



Հայուսուն հերաթողու հարթեր

Химический журнал армении

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Основан в 1947 г. Выходит 12 раз в год

W F R Y F R Y R Y R Y H R Y F R

Ա. Թ. Բաբայան (*qլի. իմբագիը*), Շ. Հ. Բաղանյան (*qլի. իմբագրի տեղակալ*), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Բառայան, Մ. Հ. Իննիկյան (*qլի. իմբագրի տեղակալ*), Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Բ. Մարաիրոսյան, Ս. Կ. Պիրենյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Գանիելյան (*պատ. բարտուղար*)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Баданян (зам. глав. редактора) С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора) М. Г. Маквелян, А. А. Манташян, Г. Т. Мартиросян, С. К. Пиренян, В. М. Тараян, С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Марияры Руш'и чинув'' орыни-19, Ририцинан Руш'я, 244, 46к. 56-08-31 Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24г, тел. 56-08-31

Բበዺ ሀ. Ն Դ Ա Կ በ Ւ Թ Ց Ո Ւ Ն

\$£

Contante & Spapianias forpa

Սարուխանյան է. Ռ., Ռիլերյան Ն. Մ Դիֆենիլամին-թենդոիլալերօրորդ ռետել- ցիայի կինետիկայի ուսումնասիրությունը թինաց խառնուրդներում։ [].	
Abydwumphmap maghgarpjaran	727
Առաթհլյան Ռ. Ա., Քելեյան Ա. ۹., Պողոսյան Ռ. Կ. — <i>Կրկնակի էլեկարական շերակ</i> ունակության չափուժը 1,4-զիօջոանի և տետրանիզրոֆութանի ջերժային	
[n.dn.][] 24 pm.d.,	73.8
Վարդանյան Ռ. Լ., Այվազյան 8. Մ., Խանուկաևա Ն. Ս., Տիգրաճյան Ա. Վ., Վա-	
նեսյան Ա. Գ Ինքերիաորների ականվունյան որոշումը օբսիդացվող խո-	
ikumephumipu sunni pinepunuk pudeines pudeineshunguugen unununi.	
1. Wnikumkphinikimpaniumm	738

Անօրգանական և անալիսիկ քիմիա

կոստոնյան Կ. Ա., Ջավաղյան	i Վ. Գ., Հունա	նյան է. Գ. —	RO-B2O3-GeO1 4m-	
Julanbal 164462m8444	and man the part	mamfragna	2kpdmumpsmbbbph 4	
haureligh hapandang	4			740

Օրգանական քիմիա

Ոսկանյան Մ. Գ., Փաշայան Ա. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Չնաղեցած միացություն-	
akph abautohusho: LIV. Uh sush uhsphasho akquutautus dhahitikhi-	
կարբինելնալողենիզների նեման վրա	750
Մարդարյան Է. Ա., Հայրապետյան Գ. կ. — Իզորինոլինի ածանցյալներ, XIII.	
1-Uphimithebhi (tou mithebhi)-3,8,7-mbamtmidme hansteniteber ?	
թլորիդների և վերականդնված ածանցյալների սինթեղ	757
Օրդյան Մ. Բ., Ռաշիդյան Լ. Հ., Այվազյան Գ. Բ., Հակոբյան Հ. Հ., Օհանջանյան	
Ա. Ֆ., Ավանեսյան Ն. Ա. — Արոմատիկ դիամիների խառնուրդներով կարծ-	
րացված Լ.Դ.20 էպօբսիդային խեժի մողիֆիկացումը որոշ մետաղներով	
աղերի և տրիէթիլենտետրամինեց ստացված կոմպլեջոներով	768
Հովճաննիսյան Գ. Բ., Մնացականյան Վ. Հ. — Դիտերպենալին լակտոն՝ տեոշկրին	
1-h hunn-yuudge	768
Հովճաննիսյան Գ. Բ., Մնացականյան Վ. Հ. — Դիտերպենային լակառն՝ տեուկրին	
2-h humanigiader	778

4mr6 hayargnuf6br

<u> Բեյլերյան Ն. Մ., Պողոսյան Ժ. Ա., Մարմարյան Գ. Ա. – ԲՉ-ֆենիլդիէ Բանոլամին</u>	
Swdwywpany Swpnegywd despedarwyphewonh wnehderdwr yhrewhyw	782
Փիրումյան Գ. ۹., Բեյլերյան Ն. Մ. — OC-անալի ոչնանողեն ՄԱՆ-ի շրային լու-	
ծույթներում կալիումի պերսուլֆատի գայքայման ուսումնասիրումը կա-	
լորիմետրիկ եղանակով,	786
Աբրանամյան Ա. Ա. , հանգադյան Հ. Խ. — Ֆտորի և ազոտի ու ֆտորի համատեղ	11.14
dhyponpnonude opquibuyur dhugnef jneribupned	790
անդաղյան Հ. Խ., Աբրանամյան Ա. Ա. — <i>Օրդանական միացություններում</i>	
шղոտի, ֆաորի և հալոդենների (Cl. Br, l) համապեղ միկրոորոշումը	795

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

Саруханян Э. Р., Бейлерян Н. М. — Изучение кинетики реакции перекиси бензоила с дифениламином в бинарных растворителях. II. Влияние	
температуры	727
Аракелян. Р. А., Келеян А. П., Погосян Р. К. — Об измерении емкости двойного электрического слоя в водных растворах 1,4-диоксана и тет-	
рагидрофурана	732
Варданян Р. Л., Айвазян Т. М., Ханукаева Н. С., Тигранян А. В., Ва-	
несян А. Г. — Хемилюминесцентный метод измерения активности ин- гибиторов в окнсляющихся холестерических жидких кристаллах. l.	
Холестерилпеларгонат	738

Неорганическая и аналитическая химия

Костанян К. А., Джавадян В. Г., Унанян Л. Г. — Взанмосвязь структуры	
и температуры стеклования ликвирующих стекол системы RO-B2O3-	
GeO_2 (RO=CaO, SrO, BaO)	746

Органическая химия

Восканян М. Г., Пашаян А. А., Баданян Ш. О. — Реакции непредельных соединений. Ц.У. Некоторые синтезы на основе замещенных виник-	
этини лкарбиниягалогенидов	750
Маркарян Э. А., Айрапетян Г. К. — Производные изохинолина. XIII. Син- тез гидрохлоридов 1-арилалкения- (или алкения)-3,6,7-замещенных	
производных изохиполина и гидрированных аналогов	757
Ордян М. Б., Рашидян Л. Г., Айвазян Г. Б., Акопян А. А., Оганджанян	
А. Г., Авинески П. А. — модификация эпоксиднок смолы ЭД-20, отвержденной смесями ароматических днаминов, комплексами солей	
некоторых металлов с триэтилентетраменом	763
Оганвсян Г. Б., Мнацаканян В. А. — Строение теукрина Н1-дитерпенового	
лактона	768
Оганесян Г. Б., Мнацаканян В. А Строение теукрина Н2-дитерпенового	
лактона	776

Краткне сообщения

Бейлерян Н. М., Погосян Ж. А., Мармарян Г. А. — Кинетика полимериза-	
ции метилметакрилата в массе, инициированной системой ПБ-фенил-	
диэтаноламин	782
Пирумян Г. П., Бейлерян Н. М. – Калориметрическое изучение распада	
персульфата калия в водных растворах неноногенного ПАВ типа ОС	786
Абрамян А. А. , Ханзадян А. Х. — Микроопределение фтора и совыестное	
микроопределение азота и фтора в органических соединениях	790
Ханзадян А. Х., Абрамян А. А Совместное микроопределение азота,	
фтора и галогенов (Cl, Br, l) в органических соединениях	793

Стр.

CONTENTS

General and Physical Chemistry

Saroukhanian E. R., Beylerian N. M Study of Diphenylamine-Benzoyl Peroxide Reaction Kinetics in Binary Mixtures, II. The Temperature	
Influence	727
Solutions	732
Cholesteryl Pelargonate	738
Inorganic and Analytical Chemistry	

Kostanian K. A., Javadian V. G., Hounanian L. G. – The Correlation of Structure and Glass-transition Temperature of the System RO– B₂O₃-GeO₂.....

Organic Chemistry

746

Voskanian M. G., Pashayan A. A., Badanian Sh. H Reactions of Unsatu-	
rated Compounds. LIV. Synthesis Based on Substituted Vinylethynyl-	750
Calphily Handes	150
thesis of 1-Arylalkenyl- (or alkenyl)-3.6,7-Substituted Isoquinoline Hyd-	
rochlorides and Hydrogenated Derivatives	757
Ordian M. B., Rashidian L. H., Ayvazian G. B., Hakopian H. H., Ohan-	
janian A. T., Avanessian N. A Modification of the Epoxide Resin	1
ED-20 Hardened with Mixtures of Aromatic Diamines by Means of	
Complexes Obtained from Certain Metals with Triethylenetetramine	763
Howhannessian G. B., Mnaisakanian V. H The Structure of the Diterpenic	
Lactone Teucrine H1 Isolated from Teucrium Hyrcanicum L	768
Howhannessian G. B., Mnatsakanian V. H The Structure of the Diference	
Lactone Teucrine H2 Isolated from Teucrium Hyrcanicum I.	776.
Lucione recent in the second record in the second between the second sec	

Short Communications

Beylerian N. M., Poghossian Zh. A., Marmarian G. A Kinetics of Bulk	
Polymerization of Methylmethacrylate Initiated by BP-Phenyldiethanol-	
amine System	782
Piroumian G. P., Beylerian N. M A Calorimetric Study of Potassium Per-	
sulphate Decomposition in Aqueous Solutions of Non-Ionogen OC	
Type Detergents	786
Abrahamian A. A., Khanzadian H. Kh Microdetermination of Fluorine	
and Simultaneous Microdetermination of Nitrogen and Fluorine in Or-	
ganic Compounds	790
Khanzadian H. Kh., Abrahamian A. A Simultaneous Microdetermination	

of Nitrogen, Fluorine and Halogens (Cl, Br, I) in Organic Compounds.

HEA ST

. +2

XXXI, № 10, 1978

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА С ДИФЕНИЛАМИНОМ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

II. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Э. Р. САРУХАНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 VII 1977

Изучена кинетика окисления дифениламина перекисью бензоила в смесях пиридинтексан, пиридин-бензол и бензол-гексан в интервале 17—37°С. Установлено, что влияние температуры очень сложно. Уравнение Аррениуса применимо только к смеся пиондин-гексан.

В узкой области изменения состава среды бензол-гексан применяется уравнение Аррениуса, для смеси бензол-пиридии эта область шире. Для этой области рассчитаны ΔG_0^+ , ΔH_2^+ и ΔS_0 .

Показано, что в смеси пиридии-гексан $\Delta H_0^* = \text{const}$ можно приблизительно сказать об антибатиом измещении ΔH_0^* и ΔS_0^* .

Рис. 2, табл. 3, библ. ссылок 2.

Нами было установлено, что в отличие от многих реакций амин-перекись пиридин в смесях с бензолом и гексаном отрицательно влияет на скорость реакции перекиси бензоила (ПБ) с дифениламином (ДФА) [1]. Такое необычное для пиридина поведение объяснялось образованием комплекса между ДФА и пиридином. По-видимому, в состав комплекса могут входить одна или две молекулы пиридина, кроме того, этот комплекс нереакционноспособен по отношению к ПБ.

Константа равновесия довольно сильно зависит от температуры, особенно, если комплексообразование обусловлено слабодействующими силами (Н- или л-связи). По этой причине интересно было изучить влияние температуры на кинетику реакции ПБ-ДФА в тех же растворителях.

Экспериментальная часть

Подробности эксперимента описаны в [1].

Влияние температуры на скорость реакции ПБ-ДФА в смесях пиридин-гексан. Полученные кинетические данные, относящиеся к суммарному процессу, приведены в табл. 1—3. Из данных этих таблиц видно, что

Э. Р. Саруханян, Н. М. Бейлерян

независимо от температуры с увеличением мольной доли пиридина $(N_{\text{пнр}})$ в смеси эффективная константа скорости уменьшается, и что с возрастанием $N_{\text{гек}}$, ΔH_0^* и ΔS_0^* уменьшаются, причем более решающим является уменьшение ΔH_0^* . Из рис. 1 следует соблюдение линейных соотношений свободных энергий. Изокинетическая температура ($T_{\text{из}} = 300^\circ$ K) оказалась равной средней температуре опытов.

Таблица І

				T-298 K			T=308°K			
Nrexc	tg а, град ^{—1}	—Ig Kat	-ΔS ₀ , -ΔS ₀ , -	∆Н ₀ , ккал/моль	—Ig К _{эф}	—ДS ₀ , эн. ед.	∆H ⁺ ₀ , ккал/жоль	-lg Kat	дS ⁺ , эн. ед.	∆H ⁺ ккал/.иоль
-	4000		11.6	17 5	0.72	11.0	17.9	0,28	11,0	17,8
0	0004	1,0	11,0	16.5	0.70	13.0	17.0	0.28	13,0	17,0
0,07	3080	0,90	14,7	10,0	0,70	15,0	16.0	0.28	16.0	15,9
0,15	3500	0,94	1218	10,1	0,00	17.0	15 5	0.27	16.5	15.4
0,23	3450	0,92	18,0	15,2	0,00	17,0	12 7	0.26	20 0	13.7
0,32	2900	0,85	27,0	13,0	0,62	29,0	10,1	0,20	23,0	10,6
0,41	2780	0,82	29,0	12,0	0,58	31,0	12,5	0,25	31,2	12,0
0.53	2550	0,77	32,0	11.0	0,52	32,0	11,5	0,23	32,2	11,6
0 61	2400	0 72	24.0	10.6	0,42	34,3	11,0	0,20	34,0	11,2
0.73	2350	0.64	34.7	10.3	0.39	34,7	10,8	0,15	34,7	10,7
0.97	2000	0.54	30.0	8 9	0.30	39.0	8.9	0,10	39,2	9,0
0,07	2000	0,04	03,0	0,5	0.00	40.0	07	0.04	40.0	8.8
1.0	2000	0,47	40,0	8,5	0,20	40,2	0,1	0,04	1010	570

16	WATOL DESKILL	ПБ-ЛФА	в смесях	пиридии-гексан	
Viene and Booking Han					

Таблица 2

<i>T=293°K</i>			K I	2	r=300°H	c	<i>T</i> =310°К			
Nrekc	tg a, zpað ⁻¹	—Ig K _{a¢}	—ΔS ₀ ⁺ , эн. ед.	∆Н ⁺ , ккая/мо.1ь	—lg Kaφ	— _д S ₀ ⁺ , эн. ед.	ΔH ₀ ⁺ , ккал/.иоль	—Ig Kaф	— АS ₀ °, эн. ед.	∆Н ⁺ ккал¦моль
0.03	2200	0 24	35.6	7.7	0.05	35.7	9,5	-0,19	35,6	9,5
0,07	2400	0.22	32.5	10,9	0,08	32,6	10,5	-0,24	31,3	10,8
0,14	-	0,26	_		0,03	_		-0,39		
0,22		0,22	-	_	0.09	-	_	-0,27		_
0,31	-	0,20	_	_	0,11		-	-0,24	_	-
0,41	-	0,24	-		0,09	_	-	-0,24	-	
0,67	2300	0,36	34,3	10,5	0,06	24,4	18,9	-0,19	34,4	9,9
0,77	3000	0,50	24,0	13,6	0,11	24,0	13,0	-0,13	24,1	13,1

Кинетические параметры реакции ПБ-ДФА в смесях бензол-гексан

728

Кинетика реакции перекиси бензоила с дифениламином

729

Таблица З

Ки	петические	параметр	ы ре	акции	ПБ-ДФА в	смесях	пиридин-бензол
----	------------	----------	------	-------	----------	--------	----------------

- 1	<i>Т=200°К</i>			<i>Т=2</i> 93°К			T=300°K			<i>Т</i> =308°К			
Noenson	lg a, 2pad-	-Ig Kat	— <u></u> дS ₀ , эк. ед.	∆Н ₀ . Ккал¦моль	Ig Kat	— <u>JS₀.</u> эн. ед.	∆H ₀ . Ккал/моль	—Ig K₃ψ	— <u>Д</u> S ₀ . Эн. ед.	∆Н ⁰ , кка.1,'.иоль	—Ig K₃φ	— ΔS°+. Эн. ед.	∆H ₀ , ккал/жоль
0	_	_	_	_	_	-	_		-	_	-	_	
0,24	2800	0,86	28,5	13,3	0,77	23,6	13,3	0,48	28,6	13,3	0,30	23,6	13,3
0,48	3090	0,86	26,0	13,3	0,74	24,1	13,3	0,48	24,0	13,3	0,21	24,2	13,3
0,65	3000	0,80	24,5	13,3	0,68	24,5	13,3	0,46	24,6	13,3	0,11	24,6	13,3
0,73	2980	0,76	25,2	13,3	0,64	25,0	13,3	0,42	25,0	13,3	0,06	25,0	13,3
0,82	3000	0,70	25,0	13,3	0,54	24,0	13,3	0,32	25,0	13,3	0,01	25,2	13,3
0,88	3025	0,60	23,7	13,3	0,44	22,7	13,3	0,23	23,4	13,3	0,05	23,5	13,3
0,94	2900	0,49	25,5	13,3	0,34	25,5	13,2	0,13	25,5	13,3	0,11	25,6	13,3
1,0	-	-	-	-		-		-	-	-		-	

Уменьшение ΔS_0 с уменьшением доли пиридина в смеси указывает на то, что «хаотичности» в активированном комплексе меньше, чем в исходных сольватах реагент-растворитель. Это можно объяснить тем, что пиридин входит в состав активированного комплекса [ДФА·РБ·Руг] и увеличивает его упорядочение. Таким образом, по нашему мнению, пиридин играет двойную роль. Образуя с одной стороны комплекс с ДФА, он уменьшает концентрацию «свободного», реакционноспособного амина, с другой—комплекс ПБ-пиридин [2] способствует образованию тройного комплекса [ПБ-(Руг)_п-ДФА св.)].



Рис. 1. Зависимость энтальпии активация от энтропии активации в бинарных смесях гексан-пиридии.





Влияние температуры на скорость реакции ПБ-ДФА в смесях пиридин-бензол. Из рис. 2 (табл. 3) следует, что скорость реакции становится независимой от состава среды, когда $N_{\rm pup} > N_{\star} = f(T)$. При $T = 308^{\circ}$ K $N_{\star} = 0.75$, при T = 290K $N_{\star} = 0.5$. Как и следовало ожидать, при $N_{\rm nup} > N_{\star} \Delta S_0 = {\rm const}$ и $\Delta H_0 = {\rm const}$. Однако интересно, что $\Delta H_0 = \text{сопst}$ не зависит от состава среды и температуры опыта и составляет 13,3 ккал/моль. Следовательно, изменение скорости реакции с изменением состава среды обусловлено только изменением ΔS_0 (при $N_{\text{пир}} < N_{\infty}$, т. е. при меньших содержаниях пиридина в смеси). По всей вероятности, при большом разбавлении пиридина бензолом последний также входит в состав активированного комплекса [ПБ·Руг. ДФА·C_eH_e] и) приводит к его "разрыхлению" (уменьшается упорядочение).

Влияние температуры на скорость реакции ПБ-ДФА в смесях бензол-гексан. Опыты показывают, что в смесях бензол-гексан механизм этой реакцин сложен, и нет четкой корреляции между составом растворителя и скоростью реакции (табл. 2). Не соблюдается закон Арреннуса. Единственная общность с другими изученными нами смесями заключается в том, что и в этом случае с увеличением доли более полярного компонента в смеси суммарная скорость уменьшается. При $N_{c_{4}H_{*}} < 0,35$ и $N_{c_{6}H_{*}} < 0,7$ формально применяется закон Аррениуса, что дает возможность оценить ΔS_{0} и ΔH_{0} . В указанных условиях ΔS_{0}^{+} и ΔH_{0} обе величины увеличиваются с увеличением доли гексана в смеси, по-видимому, приводящей к увеличению "хаотичности" в активированном комплексе (по нашему мнению, маловероятна специфическая сольватация ПБ и ДФА гексаном).

ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆ–ԲԵՆԶՈՒԼՊԵՐՕՔՍԻԴ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐՈՒՄ

II. ЯБРГИЛУБРАЦЪР ИДРБВАРРЗАРЪС.

է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՑԱՆ Լ Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիֆննիլամինի օգսիդացումը բննղոիլպերօգսիղով պիրիդին-հեցսան, պիրիդին-բենղոլ և բենղոլ-հեցսան բինար խառնուրդներում 17—37°C ջերմաստիճանային միջակայգում։ Պարզված է, որ ջերմաստիճանի ազդեցունյունը շատ բարդ է։ Արենիուսի հավասարումը կիրառելի է միայն պիրիդին-հեցսան խառնուրդն համար։ Արենիուսի հավասարումը բենզոլհեցսան և պիրիդին-բենղոլ խառնուրդների համար կիրառելի է միայն կոնցենտրացիոն նեղ տիրույնների համար։ Այդ տիրույնների համար հաշված են ΔG_0 , ΔH_0 և ΔS_0 ։ Պիրիդին-հեցսան խառնուրդի համար ΔH_0 և ΔS_0 -ը փոխվում են սիմբատ, պիրիդին-բենղոլ խառնուրդի համար ΔH_0 = const, իսկ բենղոլ-հեցսան խառնուրդի համար, չնայած տվյալների սղունյանը, ΔH_0 և ΔS_0 փոխվում են անտիբատ.

730

STUDY OF DIPHENYLAMINE-BENZOYL PEROXIDE REACTION KINETICS IN BINARY MIXTURES

II. THE TEMPERATURE INFLUENCE

E. R. SAROUKHANIAN and N. M. BEYLERIAN

The oxidation of diphenylamine with benzoyl peroxide in pyridinebenzene, pyridine-hexane and benzene-hexane binary mixtures has been studied in a temperature interval of 17-37°C. The Arrhenius law was applicable only to pyridine-hexane mixtures, ΔG_0 , ΔH_0 and ΔS_0 were determined for a very narrow concentration interval. In pyridine-hexane mixtures there was a synbate change in ΔH_0 and ΔS_0 , while in benzenehexane mixtures it was antibate. The process was isoenthalpic in pyridine-benzene mixtures.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Р. Саруханян, Н. М. Бейлерян, Арм. хнм. ж., 31, 477 (1978).

2. С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, О. А. Чалтыкян, Теорня и практика жидкофазиого окисления, Изд. «Наука», М., 1974, стр. 261.

2ЦВЧЦЧЦՆ ₽РБРЦЧЦՆ ЦГОЦЧРР АРМЯНСКИЯ ХИМИЧЕСКИЯ ЖУРНАЛ

XXXI, № 10, 1978

УДК 541.138

ОБ ИЗМЕРЕНИИ ЕМКОСТИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 1,4-ДИОКСАНА И ТЕТРАГИДРОФУРАНА

Р. А. АРАКЕЛЯН, А. П. КЕЛЕЯН и Р. К. ПОГОСЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 11 І 1978

Методом дифференциальной емкости изучена здсорбция из водных растворов 1,4диоксана и тетрагидрофурана на ртутном электроде.

Рис. 4, библ. ссылок 8.

Изучение адсорбции органических растворителей из водных растворов представляет интерес как с точки зрения изучения закономерностей адсорбции органических веществ на электроде, так и для изучения двойного электрического слоя в неводных растворителях и бинарных смесях.

Несмотря на экспериментальные трудности в настоящее время в электрохимии значительно увеличивается интерес к неводным растворителям. Смеси растворителей имеют ряд преимуществ, как например, заданная электрическая постоянная, вязкость, низкая токсичность и т. д. В данной работе рассматривается адсорбция 1,4-диоксана и тетрагидрофурана (ТГФ) из водных растворов на стационарном ртутном электроде.

Измерение дифференциальной емкости осуществлялось с помощью переменного тока на частоте 400 гц. Чтобы убедиться в отсутствии частотной зависимости, проводились контрольные измерения на разных частотах (200—1000 гц). В качестве рабочего электрода служила ртутная капля (поверхностью 0,04 см²), подвешенная к торцу позолоченной платиновой проволоки; в отличие от капающего электрода затекание раствора при такой конструкции электрода исключено.

Диоксан и ТГФ, используемые в работе, очищались по [1]. Хлористый калий дважды перекристаллизовывался из бидистиллята с последующим прокаливанием. Ячейка, используемая для измерений, мало отличается от ячейки, описанной в [2]. Рабочие растворы насыщались водородом 2-часовым барботированием.

В качестве электрода сравнения применялся водный нормальный каломельный электрод.

Адсорбция диоксана на поверхности ртутного электрода исследована более подробно [3,4], чем адсорбция ТГФ. На рис. 1 изображены кривые дифференциальной емкости, снятые в водных растворах диоксана различных концентраций. Из рисунка следует, что пик кривой емкости в анодной области с увеличением концентрации диоксана сдвигается в сторону более отрицательных потенциалов. При отрицательных потенциалах наблюдаются довольно пологие адсорбционно-десорбционные пики, что связано с десорбцией диоксана с поверхности электрода.

Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в системе вода+ТГФ (рис. 2) напоминают кривые, полученные в водных растворах алифатических спиртов и кислот.



Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости ртути в растворах диоксана с водой: 1 — 0,0227; 2 — 0,08; 3 — 0,25; 4 — 0,026; 5 — 0,335; 6 — 0,55; 7 — 1,13 М. Пунктир фон 0,1 к КС1.

С увеличением концентрации ТГФ значительно (ср. с рис. 1) расширяется область потенциалов адсорбции на поверхности ртутного электрода. Четко выражаются не только максимумы и их перемещение в сторону положительных и отрицательных потенциалов, но и нет смещения потенциала минимума максимальной адсорбции.

Смещение потенциала максимальной адсорбции диоксана в сторону положительных потенциалов (рис. 1) было замечено в присутствии других фонов (KF, NaF, Na₂SO₄) и при других частотах [4, 5]. Было показано [6], что неполярные молекулы органических веществ, как например, бензол, нафталин, смещают точку нулевого заряда в сторону отрицательных потенциалов. Противоположный эффект у водных растворов диоксана можно объяснить конформацией его молекул. В водных растворах диоксан в основном находится в виде кресловидной конформации, а наличие небольшого дипольного момента связывается обычно с незначительным содержанием полярной конформации ванны [7]. В двойном слое, где напряженность электрического поля может превышать 1000000 в/см, можно ожндать перехода кресловидной конформации молекул диоксана в полярную конформацию, которая вносит свое влияние на характер адсорбции молекул диоксана. Понятно, что этот вывод требует дальнейших экспериментальных и расчетных доказательств.



Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости ртути в растворах ТГФ с водой: 1-0,92; 2-0,03; 3-0,04; 4-0,05: 5-0,07; 6-0,1; 7-0,2; 8-0,3; 9-0,43 М. Пунктир-фон 0,1 и КСІ.

Одним из основных вопросов изучения закономерностей адсорбции органических веществ на электродах является выбор адсорбционной изотермы. Существует ряд изотерм адсорбции, но надо выбрать ту, которая наиболее точно передает экспериментальные данные. На основании полученных экспериментальных данных нами построена зависимость степени заполнения поверхности ртути диоксаном и ТГФ от его объемной концентрации—изотермы адсорбции.

Существует ряд методов расчета изотерм адсорбции по емкостным данным [6]. Нами были проведены расчеты изотерм в предположении, что адсорбция исследуемых веществ описывается уравнением Фрумкина

$$Bc = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(-2a\theta\right) \tag{1}$$

где θ — степень заполнения поверхности органическим веществом $\left(\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{-}}, \Gamma$ — поверхностный избыток органического вещества, Γ_{∞} — предельное значение Γ), *B* — константа адсорбционного равновесия, а — константа, учитывающая взаимодействие между адсорбированными молекулами, с — объемная концентрация.

Обычно по теории Фрумкина-Дамаскина выражают степень заполнения по относительной концентрации (с/с_{вод}). В этом случае вместо уравнения (1) получается

$$c/c_{\theta=0.5} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left[a\left(1-2\theta\right)\right]$$
 (2)

Изотермы зависимости θ от относительной концентрации приведены на рис. 3. Как видим, изотерма адсорбции ТГФ имеет S-образную форму, характерную для притягательного взаимодействия между адсорбированными молекулами органического вещества. При выборе адсорбированных изотерм можно использовать более общий критерий [6].



Рис. 3. Зависимость степени заполнения от приведенной концентрации. Сплошная линия—изотерма адсорбции дноксана, рассчитанная по изотерме Фрумкина, черные точки—опытные данные. Пунктирная линия изотерма адсорбции тетрагидрофурана, светлые точки—опытные данные.

Из уравнения (1) после некоторых преобразований при постоянном потенциале (E) электрода получается

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \theta}\right)_{F} = \frac{\partial \ln f \theta}{\partial \theta} = \frac{\partial \ln F(\theta)}{\partial \theta} - 2a$$
(3)

где $F(\theta)$ — некоторая функция от θ , не зависящая от a.

Зависимость $\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \theta}\right)_{E}$ от θ может служить критерием при выборе адсорбционной изотермы [6].

На рис. 4 приведена зависимость $\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \theta}\right)_E$ от θ при потенциале максимальной адсорбция. Как видно из рисунка, существенное отклонение от уравнения изотермы Фрумкина происходит с системой вода диоксан, в случае же ТГФ в исследуемых концентрациях адсорбция на

электроде хорошо передается уравнением Фрумкина.

Несмотря на то, что зависимость $\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \theta}\right)_E$ от θ для дноксана имеет форму параболы и положение минимума равно $\theta = 0,4$, ширина парабо-

лы составляет не более 0,35. Это показывает, что использовать уравнение Фрумкина для формального описания адсорбции диоксана из водных растворов надо с некоторой осторожностью. Проведены также расчеты при концентрациях диоксана, превышающих 1 М. Оказалось, что и при этих концентрациях экспериментальные и расчетные данные сильно отличаются.



Рис. 4. Зависимость величины $\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \theta}\right)_{E}$ от степеци заполнения, получениая из опытных изотеры диоксана (1) и ТГФ (2).

Эти расхождения можно объяснить не только неудачным выбором изотерм (по-видимому, нужно было взять изотерму Фрумкина в более обобщенном виде [7] с учетом вытеснения п молекул воды одной молекулой органического вещества), но и особенностями адсорбции диоксана, о чем было отмечено выше.

ԿՐԿՆԱԿԻ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՇԵՐՏԻ ՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՉԱՓՈՒՄԸ 1,4–ԴԻՕՔՍԱՆԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՖՈՒՐԱՆԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Ռ. Ա. ԱՌԱՔԵԼՑԱՆ, Ա. ۹. ՔԵԼԵՑԱՆ Ն Ռ. Կ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Դիֆերենցիալ կորերի եղանակով ուսումնասիրված է 1,4-դիօքսանի և տետրահիդրոֆուրանի ադսորբցիան սնդիկի էլեկտրոդի վրա, 0,1 ն KCl-ի ջրային լուծույթում,

Ստացված արդյունջները ցույց են տալիս, որ եթե տետրահիդրոֆուրանի ադսորբցիան ենթարկվում է Ֆրումկին-Դամասկինի տեսությանը, ապա դիօջսանի համար տեսական և գործնական տվյալները տարբերվում են հատկապես դիօջսանի բարձր կոնցենտրացիաների դեպջում։

736

DOUBLE ELECTRICAL LAYER CAPACITY MEASURMENTS IN AQUEOUS 1,4-DIOXANE AND TETRAHYDROFURAN SOLUTIONS

R. A. ARAKELIAN, A. P. KELEYAN and R. K. POGHOSSIAN

The adsorption of 1,4-dioxane and tetrahydrofuran on a mercury electrode in a 0.1 N solution of potassium chloride has been studied by the method of differential capacity curves.

The data obtained indicate that, if the adsorption of tetrahydrofuran obeys the Frumkin-Damaskin theory, then the theoretical and practical data for dioxane differ, especially in the case of high dioxane concentrations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- А. Вайсбергер, Э. Проскаузр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, ИЛ, М., 1958.
- 2. Г. А. Тедорадзе, Ю. А. Юзбеков, Ю. М. Соколов, Р. А. Аракелян, Электрохимия, 10, 905 (1974).
- 3. Watanabe, F. Tsuji, S. Ueda, Kolloid-Z., 191, 147 (1963).
- 4. S. Görlich, Zesz Nauk Uniw. lagiellon., Pr. Chem., 11, 163 (1966).
- 5. Ю. А. Юзбеков, Г. А. Тедорадзе, Р. А. Аракелян, Электрохныня, 9, 1411 (1973).
- 6. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, Изд. «Наука», М., 1968.
- 7. В. Н. Минкин, О. А. Осилов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химин, Изд. «Химия», Л., 1968.
- 8. Б. Б. Дамаскин, ДАН, 156, 128 (1964).

2ЦЗЧЦЧЦЪ ₽ԻՄԻЦЧЦЪ ЦՄИЦԳԻГ АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XXXI, № 10, 1978

УДК 541.127+532.783

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ АКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ В ОКИСЛЯЮЩИХСЯ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

I. ХОЛЕСТЕРИЛПЕЛАРГОНАТ

Р. Л. ВАРДАНЯН, Т. М. АЙВАЗЯН, Н. С. ХАНУКАЕВА, А. В. ТИГРАНЯН 16 А. Г. ВАНЕСЯН

Горисские лаборатории ВЦ АН Армянской ССР

Поступило 4 V 1977

Хемилюминесцентным методом исследована ингибирующая способность четырех фенолов и а-нафтиламина при окислении холестерилпеларгоната (ХПел). Для инх определены стехнометрические коэффициенты ингибирования і и константы скорости реакции RO₂+InH. Обнаружено, что при введении 4-гидроксибифенила в окисляющийся ХПел происходит усиление хемилюминесценции. Сделано предположение, что в отмечениом случае свечение обусловлено реакцией RO₂ + In² → h³ + продукты.

Рнс. б, табл. 1, библ. ссылок 10.

В настоящее время холестерические жидкие кристаллы (ХЖК) находят широкое практическое применение в различных отраслях народного хозяйства. Однако эксплуатация последних несколько затруднена ввиду их нестабильности к воздействию тепла, света, воздуха и т. д. Особенно они неустойчивы к воздействию кислорода, легко окисляются, что приводит к изменению температурных интервалов их мезофазы- [1] и ряда других физических параметров, характерных для жидкокристаллических состояний [2,3]. В связи с этим изучение механизмов окисления и стабилизации ХЖК представляет собой большой практический интерес, тем более что в настоящее время в этой области опубликовано всего лишь несколько работ [1,3,4].

Цель данной работы заключается в исследовании влияния ингибнторов на процесс инициированного окисления ХЖК, а также в определении их активности и коэффициентов ингибирования в актах обрыва цепей. Объектом исследования служил ХПел, механизм инициированного окисления которого приводится в [5]. В качестве ингибиторов использованы α-нафтол, пирокатехин, ионол, 4-гидроксибифенил и α-нафтиламин, инициатора—азодиизобутиронитрил (АИБН), растворителя—хлорбензол. ХПел очищали переосаждением из бензольного раствора в ацетон, ингибиторы—вакуумной возгонкой, АИБН—перекристаллизацией из этилового спирта, хлорбензол после обработки серной кислотой и промывки водой перегонялся на дистилляторе типа OB-503/1. Окисление ХПел проводилось в растворе хлорбензола. Максимальная концентрация ХПел составляла 6 вес. %.

Опыты проводили на хемилюминесцентной установке СНК-7. Окислителем служил кислород воздуха, активатором (фотосенсибилизатора) —9,10-дибромантрацен (ДБА). Реакционную смесь прогревали в течение 8—10 мин. до постоянной температуры (75°). После того как интенсивность свечения достигала постоянного значения 1₀, впускали в реакционную смесь раствор ингибитора в хлорбензоле, нагретый до такой же температуры.



Рис. 1. Зависимости: 1 — интенсивности свечения от концентрации АИБН, [ХПел] = 0,114 моль/л; [ДБА] = 1,3 · 10⁻⁵ моль/л, 75°С; 2 — периода индукции свечения от концентрации ХПел в присут. ствин 2,25 · 10⁻⁴ моль/л иопола, [АИБН] = =6,9 · 10⁻³ моль/л, [ДБА] = 1,3 · 10⁻⁵ моль/л, 75°С.



Рис. 2. Книетические кривые хемилюминесценции окисляющегося 0,114 моль/л ХПел в хлорбензоле в присутствии 2,77 $\cdot 10^{-4}$ моль/л пирокатехниа (1) и 2,77 $\cdot 10^{-4}$ моль/л α -иафтиламина (2), $W_I = 6,59 \cdot 10^{-7}$ моль/л, [ДБА] = 1,3 $\cdot 10^{-6}$ моль/л, 75°С.

В реакции жидкофазного окисления хемилюминесценция возникает при рекомбинации двух перекисных радикалов [6].

$$RO_2 + RO_2 \longrightarrow$$
 молек. продукты + hv (6)

Интенсивность хемилюминесценции I пропорциональна скорости реакции рекомбинации перекисных радикалов—скорости инициирования (рис. 1, 1)

$$I = \eta_{e} k_{e} [RO_{2}]^{2} = \eta_{e} W_{I}$$
 (I)

где η_6 — квантовый выход свечения, k_8 — константа скорости реакции (6), W_t — скорость инициирования. Введение ингибиторов приводит к уменьшению концентрации перекисных радикалов и, следовательно, к снижению интенсивности свечения. На рис. 2 представлены типичные кинетические кривые хемилюминесценции ингибированного окисления ХПел, согласно которым, по мере расходования ингибитора происходит увеличение концентрации радикалов RO₂ и усиление интенсивности свечения. Активности ингибиторов (k, // k,) в окисляющемся XПел в растворе хлорбензола определялись по формуле

$$(I_0/I)^{\prime\prime_0} = 1 + \frac{k_{\tau}}{\sqrt{k_0 W_l}} [\ln H]_0 \tag{11}$$

где I₀ и I — интенсивности свечения в присутствии и в отсутствие ингибитора, [In H]₀ — начальная концентрация ингибитора, k₇ — константа скорости обрыва перекисных радикалов ингибитором

$$RO_2 + In H \rightarrow ROOH + In^{\prime}$$
 (7)

При выборе ингибиторов с целью стабилизации окислительных процессов немаловажным является также параметр (f), характеризующий число радикалов, обрывающихся на одной молекуле ингибитора в актах обрыва цепей. Для вычисления f использовалась формула

$$f = \tau \cdot W_t / [\ln H]_0 \tag{III}$$

где т - период индукции свечения.

Из уравнения (III) следует, что f можно определить только при известном W_i . Как видно из рис. 1 (кр. 2), W_i уменьшается (увеличение τ , см. формулу III) с увеличением концентрации ХПел (это, по-видимому, связано с уменьшением коэффициента выхода радикалов в объем). Поэтому величина W_i определялась из выражения (III) в предположении, что для α -нафтола f = 2. При этом получили $W_i = 6,59 \cdot 10^{-7}$ моль/л. сек. Так как во всех опытах концентрация [ХПел] = 0,114 моль/л, а [АИБН] = 6,87 \cdot 10^{-3} моль/л, то при расчетах f и k_{η}/k_{0}^{4} использовали такое же значение W_i . Результаты расчета f и k_{η}/k_{0}^{5} приведены в таблице. Значение f = 1,35 для α -нафтиламина, по всей вероятности, занижено, т. к. из кинетических кривых свечения окисляющегося ХПел в присутствии α -нафтиламина (рис. 2, кр. 2) невозможно с большой точностью определить τ , а f = 5 для 4-гидроксибифенила объясняется, по-видимому, влиянием продуктов его окисления.

Как видно из рис. 3, экспериментальные данные для всех использованных ингибиторов (кроме 4-гидроксифенила) хорошо описываются формулой (II). Из углов наклонов были определены значения k_c/k_6^* , приведенные в таблице. Судя по литературным данным [7], константа скорости реакции k_7 для ионола в большинстве случаев мало зависит от среды и сорта перекисных радикалов и имеет усредненное значение 1,80·10⁴ *л/моль*·сек. Если предположить, что в окисляющемся ХПел k_7 для ионола имеет такое же значение, то для константы скорости реакции обрыва перекисных радикалов ХПел при $k_7/k_6^{1/4} = 5,25 \ A^{1/4}/MoAb^{1/4} \cdot cek^{1/4}$ получается $k_6 = 1,17 \cdot 10^7 \ A/MoAb \cdot cek$, что соответствует значению k_6 циклогексена (1,05·10⁷ $A/MoAb \cdot cek$) [7]. На основании этого факта можно предположить, что окисление ХПел преимущественно происходит в α положении двойной связи холестеринового кольца.

