНИЯ

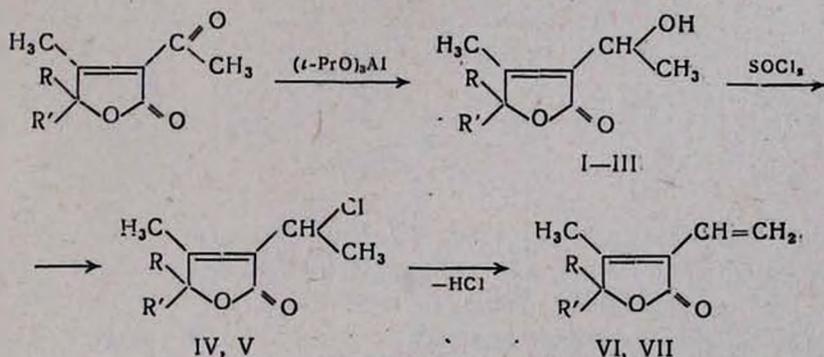
А. А. АВЕТИСЯН, А. Н. ДЖАНДЖАПАНЯН,  
 Ж. А. АНДРЕАСЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 I 1977

В литературе отсутствуют работы по восстановлению ненасыщенных кетолактонов изопропилатом алюминия.

В настоящей работе нами приводятся результаты восстановления 2-ацетил-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидов эквимолярным количеством изопропилата алюминия кипячением в абсолютном изопропиловом спирте с одновременной отгонкой смеси изопропилового спирта и ацетона. В результате получены соответствующие окситиолизированные—2-(1-оксиэтил)-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олиды (I—III) с выходами: 56—82%.



I, IV, VI R=R'=CH<sub>3</sub>; II R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; III, V, VII RR'=(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

В ИК спектрах полученных соединений имеются четко выраженные полосы поглощения γ-лактонного карбонила (1750—1760), C=C связи (1610—1618) и OH-группы (3370—3480 см<sup>-1</sup>).

Полученные оксиэтилбутенолиды при смешении с хлористым тио-нилом образуют хлорэтильные производные IV, V с выходами 53—63%. Дегидрохлорированием последних получены 2-винил-2-бутен-4-олиды (VI, VII, 59—62%), которые были подвергнуты полимеризации и сополимеризации с виниловыми мономерами в присутствии свободно-радикальных инициаторов.

## Экспериментальная часть

2-(1-Оксиэтил)-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олиды (I—III). 2,7 г очищенных алюминиевых стружек, 70—80 мл абс. изопропилового спирта и 50 мг  $\text{HgCl}_2$  кипятят с обратным холодильником до полного растворения алюминия. После этого смесь охлаждают, добавляют 0,1 моля 2-ацетил-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олида в 20—50 мл абс. изопропилового спирта, к колбе присоединяют 15—20 см дефлегматор, соединенный с нисходящим холодильником. Смесь нагревают на водяной бане 30 мин. так, чтобы ничего не перегонялось, затем нагревают до слабой отгонки растворителя. Конец реакции определяют по отрицательной реакции отгонки с 2,4-динитрофенилгидразином. Большую часть растворителя отгоняют, остаток охлаждают, добавляют воду. Полученную твердую массу при охлаждении разлагают 6—8%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Маслянистый слой экстрагируют эфиром, промывают водой, высушивают над сульфатом магния и после удаления растворителя перегоняют. Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

2-(1-Оксиэтил)-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олиды

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	С, %		Н, %	
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
I	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	69	102—104/0,5	1,4810	63,10	63,53	8,61	8,24
II	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	56	111—113/0,5	1,4800	65,61	65,22	8,48	8,70
III*		$(\text{CH}_2)_3$	82	—	—	68,10	68,57	8,45	8,57

\* Т. пл. 45—50°.

2-(1-Хлорэтил)-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (IV). К 3,4 г (0,02 моля) I при охлаждении прибавляют 3,6 г (0,03 моля) хлористого тионила. Смесь оставляют стоять при комнатной температуре 3—4 часа. Образовавшиеся кристаллы выделяют перекристаллизацией из гексана. Получают 2 г (53%) IV с т. пл. 88—90°. Найдено %: С 57,46; Н 7,01; Cl 18,66.  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ . Вычислено %: С 57,29; Н 6,89; Cl 18,83.

2-(1-Хлорэтил)-3-метил-4,4-пентаметилен-2-бутен-4-олид (V). Аналогично взаимодействием 3 г (0,014 моля) III и 2,4 г (0,02 моля) хлористого тионила получают 2,9 г (63%) V с т. пл. 94—96° (из гексана). Найдено %: С 63,11; Н 7,80; Cl 13,21.  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ClO}_2$ . Вычислено %: С 63,02; Н 7,44; Cl 13,54.

2-Винил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (VI). К раствору 0,25 г (0,011 г-ат) натрия в 6 мл абс. спирта приливают раствор 2 г (0,11 моля) IV в 6 мл абс. спирта. Смесь кипятят 2 часа, спирт отгоняют, остаток обрабатывают водой, экстрагируют эфиром, перегоняют в вакууме.

Получают 1 г (58,8%) VI с т. кип.  $98-100^{\circ}/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,4638. Найдено %: С 69,44; Н 7,80.  $C_9H_{12}O_2$ . Вычислено %: С 69,23; Н 7,69. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1762 (C=O), 1639 и 933 (=CH<sub>2</sub>).

