

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.
Выходит 12 раз в год
на русском языке

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ն Գ Ի Ա

Ա. Բ. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Բառայան, Մ. Հ. Իճեիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանթաբյան, Մ. Գ. Մանգիկյան, Գ. Բ. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրենյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Յեր-Դանելիկյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бабамян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Г. Т. Мартиросян, С. К. Пиренян,
В. М. Тараян, С. А. Тер-Даниелян (отвст. секретарь)

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 217, հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 217, тел. 56-08-31

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр

Общая и физическая химия

<i>Геворкян М. Г., Налбандян Дж. М., Бейлерян Н. М.</i> — Изучение взаимодействия персульфата калия с оксипропилированным спиртом ОС-20 хемилюминесцентным методом	505
<i>Варданян Р. Л., Ванясян А. Г.</i> — Термическое старение холестеринеских жидких кристаллов	510
<i>Григорян С. К., Маркарян Ш. А., Бейлерян Н. М.</i> — Исследование межмолекулярных взаимодействий в системе гидроперекись кумола—триэтиламин методом протонного магнитного резонанса	516
<i>Егоян Р. В., Галстян Л. М., Бейлерян Н. М.</i> — Радиальная полимеризация диметиламиноэтилметакрилата в водно-ацетоновой среде	520
<i>Симонян Л. Х., Чшмаритян Дж. Г., Бейлерян Н. М.</i> — Исследование молекулярных характеристик высокомолекулярного полиакриламида в водных растворах	525

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Мирзоян Р. С., Месропян Н. Е., Маилян С. С.</i> — Диатомитовые носители для газовой хроматографии	530
<i>Демирчян Р. А., Нерсисян Г. М., Едигарян А. А.</i> — Ингибирующее действие некоторых азот- и ацетиленсодержащих ингибиторов	537

Органическая химия

<i>Минясян Т. Т., Бадянян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. LX. Окисление непредельных первичных карбинолов координированным хромовым ангидридом	542
<i>Куроян Р. А., Арутюнян Н. С., Вартамян С. А.</i> — Некоторые превращения 4-формилтетрагидропиранов	546
<i>Куроян Р. А., Арутюнян Н. С., Вартамян С. А.</i> — Некоторые превращения 4-формилпиперидинов	555
<i>Каралетян Э. Т., Дангян М. Т.</i> — Синтез моно- и дилактонов	564
<i>Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н.</i> — 2-Цианамино-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины	569
<i>Айвазян Г. Б., Ордян М. Б.</i> — Влияние сополигидразида хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот на процесс гелеобразования эпоксидной смолы	574

Краткие сообщения

<i>Нонезян Н. Г., Матинян С. Г., Мартиросян Г. Т.</i> — Поликонденсация β, β' -диметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты с 1,2-дибромэтаном и 1,4-дибромбутаном	578
<i>Арсентьев С. Д., Манташян А. А.</i> — Области изменения цвета пламени в этилен-кислородных смесях	582

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

<i>Guevorkian M. G., Nalbandian J. M., Beylerian N. M.</i> —Investigation of Potassium Persulphate—Nontonic Detergent Interaction by the Chemiluminescence Method	505
<i>Vardanian R. L., Vaneslian A. G.</i> —The Thermal Aging of Cholesterol Liquid Crystals	510
<i>Grigorian S. K., Margarian Sh. A., Beylerian N. M.</i> —Investigation of Intermolecular Interactions in Cumene Hydroperoxide—Triethylamine System by the NMR Method	516
<i>Eghoyan R. V., Galstian L. M., Beylerian N. M.</i> —Radical Polymerization of Dimethylaminoethylmethacrylate in Acetone-Water Mixtures	520
<i>Simonian L. Kh., Chshmaritian J. H., Beylerian N. M.</i> —Investigation of Molecular Characteristics of High-Molecular Polyacrylamide in Aqueous Solutions	525

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Mirzoyan R. S., Mesrobian N. Ye., Mallian S. S.</i> —The Use of Diatomite Carriers in Gas Chromatography	530
<i>Demirchian R. A., Nersessian G. M., Eitgarian A. A.</i> —The Inhibiting Action of Some Compounds Containing Nitrogen and Acetylene	537

Organic Chemistry

<i>Minassian T. T., Badanian Sh. H.</i> —Reactions of Unsaturated Compounds. LX. Oxidation of Unsaturated Primary Carbinols by Coordinated Chromic Anhydride	542
<i>Kuroyan R. H., Haroutyunian N. S., Vartanian S. H.</i> —Some Transformations of 4-Formyltetrahydrothiopyrans	546
<i>Kuroyan R. H., Haroutyunian N. S., Vartanian S. H.</i> —Some Transformations of 4-Formylpiperidines	555
<i>Karapetian Z. T., Danghtian M. T.</i> —Synthesis of Mono- and Dilactones	564
<i>Dovlatian V. V., Khachatryan L. A., Hambartsumian E. N.</i> —2-Cyanamino-4,6-bis-alkyl(dialkyl)amino-s-triazines	569
<i>Ayvazian G. B., Ordian M. B.</i> —The Effect of Chlorotetrahydrophthalic and Adipic Acid Copolyhydrarizes on the Gelation Process of Epoxide Resins	574

Short Communications

<i>Nonezian H. G., Matinian S. H., Martirosian G. T.</i> —The Polycondensation of β,β' -Dimethyl Aminoethyl Ester of Amber Acid with 1,2-Dibromethane and 1,4-Dibrombutane	578
<i>Arsentyev S. D., Mantashian A. H.</i> —The Regions of Flame Colour Change in Ethylene-Oxygen Mixtures	582

работы и измерения свечения описаны в работе [6]. Персульфат калия 5-кратно перекристаллизован из бидистиллята. ОС-20, примененный в работе, очистке не подвергался, т. к. специальными опытами было показано, что заводской и очищенный препараты проявляют одинаковые ХЛ эффекты.

В водных растворах ОС-20 в указанных условиях нами зарегистрировано свечение, резко возрастающее при добавлении раствора Р. Оказалось, что интенсивность свечения растворов ОС-20 зависит от времени приготовления растворов: она больше в свежих растворах ОС, а затем во времени уменьшается. Чтобы исключить влияние старения растворов ОС, в дальнейшем работали со свежеприготовленными растворами, а начальная интенсивность свечения одного ОС (без Р) вычитывалась из интенсивности свечения реакционной системы.