740

Приведенные в таблице значения k, для остальных ингибиторов рассчитаны из соответствующих значений k, k, с использованием найденного значения k, Судя по значениям k, в окисляющемся ХПел наиболее эффективным ингибитором является пирокатехин.

Значения k, и f ингибиторов в окисляющемся XПел при 75°С

Таблица

74 I

Инги	битор	k_/b1/2	£ 10-5	JE-2
название	формула	л ^{1/2} / моль ^{1/2} . сек ^{1/2}	л/моль-сек	f
Пирокатехии	Он	90,72	3,55	2
4-Гидроксибифенил	ОН ОН	50,60	1,73	5
α-Нафтол	NH,	46,66	1,60	2
α-Нафтиламин		38,56	1,32	1,35
Ионол	нас-Он	5,25	0,18	2.
11a/1.	9 ^{1/2} as to ts	[Jn H] 10°, моль/ 20 2.5 30		
2				
		°		
	à2 à• às	ая 10 12 [Эпн] 104 лоль,	T.	
Рис. 3. Зависимо W 6 50, 10-7	сти параметров $(I_0/I)^{7}$	от концентрации	ннгибнторов п	рй

75°С. 1 — нонол, 2 — а-нафтол, 3 — пирокатехии, 4 — а-нафтиламин.

-

Армянский химический журнал, ХХХІ, 10—2 скортацию скортацию скортацию скортацию скортацию Особый интерес представляет увеличение интенсивности свечения при введении 4-гидроксибифенила в окисляющийся ХПел (рис. 4). На первый взгляд кажется, что 4-гидроксибифенил служит инициатором, либо фотосенсибилизатором хемилюминесценции. Однако опыты, где пытались обнаружить свечение в системе ХПел—ДБА—хлорбензол—4гидроксибифенил, т. е. в отсутствие инициатора, дали отрицательные результаты. Свечение не обнаружено также в отсутствие активатора ДБА. Кроме того, из рис. 4 (кр. 1) видно, что введение 4-гидроксибифенила в систему инициатор—хлорбензол, как и следует из [6], приводит к уменьшению свечения, и по мере его расходования интенсивность свечения S-образно растет, достигая первоначального уровня (/₀// ~1). Подобный характер изменения интенсивности свечения не позволяет использовать уравнение (II) для определения активности ингибиторов.



Рис. 4. Кинетические кривые хемилюминесценции ингибированного 4-гидроксибифенилом: 1 — чистого хлорбевзола, 2 — в присутствии 0,114 моль/л ХПел. $W_I = 6,59 \cdot 10^{-7}$ моль/л.сек, [ДБА]=1,3 · 10⁻⁵ моль/л, 75°С.

При окислении спиртов [8,9] было обнаружено, что добавки ароматических аминов также приводят к сильному увеличению интенсивности хемилюминесценции. На основании этих данных сделано предположение [9], что новая хемилюминесцентная реакция может быть реакцией между перекисными радикалами окисляющегося вещества (если среда полярная) и радикалами ингибитора.

Если это так, то

$$\Delta I = \frac{\eta_8 - 2\eta_8}{2} W_1 - \frac{k_8}{2(\eta_8 - 2\eta_8)k_7^2} \cdot \frac{\Delta I^2}{[\ln H]^2}$$
(IV)

где $\Delta I = I - I_0$ — разность интенсивностей свечения, соответственно в присутствии и в отсутствие ингибитора, τ_{18} — квантовый выход хемилюминесцептной реакции (8).



Рис. 5. Зависимость ΔI от [In H] и от $\Delta I^2/[In H]^3$ в окисляющемся 0,114 моль/л ХПел, ингибитор —4-гидроксифенил, $W_1 = 6,59 \cdot 10^{-7}$ моль/л · · сек, [ДБА] = 1,3 · 10⁻⁵ моль/л, 75°С.

Из рис. 5 (кр. 2) видно, что значение ΔI при концентрации ингибитора больше $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л приближается к постоянной величине. Это объясняется тем, что 'практически все перекисные радикалы ХПел расходуются только по реакции RO₂ + In H и, следовательно, хемилюминесценция обусловлена реакцией RO₂ + In². Значение $k_{\tau}/\sqrt{k_{s}}$ для 4-гидроксибифенила определялось из графической зависимости $\Delta I - \Delta I^{2}/[In H]^{2}$ (рис. 5, кр. 1), откуда получается, что

$$k_1/k_0^* = 50,6 \ n''$$
 MOAb^{-'/s} Cek^{-'/s}; $\eta_8 - 2\eta_8 = 1,58 \cdot 10^8$.

Из сопоставления активности использованных ингибиторов в окисляющемся ХПел с их активностями в углеводородах (например, в кумоле [10]) следует, что они располагаются в один и тот же ряд. Следовательно, для стабилизации ХЖК веществ можно применять ингибиторы, которые лучше защищают углеводород от окислительных процессов.

ԻՆՀԻԲԻՏՈՐՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՔՍԻԴԱՑՎՈՂ ԽՈԼԵՍՏԵՐԻՆԱՑԻՆ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ ՔԵՄԻԼՅՈՒՄԻՆԵՍՑԵՆՑԻՈՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

I. ԽՈԼԵՍՏԵՐԻԼՊԵԼԱՐԴՈՆԱՏ

Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Տ. Մ. ԱՅՎԱԶՏԱՆ, Ն. Ս. ԽԱՆՈՒԿԱԵՎԱ, Ա. Վ. ՏԻԳՐԱՆՑԱՆ ԵՎ Ա. Գ. ՎԱՆԵՍՑԱՆ

Խոլեստերիլպելարգոնատի (ԽՊել) օգսիդացման պրոցեսում գեմիլյումինեսցենցիոն եղանակով հետաղոտված է չորս ֆենոլների և α-նաֆտիլամինի ինհիրիտացնող հատկությունները։ Երանց համար որոշված են ինհիրիտացման ստեխիոմետրիկ գործակիցը f և RO₂+ In H→ ռեակցիայի արագության հաստատունը։ Յույց է տրված, որ օգսիդացվող (ԽՊել) 4-հիդրօկսիրիֆենիլ ավելացնելուց տեղի է ունենում գեմիլումինեսցենցիայի ուժեղացում։ Կատարված է ենթադրություն, որը նշված դեպգում լուսարձակումը պայմանավորված է RO₂ + In H → ռեակցիալով։

DETERMINATION OF INHIBITOR ACTIVATION IN OXIDIZABLE CHOLESTEROL LIQUID CRYSTALS BY THE CHEMILUMINESCENCE METHOD

I. CHOLESTERYL PELARGONATE

R. L. VARDANIAN, T. M. AYVAZIAN, N. Z. KHANUKAEVA, A. V. TIGRANIAN and A. G. VANESSIAN

The inhibiting properties of four phenols and α -naphthylamine have been investigated by means of a chemiluminescence method during the oxidation of cholesteryl pelargonate (ChPel). The stechlometric inhibition coefficient and the rate constant of the reaction $RO_s + InH$ were determined. It was found that when 4-hydroxybiphenyl was added to the ChPel to be oxidized an intensification in the chemiluminescence took place. Apparently the luminescence in this case conditioned by the reaction $RO_s + InH \rightarrow h\nu$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Г. Э. Дингчян, Б. Б. Ханукаев, М. Г. Вартанян, Р. Л. Варданян, Арм. хим. ж., 30, 295 (1977).
- 2. С. С. Сукиасян, Р. Л. Варданян, Изв. АН Арм. ССР, сер. физ. 13, 228 (1978).
- 3. И. И. Горина, И. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, Уч. зап. Ивановского гос. ун-та, № 128, 1974, стр. 90.
- 4. И. Г. Чистяков, И. И. Горина, М. Ю. Рубцова, Кристаллография, 22, 334 (1977).
- . 5. Р. Л. Варданян, Г. Э. Дингчян, Б. Б. Ханукаев, А. С. Вартанян, Кин. и кат., 19, 72 (1978).

- 6. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, Изд. «Наука», М., 1966.
- 7. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1971.
- 8. Р. Л. Варданян, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Кин. и кат., 12, 903 (1971).
- 9. Р. Л. Варданян, Кин. и кат., 15, 794 (1974).
- 10. В. Ф. Цепалов, А. А. Харитонова, Г. П. Гладышев, Н. М. Эмануэль, Кин. и кат., 18, 1395 (1977).

2 Ц 3 Ч Ц Ч Ц Ъ **Р Р Р Ц Ч Ц Ъ Ц Г U Ц 9** Р Р АРМЯНСКИЯ ХИМИЧЕСКИЯ ЖУРНАЛ

XXXI, № 10, 1978

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.112.93:541.11

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ЛИКВИРУЮЩИХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ RO—B₂O₃—GeO₂ (RO=CaO, SrO, BaO)

К. А. КОСТАНЯН, В. Г. ДЖАВАДЯН н Л. Г. УНАНЯН

Поступило 10 III 1978

Приведены результаты исследования температуры стеклования методами дилатометрии и ДТА ликвированных стекол 10RO.30B₂O₃.60GeO₂ (где RO—CaO, SrO, BaO). Проведена интерпретация полученных результатов на основе представлений о преимущественных химических взаимодействиях, определяющих общую структуру исследованных ликвированных стекол.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 7.

При изучении стекол систем $RO \cdot B_2O_3 \cdot GeO_2$ (где RO = MgO, CaO, SrO, BaO) нами были обнаружены обширные области несмешиваемости, уменьшающиеся с увеличением радиуса щелочноземельного иона R^{++} [1]. В настоящем сообщении излагаются результаты изучения температуры стеклования ликвированных стекол систем $10RO \cdot 30B_2O_3 \cdot 60GeO_2$ (где RO = CaO, SrO, BaO). В качестве объекта исследования были выбраны стекла $10RO \cdot 30B_2O_3 \cdot 60GeO_2$ (где RO = CaO, SrO, BaO). В качестве объекта исследования были выбраны стекла $10RO \cdot 30B_2O_3 \cdot 60GeO_2$ (где RO = CaO, SrO, BaO). Отметим, что бариевое стекло было опалесцирующим, а стронциевое и кальциевое молочными. Стекла варились в платиновом тигле из реактивных материалов марки «ос.ч.». Измерения расширения выполнены на дилатометре ДКВ. Случайная погрешность измерения составляла для $T_s \pm 3^{\circ}C$.

Известно, что температура стеклования ликвирующих стекол зависит только от состава и объема фаз и не связана с характером их распределения в стекле [2]. На дилатометрической кривой любого двухфазного стекла должна проявляться температура стеклования маловязкой фазы, а температура стеклования высоковязкой фазы может проявляться лишь в случае ее непрерывности. Два значения температуры стеклования были обнаружены в свинцовоборатной системе авторами работы [3].

При изучении температуры стеклования (T_g) стекол $10\text{RO}\cdot30\text{B}_2\text{O}_3$. -60GeO₂ были также обнаружены два T_g (рис. 1), которые отвечали. маловязкой и высоковязкой фазам. Из рис. 1 видно, что разность между T_g маловязкой (T_{g_1}) и высоковязкой (T_{g_2}) фаз увеличивается с уменьшением радиуса щелочноземельного иона, что указывает на усиление дифференциации составов фаз в зависимости от вида щелочноземельного иона. Кроме того, увеличение разности между T_{g_1} и T_{g_2} в ряду Ва⁺⁺ \rightarrow Sr⁺⁺ – Ca⁺⁺ может быть также обусловлено увеличением объема легкоплавкой фазы.

Для выяснення, нзменяются ли состав и объем сосуществующих фаз после термообработки, нами были сняты дилатометрические кривые изучаемых стекол после их тепловой обработки при 600°С в течение 11 час. Измерения выполнялись на 3 образцах каждого состава. Результаты измерения показали, что при этом T_s , и T_s фаз практически не изменяются. Таким образом, свойства, а следовательно, и составы легкоплавких и тугоплавких фаз стекол остаются неизменными, что указываст на стабильную ликвацию в этих стеклах.



Рис. 1. Дилатометрические кривые расширения стекол следующих составов: 1 — 10СаО·30В₂О₃·60GeO₂, 2 — 10SrO 30В₂О₃·60GeO₂, 3 — 10ВаО·30В₂О₃ 60GeO₂.



Рис 2. Кривые дифференциально-термического анализа стекол следующих составов: 1 — 10СаО·30В₂О₂·60GeO₂, 2 — 10S₂O·30B₂O₃·60GeO₂ 3 — 10BaO 30B₂O₃·60GeO₂.

Как указывалось выше, на обычных дилатометрах температуру стеклования высоковязкой фазы можно определить лишь для тех стекол, в которых эта фаза образует непрерывный каркас. Для выявления температуры стеклования сосуществующих фаз нами применен наиболее перспективный в этом отношении метод ДТА [4].

На рис. 2 представлены кривые ДТА трех ликвированных стекол, на которых отчетливо проявляются эндотермические эффекты, температура начала каждого из которых хорошо совпадает с T_g каждой из фаз, проявляющихся на дилатометрической кривой (табл.).

В случае бариевого стекла на кривой ДТА обнаруживается третий эндотермический эффект, отвечающий 730°С. Не исключено, что этот эндоэффект связан с наличием третьей фазы, наиболее тугоплавкой. Эндоэффекты при 860, 870 и 880°С для бариевого, стронциевого и кальциевого стекол, соответственно, очевидно, связаны со взаимным растворением сосуществующих стеклофаз в этих стеклах, что приводит к их просветлению. Такое заключение было сделано в работе [5] при изучении электропроводности этих стекол в широком интервале температур.

Для интерпретации структурного состояния этих ликвированных стекол мы основывались на представлениях о преимущественных химических взаимодействиях, которые неоднократно подчеркивались Мюллером [6].

Таблица

`емпературы	стеклования сте	екол, ог	пределенные	дилатометрически
	IL MO	етодом	ДТА	

	По дилат	ометру, °С	По ДТА, ℃		
Состав, мол. */.	Tgi	T _{g1}	T_{g_1}	Tgs	
10CaO.30B,O3.60GcO2	375	600	380	605	
10SrO-30B2O3-60GeO2	405	555	405	550	
10BaO-30B2O3-60GeO2	460	530	460	5 40	

 T_{g_1} — температура стеклования легконлавкой фазы. T_{g_2} — температура стекловання тугоплавкой фазы.

Как уже указывалось [1, 5, 7], введение окисла щелочноземельногометалла в борогерманатную составляющую приводит к увеличению координационного числа атомов бора и германия. В результате RO связывается в координационно-химические комплексы составов R(BO.) и R(CeO_{1/2}). Отметим, что вероятность образования боратных комплексов больше по сравнению с германатными вследствие того, что бор, обладая большей силой поля катиона по сравнению с германием, оказывается в преимущественном положении для увеличения своего координационного числа. Таким образом, в изученных нами ликвированных стеклах комплексы R(BO_{1/2}) и R(GeO.) могут выступать как самостоятельные компоненты, смешиваемость которых с другими компонентами стекла и определяет склонность системы к ликвации. По всей вероятности, растворимость комплексов R(BO.), в B2O3 ограничена, и наоборот, они хорошо смешиваются с GeO2, образуя непрерывный каркас из тетраэдров бора и германия. В то же время гомогенизирующая способность щелочноземельноборатных комплексов увеличивается по мере роста размера щелочноземельного иона, что и приводит к сближению T_{g_1} и T_{g_2} в ряду Ca⁺⁺ \rightarrow Sr⁺⁺ \rightarrow Ba⁺⁺. Щелочноземельногерманатные комплексы также проявляют ограниченную смешиваемость с другими компонентами стекла. Для бариевого стекла вероятность образования германатных комплексов по сравнению с другими стеклами больше вследствие меньшего сродства бария к кислороду по отношению к стронцию и кальцию, что, в свою очередь, приводит к появлению в бариевом стекле третьей, более тугоплавкой фазы, которая и проявляется на кривой ДТА. Тем не менее, нельзя исключать возможности существования третьей

тугоплавкой фазы как в стронциевом, так и в кальциевом стеклах, тем более что на кривых ДТА для этих стекол, хотя и не явно, проявляются эффекты при 750° и 790°С соответственно для стронциевого и кальциевого стекол.

RO-B₂O₃-GeO₂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԼԻԿՎԱՑՎՈՂ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԱՊԱԿԵՑՄԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿԱՌՈԻՑՑԻ ՓՈԽԱԴԱՐՁ ԿԱՊԸ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՑԱՆ, Վ. Գ. ՋԱՎԱԴՑԱՆ և Լ. Գ. ՀՈՒՆԱՆՑԱՆ

Դիլատոմնտրիկ և դիֆիրննցիալ-Թերմիկ անալիզի նղանակներով ուսումնասիրված է RO-B₂O₃-GeO₂ «ամակարգի լիկվացվող ապակիների ապակեցման ջերմաստիճանը և ցույց է տրված նրանց երկֆաղայնուԹյունը։ Բարիումական ապակիների «ամար, ելնելով դիֆերենցիալ-Թերմիկ անալիզի կորերից, ենթադրված է երեք ֆազերի առկայուԹյունը։

THE CORRELATION OF STRUCTURE AND GLASS-TRANSITION TEMPERATURE OF THE SYSTEM RO-B,O,-GeO,

K. A. KOSTANIAN, V. G. JAVADIAN and L. G. HOUNANIAN

The glass-transition température of the phase-separated glasses of the title system, where RO stands for CaO, SrO and BaO, has been studied by dilatometric and differential thermal analytic methods.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. В. Г. Джавадян, К. А. Костанян, Физика и химия стекла, 3, 73 (1977).
- 2. О. В. Мазурин, Ликвационные явления в стеклах, Тр. 1 Всесоюзн. симпозиума, Л., Изд. «Наука», 1969, стр. 30.
- О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, А. П. Цыбина, Стеклообразное состояние. Тр. V Всесоюзн. совещ., Л., Изд. «Наука», 1971, стр. 63.
- 4. K. Kahne, W. Skatulla, Silikattechnik B10, 105 (1959).
- 5. В. Г. Джавадян, Тезисы докл. IV Всесоюзи. совещ. «Электрические свойства и строение стеклообразных систем», Ереван, 1977, стр. 64.
- 6. Р. Л. Мюллер. Электропроводность стеклообразных веществ, Изд. ЛГУ, Л., 1968.
- 7. К. А. Костанян, В. Г. Джавадян, Физика и химия стекла, 3, 529 (1977).

2ЦЗЧЦЧЦЪ ₽РГРЦЧЦЪ ЦГОЦЧРР АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XXXI, № 10, 1978

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.35+547.315.1+547.362.

25

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ

LIV. НЕКОТОРЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНИЛГАЛОГЕНИДОВ

М. Г. ВОСКАНЯН, А. А. ПАШАЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 IV 1978

Используя структурные особенности и специфичное поведение вишплацетиленовых галогенидов в реакции Гриньяра, разработан способ получения вишплалленовых, винилацетиленовых углеводородов и их производных.

Табл. 1, библ. ссылок 7.

Недавно нами было установлено, что продукты, получаемые при использовании в реакции Гриньяра винилэтинилкарбинилгалогенидов, обладают винилалленовой структурой [1]. В продолжение этих исследований с целью выявления влияния заместителей у двойной связи на ход взаимодействия магния с винилэтинилкарбинилгалогенидами были вовлечены в реакцию системы с алкильными заместителями либо у α- или β-углеродных атомов, либо у обоих углеродных атомов винильной группировки. Проведенные исследования показали, что при действии на раствор изопропенилэтинилкарбинилхлоридов I в смеси тетрагидрофурана и диэтилового эфира или даже в диэтиловом эфире металлическим магнием образуются производные хлористого изопропенилалленилмагния II.