*2-Винил-3-метил-4,4-пентаметилен-2-бутен-4-олид (VIII)*. К раствору 0,14 г (0,006 г-ат) натрия в 4 мл абс. спирта прибавляют раствор 1,4 г (0,006 моля) V в 5 мл абс. спирта, смесь кипятят 2 часа и после обработки, аналогичной предыдущей, получают 0,7 г (62%) VII с т. кип.  $130-132^{\circ}/1,5$  мм,  $n_D^{20}$  1,4672. Найдено %: С 75,21; Н 8,57.  $C_{12}H_{16}O_2$ . Вычислено %: С 75,00; Н 8,33. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1760 (C=O), 1635 и 938 (=CH<sub>2</sub>).

*Полимеризация 2-винил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида*. 0,4 г (2,6 ммоль) VI и 0,0043 г (1 мол.%) ДИНИЗа (динитрил азобисизомазольной кислоты) нагревают в ампуле 8 час. при  $80^{\circ}$ . Полученный полимер очищают растворением в ацетоне и переосаждением эфиром. Белый порошок, выход 95%, т. разл.  $214-218^{\circ}$ . Средний мол. вес  $\bar{M}_n$  21300. Степень полимеризации P 137.

*Сополимеризация 2-винил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида с акрилонитрилом*. Аналогично смесь 0,5 г (3,2 ммоль) VI, 0,1696 г (3,2 ммоль) АКИ и 0,0105 г (1 мол.%) ДИНИЗа нагревают в запаянной ампуле 8 час. при  $80^{\circ}$ . Полученный сополимер очищают переосаждением эфиром из бензольного раствора. Белые кристаллы, выход 43,3%, т. разл.  $202-208^{\circ}$ . Найдено %: 13,06; 12,90. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1765 (C=O), 1642 (C=C), 2245 (C $\equiv$ N).

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА 4-АЛЬДЕГИДОВ  
 ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОГО И  
 ТЕТРАГИДРОТИОПИРАНОВОГО РЯДОВ

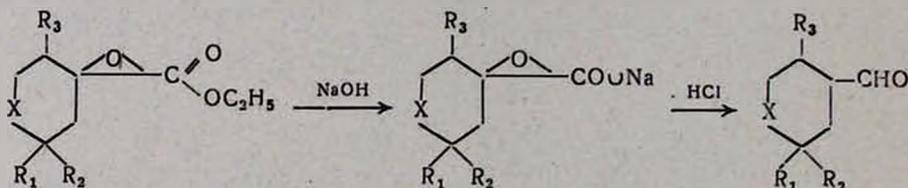
Р. А. КУРОЯН, Н. С. АРУТЮНЯН, С. А. МИНАСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 1 IV 1977

Известные способы синтеза шестичленных гетероциклических 4-альдегидов имеют ряд недостатков, затрудняющих широкое и разно-стороннее исследование этих соединений [1, 2].

Нами разработан новый и в препаративном отношении удобный способ получения кислород- и серусодержащих гетероциклических 4-альдегидов. Для этой цели использован ранее описанный метод синтеза глицидных эфиров шестичленных гетероциклических 4-кетонов [3], легко превращающихся под действием едкого натра в соответствующие натриевые соли. Показано, что обработка последних эквивалентным количеством соляной кислоты с одновременной отгонкой водяными парами приводит к образованию ожидаемых альдегидов по схеме



$R_1, R_2, R_3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_3\text{H}_7, \text{X} = \text{O}, \text{S}$

Чистота полученных альдегидов определена ГЖХ, элементарным анализом и данными ИК спектров, указывающими на наличие альдегидной группы поглощения в областях 1720, 2720  $\text{cm}^{-1}$ .

Следует отметить, что общий выход в процессе превращения гетероциклического кетона в соответствующий альдегид по предлагаемому способу намного превышает выходы по существующим методам [1, 2].

Экспериментальная часть

Часть использованных глицидных эфиров описана в [3], константы остальных приведены в табл. 1. Хроматографический анализ проведен по [4], ИК спектры сняты на приборе UR-20.

Таблица I

## Глицидные эфиры

X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	С, %		Н, %		S, %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
O	CH <sub>3</sub>	H	61,6	94—95/2	1,4565	1,1086	60,13	59,97	6,88	7,09		
O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	71,6	134—136/4	1,4562	1,0400	63,26	63,13	8,71	8,83		
O	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	59,0	120—122/3	1,4613	1,0676	63,28	63,13	9,11	8,83		
O	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	39,9	124—127/2	1,4652	1,0532	64,28	64,43	9,27	9,15		
O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51,0	127—130/3	1,4657	1,0663	64,64	64,43	9,26	9,15		
S	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	73,9	128—131/2	1,4960	1,1008	59,13	58,99	8,33	8,25	13,12	13,28

*Натриевая соль 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро(2,5)октан-2-карбоновой кислоты.* К раствору 40 г (1 моля) едкого натра в 100 мл воды при перемешивании в течение 0,5 часа прибавляют 214 г (1 моль) этилового эфира 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро(2,5)-октан-2-карбоновой кислоты. Температура реакционной массы поднимается до 30—40°. Смесь перемешивают еще 2 часа, отфильтровывают выпавший осадок, промывают эфиром и сушат в эксикаторе. Выход 205,5 г (98,7%), т. пл. 228°. Найдено %: С 51,87; Н 6,48. C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Na. Вычислено %: С 51,92; Н 6,29.

При синтезе альдегидов нет необходимости в выделении соли глицидной кислоты, поэтому после гидролиза соль растворяют в 200 мл воды, промывают эфиром и водный слой применяют для получения альдегида.