Так как до 40° свечение одного Р незначительно по сравнению со свечением реакционной смеси, оно не учитывалось.

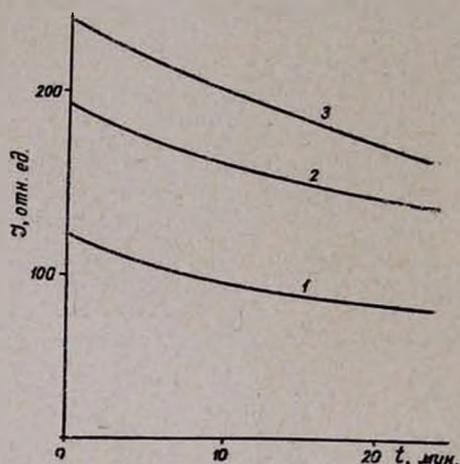


Рис. 1. Кинетические кривые химилюминесценции взаимодействия ОС-20 с персульфатом калия в водных растворах ($t=40^\circ$, $[P]_0=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при различных начальных концентрациях ОС-20: 1 — $3,3 \cdot 10^{-2}$, 2 — $6,5 \cdot 10^{-2}$, 3 — $10,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

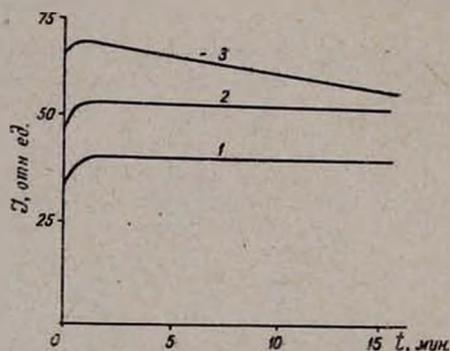


Рис. 2. Кинетические кривые химилюминесценции взаимодействия ОС-20 с персульфатом калия в водных растворах ($t=40^\circ$, $[ОС-20]_0=1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при различных начальных концентрациях персульфата калия: 1 — $5 \cdot 10^{-3}$, 2 — $1,5 \cdot 10^{-2}$, 3 — $3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Интенсивность свечения реакционной смеси ОС-20 с Р максимальна в момент смешивания реагентов, затем она уменьшается во времени (рис. 1 и 2). Начальное свечение увеличивается с увеличением исходной концентрации реагентов до $[ОС] < 1 \cdot 10^{-2}$ и $[P] < 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л по зависимости $I_0 = k[P][ОС]$ (табл. и рис. 3).

При дальнейшем увеличении концентрации реагентов рост интенсивности свечения уменьшается, а при $[P] \sim 4,5 \cdot 10^{-2}$ и $[ОС] \sim 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л I_0 становится независимой от концентрации реагентов.

Изучено влияние различных добавок на ХЛ в указанной системе. При проведении процесса в 50% водно-этанольной смеси светосумма увеличивается, а кинетика ХЛ аналогична кинетике в водных растворах только при $[P] > [OC]$, а в случае $[P] < [OC]$ свечение медленно спадает во времени.

Таблица

Начальная интенсивность ХЛ растворов Р в зависимости от концентрации ОС-20

$[OC-20] \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	1,3	2,6	3,9	5,2	6,5	7,8	9,1
$I_0, \text{ м.м}$	11	23	40	53	67	81	98

Добавки индифферентных к изменению рН-фазы электролитов ($[K_2SO_4] = (1,3-3,5) \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$) не влияют ни на I_0 , ни на кинетику свечения. Добавки кислот (HNO_3, H_2SO_4) приводят к тушению свечения, добавки щелочей ($LiOH, NaOH, KOH$) — к увеличению интенсивности свечения при одновременном увеличении скорости его спада во времени.

Изучено также влияние добавок дифениламина (ДФА) и анилина на изучаемую систему. При добавке обоих аминов ХЛ усиливается. В системах с ДФА реакционная смесь окрашивается в фиолетовый цвет продукта его окисления, что мешает установлению зависимости начального свечения от [ДФА]. В случае добавок анилина ХЛ линейно растет с увеличением концентрации ОС-20 (рис. 4).

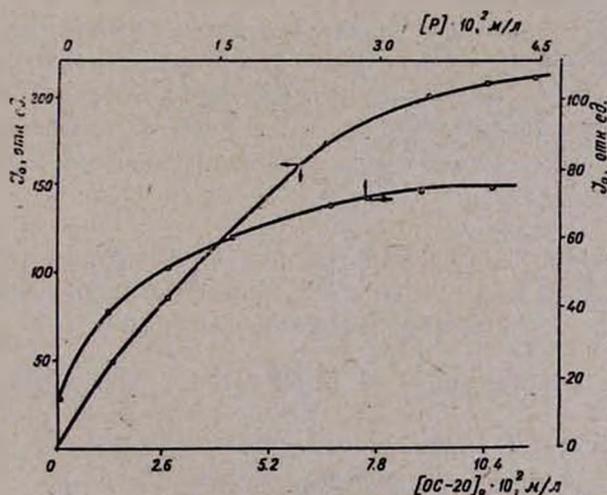


Рис. 3. Зависимость начальной интенсивности хемилюминесценции взаимодействия ОС-20 с персульфатом калия от начальной концентрации реагентов.

Ранее нами было показано [8], что полиоксид этилена с молекулярным весом 2000, содержащий одинаковое с ОС-20 число эфирных связей, при взаимодействии с Р подвергается деградации радикально-цепным механизмом с образованием ацетальдегида. При этом скорость

расхода P в водных растворах ПООЭ (при $[P] = 8 \cdot 10^{-3}$, $[ПООЭ] \leq (4-10) \cdot 10^{-4}$ моль/л) выражается уравнением $W_p = K_{эф} [P]^{1/2} [ПООЭ]$, а с увеличением $[ПООЭ]$ порядок реакции по ПООЭ уменьшается. Следует указать, что скорость расхода P в водных растворах ПООЭ в отличие от исследуемой системы увеличивается в анаэробных условиях по сравнению с аэробными. Влияние щелочей и кислот в обеих системах одинаково.

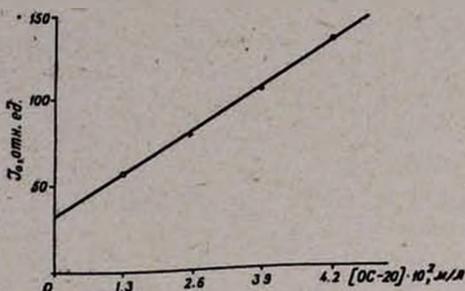


Рис. 4. Зависимость начальной интенсивности химилюминесценции в водно-этанольных растворах анилина с персульфатом ($[A] = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $[P]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) от начальной концентрации ОС-20.