Интересно, что в случае изопропенилацетиленового первичного галогенида (I, R=R'=H) получается смесь изопропенилалленил- (II, R и-R'=H) и изопропенилпропаргил (III, R=R'=H) магния. Далее оказалось, что пропенил- или изобутенилэтинилкарбинилгалогениды IV не только трудно взаимодействуют с магнием, но и в аналогичных условиях дакут производные хлористого, пропенил- или изобутенилэтинилкарбинилмагния V.

$$RR'C(CI)C \equiv CCR'' = CHCH_3 \longrightarrow RR'C(MgCI)C \equiv CCR'' = CHCH_3$$

$$IV \qquad V$$

$$R' = H CH_3$$

Сопоставление этих данных с данными, полученными нами ранее [1], показывает, что винилэтинилкарбинилгалогениды, содержащие геминально замещенные винильшые группы, образуют с магнием комплекс Гриньяра, имеющий алленовое строение, в то время как с вициинльной алкеновой группировкой—винилацетиленовое строение. Причина различного поведения указанных систем, по всей вероятности, кроется в том, что отрицательный заряд образующегося карбаниона стремится запять орбиталь с большим S-характером, что легко осущестиляется в первых случаях. По-видимому, появление метильной группы у концевой метиленовой группы вследствие положительного индуктивного эффекта, способствующего общей поляризации ениновой группировки, приводит к дестабилизации винилалленовой формы магнийоргаиического соединения, в результате чего электронная пара вынуждена локализоваться на более замещенном конце системы.



Реактив Гриньяра II, приготовленный из изопропенилэтинилкарбинилхлоридов, при обработке водным раствором хлористого аммония образует изопропенилаллены VII с хорошими выходами, однако при действии на него ацетоном получаются исключительно карбинолы, имеющие изопропенилацетиленовое строение VI.

Отметим, что при гидролизе комплекса Гриньяра, приготовленного из первичного хлорида (I, R u R'=H), наряду с винилалленом (VII, R и R'=H) получается также метилизопропенилацетилен (VIII) в соотношении 2:1. Последний был синтезирован также посредством проиотропной перегруппировки структурно изомерного аллена (VII, R= R'=H) путем нагревания в присутствии трет. бутилата калия. При обработке комплекса Гриньяра II водным раствором хлористого аммония имеет место образование димеров IX, замещенных диизопропенилпропаргильных углеводородов. В случае замещенных винилпропаргильных комплексов V последние являются основными продуктами реакции.



Строение всех полученных соединений установлено изучением их ИК и ПМР спектров, а также идентификацией некоторых из них с известными образцами. ИК спектры VII, v, cm^{-1} : 1955—1960 (аллен. групп.), 880, 1615—1630, 310 (изопропенильн. группа), причем углеводород (V, $R = R' = CH_3$) описан в [2], однако характеризующие его константы не совпадают с константами синтезированного нами соединения. В связи с этим была тщательно исследована индивидуальность полученного намн диметилизопропенилаллена данными ГЖХ, ИК и ПМР спектров. В ИК спектрах имеются интенсивные полосы поглощения в области аллена при 1960 и изопропенильной группировки при 880, 1630, 3075 cm^{-1} . В спектре ПМР, δ , м. д. CH_3 1,70(д), CH_3 (изопропенильн.) 1,65, $CH_2=4,77$ (м); CH 5,75 (кв. кв.); J_{CH_3-H} 3 гц.

Строение соединения VI подтверждено данными ИК спектров, в когорых присутствуют частоты, характерные для тройной связи (2220 см⁻¹), терминально замещенного винила (3090—,1625, 880) и гидроксила (3390—3510).

Метилизопропенилацетилен VIII и диендииновый углеводород IX были идентифицированы сравнением их констант с константами известных образцов [3, 7] и по ГЖХ.

Поведение реактива Гриньяра, полученного из изопропенилэтинилкарбинилхлорида, по отношению к триметилхлорсилану и окиси этилена оказалось неожиданным. Так, в отличие от хлористого винилалленилмагния [6] II (R=R'=алкил) даже в присутствии однохлористой меди. не взаимодействует с триметилхлорсиланом, а при R=R'=H реакция протекает гладко при комнатной температуре и в отсутствие катализатора, в результате образуется силилорганический енин XII. При применении окиси этилена преимущественно образуется винилалленовый спирт XII наряду с ениновым карбинолом XIV (5:1 по ГЖХ)



Таким образом, строение комплексов Гриньяра, образующихся из алкилзамещенных винилпропаргильных галогенидов, сильно зависит от положения заместителей у винильной группы. Заместители в α-положении системы приводят к комплексам пентатриенового, а в β-положении кратной связи—енинового строения. При взаимодействии комплексов с электрофилами направление реакции зависит от строения комплекса и природы электрофила.

Следует отметить, что при рассмотрении механизма взаимодействия комплекса Гриньяра с различными электрофилами мы отдали предпочтение представлению протекания реакции через циклическое переходное состояние, однако при этом не исключается возможность непосредственного образования алленов из алленового (II), а ащетиленов из ацетиленового (III, IV) комплексов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометрах UR-10, UR-20. Спектры ПМР⁻⁻ записаны на приборе «Perkin—Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 *мгц.* В качестве внутреннего стандарта применялся ТМС. ГЖХ проводилась на приборе ЛХМ-8МД, I модели, колонка 2 м×3 *мм*, наполнитель 5% силикон XE-60 на хроматоне N—AW (0,2—0,25 *мм*). Газ-носитель—ге-лий (60 *мл/мин*).

Общее описание взаимодействия реактива Гриньяра II с водой. К смеси 2,4 г (0,1 моля) магния, 0,1 г кристаллического йода и 10—15 мл. тетрагндрофурана прикапывалось 2—3 г изопропенилэтинилкарбинилгалогенида. Затем добавляли 30 мл тетрагидрофурана, 40 мл диэтилового эфира и в течение 30 мин. оставшуюся от 0,1 моля часть галогенида. Реакционная смесь перемешивалась 2—3 часа при 20°, охлаждалась до—10—15°, гидролизовалась насыщенным раствором хлористого аммония, экстрагировалась эфиром, сушилась над сульфатом магния и после отгонки растворителя остаток перегонялся. Физико-химические констаиты полученных изопропенилалленов V приведены в таблице.

Таблица

R	R1	Выхол, °/.	Т. кип., С°/ <i>мм</i>	n ²⁰	d ²⁰	найдено С	•/• вичис- лено	найдено Н	•∕• Эытнс- лено			
CH ₃ CH ₃ H CH ₃ (C	CH ₃ C ₂ H ₅ C ₃ H ₇ CH ₂) ₃ CH ₂ <i>uso</i> -C ₄ H ₃	61 71 59* 72 73	40-41/40 46-47/20 55-56/15 64-65/3 6264/14	1,4790 1,4820 1,4805 1,5160 1,4810	0,7775 0,7795 0,7810 0,8999 0,8887	88,20 88,52 89,20 88,95	88,88 88,52 89,18 89,18	10,95 11,08 10,20 10,61	11,12 11,48 10,82 10,82			
CH3	C ₄ H ₈	74	75-76/12	1,4830	0,8900	89,25	89,18	10,57	10,82			

Изопрочения вления У

• По данным [5], т. кип. 62-65/33 мм, пр 1,4800, d4 0,7575.

2,5,5,6,6-Пентаметилгексен-1,3-ин-6-ол. К реактиву Гриньяра, полученному из 7,12 г (0,05 моля) диметилизопропенилэтинилхлорметана и 1,2 г (0,05 моля) магния, при—10—15° по каплям прибавлялось 2,9 г (0,05 моля) ацетона. После гидролиза насыщенным раствором хлористого аммония получено 4,85 г (52,5%) VI, т. кип. 56—58°/2 мм, п²⁰_D 1,4860, d²⁰ 0,8999. Найдено %: С 79,55; Н 10,55. С₁₁Н₁₈О. Вычислено %: С 79,51; Н 10,84. Смолистый остаток 2 г.

1-Триметилсилил-4-метил-4-пентен-2-ин. К раствору реактива Гриньяра, полученному из 1,2 г (0,05 моля) магния и 5,75 г (0,05 моля) 1-хлор-4-метилпентен-2-ина, при комнатной температуре прибавлялось 5,4 г (0,05 моля) триметилхлорсилана. Реакционная смесь перемешивалась 3—4 часа, после чего гидролизовалась насыщенным раствором хлористого аммония. Получено 4,2 г (55%) 1-триметилсилил-4-метил-4пентен-2-ина (XII), т. кип. 50—51°/12 мм, п²⁰ 1,4630, d²⁰ 0,7912. Найлено %: С 70,87; Н 10,11; Si 17,95. С₈H₁₆Si. Вычислено %: С 71,05; Н 10,53; Si 18,42. ИК спектр, v, см⁻¹: С=С 2220, С(СН₃)=СН₂ 880, 1635, 3090. ПМР-спектр, д. м. д.: СН₃ 0,05 (с), СН₃ (изопропенильный) 1,75 (м), СН₂ 1,48 (с), СН₂=5,0 (м). Смолистый остаток 1,5 г.

2-Метил-1,3,4-пентатриен и 2-метилпентен-1,3-ин. Реактив Гриньяра, полученный из 19 г (0,165 моля) изопропенилэтинилхлорметана и 3,96 г (0,165 моля) магния, гидролизовался насыщенным раствором хлористо-

754

го аммония. Получено 7,9 г (60%) смеси VII (R=R'=H) и VIII в соотношении 2:1 (по ГЖХ), т. перегонки 67—78°/680 мм, n_D^{20} 1,4670, d_4^{20} 0,7285 [5]. Выделено также 1,4 г высококипящей фракции (80— 100°/4 мм), когорая недостаточно исследована. Смолистый остаток 2,3 г.

2-Метилпентен-1,3-ин. З г смеси VII (R=R'=H) и VIII перемешали с 3 мл ДМСО и 1,5 мл раствора, приготовленного из 10 г трет. бутилового спирта, 10 г трет. бутилата калия и 150 мл ДМСО. Смесь нагревалась 1 час при 60°, затем добавлялось 20 мл воды и смесь экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт промывался водой, сушился над хлористым кальцием. Выделено 1,8 г (60%) VIII, т. кип. 73—75°/680 мм, п²⁰ 1,4495, d²⁰ 0,7490]7].

Гидролиз реактива Гриньяра, полученного из диметилизобутенилэтинилхлорметана. Реактив Гриньяра, полученный из 7,8 г (0,05 моля) диметилизобутенилэтинилхлорметана и 1,2 г (0,05 моля) магния, гидролизовался по методу [1]. Получено 1,4 г (23%) Х (R"=CH₃), т. кип. 50—52°/23 мм, п²⁰ 1,4815, d²⁰ 0,7560. Найдено %: С 88,41; Н 11,30. С₉Н₁₄. Вычислено %: С 88,52; Н 11,48.

Получено также 3.2 г (51,6%) XI (R"=CH₃), т. кип. 117—119°/3 мм, n_D²⁰ 1,5090, d²⁰ 0,8620 [4].

Гидролиз реактива Гриньяра, полученного из диметилпропенилэтинилхлорметана. Аналогично из 7,1 г (0,05 моля) диметилпропенилэтинилхлорметана и 1,2 г (0,05 моля) магния получено 0,5 г (9,5%) X (R"=H), т. кип. 32-33°/20 мм: п²⁰_D 1,4855, d²⁰ 0,7620. Найдено %). С 88,47; Н 11,05. С₈Н₁₂. Вычислено %): С 88,88; Н 11,12.

Получено также 2,8 г (52%) XI (R"=H), т. кнп. 80—82°/3 мм, п_D²⁰ 1,5060, d₄²⁰ 0,8590 [4].

Взаимодействие реактива Гриньяра II ($R = R_1 = H$) с окисью этилена. Из 6,9 г (0,06 моля) изопропенилэтинилхлорметана и 1,44 г (0,06 моля) магния в среде диэтилового эфира приготовлен реактив Гриньяра. Взаимодействием последнего с 4,4 г (0,1 моля) окиси этилена получено 4,5 г (60%) смеси XIII и XIV в соотношении 5:1 (по ГЖХ), т. перегонки 70—72°/2 мм, n_{20}^{20} 1,5090, d^{20} 1,0572. Найдено %: С 77,25; Н 9,58. C₆H₁₂O. Вычислено °/₀: С 77,41; Н 9,69. ИК спектр, v, cm^{-1} : C=C=C 1945, C(CH₃)=CH₂ 1625, 3110, OH 3300—3520, C=C 2230. ПМР спектр, δ , м. д.: CH₃ 1,78 (м), OCH₂ 3,65 (т.), CH₂ 2,32 (м), CH₂=C(CH₃), CH₂=C = 4,75—5,25 (м).

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LIV. ՄԻ ՔԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆԻԼ-ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՑԱՆ, Ա. Ա. ՓԱՇԱՑԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՏԱՆ

Օգտագործելով վինիլացետիլենային Հալոգենիդների կառուցվածջային։ առանձնահատկությունները և յուրօրինակ վարջը Գրինյարի ռեակցիայում՝ մշակված է վինիլալենային, վինիլացետիլենային ածխաջրածինների և նրանց - ածանցյալների ստացման եղանակ։

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LIV. SYNTHESIS BASED ON SUBSTITUTED VINYLETHYNYLCARBINYL HALIDES

M. G. VOSKANIAN, A. A. PASHAYAN and Sh. H. BADANIAN

A method of preparation of vinylallenic, vinylacetylenic hydrocarbons and their derivatives has been proposed using the structural peculiarities and specific behaviour of vinylacetylenic halides in the Grignard reaction.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 791 (1975): Ш. О. Баданян, А. А. Пошаян, С. В Аракелян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 29, 53 (1976).
- 2. A. F. Thompson, E. N. Shaw, J. Am. Chem. Soc., 64, 363 (1942).
- 3. Ш. О. Баданян, Ж. А. Чобанян, Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 28, 467 (1975).
- 4. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. А. Налбандян, Ш. О. Баданян, Арм. хнм. ж., 29, 156 (1976).
- 5. А. П. Хримян, А. В. Карапетян, Ш. О. Баданян, Арм. хнм. ж., 30, 307 (1977).
- 6. А. А. Пашаян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хнм. ж., 30, 992 (1977).
- .7. А. А. Петров, Б. С. Купин, Т. В. Яковлева, К. С. Мингалева, ЖОХ, 29, 3732 (1959).

2 Ц 3 Ч Ц Ч Ц Ъ ₽ Р Г Р Ц Ч Ц Ъ Ц Г U Ц 9 Р Р АРМЯНСКИЯ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XXXI, № 10, 1978

УДК 547.833.1: 547.833.3

производные изохинолина

XIII. СИНТЕЗ ГИДРОХЛОРИДОВ 1-АРИЛАЛКЕНИЛ (ИЛИ АЛКЕНИЛ)-3,6,7-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОХИНОЛИНА И ГИДРИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ

Э. А. МАРКАРЯН и Г. К. АЙРАПЕТЯН

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

Потсупило 23 XI 1977

Циклизацией по Бишлеру-Напиральскому из N-арилалкиламидов замещенных с, βиснасыщенных кислот (VII) были получены гидрохлориды 1-арилалкенил (или алкеиил) 3,6,7-замещенных 3,4-дигидроизохинолинов III, IV, которые восстановлены алюмогидридом лития (АГЛ) в соответствующие 1,2,3,4-тетрагидроизохинолины V, VI. Гидрохлориды последних получены также циклизацией соответствующих иминосоединений Х. Дегидрированием 3,4-дигидроизохинолинов III, IV получены производные изохинолина I, II в виде гидрохлоридов.

Табл. З. библ. ссылок 5.

В продолжение исследований по синтезу и изучению биологических свойств производных изохинолина [1—3] нами получены 1-арилалкенил (или алкенил)-3,6,7-замещенные производные изохинолина I, II и его гидрированные аналоги III—VI.



В синтезе производных изохинолина исходными соединениями служили N-арилалкиламиды замещенных α,β-ненасыщенных кислот VII [4], циклизацией которых по Бишлеру-Напиральскому получены со-

3. $R^1 = R^2 = C_e H_e$, $R^3 = H$

Армянский химический журнал, XXXI, 10-3

r. $R^1 = (CH_3O)_3C_6H_3$, $R^3 = R^3 = H$
ответствующие 3,4-дигидроизохинолины III, IV. Последние, с одной стороны, были восстановлены до 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов V, VI, с другой—дегидрированием превращены в производные изохинолина I, II.



При восстановлении 3,4-дигидроизохянолинов III, IV как АГЛ [5], так и боргидридом натрия [2], наряду с гидрированием С=N-связи восстанавливается С=С связь заместителя в первом положении.

Для специфичного проведения реакции восстанавливали гидрохлориды III, IV при 0.- 2°. В результате производные 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов V, VI получаются в чистом виде с выходами 44—84%.

В случае R⁵ = CH₃O 1,2,3,4-тетрагидроизохинолины VI получены также циклизацией по Пиктэ-Шпенглеру гидрохлоридов соответствующих шиффовых оснований Ха, б. Последние получены конденсацией гомовератриламина (VIII) с альдегидами акриловой и кротоновой кислот (IXa, 6).



Дегидрированию палладием на сульфате бария были подвергнуты как 3,4-дигидро-, так и 1,2,3,4-тетрагидроизохинолины (III, IV и V, VI). При этом выходы мало отличаются (60 и 70%), что делает целесообразным подвергать дегидрированию производные 3,4-дигидроизохинолинов III, IV.

В ИК спектрах 3,4-дигидроизохинолинов III, IV обнаруживаются полосы поглощения C = C + C = N связей (1620—1640 и 1650—1670 см⁻¹, соответственно). Последнее поглощение отсутствует в ИК спектрах 1,2, 3,4-тетрагидроизохинолинов V, VI, в которых присутствуют полосы поглощения C = C + N связей (1640—1650 и 3250—3350 см⁻¹).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. Тонкослойная хроматография (TCX) проведена на окиси алюминия II степени активности, элюент—бензол-ацетон (4:1), проявитель—пары йода.

Гидрохлорид 1-стирил-3-жетил-3,4-дигидроизохинолина (H1в). Смесь 12 г (0,04 моля) амида VII ($R^1 = C_8H_5$, $R^2 = R^3 = H$, $R^5 = H$), 60 г (0,4 моля) хлорокиси фосфора и 6 г (0,04 моля) фосфорного ангидрида в 150 мл толуола кипятят 6 час. Растворитель отгоняют, к остатку добавляют 150 мл воды, подщелачивают 10% раствором карбоната натрия до рН 9—10, экстрагируют бензолом. После удаления растворителя остаток растворяют в смеси бензол-эфир и действием эфирного раствора хлористого водорода получают гидрохлорид, который перекристаллизовывают из смеси этанол-эфир. Выходы и физико-химические константы приведены в табл. 1.

Таблица 1

ние-	D1	Р1 R3 R3 R4 R5 5 (атам		Т. пл., °С.	С Найдено, •/.		Вычислено,				
Соед	R-			R.	R	Выхо	а афир		CI-	N	CI-
IIIa	Н	н	н	СН,	Н	64,3	108-110	8,50	17,4	8,20	17,1
1116	CH3	Н	H	CH3	Н	86,5	145-147	6,01	15,42	6,25	15,86
Illa	C _s H _s	Н	Н	CH,	Н	80,2	102-103	5,08	12,50	4,93	12,1
IIIr	(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₃	١H	Н	СН,	Н	46,6	163-164	4,19	10,85	4,10	10,34
Шд	C _s H ₅	Н	CH3	CH3	Н	67,1	138-140	4,46	11,88	4,67	11,91
Ille	C _s H ₅	CH,	CH3	CH,	Н	82,5	79-80*	4,13	11,87	4,50	11,40
IVB	C _s H ₅	Н	н	Н	CH3O	79,8	110-112	4,50	10,43	4,27	10,8.
IVr	(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₅	Н	н	Н	CH3O	57,2	178-179	3,16	8,96	3,59	9,09
IVA	C ₆ H ₅	Н	CH3	H	CH ₃ O	59.0	80-82*	3,79	10,00	4,09	10,38
IVe	C ₆ H ₅	CH,	H	Н	CH ₃ O	74,1	84-85*	4,35	10,83	4,09	10,38
IV*	C _s H _s	CH3	CH,	Н	CH ₃ O	77,4	65-66*	4,40	10,21	3,94	9,94
IV3	C ^e H ²	C ₆ H ₅	Н	н	СН3О	65,0	98—99	4,00	8,73	3,46	8,74

Гидр охлориды 1-арилалкения (или алкения)-3,6.7-замещенных 3.4-дигидроизохинолинов (III, IV)

* Гигроскопичны.