*2,2-Диметил-4-формилтетрагидропиран.* Водный раствор натривой соли 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро(2,5)октан-2-карбоновой кислоты нагревают до 80—90° и в течение 4 час. прикапывают 1 моль 15—20% раствора соляной кислоты. Образовавшийся альдегид перегоняют с водяным паром до тех пор, пока объем дистиллята достигнет 2 л. Дистиллят насыщают хлористым натрием, выделившийся слой экстрагируют эфиром порциями по 200 мл. Эфирный экстракт сушат сульфатом магния, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 85,9 г (60,9%), т. кип. 61°/7 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4530, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9910. Найдено %: С 67,40; Н 9,68. C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 67,57; Н 9,92. ДНФГ, т. пл. 136° (из спирта), не дает депрессии температуры плавления с известным образцом. Найдено %: N 16,94. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено %: N 17,38.

Характеристики полученных альдегидов приведены в табл. 2.

X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм
O	CH <sub>3</sub>	H	H	39,1	50/4
O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	60,4	61/7
O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	52,5	75/4
O	<i>l</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	51,8	65/2
O	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	60,2	68/2
O	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	33,3	100—102,5
O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	43,4	84—86/5
S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	51,9	73/2
S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	50,6	69/2
S	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	40,0	102—103/5

Таблица 2

## Альдегиды

n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	С, %		Н, %		S, %	
		найде- но	опре- делено	найде- но	опре- делено	найде- но	опре- делено
1,4490	0,9953	65,38	65,59	9,52	9,43		
1,4530	0,9910	67,40	67,57	9,66	9,92		
1,4540	0,9205	69,33	69,25	10,31	10,32		
1,4560	0,8681	69,48	69,25	10,53	10,32		
1,4590	0,9925	69,11	69,25	10,56	10,32		
1,4570	0,9556	70,36	70,54	10,46	10,65		
1,4610	0,9700	70,28	70,54	10,46	10,65		
1,5000	1,0370	61,21	60,73	8,90	8,87	19,78	20,27
1,5020	1,0365	60,94	60,73	9,18	8,87	19,85	20,27
1,5050	1,0223	62,86	62,74	9,23	9,36	18,41	18,61

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. С. Норавян, Л. О. Аветян, В. Н. Жамагорцян, А. П. Мкртчян Арм. хим. ж., 24, 503 (1971).
2. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, А. Г. Паносян, Н. А. Куроян, Авт. свид. СССР № 471361, Бюлл. изобр. № 19 (1975); Р. А. Куроян, А. Н. Паносян, Н. А. Куроян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 27, 945 (1974).
3. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 25, 173 (1972).
4. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 209 (1975).

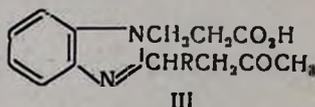
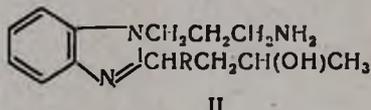
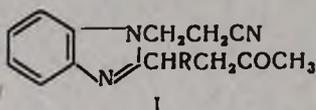
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,2-ДИЗАМЕЩЕННЫХ  
 БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

З. В. ЕСАЯН, Р. С. СУКАСЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 11 I 1977

В продолжение исследований по синтезу производных бензимидазола осуществлен синтез следующих соединений:



Соединения I получены цианэтированием синтезированных ранее [1] 2-( $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -кетобутил)бензимидазолов. Восстановлением их алюмогидридом лития (АГЛ) получены оксиаминопроизводные, а гидролизом — кетокислоты.

Для изучения влияния на центральную нервную систему выбраны соединения I с  $R=H$ ,  $CH_3$  и соединения II с  $R=H$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ . В дозах 50 и 100 мг/кг препараты понижают у мышей температуру в пределах  $2^\circ C$  в течение первого часа и не влияют на температуру крыс. Соединения повышают реакцию животных на прикосновение, вызывают стереотипные движения. В дозе 200 мг/кг отдельные соединения вызывают у мышей судороги. Описанные изменения свидетельствуют о повышении возбудимости центральной нервной системы.

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на закрепленном слое силикагель КСК-типс и на силуфол. ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле.

1-( $\beta$ -Цианоэтил)-2-( $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -кетобутил)бензимидазолы (I). К смеси 0,02 моля 2-( $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -кетобутил)бензимидазола в 30 мл тетрагидрофурана и 0,05 мл 40% водного раствора едкого кали прикапывали

при перемешивании 1,59 г (0,03 моля) акрилонитрила. Смесь кипятили 8 час., после чего охлажденный раствор сливали в эфир. Эфирно-тетрагидрофурановый раствор промывали водой и высушивали над сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток очищали пропуская через колонку с окисью алюминия (ацетон:гептан = 1:1). В ИК спектрах имеются полосы поглощения в областях 2260 ( $C \equiv N$ ) и 1700  $cm^{-1}$  ( $C = O$ ). Гидрохлориды осаждались эфирным  $HCl$  (табл. 1).