По-видимому, при взаимодействии P с НПАВ, содержащим оксигетилированную цепь, в первичном акте также происходит отрыв H , находящегося в α -положении к эфирной или гидроксильной группе. Образовавшиеся радикалы типа $-O\dot{C}H-CH_2-$ в аэробных условиях превращаются в соответствующие перекисные радикалы, рекомбинация которых приводит к ХЛ.

Так как ОС-20 обладает большой поверхностной активностью и при продувке газа система сильно пенится, измерения ХЛ проводились без постоянной продувки воздуха или O_2 в систему. Очевидно, быстрый спад ХЛ во времени объясняется израсходованием растворенного в системе O_2 и уменьшением скорости образования перекисных радикалов.

**ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ԵՎ ՕՔՍԻԷԹԻԼԵՆԱՑՎԱԾ ՍՊԻՐՏ
ՕՏ-20-Ի ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՔԵՄԻԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՏ ՄԵՔՈՂՈՎ**

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ջ. Մ. ՆԱԻԲԱՆԴՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է կալիումի պերսուլֆատի և ոչ իոնոզեն ՄԱՆ ՕՏ-20-ի փոխազդեցությունը քեմիլյումինեսցենտ մեթոդով, ջրային լուծույթներում $t < 40^\circ$: Սկզբնական լուսարձակման կախվածությունը ելանյութերի փոքր կոնցենտրացիոն մարզում ուղղազծային է, միջին կոնցենտրացիաների դեպքում շեղվում է ուղղազծային կախվածությունից և դառնում է անկախ կոնցենտրացիայի հետագա աճից:

Թթուների հավելույթները նվազեցնում են լուսարձակումը, իսկ հիմքերի, ածխիների և դիֆենիլամինի հավելույթները՝ մեծացնում են:

Ենթադրվում է ուսումնասիրվող համակարգում քեմիլյումինեսցենցիայի առաջացման մեխանիզմ:

INVESTIGATION OF POTASSIUM PERSULPHATE—NONIONIC DETERGENT INTERACTION BY THE CHEMILUMINESCENCE METHOD

M. G. GUEVORKIAN, J. M. NALBANDIAN and N. M. BEYLERIAN

The decomposition of potassium persulphate has been studied in aqueous solutions of a nonionic detergent OC by the chemiluminescence method. It has been established that there is a concentration saturation of maximal light intensity (for $[OC] < 1 \cdot 10^{-2}$ M and for $[P] < 5 \cdot 10^{-4}$ M).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Елисеева, С. С. Иванчев, С. И. Кучанов, Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности, Изд. «Химия», М., 1976.
2. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 151 (1975).
3. А. Л. Самвелян, Л. Г. Мелконян, Г. П. Пирумян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 128 (1975).
4. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, А. С. Оганесян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 78 (1976).
5. S. Siggli, A. Starke, Jr. Garts, C. Stahl, Anal. Chem., 30, 115 (1958).
6. Н. М. Бейлерян, С. А. Акопян, А. В. Хачоян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21 906 (1968).
7. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 40 (1972).
8. М. Г. Геворкян, С. П. Погосьян, Г. П. Пирумян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 434 (1979).
9. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, А. П. Аштян, Арм. хим. ж., 31, 291 (1978).

ТЕРМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Р. Л. ВАРДАНЯН и А. Г. ВАНЕСЯН

Горисский отдел ЕрООС ВНИИ ИРЕА

Поступило 26 IX 1978

Изучено термическое старение некоторых холестерических жидких кристаллов (ХЖК). Показано, что при высоких температурах ($>200^\circ$) начинается термоокислительная деструкция ХЖК веществ. Установлено стабилизирующее действие фенолов и иминоксильного радикала на процесс термоокисления.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 4.

Холестерические жидкие кристаллы в настоящее время находят широкое практическое применение в различных отраслях народного хозяйства. В частности, они применяются как термоиндикаторы. Однако в результате многократного использования (несколько циклов нагрев—охлаждение—нагрев), а также под воздействием тепла и воздуха они становятся непригодными для дальнейшего использования [1]. Причинами этого явления могут служить термическое старение, окислительная деструкция, высаживание отдельных компонентов (в случае смесей ХЖК веществ) и т. д. В данной работе изучается термическое старение ХЖК веществ и их бинарных смесей, а также стабилизирующая способность некоторых антиоксидантов.

В качестве объекта исследований использовали холестерилформиат (ХФ), пропионат (ХПр), пеларгонат (ХПел), лаурат (ХЛ) и смеси ХПр-ХПел, ХПр-ХЛ. Антиоксидантами служили пирокатехин, 4-оксибифенил, 1,3,5-трис(3,5-дитрет.бутил-4-гидроксибензил)мезитилен (АО-40) и иминоксильный радикал—2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил. ХЖК очищали переосаждением из бензольного раствора в ацетоне, антиоксиданты—вакуумной возгонкой. Смеси готовились расплавлением компонентов в стеклянных ампулах под вакуумом. Опыты проводились на дериватографе марки «Паулик». Образцы весом 200—250 мг помещались в специальные платиновые тигли. Скорость нагрева в большинстве опытов составляла 0,8 град/мин. С целью выяснения роли кислорода опыты ставились как в атмосфере воздуха, так и кислорода и азота. Критериями старения являлись изменение температуры плавления (Тпл), теплота плавления (Нпл), а также уменьшение веса в ре-

зультате термоокислительной деструкции. Нпл определяли градуируя дериватограф по стандартному веществу—*л*-азоксанизолу. Тпл и Нпл измеряли с точностью $\pm 10\%$.

В результате длительного контакта с воздухом ХЖК окисляются под действием кислорода. При этом первичным, наиболее стабильным продуктом являются перекиси [2], и, в частности, старение ХЖК веществ можно объяснить накоплением перекисей. Если это так, то в присутствии перекисей Тпл и Нпл должны существенно уменьшаться. В табл. 1 приведены Тпл и Нпл для ХФ и ХПр в зависимости от глубины окисления. Видно, что по мере накопления перекисей Тпл и Нпл уменьшаются, вплоть до Тпл ниже комнатных температур.