ИК спектр IIIв, см⁻¹: 1665 (C=N), 1640 (C=C), 1600 и 1580 (C=C аромат.).

Остальные 3,4-дигидронзохинолины III получают аналогично (при получении IV в-з циклизацию амидов VII проводят без фосфорного ангидрида). Выходы и физико-химические константы приведены в табл. 1.

Гидрохлориды 1-арилалкенил (или алкенил)-3,6,7-замещенных 1,2, 3,4-тетрагидроизохинолинов (V, VI). 1. К суспензии 0,02 моля гидрохлорида соответствующего III, IV в 150 мл абс. эфира при 0—2° прикапывают эфирный раствор 0,04 моля АГЛ, перемешивают при этой температуре 16 час. После разложения избытка АГЛ и комплекса 10 мл 5% Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян

раствора едкого натра смесь отфильтровывают, растворитель удаляют, остаток растворяют в смеси бензол-эфир и получают гидрохлорид, который перекристаллизовывают из смеси этанол-эфир. Выходы и физико-химические константы приведены в табл. 2.

Таблица 2

				•						_	
He-		ра ра ра ра ра 5 5 (отем		Т. пл., °С	Найдено, •/。		Вычислено,				
Соедни	R1 .	K4	K.	K	Ro	Выхо	эфир)	N	C1-	N	CI-
Va	н	н	н	СН₃	н	44,2	171-172	6,48	17,29	6,67	16,99
٧٥	CH3	Н	H	CH3	H	59,0	208-210	6,26	15,53	6,25	15,92
٧в	C _e H ₅	Н	Н	CH3	Н	62,3	222-223	5,00	12,40	4,89	12,41
V۲	(CH3O)2C.H3	Н	Н	CH3	Н	80,5	227-228	4,05	10,25	3,81	10,50
νд	C _s H ₅	Н	CH3	CH3	H	82,0	165—166	4,78	11,47	4,69	11,85
Ve.	C _s H ₅	CH3	CH3	CH3	Н	57,2	132-133	4,30	10,24	4,02	10,20
Via	Н	H	Н	Н	CH3O	55,5	131—132	5,28	13,66	5,48	13,85
V16	CH3 -	Hi	Н	Н	CH3O	78,3	130-131	5,52	12,86	5,19	13,14
VIB	C _s H _s	Н	Н	Н	CH,O	63,2	105—106	4,24	10,23	4,22	10,68
VIr	(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	Н	н	Н	CH3O	69,0	174-175	4,00	8,75	3,53	8,92
VIA	C ₆ H ₅	Н	CH,	H	CH3O	69,5	75-76*	4,01	10,37	4,07	10.29
Vie	C _s H _s	CH3	Н	Н	CH3O	62,0	95-96*	4,44	10,59	4,07	10,28
VIж	C _s H ₅	CH3	CH3	Н	CH,O	84,0	238-239	3,74	9,82	3,91	9,86
VI3	C _s H ₅	C.H.	Н	Н	CH3O	78,2	135-136	3,27	8,43	3,46	8,72
					-				-		

Гидрохлориды 1-арилалкения (или алкения)-3,6,7-замещенных 1,2,3,4-тетрагидроизохиполинов (V, VI)

* Гигроскопичны.

2. К эфирному раствору 0,56'г (0,015 моля) АГЛ прибавляют эфирный раствор 1,7 г (0,01 моля) 3,4-дигидроизохинолина IIIа. Смесь перемешивают при комнатной температуре 16 час. Обработка и выделение аналогично І. Т. пл. гидрохлорида (до перекристаллизации) 145— 147°, ТСХ дала два пятна: R¹ 0,43 и R² 0,68. После перекристаллизации из смеси этанол-эфир т. пл. 171—172° (табл. 2), R, 0,43.

3. К метанольному раствору 4,5 г (0,016 моля) гидрохлорида IIIв при 0—2° небольшими порциями добавляют 1,2 г (0,032 моля) боргидрида натрия, перемешивают при этой температуре 5 час. Растворитель удаляют, добавляют 50 мл воды и экстрагируют бензолом, получают гидрохлорид, т. пл. (до перекристаллизации) 162—165°, ТСХ дала два пятна: R¹ 0,69 и R² 0,85. После перекристаллизации из смеси этанолэфир т. пл. 222—223° (табл. 2), R, 0,69.

Гидрохлорид N-(3,4-диметоксифенилэтил)-2-пропенилимина (Ха). Смесь 5 г (0,03 моля) амина VIII, 3 г (0,05 моля) альдегида IXа и 1 г гидрохинона в 50 мл бензола кипятят с водоотделителем до прекращения выделения воды. Бензол удаляют, остаток растворяют в абс. эфире

Производные изохинолния

и получают гидрохлорид, который перекристаллизовывают из смеси этанол-эфир. Выход 7,0 г (98,8%), т. пл. 126—127°, R_f 0,80. Найдено %: N 5,28; CI⁻ 13,50. C₁₃H₁₇NO₂·HCl. Вычислено %: N 5,48; CI⁻ 13,87.

Аналогично получают имин Хб: выход 90,5%, т. пл. 120—122°. R_f 0,78. Найдено %: N 5,44; CI⁻ 13,38. C₁₄H₁₉NO₂·HCl. Вычислено %: N 5,19; CI⁻ 13,52. ИК спектр, см⁻¹: 1670 (C=N), 1640 (C=C), 1600 и 1580 (C=C аромат.).

ulle-	R1			DI	R5 .		Р4 р5 5 Т. нл., С		Найде	9, ⁰	Вычн	слено, /•
Соеди	K.	K*	R	K*	R ³	Выхо	о (этанол- эфир)		C1-	N	CI-	
16	СН3	н	н	сн,	н	60,0	165-167	6,50	16,41	6,37	16,10	
le	C _s H ₅	CH3	CH3	CH3	Н	66,0	108-109	5,08	11,07	4,54	11,48	
Пд	C ₆ H ₅	Н	CH3	Н	CH₃O	74.5	68-69*	4,26	9,98	4,14	10,40	
lle	C ₆ H ₅	CH3	Н	Н	CH ₃ O	60,2	82-83*	3,92	10,10	4,14	10,40	
Шж	C ₆ H ₅	CH ₃	CH3	Н	CH ₃ O	75,5	87—88*	4,00	9,86	3,96	9,98	
113	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	н	H	CH3O	61,5	192-193	3,20	8,45	3,46	8,70	

Гидрохлориды 1-арилалкенил (или алкенил)-3,6,7-замещенных изохинолинов (I, II)

* Гигроскопичны.

Гидрохлорид 1-алкенил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (VI а, б). В 15 мл этанола растворяют 0,05 моля гидрохлорида Ха, б и смесь кипятят 12 час. Этанол удаляют, добавляют 20—30 мл воды, подщелачивают 10% раствором карбоната натрия до рН 9—10, экстрагируют бензолом и получают гидрохлорид, который перекристаллизовывают из смеси этанол-эфир. Выходы и т. пл. приведены в табл. 3. ИК спектр VIa, cm^{-1} : 3320 (N-H), 1640 (C=C), 1605 и 1580 (C=C аромат.). Гидрохлориды 1-арилалкенил(или алкенил)3,6,7-замещенных изохинолинов (I, II). В 30—40 мл тетралина растворяют 0,02 моля соответствующего 3,4-дигидро- или 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (III, IV или V, VI), добавляют 4—5 г 5% палладия на сульфате бария. Смесь кипятят 4 часа, отфильтровывают, добавляют 50 мл бензола и осаждают гидрохлорид, который перекристаллизовывают из смеси этанол-эфир. Выходы и физико-химические константы приведены в табл. 3.

ԻՉՈՔԻՆՈԼԻՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XIII. 1–ԱՐԻԼԱԼԿԵՆԻԼ (ԿԱՄ ԱԼԿԵՆԻԼ)–3,6,7–ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԻԶՈՔԻՆՈԼԻՆԻ ՀԻԴՐՈՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՎԱԾ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՑԱՆ և Գ. Կ. ՀԱՑՐԱՊԵՏՑԱՆ

Shղակալված α,β-չ Հագեցած ββուների Ν-արիլալկիլամիդները ենβարկվել են ցիկլացման և ստացվել են 3,4-դի Հիդրոիզոջինոլինի ածանցլալ-

Таблица 3

ներ, որոնք վերականգնվել են լիԹիումի ալյումոհիդրիդով համապատասխան 1,2,3,4-տետրահիդրոիզոքինոլինի ածանցյալների։ Վերջինները ստացվել են նաև Շիֆի հիմքերի ցիկլացմամբ։ 3-4-Դիհիդրոիզոքինոլինների դեհիդրումով ստացվել են իզոքինոլինի ածանցյալները։ Վերջնական միացությունները բնութագրվել են հիդրոքլորիդների տեսքով։

ISOQUINOLINE DERIVATIVES

XIII. SYNTHESIS OF 1-ARYLALKENYL-(OR-ALKENYL)-3,6,7-SUBSTITUTED ISOQUINOLINE HYDROCHLORIDES AND HYDROGENATED DERIVATIVES

E. A. MARKARIAN and G. K. HAYRAPETIAN

3,4-Dihydroisoquinoline derivatives have been obtained by the cyclization of substituted α,β -unsaturated acid N-arylalkyl amides. The former have been reduced to the corresponding 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline derivatives with lithium aluminum hydride. These have been prepared also by the cyclization of Schiff bases. Dehydration of 3,4-dihydroisoquinolines yielded the corresponding isoquinoline derivatives.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, К. Ж. Маркарян, Арм. хнм. ж., 29, 591 (1976).
- 2. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, К. Ж. Маркарян, Арм. хим. ж., 28, 829 (1975).
- 3. А. Л. Миджоян, Э. А. Маркарян, Т. М. Мартиролян, Л. П. Соломина, Э. С. Марашян, ХГС, 1971, 1683.
- 4. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 28, 317 (1975).
- 5. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Т. М. Мартиросян, С. С. Василян, ХГС, 1969, 529.

2 Ц 3 Ч Ц Ч Ц Ъ Р Р Р Р Ц Ч Ц Ъ Ц Г И Ц Գ Р Р АРМЯНСКИЯ ХИМИЧЕСКИЯ ЖУРНАЛ

XXXI, № 10, 1978

УДК 678.643.425

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20, ОТВЕРЖДЕННОЙ СМЕСЯМИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ, КОМПЛЕКСАМИ СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ С ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМЕНОМ

М. Б. ОРДЯН, Л. Г. РАШИДЯН, Г. Б. АГІВАЗЯН, А. А. АКОПЯН, А. Г. ОГЛНДЖАНЯН к Н. А. АВАНЕСЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 13 І 1978

Изучены влияние на горючесть и некоторые физико-механические свойства эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной двойными и тройными смесями ароматических днаминов, модификации смолы комплексами солей некоторых металлов с триэтилентетрамином.

Рнс. 2, табл. 4, библ. ссылок 3.

Проблема получения негорючих и самозатухающих композиций является одной из актуальных задач полимерной химии.

Целью настоящего исследования являєтся изучение влияния отверждения ЭД-20 двойными и тройными смесями ароматических диаминов и ее модификации комплексами на горючесть, а также на физико-механические свойства композиции.

В качестве отвердителей ЭД-20 использовались м-фенилендиамин (МФДА), 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ) и 4,4'-диаминодифенилоксид (ДДО). Режим отверждения [1]: 1—2 часа при 85° и 4 часа при 100° (табл. 1). Образцы испытывались на горючесть по стандартной методике определения кислородных индексов [2].

Таблица 1

Отвердитель	мфда	ддм	ДДО
Соотношение смола сотвердитель	6:1	4:1	3,4:1
КИ, ⁰/₀ О₂	21,9	23,5	26,13
Теплостойкость по Вика	117°	119,5°	

Отверждение проводилось также бинарными и тройными смесями этих диаминов. Соотношение смола : отвердитель рассчитывалось из условия эквимольности. Результаты испытаний на КИ и другие показатели приведены в табл. 2, 3.

				Таолица 2			
	ДДМ : МФДА						
Показатели	9:1	8 : 2	7:3	6 : 4			
Весовое соотношение смола з отвер- дитель	3,4:1	3,7:1	3,9±1	4,3:1			
Разрушающее иапряжение при ста- тическом изгибе, кГс/см ²	1449,74	1433,23	1415,26	1280,65			
Ударная вязкость, кГс.см/см ²	16,39	29,01	14,79	12,49			
Теплостойкость по Вика, °С	116,5	113,5	119	106			
Твердость по Бринеллю, кГс/жм ²	21,3305± 0,3080	21,0799± 0,2121	21,5718 <u>+</u> 0,3943	20,7390 <u>+</u> 0,3266			
КИ, % О1	26,13	26,13	26,13	26,13			

Таблица 3

100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100		ддм : МФДА : ДДО					
Показателн	4:5:1	6:3:1	7:2:1	8:1:1			
Весовое соотношение смола : отвер- дитель	4,5:1	4:1	3,7:1	3,4:1			
Разрушающее напряжение при ста- тическом изгибе, кГс/см ²	1259,1	1276,56	1150,56	1061,51			
Ударная вязкость, кГс.см/см3	6,3	2,58	6,88	6,44			
Теплостойкость по Вика, °С	92	102,5	117	117			
Твердость по Бринеллю, кГс/мм ²	18,0737 <u>+</u> 0,5545	19,8888± 0,7981	18,5481 <u>+</u> 0,4682	17,8887 <u>+</u> 0,3434			
КИ, ⁰/₀ О₃	26,34	27,29	27,7	27,7			

Из данных табл. 2 видно, что добавление 10% МФДА к ДДМ приводит к повышению КИ. Дальнейшее повышение содержания МФДА в отвердителе не влияет на КИ. Отверждение бинарной смесью не ухудшает основных физико-механических показателей.

При отверждении бинарной смесью ДДМ-ДДО готовились системы с соотношением компонентов 90:10, 80:20, 70:30, соответственно. КИ смолы, отвержденной смесью ДДМ: ДДО=90:10, равен 23, 13. С увеличением содержания ДДО увеличивалась хрупкость образцов—они крошились уже при извлечении из формы.

Результаты табл. З позволяют сделать следующие заключения: 1. увеличение содержания ДДМ в отверждающей системе приводит к повышению КИ; 2. увеличение содержания ДДМ от 70 до 80% от веса отвердителя не приводит к изменению КИ: 3. теплостойкость по Вика повышается с увеличением КИ; 4. основные физико-механические покаватели смолы не ухудшаются по сравнению со смолой, отвержденной ДДМ.

Следовательно, использование бинарных и тройных смесей отвердителей более целесообразно, чем чистых диаминов. Предпочтительны смеси ДДМ: МФДА=8:2 и ДДМ: МФДА: ДДО=7:2:1 или 8:1:1.

Можно было ожидать, что комплексные соединения некоторых металлов переменной валентности с органическими аминами будут служить антипирующими модификаторами эпоксидной смолы, т. к., с одной стороны, они содержат подвижный атом водорода и, следовательно, являются антиоксидантами, с другой, при горении окислы некоторых металлов могут образовать достаточно плотную пленку на границе полимер—газовая фаза, благодаря чему произойдет затухание пламени.

Из патентной литературы известна модификация эпоксидных смол комплексами солей металлов с алифатическими аминами [3], имеющая целью получение компаундов высокотемпературного отверждения. В настоящей ряботе исследуется влияние содержания комплексов в эпоксидных композициях на горючесть последних. Для модификации использовались триэтилентетраминные (ТЭТА) комплексы:

> [Ce TЭTA](OCOCH₃)₃ [Ce TЭTA]₂(SO₄)₃ [Co TЭTA]Cl₂ [Mn TЭTA]Cl₂

[Ni₂ TЭTA₃]Cl₄ [Ni₂ TЭTA₃](SO₄)₂ [Cr TЭTA](OCOCH₃)₃

Отвердителем бралась тройная смесь ДДМ: МФДА:ДДО=8:1:1. Данные о КИ в зависимости от содержания катиона в образце при-

ведены на рис. 1, 2.





Рнс. 1. Зависимость КИ ЭД-20, отвержденной ДДМ: МФДА: ДДО (8:1:1), от содержания комплексов: 1 — [Ni₂ ТЭТА₃](SO₂)₂. 2 — [Ni₂ ТЭТА₃]Cl₄, 3 — [Mn ТЭТА]Cl₂, 4 — [Co ТЭТА]Cl₂.

Рис. 2. Зависимость КИ ЭД-20, отвержденной ДДМ: МФДА: ДДО (8:1:1), от содержания комплексов: 1 — [Ce TЭТА](OCOCH₃)₃, 2 — [Ce TЭТА]₂(SO₄)₃, 3 — [Cr TЭТА](OCOCH₃)₃.

Модификация комплексами в целом приводит к сложной зависимости КИ от % Ме. На характер кривой влияет как металл, так и анион. Значительное увеличение КИ наблюдается только при введении комплекса [MnTЭTA] Cl₂ (до 0,24% Mn). Данные о влиянии содержания комплекса на физико-механические свойства и на КИ эпоксидной смолы, отвержденной ДДМ : МФДА : ДДО (8:1:1), приведены в табл. 4.

Таблица 4

	°/o Mn			
Показателн	0,08	0,24		
Разрушающее напряжение при ста- тическом изгибе, кГс/см ²	1195,97	1370,81		
Ударная вязкость, кГссм/см ²	14,0975	9,9727		
Теплостойкость по Вика, °С	144	123,5		
Твердость по Бринеллю, кГс/мм ²	19,9866 ± 0,2718	$21,2959 \pm 0,1332$		
КИ, %, О2	30,41	31,90		

Из данных табл. 4 видно, что введение 0,08—0,24% Мп приводит к значительному увеличению КИ без ухудшения физико-механических показателей. Теплостойкость по Вика понижается с увеличением КИ. Следовательно, при разработке огнестойких полимерных материалов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 можно с успехом применять отверждение трехкомпонентной системой ДДМ: МФДА: ДДО=8:1:1, сочетая его с модификацией триэтилентетраминным комплексом марганца [Mn TЭTA] Cl₂.

ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ԽԱՌՆՈԻՐԴՆԵՐՈՎ ԿԱՐԾՐԱՑՎԱԾ ԷԴ—20 ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԽԵԺԻ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՈՒՄԸ ՈՐՈՇ ՄԵՏԱՂՆԵՐՈՎ ԱՂԵՐԻ ԵՎ ՏՐԻԷԹԻԼԵՆՏԵՏՐԱՄԻՆԻՑ ՍՏԱՑՎԱԾ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐՈՎ

> U. P. OFTSUD, L. Z. PUTFSUD, P. P. USUUSSUD, Z. Z. ZUUAPSUD, U. S. OZUDZUDBUD & D. U. UUUDUBUD

Ուսումնասիրված է արոմատիկ դիամինների երկակի և եռակի խառնուրդներով կարծրացված ԷԴ—20 էպօքսիդային խեժի որոշ մետաղների և տրիէթիլենտետրամինից ստացված կոմպլեքսներով մոդիֆիկացման ազդեցությունը այրելիության և որոշ ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունների վրաւ

MODIFICATION OF THE EPOXIDE RESIN ED-20 HARDENED WITH MIXTURES OF AROMATIC DIAMINES BY MEANS OF COMPLEXES OBTAINED FROM CERTAIN METALS WITH TRIETHYLENETETRAMINE

M. B. ORDIAN, L. H. RASHIDIAN, G. B. AYVAZIAN, H. H. HAKOPIAN, A. F. OHANJANIAN and N. A. AVANESSIAN

The influence of the modification of the epoxide resin ED-20 hardened with binary and ternary mixtures of aromatic diamines by means of complexes of various metals with triethylenetetramine upon its combustibility and certain physico-mechanical properties has been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кодолов, Горючесть и огнестойкость полимерных материалов, Изд. «Химия», М., 1976.

M odern Plastics, 44, NT-II, 141 (1966).

3. Пат. США, № 2819233, 1958; Пат. США, № 3287303, 1966. Пат. Англин, № 836695, 1960.