Таблица 1

Гидрохлориды 1-( $\beta$ -цианоэтил)-2-( $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -кетобутил)бензимидазолов

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %				$R_f$ основ. ацетон : гептан = 1 : 1, силикагель—гипс
			C	H	N	Cl	C	H	N	Cl	
H	83,5	167—169	60,81	5,72	15,20	12,84	60,54	5,40	15,13	12,70	0,54
$CH_3$	76,9	109—110	62,18	6,57	14,46	12,51	61,74	6,17	14,40	12,17	0,55
$C_2H_5$	85,5	130—132	62,45	3,44	13,87	11,95	62,84	6,54	13,74	11,62	0,57
$C_3H_7$	90,4	105—106	63,63	7,26	13,47	11,45	63,84	6,88	13,14	11,11	0,67
$C_4H_9$	86,0	83—83	64,32	7,53	12,75	10,70	64,79	7,19	12,59	10,64	0,68

1-( $\gamma$ -Аминопропил)-2-( $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -оксибутил)бензимидазолы (II). К раствору 0,95 г (0,025 моля) АГЛ в 150 мл сухого эфира при перемешивании прикапывали раствор 0,01 моля I в 30 мл тетрагидрофурана. Смесь кипятили 18 час., после чего разлагали водой. Жидкость отфильтровывали от осадка, который несколько раз промывали эфиром. Эфирно-тетрагидрофурановый раствор высушивали над сернокислым натрием. После отгонки растворителя получили кремового цвета кристаллы. В ИК спектрах имеется широкая полоса поглощения в области 3400—3200  $cm^{-1}$  ( $NH_2$ ,  $OH$ ) (табл. 2).

Таблица 2

1-( $\gamma$ -Аминопропил)-2-( $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -оксибутил)бензимидазолы

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			$R_f$ хлороформ : спирт = 10 : 2, силифол	Дигидрохлорид		
			C	H	N	C	H	N		Т. пл., °C	Cl, %	
											найденно	вычислено
H	47,4	106—108	68,40	8,86	17,35	68,01	8,50	17,00	0,45	179—181	22,45	22,10
$CH_3$	46,7	84—86	69,38	8,41	16,40	68,96	8,81	16,09	0,57	156—158	20,89	21,25
$C_2H_5$	61,2	112—114	69,84	8,60	14,88	69,81	9,09	15,27	0,62	152—153	20,65	20,40
$C_3H_7$	55,3	45—47	70,70	9,21	14,48	70,58	9,37	14,53	0,64	150—151	19,08	19,62
$C_4H_9$	57,6	59—61	71,45	9,46	13,57	71,28	9,57	13,86	0,68	145—147	19,25	18,88

1-(β-Карбоксиэтил)-2-(α-алкил-γ-кетобутил)бензимидазолы (III). Смесь 0,01 моля I и 40 мл 5% раствора едкого натра кипятили до прекращения выделения аммиака (около 4 час.). Щелочной раствор кипятили с углем, отфильтровали и нейтрализовали уксусной кислотой до рН 7. Выпавшие кристаллы отфильтровали. В ИК спектрах имеются полосы поглощения в областях 1710, 1700 (C=O кет., C=O карбокс.) и 3400 см<sup>-1</sup> (ОН карбокс.) (табл. 3).

Таблица 3

1-(β-Карбоксиэтил)-2-(α-алкил-γ-кетобутил)бензимидазол

R	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub> спирт-аммиак = 4:1, силфол	Гидрохлорид		
			С	Н	N	С	Н	N		Т. пл., °С	найде-но	вычис-лено
H	43,3	192—194	64,98	6,43	11,03	64,61	6,15	10,76	0,79	138—139	12,24	11,97
CH <sub>3</sub>	47,1	139—140	65,97	6,71	10,65	65,69	6,57	10,21	0,78	110—112	11,87	11,43
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55,3	120—122	66,54	7,08	9,48	66,66	6,94	9,72	0,69	73—75	11,35	10,94
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	56,5	136—137	67,19	7,69	9,47	67,54	7,28	9,27	0,73	159—160	10,89	10,48
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	51,7	117—118	68,02	8,04	9,03	68,35	7,59	8,86	0,76	178—180	9,56	10,07

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. З. В. Есаян, Л. А. Манучарова, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 25, 345 (1972).

## ЛИНЕЙНЫЙ ИК ДИХРОИЗМ ХЛОРОФОРМА И БРОМОФОРМА В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

А. К. ДАДИВАНЯН, Р. С. АВОЯН и А. В. МУШЕГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XI 1976

В растворах и набухших образцах полимеров существует ближний ориентационный порядок—ориентация молекул растворителя относительно полимерных цепей [1—3]. В системах, исследованных до последнего времени, низкомолекулярные соединения имели плоские циклы, поэтому представляло интерес выявить, ориентируются ли относительно полимерных цепей молекулы растворителя, имеющие форму, близкую к сферической. В связи с этим нами был исследован линейный ИК дихроизм систем поливинилацетат (ПВА)—хлороформ и полиизо-бутилен (ПИБ)—бромформ.

Исследования проводились на ИК спектрофотометре UR-10. В качестве поляризатора использовалась стопа пластин из хлористого серебра. Образцы для исследования готовили испарением 5% раствора полимера в хлороформе на ртутной подложке. Получали пленку толщиной 10—40 мк. Для исследования систем поливинилацетат—хлороформ брались пленки, из которых хлороформ не был полностью удален. При изучении системы ПИБ—бромформ полиизобутиленовую пленку подвергали набуханию в бромформе на ртутной подложке. Степень набухания определяли взвешиванием набухшего и сухого образцов. Исследовались образцы, содержащие около 30% растворителя по весу. Растяжение образцов проводили с помощью специального устройства. Растянутую пленку зажимали плотно между кристаллами NaCl. Зажатый между кристаллами образец вставляли в специальное приспособление в поляризаторе для предотвращения испарения растворителя и изменения степени растяжения.

На рисунке приведены ИК спектры поглощения системы ПВА—хлороформ для случаев, когда электрический вектор излучения параллелен или перпендикулярен направлению растяжения образца. Из рисунка видно, что интенсивность поглощения полос полимера и растворителя зависит от угла между направлениями растяжения и электрического вектора излучения. В частности, выраженным дихроизмом обладают полосы ПВА 1380 и 740  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям связи C—Cl хлороформа. Это означает, что как макромоле-

кулы, так и молекулы растворителя ориентированы относительно направления растяжения образца. Аналогичный результат получается также для системы ПИБ—бромформ.