Таблица 1
Тпл и Нпл, ХФ и ХПр в зависимости
от глубины окисления (дериватограммы
сняты в атмосфере воздуха)

ХЖК	ROOH, %	Тпл, °С	Нпл, кал/г
ХФ	0,15	97	16,4
.	4,14	93	15,4
.	6,20	91	15,0
.	9,20	85	10,0
.	25,00	18	—
ХПр	0,15	103	15,5
.	5,00	96	—
.	16,00	81	8,25

Смесь перекись-ХЖК получили специально, окисляя соответствующие вещества в стеклянном реакторе барботажного типа. О глубине окисления судили по накопившимся перекисям. Количественно их определяли иодометрически. Интересно отметить, что накоплением перекисей же объясняется тот факт, что чаще всего не совпадают (особенно при медленном нагреве) Тпл и Нпл одного и того же образца, измеренные в атмосфере азота и кислорода. Например, для ХПр при снятии дериватограммы в атмосфере азота Тпл и Нпл составляют 104° и $14,6$ кал/г, а в кислороде — 100° и $13,6$ кал/г.

Накопление перекисей может привести к деструкции. Об этом упоминается, например, в работе [3], в которой изучались вопросы предплавления нематических жидких кристаллов. Следовательно, старение ХЖК может быть связано также и с загрязнением системы продуктами деструкции. С этой точки зрения представляет определенный практический интерес изучение скорости и механизма деструкций. На рис. 1 представлены типичные термограммы ХПр в атмосфере воздуха и кислорода. Видно, что в начальный период нагрева вес ХПр постепенно

увеличивается, а уже с 205° начинается быстрый спад. Рост веса объясняется поглощением кислорода, а спад—термической деструкцией. Аналогичные опыты были поставлены с ХЛ, ХПел и смесями ХПел-ХПр, ХПр-ХЛ. Оказалось, что вид термограммы во всех случаях одинаковый.

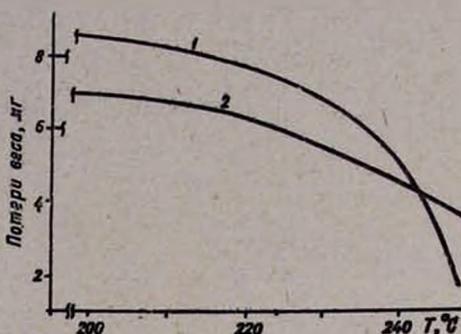
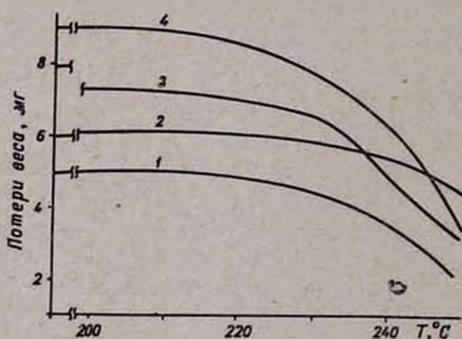


Рис. 1. Термограмма ХПр: 1 — в атмосфере воздуха, образец 298,7 мг, скорость нагрева 1 град/мин, 2 — в кислороде, образец 265,4 мг, скорость нагрева 1,13 град/мин.

Если предположить, что потери веса связаны с термоокислительной деструкцией, то на ее скорость должно сильно сказаться наличие антиоксидантов и парциальное давление кислорода. Для выяснения этого были поставлены опыты с ХПр как в атмосфере азота, так и в атмосфере кислорода с добавками антиоксидантов фенольного типа, проявляющимися наиболее активно в жидкофазном окислении ХЖК [4]. На рис. 2 представлены термограммы ХПр в атмосфере азота и O_2 с ингибиторами—пирокатехином, АО-40 и 4-оксибифенилом. Из рисунка видно,

Рис. 2. Термограмма ХПр: 1 — в атмосфере N_2 , при ХПр 262 мг, скорость нагрева 0,735 град/мин, 2 — в присутствии 1 вес. % АО-40, образец 265,3 мг, скорость нагрева 1,040 град/мин в O_2 , 3 — 2 вес. % пирокатехина, образец 174,1 мг, скорость нагрева 0,877 град/мин в O_2 , 4 — 1 вес. % 4-оксибифенила, образец 185 мг, скорость нагрева 0,830 град/мин, в O_2 .



что в присутствии ингибиторов в начальный период нагрева не наблюдается увеличения веса, а с 220° начинается процесс термоокислительной деструкции. Учитывая, что скорость нагрева во времени не меняется, из термограмм, представленных на рис. 1 и 2, были определены скорости потери веса ($W_{пот}$) при соответствующих температурах. Оказалось, что она хорошо выпрямляется в аррениусовских координатах. Результаты этих расчетов приведены в табл. 2. Здесь же для наглядности приводятся $W_{пот}$ при 227° . Из таблицы следует, что использованные фенолы при $t > 220^{\circ}$ не действуют как ингибиторы. Это, по-видимому, связано либо с их испарением, либо с израсходованием до этой температуры.

Тот факт, что в атмосфере азота наблюдаются потери веса, можно объяснить тем, что она связана не с термоокислительным процессом, а с термической деструкцией. Если это так, то в процессе деструкции существенную роль должны играть алкильные радикалы (об этом свидетельствует отношение $W_{пот}^{N_2}/W_{пот}^{O_2} = 0,40$). Это можно проверить, применяя в качестве стабилизатора стабильные иминоксильные радикалы, т. к. они селективно вступают в реакцию с алкильными радикалами,

Таблица 2
Значение $\lg A$ и E для $W_{пот}$ в ХПр в различных условиях

Условия эксперимента	$\lg A$, мг/г·мин	$E \pm 0,5$, ккал/моль	$W_{пот} \cdot 10^3$, мг/г·мин, $T = 227^\circ C$
Воздух	6,840	20,8	5,5
Кислород	6,850	20,6	6,9
2% ипрокатехин	8,013	23,4	6,3
1% АО-40	6,850	20,6	6,9
Азот	7,845	23,8	2,78

Опыт показал, что как в атмосфере азота, так и кислорода в начальный период нагрева (до 210°) вес ХПр в присутствии иминоксила медленно падает (3,3 мг за 240 мин.), а при $T > 210^\circ$ начинается быстрый спад веса (8 мг за 40 мин.). Можно полагать, что иминоксильный радикал плохо действует как стабилизатор, однако это не так по той причине, что в атмосфере воздуха вес ХПр растет (незначительный спад объясняется испарением иминоксила). А то, что с $T < 210^\circ$ начинаются потери веса, связано с испарением ХПр. Это доказывается данными рис. 3, где приводится дифференциальный термический анализ (ДТА)