2 ЦЗЧЦЧЦЪ ₽РГРЦЧЦЪ ЦГОЦЧРР АРМЯНСКИЯ ХИМИЧЕСКИЯ ЖУРНАЛ

XXXI, № 10, 1978

УДК 537.913.

СТРОЕНИЕ ТЕУКРИНА НІ-ДИТЕРПЕНОВОГО ЛАКТОНА

Г. Б. ОГАНЕСЯН и В. А. МНАЦАКАНЯН

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

Поступило 20 I 1978

На основании химических превращений, данных УФ, ИК, ПМР и масс-спектрометрии определено строение теукрина HI-3S-окси-10S-15,16-эпоюси-18-норклерода-4,13 (16),14-триен-19,6R : 20,12-диолактона.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 10.

Продолжая работу по установлению строения теукрина HI-дитерпенового фуролактона, выделенного [1] из Теисгіит hyrcanicum L. (дубровника гирканского), произрастающего на территории Армянской ССР, мы исследовали продукты его гидрирования и взаимодействия со спиртовой щелочью. Ранее [1] было показано, что теукрин H1 (1) изомерен теукрину A (II) [2] и отличается от него положением вторичноспиртового гидроксила, для которого исключалась возможность нахождения при С—1 и С—7. Таким образом, для выяснения строения I следовало уточнить расположение гидроксила и конфигурацию центров асимметрии.

Гидрированиє I в этаноле над палладнем привело к гидрогенолизу насыщенного γ -лактонного кольца и образованию дигидропроизводного, содержащего карбоксильную группу, что возможно лишь в случае нахождения кислорода лактона в аллильном положении к фурановому циклу. В метиловом эфире дигидропроизводного III сохранены фурановое кольцо, вторичноспиртовый гидроксил и α , β -ненасыщенное γ -лактонное кольцо. Судя по суммарной величине констант спин-спинового взаимодействия ($J_{AX} + J_{BX} = 18$ гц) сигнала водорода при С—6 в ПМР спектре III, а также I и его ацетата (таб. с вицинальными протонами), связь С—6—0 ориентирована экваториально к кольцу В.

Нагревание I со спиртовой щелочью привело к раскрытию обоих лактонных циклов (отсутствие полос поглощения лактонного карбонила в ИК спектре реакционной смеси), а при последующем подкислении смеси образовался продукт IV, содержащий лишь одно насыщенное γ -лактонное кольцо (ν 1765 см⁻¹), кетонную (ν 1720 см⁻¹) и α , β -ненасыщенную кислотную (ν 1660; 1697 см⁻¹) группы. Реакция сопровождалась отщеплением от I молекулы воды и переходом двутретичной двойной связи во вторичнотретичную.

Таблица

Спектры ПМР теукрина Н1 (I), его вцетата (I-Ac), метилового эфира дигидропроизводного (III), кетокислоты IV, метилового эфира кетокислоты (V)*

Протоны	Ie	I—Ac	III	IV	V
С-3—Н	4,60 y. c.	5,67 y.c.	4,53 м	$7,16 \tau$	$7,10 \tau$
С-5—Н	517-1 5		-	$(J_1 + J_2 - I)$ 4,21 y. g. (J=10)	4,26 у. л. (J=10)
С-6-Н	5.02 д. д. (J _{AX} + J _{BX} =18)	5,07 д. д. $(J_{AX} + J_{BX} = 18)$	4,93 д. д. (J _{AX} + J _{BX} =18)	-	-
C-7—2H	2,36 м 1,6 м	a	a	a	a
C-10—H	3,26 T $(J_1 + J_2 = 14)$	$3,33 \tau$ $(J_1 + J_2 = 14)$	3,28 м	ä	.8
С-11—2Н	$\begin{array}{c} 2,8 \text{ KB} \\ (J_{AX}=9; \ J_{AB}=14) \\ 2,2 \text{ KB} \\ (J_{BX}=8) \end{array}$	1H 2,72 кв $(J_{AX}=8; J_{AB}=14)$	a	a	A
С-12—Н	5,40 T $(J_{AX} + J_{BX} = 16)$	5,43 T $(J_{AX} + J_{BX} = 16)$	a	5,43 д. д. (J _{AX} +J _{BX} =16)	5,43 д. д. (J _{AX} + J _{BX} = 16)
C-14—H	6,35 м	6,40 м	6,23 м	6,43 м	6,40 M
С-15—Н н С-16—Н	7,43 м	7,47 M	7,16 м	7,43 м	7,47 M
C-17—3H	1,35 д (J=7)	1,35 д (J=7)	1,18 д (J=7)	1.08 л (J=6)	1,08 д (J=6)
Некоторые другне протоны	С-1—2Н 1,95—1,7 м С-8—Н 2,26 м	C-3—OCOCH ₃ 3H, 2,10 c	C-20=OCH ₃ 3H 3,73 c	1.200	C-19—OCH ₃ 3H 3,66 c

• Даны химические сдвиги в м. д. (д); в скобках приведены константы спин-спинового взаимодействия, гц. Сокращения: с — синглет, д — дублет, т — триплет, д. д. — дублет дублетов, м — мультиплет, у. с. — уширенный синглет, кв. — квартет, а — сделать отнесение не удалось.

При метилировании кетокислоты IV образовался метиловый эфир V, в ИК спектре которого отсутствовало поглощение гидроксильной группы, а полоса сложноэфирного карбонила накладывалась на кетонную. Эфир V дает присущие кетонам производные—оксим VI и 2,4-динитрофенилгидразон VII с характерным для несопряженных кетонов максимумом в УФ спектре (λ_{max} 365 нм; lge=4,31) [3].

В ПМР спектре эфира V имеется однопротонный триплет при 7,10 м. д. $(J_1+J_2=7\ \epsilon q)$, соответствующий β-винильному протону, сопряженному с карбоксилом [4], и обнаруживается отсутствующий в спектре I однопротонный уширенный дублет при 4,26 м д. $(J_{AB}=10\ \epsilon q)$, отвечающий протону при С—5. Нахождение этого сигнала в довольно слабом поле и отсутствие в ПМР спектре V сигнала протона при С-6 показывает, что при переходе от I к IV связь С—6—О превращается в кетонную. Таким образом, единственно возможным положением для двойной связи в IV и V является положение при С—3.

В условиях мягкого щелочного алкоголиза (нагревание с карбонатом натрия в метаноле) І образует ту же кетокислоту IV, а не ее метиловый эфир, как это имело место в случае теуквина (VIII) [5] и теуквидина [6].



Отсюда следует, что гидроксильная группа в I находится при С-3, т. к. именно аллильное ее положение способствует образованию IV. Отщепление протона из положения С—6 в процессе реакции облегчает отрыв гидроксил-иона от С-3 положения, активированного через двойную связь. Переход от I к IV может быть представлен схемой



Очевидность предлагаемого расположения гидроксила при С-3, а также строения I, IV и V следует из анализа данных масс-спектрометрии

этих соединений. В спектрах кетокислоты (IV) и кетоэфира (V) одним из наиболее высоконнтенсивных фрагментов является фрагмент а с т/е 220, образование которого вполне ожидаемо при структурах, соответствующих IV и V, в результате разрыва связей С-5-С-6 и С-9-С-10. В спектрах высокого разрешения І и его дейтерированного по спиртовому гидроксилу аналога имеется интенсивный фрагмент состава С11 H12O3, отвечающий иону б (1п/е 192, 0784), образование которого исключает расположение гидроксила при С-7. В то же время в спектрах обнаруживаются фрагменты состава С₁₇Н₁₆О₆ (М-этилен), С₁₁Н₁₀О₅ (Мэтилен и фурилэтильный радикал) и соответственно С₁₇Н₁₅ДО6 и С11 Н9ДО5. Образование ионов в (m/e 316, 0963; 317, 0951) и г (m/e 222, 0522; 223, 0528) из молекулярных можно представить с участием ретродиенового распада. Эти данные подтверждают как С-4-С-5 расположение двойной связи, так и С-З расположение гидроксила в I.



Измерение ширины сигналов протонов при С-3 (W/2=6 гц) и С-10 $(J_1+J_2=14 \ rq)$ в ПМР спектре I указывает на их экваториальную и аксиальную ориентации, соответственно. Сравнение кривых КД V и А/В-цис, А/В-транс 6-кетостероидов не позволило однозначно определить конфигурацию при С-10 и С-5, тогда как сопоставление с кривой КД, близкого по строению к V метилового эфира кетокислоты теуквина (VIIIa) [5], выявило зеркально обратную схожесть хода кривых. Усиленный эффект Коттона в области 227 ммк для кривой КД V, очевидно, объясняется наличием α,β -сопряженной системы [7] (рис.).

Эти данные позволили приписать V обратную VIIIa конфигурацию при С-5 и С-10, а именно, 5 β и 10 α. Следовательно, исключая возможпость обращения конфигурации при C-10 во время перехода от I к V и учитывая аксиальную ориентацию водородных атомов при С-10 и С-6 и экваториальную при С-3, этим центрам асимметрии в I следует приписать соответственно 3S, 6R и 10S конфигурации. Таким образом, строение теукрина Н1 должно выражаться формулой IX, соответствующей, согласно номенклатуре JUPAC [8], 3S-окси-10S-15,16-эпокси-18-норклерода-4, 13 (16), 14-трнен-19, 6R: 20,12-диолактону.



Рис. Кривые КД V (метанол) и VIIIa (дноксан).

Этот вывод о строении теукрина НІ подтвержден данными анализа ¹⁸С ЯМР спектров и кривой КД лактона [9].

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометре UR-20 в хлороформе, УФ спектры-на СФ-16 и Specord UV-Vis в этаноле, ПМР спектры-на Varian-60А в дейтерийхлороформе, внутренний эталон-ТМС: массспектры-на МХ-1303, LKB-9000, Varian МАТ СН-5 и МS-902 высокого разрешения с системой обработки DS-30. Температуру плавления определяли на приборе Боетиус, оптическую активность-на Polamat A, кривые КД-на дихрографе Jobin-Ivon-Roussel-Joan, модель III-в метаноле.

ТСХ проводили на закрепленном слое силикагеля марки КСК, выявление пятен производили парами йода или опрыскиванием реактивом Эрлиха.

При ТСХ применяли системы растворителей:

1. CHCl₃—CH₃OH (19:1); 2. CHCl₃—эфир (17:3); 3. CHCl₃— СН₃ОН (24:1); 4. С₆Н₆-диоксан-СН₃СООН (90:25:1); 5. С₆Н₆-эфир (9:1). Для хроматографии на колонке использовали силикагель КСК (80-100 меш). ГЖХ проводили на хроматографе Chrom-41, на колонке (1200×4 мм), с 3% силикона Е-301 на силанизированном Сhromaton-N-AW-GMDS при 212—300° (4 град/мин); газ-носитель-гелий (40 мл/мин).

Данные элементных анализов соответствовали вычисленным.

Гидрирование теукрина НІ. Раствор 300 мг І в 20 мл этанола гидрировали в присутствии 70 мг 5% Pd/BaSO, 8 час., затем отфильтровали. катализатор и отогнали растворитель. Остаток растворили в 15 мл хлороформа и обработали 5% раствором карбоната натрия для отделения кислой фракции. Водно-щелочной раствор подкислили разбавленной соляной кислотой (1:3) и экстрагировали хлороформом. Хлороформный экстракт промыли водой до нейтральной реакции, высушили над сульфатом натрия, растворитель отогнали. Остаток растворили в 2 мл метанола и добавили избыток эфирного раствора дназометана. После-6-часового стояния растворитель отогнали и желтоватый стеклообразный остаток хроматографировали на 10 г силикагеля. Смесью хлороформ-метанол (2%) вымылн 140 мг III состава С20 H24O6, т. пл. 172-173° (этанол), [2]²²-106,2 ± 0,8 (с 0,62; хлороформ), R, 0,63 (система 3). ИК слектр (КВг), см-1: 3500, 3160, 1745, 1725, 1695, 1605, 1510, 1240, 880. УФ спектр: Атак 216 н.м (ід є 4,32). Масс-спектр (основные пики): 360, 342, 324, 310, 283, 282, 261, 248, 230, 229, 189, 188, 171, 161, 95, 81.

Щелочной алкоголиз теукрина. H1. a) Раствор 200 мг I в 5 мл 2% раствора едкого кали в метаноле кипятили 30 мин. с обратным холодильником. Затем растворитель отогнали, а остаток (ИК спектр в тонком слое: 3400-широкая полоса, 1690, 1655, 1565, 1600, 1505 см-1). подкислили разбавленной соляной кислотой и экстрагировали этилацетатом. Этилацетатный экстракт промыли водой до нейтральной реакции на лакмус, высушили над сульфатом натрия и растворитель отогнали. Белый аморфный остаток (190 мг) хроматографировали на 8 г силикагеля. Смесью хлороформ-метанол (2%) элюировали 120 мг бесцветного стеклообразного вещества IV состава С19H20O6, т. пл. 130-133° (этанол-эфир), [а]²⁰ + 104,3° ± 4,2 (с 0,12 этанол), R, 0,5 (система 4). ИК спектр, см-1: 3520, 3160, 1765, 1720, 1697, 1660, 1605, 1510, 880, УФ спектр: 208 нм (lg = 4,42). M⁺ 344 (масс-спектр); 32 мг IV растворили в 2 мл метанола и добавили избыток эфирного раствора диазометана. После 6-часового стояния растворитель отогнали и остаток хроматографировали на 6 г силикагеля. Хлороформом вымыли 15 мг вещества V состава С20 Н22 О6, т. пл. 172-173° (этанол), [а]D +73,1° ± 1,2 (с 0,4; хлороформ). R, 0,9 (система 1); R, 0,7 (система 2). ИК спектр, см-1: 3160, 1770, 1720, 1665, 1605, 1510, 880. УΦ спектр: л 210 нм (Ig = 4,03). Масс-спектр (основные пики): 358 (M⁺), 326 (M-32), 298, 232, 220, 95, 81. КД (с 0,212, метанол): [0] 320 0; $[\theta]_{304} - 710; \ [\theta]_{298} - 720; \ [\theta]_{288} 0, \ [\theta]_{227} + 40700; \ [\theta]_{218} 0; \ [\theta]_{201} - 48000; \ [\theta]_{190} 0.$

6) К раствору 10 жг I в 1 жл метанола добавилн 10 жг карбоната натрия. Смесь кипятили с обратным холодильником 6 час. (окончание реакции определили по TCX), осадок отфильтровали, фильтрат подкис-

Армянский химический журнал, XXXI, 10-4

лили 1% соляной кислотой и сгустили при пониженном давлении. К остатку добавили хлороформ, промыли водой до нейтральной реакции, высушили над сульфатом натрия и растворитель отогнали. Остаток хроматографировали на 1 г силикагеля. Смесью хлороформ-метанол (2%) вымыли 4 мг вещества, идентичного IV (TCX, ИК спектр); 2 мг этого вещества метилировали обычным способом диазометаном. Получили 1,8 мг вещества, идентичного V (TCX, ГЖХ, ИК спектр).

2,4-Динитрофенилгидразон (VII). К раствору 6 мг IV в 2 мл метанола добавили 60 мл раствора 2,4-динитрофенилгидразина [10]. Через 3 часа растворитель отогнали и остаток хроматографировали на 10 г окиси алюминия (активность 3,5), элюнруя бензолом. После повторного хроматографирования на 4 г силикагеля смесью бензол-эфир (19:1) вымыли 3 мг лимонно-желтого кристаллического вещества с т. пл. 153— 156° (этанол), R₁ 0,24 (система 5); R₁ 0,83 (система 2). УФ спектр: λ_{max} 365 нм (lg s 4,31). М⁺ 538 (масс-спектр). Для VII состава C₂₆H₂₆N₄O₉ вычислен М 538.

Оксим (VI). Раствор 4,4 мг IV в 0,5 мл этанола смешали с раствором 2,5 мг солянокислого гидроксиламина и 3 мг ацетата натрия в 1 мл воды и нагревали 30 мин. на водяной бане с обратным холодильником. Затем растворители отогнали при пониженном давлении, остаток хроматографировали на 3 г силикагеля. Системой 2 вымыли 4 мг бесцветного аморфного вещества. $[a]_D^{23} + 55,4^\circ \pm 2,6$ (с 0,19; этанол); R_f 0,24 (система 2). ИК спектр, cm^{-1} : 3580, 1770, 1720, 1660, 1605, 880. M^+ 373 (масс-спектр). Для состава VI $C_{20}H_{23}NO_6$ вычислен М 373.

ԴԻՏԵՐՊԵՆԱՅԻՆ ԼԱԿՏՈՆ՝ ՏԵՈՒԿՐԻՆ Η1-Ի ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Գ. Р. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՑԱՆ և Վ. Հ. ՄՆԱՑԱԿԱՆՑԱՆ

Ուսումնասիրված է (Teucrium hyrcanicum L.) բույսի լակտոնային գումարից անջատված նորդիտերպենային ֆուրալակտոնի՝ տեուկրին H1-ի կառուցվածքը (C₁₉H₂₀O₆),

THE STRUCTURE OF THE DITERPENIC LACTONE TEUCRINE HI ISOLATED FROM TEUCRIUM HYRCANICUM L

G. B. HOVHANNESSIAN and V. N. MNATSAKANIAN

The structure of the norditerpenic furolactone teucrine H1 $(C_{19}H_{20}O_{6})$ isolated from the lactone fraction of the germander plant (Teucrium hyr-canicum L.) has been studied.

The data obtained from the physico-chemical investigations (PMR-, mass-, IR-, UV-spectroscopy) of teucrine H1 and its catalytic hydrogenation and alkaline alcoholysis products have provided grounds for the determination of its absolute configuration as 3R-oxy, 10S-15,16epoxy-18-norcleroda-4,13 (16), 14-trien-19, 6S: 20, 12-diolactone.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Огинесян, В. А. Мнацаканян, ХПС, 215 1977.

- 2. Д. П. Попа, А. М. Рейнбольд, ХПС, 1972, 67, 1973, 31, 1974, 321.
- 3. А. Е. Гиллем, Е. С. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, М., 1957, стр. 85.
- 4. P. R. Jefferles, T. G. Pajne, Tetrah. Lett., 1967, 4777.
- 5. E. Fujita, I. Uchida, T. Fujita, Chem. Commun., 1973, 793; J. Chem. Soc. Perkin, 1, 1547 (1974).
- 6. I. Uchida, T. Fujita, E. Fujita, Tetrah., 31, 841 (1975).
- 7. Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии, Изд. «Мир», 1970, стр. 15, 39.
- 8. "Natural products chemistry", Kodanasha LTD, Tokyo, Acad. Press Inc., N. Y, v. I, 1974, d. 186.
- E. Gàcs-Baitz, L. Radics, G. B. Oganessian, V. A. Mnatsakanian, Phytochemistry, 18, (1978).
- Н. Д. Черонис, Т. С. Ма, Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 466.

2 Ц 3 4 Ц 4 Ц 5 Р Г Р Ц 4 Ц 5 Ц Г U Ц 4 Р Р АРМЯНСКИЯ ХИМИЧЕСКИЯ ЖУРНАЛ

XXXI, № 10, 1978

УДК 547.9131

СТРОЕНИЕ ТЕУКРИНА Н2-ДИТЕРПЕНОВОГО ЛАКТОНА

Г. Б. ОГАНЕСЯН и В. А. МНАЦАКАНЯН

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

Поступило 17 I 1978

Анализом спектральных данных теукрина H2(I) и продуктов его превращений выяснено строение I—4R,5R,9R,10S,6R-окси-15,16-эпоксиклерода-13(16),14-диен-19,18:20, 12-дполактона.

Табл. 1, библ. ссылок 7.

Ранее [1] сообщалось о выделении из Teucrium hyrcanicum L. (дубровника гирканского) нового оксифуродилактона состава $C_{20}H_{24}O_6$, названного теукрином H2. На основании спектральных данных теукрина H2 (I) и его ацетата было показано, что I содержит два γ -лактонных цикла, один из которых, как и в теукрине H1, находится в аллильном сопряжении с β -фурановым циклом. Предполагалось, что I близок по строению к теукрину E [2].

Дальнейшее изучение I и продуктов его восстановления и окисления позволило установить строение I и стереохимию некоторых его центров асимметрии.