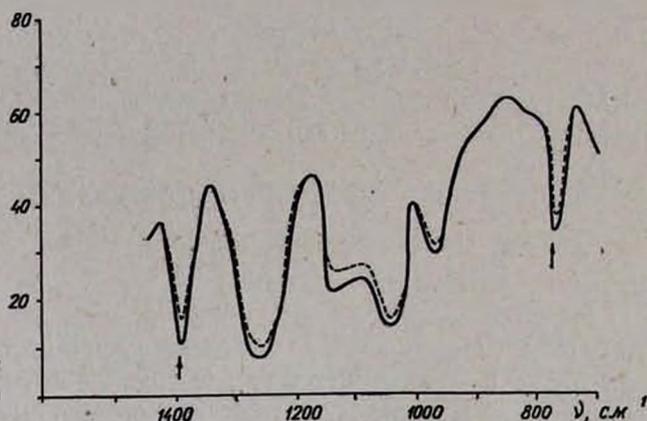


Рис. ИК спектры поглощения системы ПВА—хлороформ: —электрический вектор излучения, параллелен направлению растяжения образца (хлороформ,  $740\text{ см}^{-1}$ ). ---- электрический вектор излучения, перпендикулярен направлению растяжения образца (ПВА,  $1380\text{ см}^{-1}$ ).

Ориентируя образец, мы ориентируем макромолекулы, поэтому ориентация молекул растворителя относительно направления растяжения возможна только при наличии корреляции ориентаций молекул полимера и растворителя.

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о том, что принадлежащие к группе симметрии  $S_{2v}$  молекулы хлороформа и бромформа, форма которых близка к сферической, ориентируются относительно макромолекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, ДАН СССР, 153, 1062 (1963).
2. E. V. Frisman, A. K. Dadivanian, J. Pol. Sci., C16, 1007 (1967).
3. А. К. Дадиванян, Polymer Preprints, 16, 654 (1975).

## О ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАХЛОРБУТАДИЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

С. Л. ЭНФИАДЖЯН, Л. А. САРКИСЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН,  
 А. А. СААКЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 II 1977

Как известно, гексахлорбутadiен-1,3 не способен к полимеризации [1]. С другой стороны 2-хлорбутadiен-1,3 легко полимеризуется по обоводно-радикальному механизму, но не сополимеризуется с винилацетатом из-за сильного различия реакционной способности обоих мономеров и их радикалов. Известно также, что гексахлорбутadiен не сополимеризуется со стиролом [2], в этой системе получается практически чистый гомополимерный полистирол.

В настоящей работе приведены результаты радикальной сополимеризации гексахлорбутadiена (ГХБ) с винилацетатом (ВА).

ВА и ГХБ предварительно очищали 2-кратной перегонкой: мономеры обладали следующими показателями: ВА, т. кип. 72,6—72,7°/760 мм,  $d_4^{20}$  0,9342,  $n_D^{20}$  1,3956; ГХБ, т. кип. 90—91°/12 мм,  $d_4^{20}$  1,6820,  $n_D^{20}$  1,5557.

Изучение сополимеризации ВА с ГХБ проводили в массе, в запаянных стеклянных ампулах, в среде азота, в присутствии перекиси бензоила (0,5 мол. % от общего количества мономеров), при 80°. Полученные продукты освобождали от непрореагировавших мономеров либо перегонкой с водяным паром, либо растворением в ацетоне и осаждением петролейным эфиром с дальнейшей сушкой осадков в вакууме при 45—50° до постоянного веса.

Исходное соотношение концентраций мономеров варьировали в пределах от 99:1 до 1:99 мол. %. Состав продуктов сополимеризации определяли по данным элементного анализа на содержание хлора.

Исходя из малого содержания звеньев ГХБ, средневязкостные молекулярные массы определяли из значений характеристических вязкостей бензольных растворов с применением уравнения для поливинилацетата:  $[\eta] = 5,63 \cdot 10^{-4} M_v^{0,62}$  [3].

Как видно из данных таблицы, с увеличением содержания ГХБ в исходной смеси до 10 мол. % его содержание в сополимере увеличивается до 6—7 мол. %; при дальнейшем увеличении доли ГХБ его содержание в продукте не меняется.

Результаты сополимеризации ГХБ с ВА в массе

Содержание ГХБ в исходной смеси, мол. %	Средняя скорость сополимеризации, %/час	Содержание в продукте		[ $\eta$ ], в бензоле при 30°, ол/г	Среднекинетическая молекулярная масса, $\bar{M}_v$
		хлора, вес. %	звеньев ГХБ, мол. %		
0	100 за 0,5 часа	—	—	0,547	65880
1	43,2	8,67	3,77	0,324	28290
3	25,7	9,40	4,12	0,230	16280
5	21,1	12,44	5,61	0,185	11460
10	9,3	14,25	6,53	0,122	5846
20	6,9	14,25	6,53	0,060	1864
30	6,1	14,78	6,81	0,055	1614
40	2,3	14,80	6,89	0,028	—
50	1,4	15,15	7,00	0,022	—
60	0,74	15,80	7,35	0,020	—
70	0,26	15,00	6,93	*	—
80	0,10	15,65	7,30	*	—
90	0,02	15,65	7,22	*	—

\* [ $\eta$ ] не удалось определить из-за низкой вязкости продукта.

Однако во всем интервале исследованных составов увеличение доли ГХБ в исходной смеси мономеров приводит к сильному уменьшению как молекулярной массы продукта, так и скорости процесса. При содержании ГХБ в смеси более 90 мол. % полимерный продукт выделить не удастся.