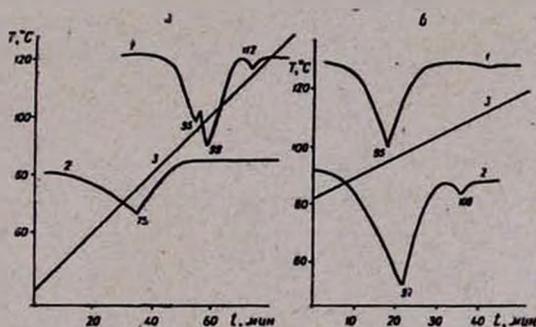


Рис. 3. а) ДТА ХПр до нагрева (1) и после нагрева до 250° (2) в атмосфере воздуха. б) ДТА ХПр в присутствии 2,3 вес. % иминоксила до нагрева (1) и после нагрева до 250° в атмосфере кислорода.

чистого ХПр с иминоксильным радикалом (рис. 3б) соответственно до и после нагрева до 250° . Если уменьшение веса ХПр в присутствии иминоксила было бы связано с термической деструкцией, то Тпл ХПр после

этого должна была снижаться, как это наблюдается в отсутствие иминоксидила (рис. 3а, кр. 2). Из рис. 3б (кр. 2) видно, что после нагрева ХПр с 2,3 вес. % иминоксидила до 250° (при этом вес уменьшается на 9,4%) Тпл практически не меняется.

Из вышеизложенного следует, что в атмосфере кислорода (или воздуха) при нагреве ХЖК подвергаются термоокислительной деструкции.

Она осуществляется свободно-радикальным механизмом, и антиоксидантами фенольного типа можно замедлить термоокислительные процессы ХЖК веществ. При выборе антиоксидантов необходимо обратить внимание на то, что некоторые из них лишают систему жидкокристаллических свойств. Например, в присутствии 1 вес. % АО-40 ХПр уже не обладает ЖК свойством, что можно объяснить наличием в его молекуле пространственно удаленных гидроксильных групп, которые, образуя водородные связи с карбоксильными группами субстрата, не дают возможности образовать упорядоченные системы.

На основании ранее полученных экспериментальных данных по жидкофазному окислению ХЖК (до 115°) было сделано предположение, что оно идет в α положение относительно двойной связи холестеринного кольца [4]. Если это предположение распространяется и на высокотемпературное окисление ХЖК в массе, то скорость (предэкспонента и энергия активации) потери веса холестерина, в котором отсутствует эфирная группа, должна быть одинаковой для ХПр, ХЛ и других его эфиров. В действительности при 227° $W_{пот}$ для холестерина получается в 2 раза меньше ($\lg A = 7,375$; $E = 22,4$ ккал/моль), т. е. холестеринное кольцо всего лишь на 50% участвует в процессе термоокислительной деструкции. Более точный ответ о механизме термоокислительной деструкции можно получить после количественного анализа и определения продуктов деструкции.

ԽՈՒՆՏՆԵՐԻՆԱՅԻՆ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԹԵՐՄԻԿ ԾԵՐԱՅՈՒՄԸ

Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ Ե Ա. Գ. ՎԱՆԵՍԻԱՆ

Ուսումնասիրված է մի շարք խոլեստերինային հեղուկ բյուրեղների (ԽՀԲ) թերմիկ ծերացումը, Պարզված է, որ $T > 200^\circ$ -ից սկսած տեղի է ունենում ԽՀԲ թերմոօքսիդացված դեստրուկցիա: Ցույց է տրված ֆենոլների և իմինօքսիլ աղատ ռադիկալի կայունացվող հատկությունները այդ պրոցեսի վրա:

THE THERMAL AGING OF CHOLESTEROL LIQUID CRYSTALS

R. L. VARDANIAN and A. Gh. VANESSIAN

The thermal aging of some cholesterol liquid crystals has been studied. It was observed that oxidative destruction begins at high temperatures ($T > 200^\circ \text{C}$). The stabilizing ability of phenols and iminoxyl free radicals in the process of thermal oxidation has been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жидкокристаллические термометрические индикаторы, ротап rint ВНИИ монокристаллов, Харьков, 1975.
2. Р. Л. Вардиан, Г. Э. Дингчян, Б. Б. Ханукаев, А. С. Вартамян, Кин. и кат., 19, 72 (1978).
3. П. М. Бородин, Ю. В. Молчанов, И. П. Коломиец, Кристаллография, 22, 658 (1977).
4. Т. М. Айвазян, Р. Л. Вардиан, Кин. и кат., 19, 1424 (1978).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
 В СИСТЕМЕ ГИДРОПЕРЕКИСЬ КУМОЛА—ТРИЭТИЛАМИН
 МЕТОДОМ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

С. К. ГРИГОРЯН, Ш. А. МАРҚАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 XI 1978

Обнаружены сдвиги протонов ООН группы гидроперекиси в присутствии амина. Получены концентрационные зависимости наблюдаемых сдвигов. Рассчитана константа комплексообразования между ROOH и ТЭА. Показано, что в водной среде ROOH + A + Me²⁺ существуют комплексы (Me...A)²⁺, (ROOH...A) и другие, из которых превалирует комплекс (MeA)²⁺.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Для полного понимания и правильного толкования механизмов реакций гидроперекисей кумола (ГПК) и трет.бутила (ГПТВ) с аминами в водной среде в отсутствие и в присутствии катионов металлов переменной валентности (Cu²⁺, Co²⁺ и др.) необходима определенная оценка межмолекулярных взаимодействий между компонентами реагирующих систем.

Исследования химических сдвигов сигнала группы ООН гидроперекисей трет.бутила, трет.амила и кумола при комплексообразовании с протоноакцепторными соединениями (эфир, кетон, амин) проведены в органических растворителях (бензол, ацетон, этанол и др.) [1].

В этих работах показано, что в зависимости от концентрации ТЭА существуют три типа ассоциата (водородосвязанные комплексы соотношения 1:1), причем в области малых концентраций ТЭА преобладает ассоциация ОН...О (ГП-ГП), в промежуточных областях—форма R₃N⁺H...OOR, в области высших концентраций—ТЭА—R₃N:...HOOR.