Восстановление I алюмогидридом лития привело к пентолу II, не содержащему, по данным ИК спектров, карбонильной группы, что подтвердило наличие в нем двух лактонных циклов. Сравнение ПМР спекров I, II и пентаацетильного производного III, полученого из II, показало, что переход от I к II приводит к появлению трех гидроксиметильных групп, две из которых находятся при тетразамещенных углеродных атомах и одна—при трехзамещенном. В исходном I уже содержится метиленоксигруппа, входящая в один из γ -лактонных циклов и находящаяся при тетразамещенном углеродном атоме (два 1H дублета при 4,50 м. д. и 4,38 м. д.—AB-система с $J_{AB} = 11$ гц) (табл.). Таким обравом, два других—CH₂OH фрагмента в II образовались в результате восстановления двух лактонных карбонилов, один из которых находится при трехзамещенном углеродном атоме, второй—при тетразамещенном.

Принимая во внимание эти данные и учитывая наличие в І вторичной метильной группы (ЗН дублет при 1,08 м. д.) и несомненное биогенетическое родство I с лактонами дубровников [1—5], следует отнести I к производным перегруппированного лабдана—клеродана. Это определяет нахождение карбонильных групп при С-4 и С-9, и лактонных кислородов при С-18 и С-12 клероданового скелета.

Таблица

Прс	тоны І	I—Ac	Ileee	III	IV	V	VI**
С-6—Н	3,77 t $(J_1 + J_2 = 5)$	4,88 T $(J_1 + J_2 = 5)$	4,30 T $(J_1 + J_2 = 5)$	5,13 T $(J_1 + J_3 = 5)$	12	3.66 r $(J_1 + J_2 = 5)$	4,68 r $(J_1 + J_3 = \bar{5})$
C-11 2H	2,43 д (J=9)	2,43 д (J=9)	a	8	2,43 д (J=9)	а	a
С-12—Н	5,36 T $(J_1 + J_2 = 18)$	5,36 τ ($J_1 + J_2 = 18$)	4,88 T $(J_1 + J_2 = 12)$	5,93 т ($J_1 + J_2 = 12$)	5,42 T $(J_1 + J_2 = 18)$	a	a
C-14—H	6,42 м	6,37 м	6,42 м	6,33 м	6,38 м	6,20 м	6,17 м
С-15—Н С-16—Н	7,47 M	7,43 м	7,42 M	7,33 м	7,45 m	7,27 м	7,22 M
C-17—3H	1,00 д (J=6)	0,98 д (J=6)	0,88 л (J=6)	0,78 д (J=6)	1,10 д (J=6)	0,93 д (J=6)	0,88 д (J=6)
C-18—2H	4,50 д н 4,38 д (J=11)	4,52 д н 4,32 д (J=11)	3,81 с или 3,60 с	4,33 c	4,75 д н 4,45 д (J=11)	4,70 д н 3,96 д (<i>J</i> =13)	4,67 д н 4,07 д (J=13)
Другне протоны	a	C-6—Ac 3H 2,10 c	С-202Н 3,81 с или 3,60 с	C-19-2H 4,11 M C-20 2H 3,93 c 5Ac-2, 1-1,98		C-19-OCH ₃ 3H 3,64 c	C-19—OCH ₃ 3H 3,53 c C-6—Ac 3H 2,06 c

Хим. сдвиги (д) некоторых протонов в ПМР спектрах H2 (I), его ацетата (I-Ac), пентаола II, его пентаацетата (III). кетона IV, продукта гидрогенолиза V, его ацетата VI*

* В скобках даны КССВ в ги, сокращения: с - синглет, д - дублет, т - триплет, м - мультиплет.

** Спектр снят в ССІ4.

*** Спектр снят в дейтеровцетоне. а — Отнесение сделать не удалось.

Строение теукрина Н2

Вторичноспиртовый гидроксил I ориентирован аксиально (IH триплет с $J_1+J_2=5$ ги при 3,77 м. д. от геминального к гидроксилу протона). Его окисление хромовым ангидридом в пиридине привело к кетону IV состава $C_{20}H_{22}O_6$. Теоретически возможными положениями для кетонной группы, а следовательно, и гидроксильной в I могут быть 1,2,3,6,7 декалинового фрагмента. Дейтерирование кетона IV дало дидейтеропроизводное, что однозначно показало нахождение гидроксила в I при C-6.



Этот вывод хорошо согласуется с наличием интенсивных характеристических ионов *a* (м/е 222 н 223), *б* (м/е 192), *в* (м/е 178) н *г* (м/е 220 н 222) в масс-спектрах I, IV и их дейтерированных аналогов.

Гидрирование I над палладием с последующим метилированием образовавшейся кислоты приводит к продукту V, содержащему один вторичноспиртовый гидроксил при C-6, и вместо двух γ -лактонных циклов—сложноэфирную группу (ν 1720 см⁻¹) и δ -лактонное кольцо (ν 1730 см⁻¹). На образование δ -лактонного цикла и включение в него C-18 атома указывает увеличение дифференциации хим. сдвигов протонов при C-18 и возрастание их константы спин-спинового взаимодействия (КСОВ). Сохранение в V гидроксила при C-6 подтверждается получением ацетата VI и рассмотрением ПМР спектров V и VI (ацетилирова-

Строение теукрина Н2

ние приводит к сдвигу сигнала протона при C-6 от 3,66 м. д. к 4,68 м. л.). В спектре V отсутствует однопротонный сигнал ABX-системы, имеюшийся в спектрах I и его ацетата от C-12 протона, геминального к кислороду верхнего лактонного кольца. Эти данные показывают, что при гидрировании I произошли гидрогенолиз верхнего лактонного цикла, раскрытие нижнего лактонного кольца и образование δ-лактона за счет карбоксильной группы при C-9 и спиртовой при C-18. Отсюда следует, что углеродные атомы C-20 и C-18 должны находиться по одну сторону от плоскости цикла B, т. е. они цис-диаксиальны.

Кривая КД кетона IV в области 292 нм проявляет отрицательный эффект Коттона, соответствующий по величине А/В транс-6-кетостероидам [6], что говорит о 5 α —10 β конфигурации декалиновой системы в I. Таким образом, учитывая аксиальную ориентацию С-18, С-20 и гидроксила при С-6, а также экваториальную ориентацию С-19 (для возможности образования нижнего у-лактонного цикла), строение теукрина H2 можно представить формулой 1, соответствующей 4R,5R,9R,10S,6Rокси-15,16-эпоксиклерода-13(16),14-диен-19,18: 20,12-диолактону. Предложенная структура I подтверждена также данными ¹⁸С-ЯМР и КД теукрина H2 [7].

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометре UR-20, ПМР спектры—на «Varian 60А» в CDCl³, внутренний эталон—TMC; масс-спектры—на MX 1303; кривые КД получены на дихрографе Johin-lvon-Roussel-Joan, модель III в метаноле. Т. пл. определяли на приборе Боетиус.

ТСХ проводили на силуфоле; пятна веществ выявляли парами йода и реактивом Эрлиха. Для ТСХ применяли системы: 1. CHCl₃—CH₃OH (19:1), 2. CHCl³—эфир (17:3), 3. CHCl₃—CH₃OH (9:1), 4. CHCl₃— CH₃OH (4:1). Для хроматографии на колонке использовали силикагель КСК (80—100 меш.).

Данные элементного анализа соответствовали вычисленным.

Восстановление теукрина H2 (1) до пентаола II. К кипящему раствору 300 мг алюмогидрида лития в 100 мл сухого тетрагидрофурана добавляли при перемешивании по каплям раствор 150 мг I в 20 мл ТГФ и кипятили 20 час. Смесь обработали 2% серной кислотой до рН 3, отфильтровали осадок, растворитель отогнали и остаток экстрагировали *м*-бутанолом. Экстракт промыли водой до нейтральной реакции, растворитель отогнали и остаток (140 мг желтоватой смолообразной массы) хроматографировали на колонке, элюируя смесью хлороформ-метанол (8%). Получили 100 мг II состава $C_{20}H_{22}O_{6}$, $[\alpha]_D^{20} - 34° \pm 0.7$ (с 0,75, этанол), R, 0,14 (система 3), R, 0,33 (система 4).

ИК спектр (вазелиновое масло): 3350 (широкая полоса), 1600, 1510, 1170, 1040, 980, 880 см⁻¹. Масс-спектр (главные пики): 368(M⁺), 350, 332, 314, 302, 301, 283, 271, 259, 247, 238, 220, 159, 145, 105, 95, 81. Ацетилирование пентаола II. 50 мг II ацетилировали как I [1]. После разложения смеси водой продукт экстрагнровали эфиром, экстракт промыли разбавленной кислотой, раствором бикарбоната натрия, водой и сушили над сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток хроматографировали на 8 г силикагеля. Смесью хлороформ-метанол (1%) вымыли 52,3 мг маслообразного бесцветного пентаацетата (III)состава С₃₀Н₄₂O₁₁. R_t 0,33 (система 2). ИК спектр (CHCl₃): 1740, 1605, 1510, 1250, 1040, 880 см⁻¹.

Окисление I до кетона IV. Раствор 62 мг I в 0,5 мл пиридина смешали с 150 мг хромового ангидрида в 0,6 мл пиридина и оставили на сутки при комнатной температуре. К смеси добавили 10 мл воды и экстрагировали хлороформом. Экстракт промыли разбавленной соляной кислотой, раствором бикарбоната натрия, водой до нейтральной реакции и высушили над сульфатом натрия. Хлороформ отогнали, остаток (60 мг) хроматографировали на 4 г силикагеля. Смесью хлороформ-метанол (0,5%) вымыли 50 мг белых кристаллов IV состава $C_{20}H_{22}O_6$, с т. пл. 201—202° (этанол), $[\tau]_D^{28} + 35, 2° \pm 1, 3$ (с 0,39; CHCl₃), R_1 0,58 (система 1), R_1 0,24 (система 2). ИК спектр (CHCl₃): 3165, 1780, 1770, 1718, 1605, 1510, 380 см⁻¹. Масс-спектр (главные пики): 358 (М⁻), 330, 314, 313, 312, 301, 264, 256, 247, 220, 178, 149, 95, 94, 81. КД (с 0,096, метанол): $[\theta]_{310}$ 0; $[\theta]_{310}$ —2040; $[\theta]_{302}$ —3330; $[\theta]_{222}$ —3580; $[\theta]_{225}$ —430; $[\theta]_{224}$ —3730; $[\theta]_{214}$ 0.

Дейтерирование кетона IV. Раствор 20 мг IV в 0,5 мл сухого дноксана смешали с 0,2 мл окиси дейтерия и 15 мг безводного карбоната натрия и оставили стоять при комнатной температуре 36 час. Раствор отфильтровали, подкислили разбавленной соляной кислотой (1:3) и экстрагировали хлороформом. Экстракт промыли водой до нейтральной реакции, высушили над сульфатом натрия и хлороформ отогнали. Весь процесс со взятой навеской IV повторили трижды. Продукт перекристаллизовали из этанола и получили 17 мг кристаллического вещества состава С₂₀Н₂₀D₂O₆ с т. пл. 198—201°, М⁺ 360 (масс-спектр).

Каталитическое гидрирование теукрина H2. Гидрирование I над Pd/BaSO⁴ проводили как в случае теукрина HI [1]. Из 300 *мг* I получили обратно 180 *мг* исходного I и 75 *мг* V в виде смолообразного вещества состава $C_{s1}H_{28}O_8$, $[\alpha]_D^{24}$ —48,5° ± 0,7 (с 0,73; этанол), R_f 0,56 (система 1). ИК спектр (CHCl₃): 3610, 1730, 1720, 1605, 1510, 1155, 1030, 880 *см*⁻¹. УФ спектр: λ_{max} 209 *нм* (lg в 4,79). Масс-спектр (главные пики): 376 (M⁺), 358, 345, 303, 299, 298, 295, 282, 250, 232, 222, 95, 81.

Ацетат VI. Из 27 жг V по методу ацетилирования пентаола II получили 20 жг бесцветного маслообразного ацетата VI состава С₂₃H₃₀O₇. R_г 0,69 (система 1). ИК спектр (CHCl₃): 1740—1730 (широкая полоса). 1600, 1505, 1240, 880 см⁻¹. М 418 (масс-спектр).

ԴԻՏԵՐՊԵՆԱՅԻՆ ԼԱԿՏՈՆ՝ ՏԵՈԻԿՐԻՆ Η2-Ի ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Գ. Р. 204200000000 և Վ. 2. ՄԵԱ80400500

 (I_{1}, u_{n}, u_{n}) անչատված է (Teucrium hyrcanicum L.) բույսի լակտոնային գումարից անչատված դիտերպենային ֆուրալակտոնի՝ տեուկրին H2-ի կաոուցված քը (C₂₀H₂₄O₆)։

2μδύվելով տեուկրին H2-ի, նրա LiAlH4 միջոցով վերականգնման, կատալիտիկ հիդրման և օբսիդացման ռեակցիաներից ստացված պրոդուկտների ֆիղիկա-բիմիական ուսումնասիրությունների (ՊՄՌ, մասս-, ԻԿ, ՈՒՄ սպեկաըրներ) տվյալների վրա, որոշված է տեուկրին H2-ի բացարձակ կոնֆիգուրացիան որպիս 48,58,98,10R-68-լօբսի-15,16-էպօբսիկլիերոդա-13(16),14դինն-19,18: 20,12-դիօլակտոն։

THE STRUCTURE OF THE DITERPENIC LACTONE TEUCRINE H2 ISOLATED FROM TEUCRIUM HYRCANICUM L

G. B. HOVHANNESSIAN and V. H. MNATSAKANIAN

The structure of the diterpenic furolactone teucrine H2 ($C_{20}H_{24}O_6$) isolated from the lactone fraction of the germander plant (Teucrium hyrcanicum L.) has been studied.

The data obtained from the physico-chemical investigations (PMR-, mass-, IR-, UV-spectroscopy) of teucrine H2 and the products obtained from its reduction with lithium aluminum hydride, catalytic hydrogenation and oxidation have rendered possible the determination of its absolute configuration as 4S, 5S, 9S, 10R-6S-oxy-15,16-epoxycleroda-13(16), 14-dien-19,18:20,12-diolactone.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Оганесян, В. А. Мнацаканян, ХПС, 215 (1977); Арм. хнм. ж., 31, 768 (1978).

2. А. М. Рейнбольд, Д. П. Попа, ХПС, 589, (1974); 67 (1972); 31 (1973); 321 (1974).

3. C. H. Brleskorn, T. Pfelffer, Chem. Ber., 100, 1998 (1967).

- 4. E. Fujita, I. Uchida, T. Fujita, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 793 (1973); J. Chem. Soc. Perkin I 1547 (1974).
- 5. I. Uchida, T. Fujita, E. Fujita, Tetrahedron, 31, 841 (1975).
- 6. Л. Велхюз, М. Легран, М. Грожан, Оптический круговой дихроизм, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 118, 279.
- 7. E. Cacs-Baitz, L. Radics, G. S. Oganessian, V. A. Mnatsakanian, Phytochemistry, 18 (1978).

2ЦЗЧЦЧЦЪ ₽ԻՄԻЦЧЦЪ ЦГИЦЧРГ АРМЯНСКИЯ ХИМИЧЕСКИЯ ЖУРНАЛ

XXXI, № 10, 1978

краткие сообщения

УДК 547.391.31261

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В МАССЕ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПБ-ФЕНИЛДИЭТАНОЛАМИН

н. м. Бейлерян, ж. А. погосян и г. А. мармарян

Ереванский государственный университет

Поступило 4 Х 1977

В наших ранних работах [1,2] было показано, что замена атома водорода в молекуле триэтиламина одной или несколькими группами ОН приводит к увеличению эффективности инициирования перекисью бензоила полимеризации метилметакрилата (MMA) в массе. Однако аминоспирты уступают в эффективности диметиланилину (ДМА). Иптересно было рассмотреть эффективность фенилдиэтаноламина (A), содержащего, кроме окснальной группы, ароматическое кольцо.

Экспериментальная часть

Подробности дилатометрических измерений и очистки ПБ и ММА. описаны в [1]. Амин очищался перекристаллизацией из метанола. Опыты проводились в интервале 35—60° до превращений мономера, не превышающих 10%.

На рис. 1 приведены кинетические кривые, полученные при постоянстве в одной серии опытов [А], во второй — [ПБ].

Из обработки полученных данных следует, что

$$W_{\Pi 0.1} \sim [\Pi B]_0^{1/2} [A]_0^{1/2}$$

Аналогичная закономерность установлена при остальных температурах. Из рис. 1 видно, что, во-первых, можно пренебречь скоростью распада ПБ по сравнению со скоростью ее распада под воздействием А, и что цепь инициируется в результате бимолекулярной реакции ПБ+А, в третьих, присутствие А не приводит к изменению механизма обрыва: он остается квадратичным. На рис. 2 показана зависимость суммарной скорости полимеризации от температуры в аррениусовских координатах в отсутствие и присутствии А.

Оказалось, что $E_{s\phi, (\lambda=0)} = 20$ и $E_{s\phi, (\lambda)} = 11,5$ ккал/моль.



Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММА IIБ=0,01 ω/n . 1 — A=0; .2, 3, 4, 6 — A = 0,00125, 0,0025, 0,0035, 0,0050 ω/n , 2, 5 — A = 0,00125 ω/n , ПБ=0,01, 0,02 ω/n .



Рис. 2. Зависимость суммарной скорости от температуры: 1 — A=0, 2 — в присутствии А.

С целью проверки бимолекулярности реакции инициирования определялась скорость этого акта методом ингибирования и ее зависимость от [ПБ]₀ и [А]₀ и от температуры (рис. 3). В табл. 1 приведены константы инициирования, полученные при использовании различных аминов.



Рис. 3. Зависимость скорости нинципрования: a – от A, б – от IIБ.

the second se				гиолици г
Ампи	Температур- ный интер- вал, °С	К _{ин} , М ⁻¹ сек ⁻¹	А (пред- эксп. мно- житель)	E _{HII}
Триэтилавмин (ТЭА) Диметиланилин (ДМА) Диэтилэтаноламин (ДЭЭолА) Этилдиэтаполамин (ЭДЭолА)	2035 2035 5065 5065	$8,6 \cdot 10^{-6}$ $9,5 \cdot 10^{-4}$ $1,69 \cdot 10^{-5}$ $1,35 \cdot 10^{-6}$	103 105 1,17.107 7,1.107	13,34 14,3 16,1 17,5
A	40-59	1,9 .10-3	2,4 .108	15,6

Пользуясь значениями Кэфф и Кин, мы рассчитали величину Кы/К.

Амни	$10^{3} - (K_{p}/K_{oo}^{1/s})_{60}$	(E _p — 1/2E _{об}), ккал/моль		
ПБ	10,60	6,40		
ТЭА	8,20	5,72		
ДМА	6,45	2,05		
ДЭЭолА	8,30	3,40		
ЭДЭолА	11,00	3,00		
A	12,40	3,70		
		the second se		

При описании инициирующих систем необходимо изучение их влияния на среднюю степень полимеризации (P). С этой целью нами изучена зависимость среднего молекулярного веса от концентрации амина. Способность амина влиять на P количественно характеризуется коэффициентом передачи цепи (C_A).

$$\frac{1}{P} = C \, V \, \overline{[A]_0} + C_x \, \frac{[X]}{[M]} + C_\lambda \, \frac{[A]}{[M]}$$

где

$$C = \frac{K_0^{1/a}}{K_p} \cdot \frac{\sqrt{K_{\text{MIT}}} \cdot [\Pi \mathsf{D}]^{1/a}}{|\mathsf{M}|}$$

Откладывая $[A]_0^{\prime}/[M]_0$ против $\left(\frac{1}{P} - C\sqrt{A}\right)$, получаем прямуюс тангенсом угла наклона, равным C_A .

 $C_{\Lambda} = 3, 2 \cdot 10 \exp(12600/RT)$

где

$$12600 = (E_{\rm A} - E_{\rm p})$$

В табл. З приведены полученные значения C_A для различных: аминоспиртов.

Таблица З

10 ³ ·C ⁸⁵	104 · C _A	(E _A — E _p), ккал/.чоль					
1,1	1,36	10,1					
1,4	1,21	9,2					
1,5	12	12,6					
	$ \begin{array}{c} 10^{3} \cdot C_{\Lambda}^{35} \\ 1,1 \\ 1,4 \\ 1,5 \end{array} $	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$					

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Уч. звп. ЕГУ, № 2, 119 (1974). 2. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Арм. хим. ж., 28, 83 (1975). 785.