Таким образом, при взаимодействии ГХБ с ВА в массе в условиях радикальной сополимеризации имеет место ингибирование с передачей цепи и образованием низкомолекулярных сополимеров, содержащих до 16—19 вес. % (6—7 мол. %) гексахлорбутADIеновых звеньев.

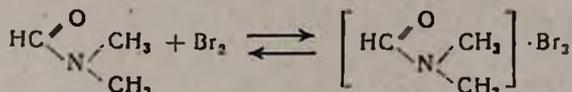
#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Коган, Усп. хим., 33, 396 (1964).
2. T. Alfrey, Jr., J. Bohrer, H. Haas, J. Polymer. Sci., 5, 719 (1950).
3. Накадзима Акио, Кобунси Кагаку, 11, 142 (1954).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА С БРОМОМ

В ходе работ по галогенированию органических веществ и полимеров в диметилформамиде (ДМФА) [1] нами была изучена система диметилформамид—бром. Исследования показали, что взаимодействие ДМФА с эквимольным количеством брома приводит к образованию кристаллического комплексного соединения, находящегося в равновесии с ДМФА и бромом:



Существование равновесного состояния в этой системе доказано изучением ИК спектров смесей ДМФА с бромом, а также полученного комплекса при различных температурах. В ИК спектре комплекса найдена полоса поглощения при  $1700 \text{ см}^{-1}$ . Поглощение в области

$1600 \text{ см}^{-1}$ , соответствующее  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$  группе в ДМФА, отсутствует.

В ИК спектрах смесей ДМФА с бромом при комнатной температуре одновременно наблюдаются поглощения в областях  $1660$  и  $1700 \text{ см}^{-1}$ . Снижение температуры смеси ДМФА с бромом приводит к уменьшению интенсивности поглощения в области  $1660$  и усилению в области  $1700 \text{ см}^{-1}$ .

На наличие равновесия в этой системе указывает и тот факт, что при увеличении количества брома в смеси свыше эквимольного кристаллы образуются уже при комнатной температуре. При соответственном увеличении количества ДМФА равновесие хотя и смещается в сторону образования комплекса, однако из-за растворимости последнего в ДМФА визуально не обнаруживается.

В. А. ПЕТРОСЯН,  
 Э. С. САРКИСЯН,  
 Е. А. ГОРБУЛЕВА,  
 Л. А. АБРАМЯН,  
 Г. В. АКОПЯН

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

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Чухаджян, А. Е. Калайджян, В. А. Петросян, Высокомолекулярное соединение, 12А, 171 (1970).

Ընգեանուր և ֆիզիկական բիմիա

Բաղդասարյան Գ. Զ., Ղարիբյան Ե. Գ., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Գերբացախաթթվի քայքայումը մետաղական կատալիզատորների վրա . . . . . 447

Մելիք-Օհանջանյան Լ. Գ., Պետրոսյան Ռ. Ա., Բելլերյան Ն. Մ., Օրդուխանյան Կ. Ա., Բաղդասարյան Ռ. Վ. — Պոլիբլորոպրենի ֆառո և թերմիկ օքսիդացման ուսումնասիրումը մոնո-, դի-, արիեթանոլամինների և 2,3,6-տետրամեթիլ-4-օքսուպրոպիլեն-2-օքսիլի ներկայությամբ . . . . . 452

Մելիք-Օհանջանյան Լ. Գ., Պետրոսյան Ռ. Ա., Բելլերյան Ն. Մ., Օրդուխանյան Կ. Ա., Բաղդասարյան Ռ. Վ. — Պոլիբլորոպրենի ֆոտոօքսիդացման ուսումնասիրումը դիֆենիլամինի ներկայությամբ ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով Զուլումյան Ն. Զ. — Ֆորմալդեհիդի (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) օպտիկական տատանումների հաշվարկ վալենային տիպի ուժային դաշտով . . . . . 463

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Դգեբուածն Տ. Պ., Ժուրավյով Գ. Ի. — Բորսիլիկատային ապակիներում ալկալական օքսիդների և ալյումինիումի օքսիդի լուծելիության մասին . . . . . 471

Օրգանական բիմիա

Մնջոյան Զ. Լ., Ավետիսյան Ս. Ա., Ազարյան Լ. Վ. — Նրկհիմն կարբոնաթթուների ածանցյալներ: XLIII. Գլիցին և D α-ալանինիլգլիցին պարունակող տեղական աուկցինիմիդներ . . . . . 477

Ազեկյան Ա. Ա., Պիրջանով Լ. Շ., Մարգարյան Է. Ա. — Բենզադեպիտոսպիրոցիկլոպենտանային սիտեմ պարունակող միացությունների սինթեզ . . . . . 483

Հակոբյան Ժ. Գ., Թաղեսայան Գ. Տ. — Ինդոլի ածանցյալներ: LVII. α-Տեղական ված (2,3-դիհիդրոինդոլի-3)պրոպիոնաթթուներ և ցիկլված հեքսահիդրոբենզ(C<sub>6</sub>d)ինդոլի ածանցյալներ . . . . . 489

Գյուլբուրդյան Լ. Վ., Վան Նզոկ ելինգ, Ասրիյան Ռ. Ս. — 2,6-Դիմեթիլ-2H-3,4-դիհիդրոթիոպրանո(3,2-Ե)քինոլիններ . . . . . 493