HOOR

В системах гидроперекись—амин в водной среде возможны межмолекулярные взаимодействия как между реагентами амин—гидроперекись за счет водородной связи ROOH...:N— или $\begin{matrix} | & & R-O & | \\ & & | & \dots :N- \\ & & | & | \\ & & H-O & | \end{matrix}$, так и между молекулами воды (как среда) и гидроперекиси: последнее на-

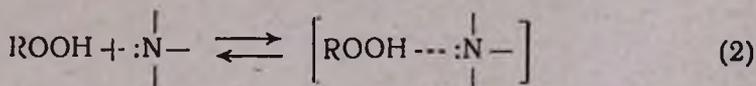
ми было показано ранее [2]. Установлено, что в отсутствие аминов между водой и ГПК в отдельности образуются ассоциаты типа $\text{ROOH}\dots\text{OH}_2$, в которых протекает обмен протоном. Константа скорости и среднее время жизни протона в комплексе составляют $K = 8,5 \cdot 10^1 \text{ сек}^{-1}$ и $\tau = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ сек}$.

При добавлении амина в систему $\text{ROOH}\dots\text{OH}_2$ предполагается превалирование взаимодействия амин-гидроперекись, исходя из того, что энергия связи ассоциата $\text{OH}\dots\text{N}$ — чуть больше ($\sim 7 \text{ ккал/моль}$) энергии $\text{OH}\dots\text{O}$ ($\sim 6 \text{ ккал/моль}$) [3], хотя оба типа ассоциатов в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{ROOH} + \text{амин}$ могут сосуществовать, т. к. разница энергий небольшая. Для количественной оценки взаимодействия в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{ГПК} + \text{ТЭА} + \text{Me}^{2+}$ нами рассчитана также константа равновесия ТЭА и ГПК. Для определения величины константы комплексообразования между ГПК и ТЭА исследована концентрационная зависимость протонных химических сдвигов OON группы ГПК от концентрации ТЭА. Измерения химических сдвигов проводились на спектрометре ЯМР «Hitachi-Perkin-Elmer R20B» с рабочей частотой 60 МГц для протона при 34°. Были использованы тщательно очищенные реагенты. Исследования проводились в избытке амина.

Известно, что в этом случае $K_{\text{рав}}$ комплексообразования можно определить по уравнению [4]

$$\frac{\Delta}{[D]_0} + K_p \Delta = K_p \Delta_0 \quad (1)$$

где Δ — наблюдаемое изменение химических сдвигов OON группы, м. д., $[D]_0$ — концентрация амина, ($[D]_0 \gg [\text{ROOH}]_0$), $K_{\text{рав}}$ — константа комплексообразования для взаимодействия



Чтобы учесть сдвиг, обусловленный разрывом межмолекулярных ассоциатов $\text{ROOH}\dots\text{HOOR}$, ГПК была разбавлена инертным растворителем — циклогексаном, при тех же соотношениях, что имели и для системы ГПК—ТЭА.

Таким образом, Δ представляет собой разницу химических сдвигов систем ГПК—ТЭА и ГПК—циклогексан и является мерой взаимодействия только $-\text{OH}\dots\text{N}$. Полученные данные приведены в таблице.

По ним построен график (рис.) и рассчитана $K_{\text{рав}}$ образования комплекса между ГПК и ТЭА: $K_{\text{рав}} = 1,8 \cdot 10^{-1}$ (при 34°).

Значения $K_{\text{обр}}$ некоторых комплексов между Me^{2+} и аминами известны как из наших данных [5] для Ni^{2+} с ТЭА, так и из литератур-

ных [6] для Cu^{2+} с моноэтаноламином. Соответственно они равняются $1,32 \cdot 10^2$ и $2,6 \cdot 10^4$. Сравнение этих значений со значением константы комплексообразования между ROOH и амином приводит к выводу, что в системе $\text{ROOH} + \text{амин} + \text{Me}^{2+}$ в водной среде комплекс $\text{амин} + \text{Me}^{2+}$ превалирует. По-видимому, в этом случае при распаде гидроперекиси главную роль играет именно этот комплекс, т. к. соотношение

$$K_{\text{A} + \text{Me}^{2+}} / K_{\text{A} + \text{ROOH}} = 10^4 + 10^6.$$

Таблица

Концентрационная зависимость химических сдвигов

10 $\cdot\Delta$, м. д.	[D] ₀ , %	[D] ₀ , мо.лб/л	10 $\cdot\Delta$ /[D] ₀
14,20	3	6,18	2,23
12,65	4	6,60	1,92
10,83	5	6,87	1,58
7,67	6	7,07	1,09
4,33	8	7,33	0,60

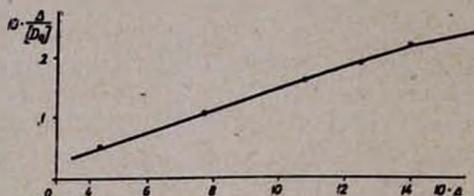


Рис. Зависимость соотношений $\Delta/[D]_0$ от значений химических сдвигов протонов ООН группы ГПК.

Действительно, полученные нами ранее кинетические данные [7, 8] подтверждают это, т. к. в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{ROOH} + \text{A} + \text{Me}^{2+}$ гидроперекись распадается главным образом каталитически благодаря действию комплекса $\text{A} + \text{Me}^{2+}$ на ROOH , хотя параллельно с этой реакцией протекают также две другие: непосредственная реакция между ROOH и A и каталитический распад димера гидроперекиси под действием молекулы аминспирта. Но т. к. скорость реакции распада гидроперекиси, катализированной комплексом $(\text{MeA})^{2+}$, в пять и более раз больше, то скорости последних реакций фактически подавляются. В итоге наблюдается реакция распада гидроперекиси только по каталитическому пути, т. е. под воздействием $(\text{A}\text{Me})^{2+}$ [7].