2 Ц 3 4 Ц 4 Ц 5 Р Г Р Ц 4 Ц 5 Ц Г U Ц 4 Р Р АРМЯНСКИЯ ХИМИЧЕСКИЯ ЖУРНАЛ

XXXI, № 10, 1978

УДК 541.127.1

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПАДА ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕИОНОГЕННОГО ПАВ ТИПА ОС

Г. П. ПИРУМЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН Еревянский государственный университет Поступило 22 XI 1977

В работе [1] йодометрически была определена скорость распада персульфата калия в водных растворах полноксиэтилированного гексадеканола-20, а в [2] - в водных растворах полноксиэтилированного гексадеканола-55. Было установлено ускоряющее действие этих ПАВ на скорость распада персульфата. Кроме того, было показано практическое отсутствие распада персульфата при температурах ниже 45°С, несмотря на то, что эффективная энергия активации суммарного процесса оказалась значительно ниже Еакт спонтанного распада персульфата в отсутствие НПАВ. Ввиду того, что иодометрическое определение персульфата в присутствии ПАВ вообще и при наличии в среде ОС в частности не обладает достаточной чувствительностью [3], необходимо было изучить этот процесс без применения йодометрии. Поэтому в исследованиях применялся метод калориметрии. Использовался дифференциальный автоматический калориметр ДАК-1-1М (типа Кальве). Преимущество этого метода заключается в том, что непосредственно используется линейная зависимость между молями реагирующих (или образующихся) веществ с тепловым эффектом реакции. Эффект записывается автоматически, что позволяет легко получить кинетическую кривую.

На рис. 1 привєдена характерная калориграмма реакции.

Данные табл. 1 показывают, что скорость реакции зависит от концентрации ОС-20. Концентрация персульфата поддерживалась постоянной.

Данные табл. 2 показывают, что скорость реакции зависит от концентрации персульфата. Концентрация ОС-20 поддерживалась постоянной.

Обработка кинетических данных показала, что между персульфатом калия и OC-20 протекает химическая реакция, суммарная скорость которой описывается уравнением $W = k [P]_{1}^{1} [OC-20]_{0}^{n}$ (рис. 2, 3).



Рис. 1. Характерная калориграмма реакции. Каждый пик, начиная с начала, охватывает 1000 импульсов.

Таблица Г

787

 $[P]_{0} = 0.08 \ \text{M/A}, \ T = 60^{\circ}C$

	100	200	300	400	500	600	700	800	900	
х, м/л (C ₀ —C)	$[OC-20]_{0} = 0,04 \ x_{i}$ $[OC-20]_{0} = 0,02 \ x_{i}$ $[OC-20]_{0} = 0,01 \ x_{i}$	л 0,014 /л 0,006 /л. 0,002	0,022 0,01 0,003	0,028 0,013 0,004	0,031 0,015 0,005	0,034 0,016 0,006	0,036 0,017 0,007	0,038 0,018 0,008	0,04 0,019 0,009	0,02 0,01

Таблица 2

	t, мин	10	20	30	40	50	60	70	80
х. м/л (С _о —С)	$[P]_{0} = 0.05 \ M^{2}_{A}$ $[P]_{0} = 0.064 \ M^{2}_{A}$ $[P]_{0} = 0.08 \ M^{2}_{A}$	0,005 — —	 0.02	0,015 0,02 —	— — 0,035	0,023 0,028 0,041	0,025 0,033 0,05	0,029 0,039 0,055	0,033 0,043 0,061

$[OC-20]_0 = 0$	04 M/A,	T=60°C
-----------------	---------	--------

90	100	110	120	130	150	170	
0,035	0,038	0,04	0,042	0,045	0,047	0,05	
0,049	0,052	0,055	0,06	0,064			
0,057	0,073	0,08	-	—	-	-	



.Рнс. 2. Зависимость tg a (W) от [P]0-



Рис. 5. Зависимость 1g W от 1/T.





Определены зависимости скорости реакции от температуры в интервале 54—70°С (рис. 4). По рис. 5 рассчитана эффективная энергия активации. Она составляет 20,6 ккал/моль. По аналогии с реакциями персульфата калия со спиртами предполагалось участие в реакции групп ОН молекулы ОС-20. Продуктами окисления первичных спиртов являются соответствующие альдегиды. Для выяснения механизма реакции были поставлены опыты для обнаружения накопления альдегидов. Полярографическим методом был обнаружен ацетальдегид при температурах выше 45°С в отсутствие персульфата калия. По-видимому, персульфат калия вступает в реакцию с концевой ОН группой НПАВ, как *м* со спиртами.

Краткие сообщения

ЛИТЕРАТУРА

- 1. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, Nr 2, 1975.
- 2. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, А. С. Оганесян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 1976.
- 3. S. Siggiu, A. Starke, Ir. Garis, C. Stahl, Anal. Chem., 115, 30, 1958.

2 Ц В Ч Ц Ч Ц Ъ Ք Ի Մ Ի Ц Ч Ц Ъ Ц Մ U Ц Գ Ի Р АРМЯНСКИЯ ХИМИЧЕСКИЯ ЖУРНАЛ

XXXI, № 10, 1978

УДК 543.845

МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА И СОВМЕСТНОЕ МИКРООПРЕ-ДЕЛЕНИЕ АЗОТА И ФТОРА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН и А. Х. ХАНЗАДЯН

Институт органической химин АН Арм. ССР, Ереван

Поступило 23 III 1977

В литературе известны работы, посвященные совместному определению азота и фтора в органических соединениях [1—3]. В настоящей работе для определения фтора и совместного определения азота и фтора применен перманганат калия, являющийся источником кислорода. Продукт его термического распада, образующийся при сожжении, служит катализатором сожжения и поглотителем фтора и его соединений [4].

Экспериментальная часть

Использована установка для микроопределения азота по методу Дюма-Прегля с той разницей, что отсутствуют переменное наполнение и второй слой окиси меди постоянного наполнения, считая от носовой части трубки для сожжения. Длина восстановленной металлической меди для поглощения избытка кислорода, образовавшегося при разложении КМпО4, составляет 80 мм.

Порядок наполнения трубки для сожжения, начиная от носовой части, следующий: асбестовый тампон толщиной 2—3 мм, слой проволокообразной окиси меди длиной 70—100 м, асбест в 2—3 мм, восстановленная медная сетка длиной 80 мм, асбест в 2—3 мм. Подготовка трубки к работе производится как обычно. Кварцевая пробирка заменена медной пробиркой стандартных размеров (длиной 70 мм и внутренним диаметром 5—6 мм), работающей длительно.

Навеска органического вещества (2,5—5 *мг*) помещается в медную пробирку, затем добавляется 1,5 г гранул искусственного корунда, покрытых 40—60 *мг* перманганата калия, и пробирка осторожно встряхивается для смешения навески с гранулами корунда [5]. Пробирку вводят в место, где обычно помещается сменяемое наполнение. Дальнейшая подготовка трубки к сожжению производится как обычно.

Сожжение проводится электропечью типа МА-Г/бр при 850—950°. Постоянное наполнение нагревается до 650—700° электропечью типа МА-02/20. Разложение вещества проводят с предварительным пиролизом. Для этого передвигают электропечь против направления углекислого газа, начиная с открытого конца пробирки. Скорость передвижения должна быть такой, чтобы в азотометр за 1 сек. выходили 2—3 пузырька газа. Это достигается передвижением электропечи на несколько миллиметров за 2—3 мин. В этих условиях продолжительность сожжения составляет 15—20 мин. в зависимости от состава и структуры вещества, а также от величины взятой навески. Окончание анализа на азот проводят как сбычно.

Для определения фтора содержимое пробирки переносят дистиллированной водой в коническую колбу емкостью 250 мл, куда помещают медную пробирку. Содержимое пробирки кипятят 3-5 мин., пробирку удаляют, предварительно тщательно промыв дистиллированной водой. Цля растворения малорастворимых в воде фторидов (CuF2, Cu (OH) F, AIF₃ MnF₂), а также окислов марганца и меди раствор в колбе кипятят, добавляя небольшими порциями 4-5 мл 1,0 н HNO3 и 2,5-5мл пергидроля. По охлаждении раствор нейтрализуют 1,0 и раствором NH4OH в присутствии фенолфталенна. Выпадают осадки A1(OH)3, Cu(OH)2 и Мп (OH) 2. Для разрушения аммиачного комплекса меди к раствору при нагревании добавляют пергидроль. По охлаждении осадок отфильтровывают и несколько раз промывают горячей дистиллированной водой. Фильтрат выпаривают до 30-40 мл и после охлаждения добавляют 3 мл буферного раствора, доводя рН до 2,9-3,0. Затем добавляют 8-10 капель ализаринового красного С и титруют 0,025 и раствором Th (NO₃)4 до перехода желтой окраски в розовую. Расчет процентного содержания фтора в исходном органическом соединении производят как обычно. Результаты анализов приведены в таблице. Ошибка определения азота и фтора±0,15 абс. %.

Для приготовления катализатора сожжения и поглотителя фтора и его соединений в фарфоровую чашку помещают 30 г гранул искусственного корунда с размерами частиц 0,5-1,0 мм, 0,8-1,2 г КМпО4, добавляют несколько капель дистиллированной воды и тщательно перемешивают до получения однородной массы. Катализатор-поглотитель используют в воздушно-сухом состоянии. Использованный корунд после промывания и прокаливания может быть вновь употреблен для изготовления катализатора-поглотителя. Опыты показали, что оптимальная температура сожжения 850-950°. Понижение температуры до 750° не отражается на данных азота, они получаются воспроизводимыми, однако данные для фтора в большинстве случаев ниже теоретических. Применение кварца в качестве разбавителя [5] в данном случае исключается, т. к. фторорганическое соединение в большинстве случаев образует с кварцем SiF4, который не полностью поглощается внутри пробирки. Поэтому при определении фтора кварц заменяется корундом, одновременно являющимся поглотителем фтора и его соединений. Медная сетка может служить для 200-300 определений. Точность и правильность метода проверены на ряде органических соединений с различной структурой (табл.).

Таблица

Вещество		N. º/o				F, %/0			
		вычнс- лено	x	s		вычис- лено	x	S	3
Тефлон С ₆ H ₅ COOH [▲] С ₆ H ₅ CF ₃ С ₆ H ₅	9 8 7	111			111	76,00 44,81 39,04	75,82 44,92 39,06	0,149 0,162 0,163	$\pm 0,11$ $\pm 0,12$ $\pm 0,14$
$(CF_3)_2C = C \langle N \rangle C = C(CF_3)_2$	7	5,53	5,56	0,159	±0,14	45,06	45,20	0,082	±0,07
CF ₃ O ₂ NCF ₂ C(NHCOC ₆ H ₅) ₂	10	10,07	10,13	0,132	±0,09	22,78	22,87	0,118	±0,08-
CF ₃ O ₃ NCF ₃ O	10	4,87	4.87	0,198	±0,13	33,10	32,99	0,109	±0,04
(CF ₃) ₂ CCICNHC ₆ H ₅ O	5	4,58	4,67	0,035	±0,04	37,31	37,48	0,129	±0,14.
$C_{\mathfrak{s}}F_{\mathfrak{s}}^{H}C_{\mathfrak{s}}HC_{\mathfrak{s}}H_{\mathfrak{s}}$ $(CF_{\mathfrak{s}})_{\mathfrak{s}}C=C-NC_{\mathfrak{s}}H_{\mathfrak{s}}$ $ C-C=NC_{\mathfrak{s}}H_{\mathfrak{s}}$	67	4,88 5,53	4,97 5,57	0,087 0,138	±0,08 ±0,12	33,10 45,06	33,14 45,15	0,083 0,127	±0,08 ±0,11
(CF ₃) ₂				-					

Микроопределение фтора и совместное микроопределение азота и фтора в органических соединениях (навеска 2,5 - 5 мг)

п — число определений, x — среднее арифметическое значение, S — стандартное отклонение, в — абсолютная ошибка среднего арифметического результата.

1

ЛИТЕРАТУРА

- 1, F. Brown, W. K. R. Musgrave, Anal. Chim. Acta, 12, 29 (1955).
- 2. Н. Э. Гельман, М. О. Коршун, М. Н. Чумаченко, Н. И. Ларина, ДАН СССР, 123, 468 (1958).
- 3. Н. Э. Гельман, Н. И. Лагина, ЖАХ, 19, 593 (1964).
- 4. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Р. С. Саркисян, Р. А. Галстян, Арм. хнм. ж., 19, 859 (1966).
- 5. А. А. Абрамян, А. С. Тевосян, Р. А. Мегроян, ЖАХ, 30, 817 (1975).

2 Ц З Ч Ц Ч Ц Ն Р Р Г Р Ц Ч Ц Ն Ц Г И Ц Գ Р Р АРМЯНСКИЯ ХИМИЧЕСКИЯ ЖУРНАЛ

XXXI, Nº 10, 1978

УДК 543.846+543.848

СОВМЕСТНОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА, ФТОРА И ГАЛОГЕНОВ (СІ, Вг, І) В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. Х. ХАНЗАДЯН н А. А. АБРАМЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 10 VIII 1977

В литературе известно мало работ, посвященных совместному определению азота, фтора и галогенов [1—3]. Нами предложено для совместного определения азота, фтора и галогенов (Cl, Br, I) органическое соединение подвергать пиролизу в атмосфере углекислого газа в присутствии осажденного на корунде перманганата калия [4—10].

Экспериментальная часть

Установка для совместного определения азота, фтора и галогенов та же, что и для совместного определения азота и фтора [10], с той разницей, что вместо аппарата Киппа применяют сосуд Дьюара с сухим льдом [8]. Взятие навески в медную пробирку, добавление осажденного на корунде КМпО₄, техника сожжения, дальнейшая обработка содержимого медной пробирки, осаждение гидроокисей алюминия, меди и марганца, а также разрушение аммиачного комплекса меди проводят как описано в [10]. После фильтрации полученный раствор количественно переводят в 100 *мл* мерную колбу и добавляют дистиллированной воды до метки. Определение азота проводят волюмометрически, фтора в двух аликвотных частях раствора по 20 *мл* по [10].

Определение Cl, Br и I. Для определения хлора или брома берут две аликвотные части по 20 мл, добавляют 1—1,5 мл 0,5 н HNO₃, 5—8 капель 1% спиртового раствора дифенилкарбазона и титруют 0,01 н раствором Hg(NO₃)₂ до перехода светло-желтой окраски в розово-фиолетовую. Для определения иода берут две аликвотные части по 20 мл, к каждой из них добавляют по 20 мл этанола и титруют раствором Hg(NO₃)₂ в присутствии дифенилкарбазона. Результаты анализа некоторых веществ приведены в табл. 1, а результаты статистической обработки полученных данных—в табл. 2.

Ошибки опредсления азота, фтора и галогенов (Cl, Br, l) ±0,20 .абс. %.
Таблица I

Микроопределение азота и галогенов в органических веществах, 0/0

			N			F	-	Галогены				
Вещества	Навеска, .₩г	вычис- лено	найдено	ошибка абс. %	вычис- лено	найдено	ошнбка абс. ⁰ /0	вычис- лено	найдено	ошнбка абс. %		
O II (CF3)3CCICNHC6H3	3,730 4,032 3,295	4,58	4,62 4,55 4,61	+0,04 -0,03 +0,03	37,31	37,41 37,39 37,37	+0,10 +0,08 +0,06	11,62	11,73 11,55 11,68	+0,11 0,07 +0,06		
C.HF.	4,080 3,142 3,860	6,35	6,39 6,41 6,34	+0,04 +0,06 0,01	34,51	34,58 34,55 34,61	+0.07 +0.04 +0.10	8,06	8,12 8,08 8,11	+0,04 +0.02 +0,05		
I. $(C_{2}F_{4})_{n}$	2,440) 2,538 4,978	2,77	2,82	+0,05	37,25	37,40	+0,15	25,19	25,34	+0,15		
II. (C ₂ H ₅) ₄ NJ	2,388) 4,878	2,78	2,86	+0,08	37,21	37,38	+0,17	25,22	25,36	+0,14		
	2,366) 2,448) 4,814	2,77	2,81	+0,04	37,35	37,40	+0,05	25,13	25,26	+0,13		
I. C _s FBr ₅	2,180) 2,340} 4,520	5,21	5,22	+0,01	13,64	13,68	+0,04	39,28	39,42	+0,14		
	2,280) 2,410) 4,690	5,17	5,13	-0,04	13,51	13,66	+0,07	39,60	39,46	-0,14		
$\begin{array}{c} CF_3 \\ 11. \\ O_3NCF_3 \end{array}$	2,482) 2,590) 5,072	5,14	5,11	0,03	13,52	13,66	+0,14	39,66	39,48	0,18		
I. C ₆ F ₂ Br ₄ •	2,365 2,520 4,885	5,19	5,21	+0,02	16,03	16,22	÷0,19	34,80	34,65	-0,15		
CF2	2,180) 2,660) 4,840	5,53	5,56	+0,03	16,49	16,63	+0,14	33,06	33,26	+0,20		
O2NCF2	2,230) 2,450) 4,680	5,27	5,31	-0,04	16,13	16,28	+0,15	35,41	35,51	-+0,10		

А. Х. Ханзадян, А. А.

Абрамян

794

Таблица 2

Статистическая обработка результатов определения азота, фтора и галогенов в некоторых органических веществах

Вещество			N					F							Галогены (Cl. Br, l)					
	п	x	S 10-4	S= 10 ⁻⁴	a	ta	E	x	S 10 ⁻⁴	$\frac{S_{x}^{-}}{10^{-4}}$	a	ta	æ	x	S 10 ⁻⁴	$S_{\overline{x}}$ 10 ⁻⁴	a	ta		
O (CF ₃) ₂ CCICNHC ₆ H ₅	12	4,61	860	248	0,95	2,179	<u>+</u> 0,05	37,44	580	169	0,95	2,179	±0,04	11.65	1308	400	0,95	2,179		
C ₆ HF ₄	11	6,37	710	210	0,95	2,201	±0,05	34,57	607	180	0,95	2,201	±0,04	8,16	516	159	0,95	2,201	±0,03	
I. $(C_2F_4)_n$ II. $(C_2H_8)_4$ NJ	6	2,86	1590	640	0,95	2,447	±0,15	37,43	1410	580	0,95	2,447	±0,14	25,31	1366	550	0,95	2,447	±0,13	
I. C_8Br_9F CF_2 II. $C(NHCOC_8H_8)_2$ O_2NCF_2	5	5,17	1220	540	0,95	2,571	<u>±</u> 0,12	13,65	1010	450	0,95	2,571	±0,11	39,45	725	323	0,95	2,571	±0,08	

п — число определений, x — среднее арифметическое значение, S — стандартное отклонение, S — средняя квадратичная ошибка среднего арифметического результата, а — доверительная вероятность, t_a — коэффициент Стьюдента, в — абсолютная ошибка среднего арифметического результата.

* Вещества синтезированы в Институте органической химиц Сибирского отделения АН СССР,

ЛИТЕРАТУРА

- 1. F. Brown, W. K. R. Musgrave, Anal. Chim. Acta, 12, 29 (1955).
- 2. Н. Э. Гельман, Н. И. Ларина, ЖАХ, 19, 593 (1964).
- 3. H. C. E. Von Leuven, Anal. Chim. Acta, 40, 364 (1970).
- 4. А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 127 (1962).
- 5. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Р. С. Саркисян, Р. А. Галстян, Арм. хнм. ж., 19, 859 (1966).
- 6. А. А. Абрамян, А. Х. Ханзадян, А. С. Тевссян, Арм. хнм. ж., 30, 228 (1977).
- 7. А. А. Абрамян, А. С. Тевосян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 28, 614 (1975).
- 8. А. А. Абрамян, А. С. Тевосян, Р. А. Мегроян, ЖАХ, 30, 817 (1975).
- 9. А. А. Абрамян, А. С. Тевосян, Р. А. Мегроян, Арм. хнм. ж., 29, 1058 (1967).

10. А. А. Абрамян, А. Х. Ханзадян, Арм. хнм. ж., 31, 790 (1978).