Պողոսյան Գ. Մ., Հակոբյան Լ. Մ., Հովհաննիսյան Գ. Ն., Ավանեսյան Է. Ս. — 2-Տեղական ված 4,6-բիս(պ-կարբոքսիֆենոքսի)-5-տրեպտինների քլորանհիդրիդների և մի քանի բիս-ֆենոլների պոլիկոնդենսման օւսումնասիրություն . . . . . 499

Կտրն հազորգումներ

Ղազարյան Կ. Գ., Ղարիբյան Տ. Ա. — H<sub>2</sub>O ազդեկանների հետեքոգեն վախճանը ֆտորաջրածնական թթվով մշակված մակերեսի վրա . . . . . 508

Գյուլնազարյան Ա. Խ., Սահակյան Տ. Ա., Մարտիրոսյան Գ. Թ., Բաբայան Ա. Թ. — Տրիպլիլ(1,3-ալկադիենիլ)ամոնիումային ազերի փոխադեցությունը էլեկտրոֆիլ և նուկլեոֆիլ ազենտների հետ . . . . . 510

Ավետիսյան Ա. Ա., Ճաննապանյան Ա. Ն., Դանդյան Մ. Տ. — Հետադադարությունների չհազեցած լակտոնների բնագալաում: XXXVI. 2-Ացետիլ-2-բուտեն-4-օլիգոներ Վերականգնումը ալյումինի իզոպրոպիլատով . . . . . 513

Կուսոյան Ի. Զ., Հարությունյան Ն. Ս., Մյունսայան Ա. Ա., Վարդանյան Ս. Զ. — Տետրահիդրոպիրանային և տետրահիդրոթիոպիրանային շարքի 4-ալգեհիդների սինթեզի նոր եղանակ . . . . . 516

Եսայան Զ. Վ., Սուքսայան Ռ. Ս., Թաղեսայան Գ. Տ. — 1,2-Նրկադեպիլված բենզիլմեդազոլների սինթեզը և որոշ փոխարկումները . . . . . 520

Դադիվանյան Ա. Կ., Ավոյան Ռ. Ս., Մուշեղյան Ա. Վ. — Բրոմֆորմիլ և քլորֆորմիլ ԻԿ դիբրոմիդը կոդմնորոշված պոլիմերային սիտեմներում . . . . . 523

Էնֆիսայան Ս. Լ., Սարգսյան Լ. Ա., Դանիելյան Վ. Ա., Սահակյան Ա. Ա., Մացոյան Ս. Գ. — Հեքսաքլորոլաազիենի վինիլացետատի :հետ համատեղ պոլիմերման հնարավորություն մասին . . . . . 525

Նամակներ խմբագրությանը

Պետրոսյան Վ. Ա., Սարգսյան Է. Ս., Գորբուլյովա Ե. Ա., Աբրահամյան Լ. Ա., Հակոբյան Գ. Վ. — Դիմեթիլֆորմամիդի և բրոմի փոխադեցության մասին . . . . . 537

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

<i>Багдасарян Г. О., Гарибян Е. Г., Варданян И. А.</i> — Распад надуксусной кислоты на металлических катализаторах . . . . .	447
<i>Мелик-Оганджанян Л. Г., Петросян Р. А., Бейлерян Н. М., Ордуханян К. А., Багдасарян Р. В.</i> — Исследование термо- и фотодеструкции полихлоропрена в присутствии моно-, ди-, триэтаноламинов и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила . . . . .	452
<i>Мелик-Оганджанян Л. Г., Петросян Р. А., Бейлерян Н. М., Ордуханян К. А., Багдасарян Р. В.</i> — Изучение фотодеструкции полихлоропрена в присутствии дифениламина методом ИКС . . . . .	458
<i>Зулумян Н. О.</i> — Расчет оптических колебаний кристалла форстерита $Mg_2SiO_4$ с силовым полем валентного типа . . . . .	465

## Неорганическая и аналитическая химия

<i>Дгебуадза Т. П., Журавлев Г. И.</i> — О растворении щелочных оксидов и окиси алюминия в борсиликатных стеклах . . . . .	471
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

## Органическая химия

<i>Мнджоян О. Л., Аветисян С. А., Азарян Л. В.</i> — Производные двухосновных карбоновых кислот. XLIII. Замещенные сукцинимиды, содержащие глицин и D- $\alpha$ -аланилглицин . . . . .	477
<i>Агекян А. А., Пирджанов Л. Ш., Маркарян Э. А.</i> — Синтез бензазепин-спиротриклопентановой системы . . . . .	483
<i>Акопян Ж. Г., Татевосян Г. Т.</i> — Производные индола. LVII. Синтез и циклизация этиловых эфиров $\alpha$ -замещенных (2,3-дигидроиндолил-3)-пропионовых кислот в производные гексагидробенз(c, d)индола . . . . .	489
<i>Гюльбудагян Л. В., Ван Нгок Хьонг, Асриян Р. С.</i> — 2,5-Диметил-2Н-3,4-дигидротриопирано(3,2-с)хинолины . . . . .	493
<i>Погосян Г. М., Акопян Л. М., Оганесян Д. Н., Аванесян Э. С.</i> — Изучение поляконденсации хлорангидридов 2-замещенных 4,6-бис-( <i>n</i> -карбоксофенокси)-3-триазинов и некоторых бис-фенолов . . . . .	499