ՊՐՈՏՈՆԱՅԻՆ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՌԵՋՈՆԱՆՍԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ
ՄԻՋՄՈՆԻՏՈՐԻՆԳՆԵՐ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴ—ՏՐԻԷԹԻԼԱՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Ե. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Հայտնաբերված է տրիէթիլամինի ներկայությամբ հիդրոպերօքսիդի OOH խմբի պրոտոնի պարամագնիսական շեղում: Ստացված են դիտված շեղումների կոնցենտրացիոն կախվածությունները: Որոշված է հիդրոպերօքսիդի և ամինի միջև կոմպլեքսագոյացման հաստատունը $K = 1,8 \cdot 10^{-1}$ (34°), Ցույց է տրված, որ ջրային միջավայրում $\text{ROOH} + \text{A} + \text{Me}^{2+}$ սխտեմում համատեղ գոյություն ունեն տարբեր կոմպլեքսներ, որոնցից գերակշռում է $(\text{A}\text{Me})^{2+}$ կոմպլեքսը:

INVESTIGATION OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS
IN CUMENE HYDROPEROXIDE—TRIETHYLAMINE SYSTEM
BY THE NMR METHOD

S. K. GRIGORIAN, Sh. A. MARGARIAN and N. M. BEYLERIAN

Paramagnetic shifts of the hydroperoxide OOH group protons were observed in the presence of triethylamine. The concentration dependence of the observed shifts was obtained and the complex forming constant between the hydroperoxide and triethylamine determined ($K = 1,8 \cdot 10^{-1}$ at 34°C). It has been shown that in aqueous solutions in the system $\text{ROOH} + \text{A} + \text{Me}^{2+}$ there exist simultaneously a variety of complexes where the complex $(\text{A}\text{Me})^{2+}$ predominates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. П. Яблонский, В. Ф. Быстров, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов, Нефтехимия, 11, 926 (1971); О. П. Яблонский, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов, Усп. хим., 41, 1260 (1972).
2. Ш. А. Маркарян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, ЖФХ, 51, 2385 (1977).
3. J. E. Del'Vene, J. Amer. Chem. Soc., 95, 5460 (1973).
4. Экспериментальные методы химической кинетики, под ред. Н. М. Эммануэля, М., 1971, стр. 130.
5. Ш. А. Маркарян, С. К. Григорян, М. А. Бабаян, Л. Е. Тер-Минасян, Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 70 (1979).
6. M. Gibaud, Can. Rev. Acad. Sci (Paris), 238, 1127 (1954). РЖХ, № 1, 353 (1955).
7. С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 634 (1977); С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 31, 357 (1978).
8. С. Г. Григорян, Э. З. Меликсетян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 20, 333 (1967).

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛ-
МЕТАКРИЛАТА В ВОДНО-АЦЕТОНОВОЙ СРЕДЕ

Р. В. ЕГОЯН, Л. М. ГАЛСТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 I 1979

Исследована кинетика радикальной полимеризации диметиламиноэтилметакрилата в водно-ацетонных смесях в гомогенных и микрогетерогенных условиях, а также в ацетоне. В водно-ацетонных смесях наблюдались увеличения как скорости полимеризации, так и молекулярных масс полимера. Изучены также гидродинамическое поведение полимера в указанных средах, энергетика процесса полимеризации, а методом нестационарной кинетики определены константы скоростей роста и обрыва цепей в органической и водно-органической средах. Сопоставлением полученных данных сделано заключение о том, что увеличение скорости полимеризации и молекулярных масс полимера как в гомогенной, так и микрогетерогенной областях является следствием совместного и компенсирующего действия полиэлектролитного и конформационного факторов, вызванных присутствием воды в реакционной системе.

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

Возможность влияния среды на скорость радикальной полимеризации и молекулярные параметры макромолекул доказаны многочисленными работами. Важнейшим из путей такого влияния является как специфическая, так и неспецифическая сольватация мономеров и соответствующих макрорадикалов, а также возбуждение или погашение электростатических эффектов в случае ионогенных мономеров.

Учитывая определяющую роль реакции квадратичного обрыва цепей в общей скорости полимеризации, а также в формировании средней длины материальных цепей макромолекул, одним из путей надо считать также влияние среды на конформацию макрорадикалов в стадии их роста и обрыва. Нам в работе [1] было доказано влияние воды на скорость полимеризации винилацетата в метаноле, а также на молекулярную массу полученного полимера изменением конформации растущих цепей. Интересно было изучить влияние смешанного водно-органического растворителя на полимеризацию ионогенного мономера — диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ), большая доля гидрофобности которого дала бы возможность дифференцированной оценки электростатических факторов и гидрофобно-гидрофильного баланса.

Изучались закономерности полимеризации ДМАЭМ в ацетоне и водно-ацетоновой среде с целью выяснения роли воды на кинетические и молекулярные параметры процесса.

Кинетика полимеризации ДМАЭМ, инициированной динитрилом азонизмасляной кислоты (ДАК), изучалась dilatометрически. Присутствие в полимеризационной среде воды и увеличение ее концентрации приводит к увеличению скорости полимеризации. В случае, когда средой является вода и система гетерогенна, скорость полимеризации увеличивается в 2,6 раза. При оптимальной концентрации воды (12,2% в общей смеси), когда система гомогенна, скорость увеличивается в 2,5 раза (рис. 1, кр. 1). Присутствие воды увеличивает также молекулярные массы полученных полимеров, что наглядно видно из значений характеристической вязкости полимеров (рис. 1, кр. 2).

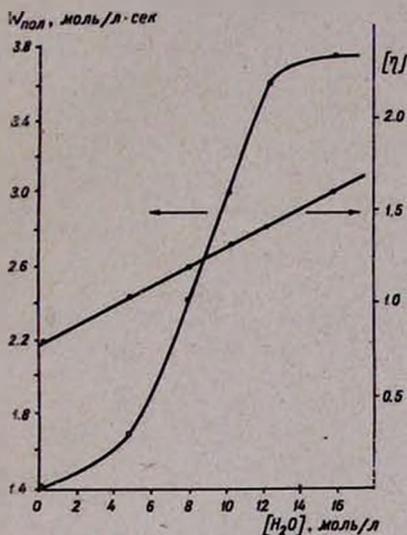


Рис. 1. Зависимости скорости полимеризации диметиламиноэтилметакрилата (кр. 1) и характеристической вязкости полидиметиламиноэтилметакрилата (кр. 2) от концентрации воды (моль/л).

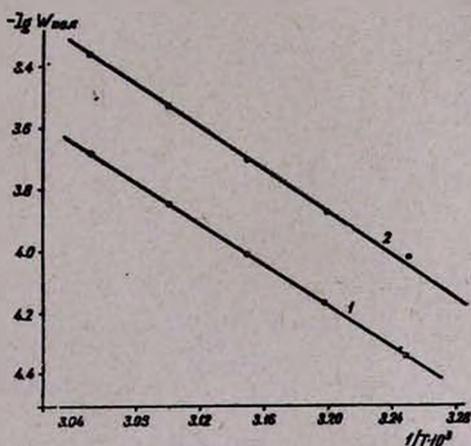


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости полимеризации диметиламиноэтилметакрилата от обратной величины температуры при $[ДМАЭМ] = 4,25$ моль/л, $[ДАК] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л в ацетоне (кр. 1) и в смеси ацетон—вода (кр. 2) $[H_2O] = 12,2$ моль/л.