## Краткие сообщения

<i>Газарян К. Г., Гарибян Т. А.</i> — Гетерогенная рекомбинация радикалов $NO_2$ на поверхности, обработанной HF . . . . .	508
<i>Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Мартиросян Г. Т., Бабаян А. Т.</i> — Взаимодействие солей триалкил(1,3-алкадиенил)аммония с электрофильными и нуклеофильными реагентами . . . . .	510
<i>Аветисян А. А., Джанджапанян А. Н., Андреасян Ж. А., Дангян М. Т.</i> — Исследование в области ненасыщенных лактонов. XXXVI. Восстановление 2-ацетил-2-бутен-4-олидов изобропилатом алюминия . . . . .	513
<i>Куроян Р. А., Арутюнян Н. С., Минасян С. А., Вартамян С. А.</i> — Новый способ синтеза 4-альдегидов тетрагидропиранового и тетрагидротриопиранового рядов . . . . .	516
<i>Есян Э. В., Сукасян Р. С., Татевосян Г. Т.</i> — Синтез и некоторые превращения 1,2-дизамещенных бензимидазолов . . . . .	520
<i>Дадиванян А. К., Авоян Р. С., Мушегян А. В.</i> — Линейный ИК дихроизм хлороформа и бромформа в ориентированных полимерных системах . . . . .	523
<i>Энфиаджян С. Л., Саркисян Л. А., Даниелян В. А., Саакян А. А. Мациоян С. Г.</i> — О возможности совместной полимеризации гексахлорбутадиена с винилцетатом . . . . .	525

## Письма в редакцию

<i>Петросян В. А., Саркисян Э. С., Горбулева Е. А., Абрамян Л. А., Акопян Г. В.</i> — О взаимодействии диметилформамида с бромом . . . . .	527
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

<i>Baghdassarian G. H., Gharibian E. G., Vardanian I. A., Nalbandian A. B.</i> — Decomposition of Peracetic Acid on Methal Catalysts . . . . .	447
<i>Melik-Ohanjantian L. G., Petrossian R. A., Beylerian N. M., Ordoukhanian K. A., Baghdassarian R. V.</i> —Photo and Thermodegradation of Polychloroprene in the Presence of Mono, Di and Triethanolamines and 2,2,6,6-tetramethyl 4-Oxopiperidine-1-oxyl . . . . .	452
<i>Melik-Ohanjantian L. G., Petrossian R. A., Beylerian N. M., Ordoukhanian K. A., Baghdassarian R. V.</i> —Photodegradation of Polychloroprene in the Presence of Diphenylamines by IR Spectroscopy . . . . .	458
<i>Zulumian N. H.</i> —Calculation of Optical Vibrations of Forsterite Crystal $Mg_2SiO_4$ with Valence Type Force Field . . . . .	465

## Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Dgebuadze T. P., Zhuravlyov G. I.</i> —On the Dissolution of Alkali Oxides and Aluminium Oxide in Borosilicate Glasses . . . . .	471
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

## Organic Chemistry

<i>Mnjoyan H. L., Avetissian S. A., Azarian L. V.</i> —Derivatives of Dicarboxylic Acids. XLIII. Substituted Succinimides Containing Glycine and D- $\alpha$ -Alanil Glycine . . . . .	477
<i>Aghekian A. A., Pirjanov L. Sh., Markarian E. A.</i> —Synthesis of Compounds Containing a Benzazepinospirocyclopentane System . . . . .	483
<i>Hakopian Zh. G., Tatevosian G. T.</i> —Indole Derivatives. LVII. $\alpha$ -Substituted (2,3-Dihydroindolyl-3)propionic Acids and Cyclized Hexahydrobenz(c,d)-indole Derivatives . . . . .	489
<i>Gyulbudaghtian L. V., Van Ngok Khlong, Asriyan R. S.</i> —2,5-Dimethyl-2H-3,4-dihydrothiopyrano(3,2-c)quinolines . . . . .	493
<i>Poghosian G. M., Hakopian L. M., Hovhannesian D. N., Avanesian E. S.</i> —Investigation of the Polycondensation of 2-Substituted 4,6-bis-( <i>p</i> -Carboxyphenoxy)- <i>s</i> -triazine Acid Chlorides with Some bis-Phenols . . . . .	499

## Short Communications

<i>Ghazarian K. G., Gharibian T. A.</i> —Heterogeneous Termination of $HO_2$ -radicals on the Surface Treated with Hydrogen Fluoride . . . . .	508
<i>Gulnazarian A. Kh., Sahakian T. A., Martirosian G. T., Babayan A. T.</i> —The Interaction of Trialkyl(1,3-alkadienyl)ammonium Salts with Electrophilic and Nucleophilic Reagents . . . . .	510
<i>Avetissian A. A., Janjapanian A. N., Danghian M. T.</i> —Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. XXXVI. The Reduction of 2-Acetyl-2-buten-4-dides with Aluminium Isopropylate . . . . .	513
<i>Kouroyan R. H., Haroutyunian N. S., Minasian S. A., Vartanian S. H.</i> —A New Method of Synthesis of Tetrahydropyran and Tetrahydrothiopyran 4-aldehydes . . . . .	516
<i>Essayan Z. V., Soukassian R. S., Tatevosian G. T.</i> —Synthesis and Some Transformations of 1,2-Disubstituted Benzimidazoles . . . . .	520
<i>Dadivantian A. K., Avoyan R. S., Mushegian A. V.</i> —Linear Infrared Dichroism of Chloroform and Bromoform in Oriented Polymer Systems . . . . .	523
<i>Enfajian S. L., Sarkisian L. A., Dantellian V. A., Sahakian A. A., Matsoyan S. G.</i> —About the Possibility of Copolymerization of Hexachlorobutadiene with Vinyl Acetate . . . . .	525

## Letters to the Editor

<i>Petrossian V. A., Sarkisian E. S., Gorboulyova E. A., Abrahamian L. A., Hakopian G. V.</i> —On the Interaction of Dimethyl Formamide and Bromine	527
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----