Определенные светорассеянием значения средневесовых молекулярных масс \bar{M}_w полимеров, полученных в ацетоне и водно-ацетоновой среде (при концентрации воды 12,2 моль/л), составляли соответственно $6,44 \cdot 10^5$ и $1,75 \cdot 10^6$.

В исследованных средах определялся порядок полимеризации по номеру, который в обоих случаях больше единицы (1,3 в ацетоне и 1,4 в водно-ацетоновой среде).

Методом ингибирования* были определены скорости иницирования в ацетоне и водно-ацетоновой среде при 40°. Оказалось, что среда почти не влияет на скорость распада ДАК. Скорости иницирования равны $1,03 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек в ацетоне, $1,33 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек в водно-ацетоновой среде. На основании этих данных и значений суммарной скорости полимеризации при 40° в ацетоне и в смеси были рассчитаны значения отношений $K_p/K_o^{1/2}$ — соответственно 0,16 и 0,346.

Для более детального исследования ускоряющего действия воды была определена энергетика полимеризации ДМАЭМ в ацетоновой и водно-ацетоновой средах. На рис. 2 приведена зависимость $\lg W_{\text{пол}} = f(1/T)$ в ацетоне и в присутствии воды. Характерно, что при практически неизменном значении $E_{\text{эфф}} \approx 15 \pm 0,5$ ккал/моль предэкспоненциальный множитель (энтропийный фактор) благодаря присутствию воды увеличивается в 3,2 раза, составляя соответственно $1,33 \cdot 10^6$ в ацетоне и $4,26 \cdot 10^6$ в водно-ацетоновой смеси.

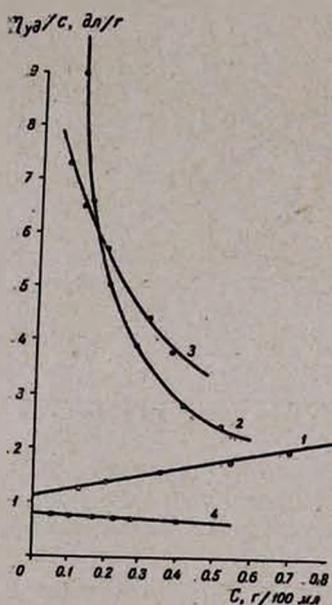


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости полидиметиламиноэтилметакрилата от концентрации в: 1 — ацетоне; 2 — воде; 3 — смеси ацетон-вода (1:2,6 по объему); 4 — смеси ацетон-вода в присутствии КОН и КСI ([КСI] = 0,018, [КОН] = 0,08 моль/л) $t = 20^\circ$.

Для получения информации о конформационном состоянии макромолекул в процессе полимеризации было изучено гидродинамическое поведение (вязкость) одного образца полДМАЭМ при 20° в средах, в которых проводился процесс (рис. 3). Исследование вязкости в координатах $\frac{\eta_{уд}}{C} - C$ показало, что эта зависимость прямолинейна в ацетоне (кр. 1). Переход к воде и водно-ацетоновым средам с изоионическим разбавлением приводит к явному искривлению зависимости (кр. 2,3) вследст-

* Для определения скорости иницирования в качестве ингибитора применялся 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил.

вые диссоциации макромолекул. Электролитное подавление ионизации смесью КОН и КСl приводит к выпрямлению кривых и возвращает систему в состояние, приблизительно сходное исходному ацетонному раствору (кр. 4). Однако в этом случае характеристическая вязкость полимера более чем в 2 раза меньше значения в ацетонной среде. Наблюдаемая картина указывает на двоякую роль воды, являющейся средой диссоциации для макромолекул и одновременно термодинамически «худшим» растворителем для полимера по сравнению с ацетоном.

Дополнительную информацию о механизме влияния среды могли бы дать значения констант скоростей элементарных актов роста и обрыва цепей, которые определялись совместным решением значений отношений $K_p/K_0^{1/2}$ и K_p/K_0 . Последнее значение для полимеризации ДМАЭМ в ацетоне и водно-ацетонных растворах было определено изучением нестационарной кинетики методом вращающегося сектора. Предварительно была установлена квадратичность реакции обрыва цепей пропорциональностью скорости полимеризации квадратному корню из интенсивности излучения.

Опыты были проведены при 40°. Отношение K_p/K_0 было рассчитано по уравнению

$$K_p/K_0 = \frac{2\tau_c W_{пол}}{[M]}$$

Экспериментальные и рассчитанные данные приведены в таблице.

Таблица 1

Кинетические параметры и константы скоростей элементарных актов фотополимеризации ДМАЭМ в ацетоне и водно-ацетонной смеси при $[ДМАЭМ] = 4,25$ моль/л и $[H_2O] = 12,2$ моль/л, $t = 40^\circ$

Среда полимеризации	$W_{непр} \cdot 10^4$, моль/л·сек	$\tau_{ст}$, сек	$K_p/K_0 \cdot 10^5$	$K_p/K_0^{1/2}$	$K_p \cdot 10^{-3}$	$K_0 \cdot 10^{-7}$
Ацетон	1,12	0,25	1,32	0,162	2,10	15,180
Ацетон + вода	2,61	0,44	5,41	0,346	2,20	4,096

Таким образом, по совокупности кинетических, гидродинамических и энергетических данных, а также значений констант скоростей элементарных актов роста и обрыва цепей можно прийти к следующему заключению. Увеличение предэкспоненциального множителя и констант скоростей обрыва цепей в присутствии воды при почти неизменных значениях энергии активации и константы роста цепей указывает на энтропийную природу влияния воды на процесс полимеризации. Данные по вязкости при 20° указывают на то, что водный раствор КСl и КОН является «худшим» растворителем, чем ацетон, но любая водно-ацетонная опытная смесь является лучшим, чем чистый ацетон, растворителем для полимера. Следовательно, причина уменьшения K_0 при 40° заключается в микрогетерогенности системы и компактизации клубков

ипогенных макрорадикалов, что приводит к затруднению обрыва цепей в присутствии воды. Эффект ярче проявляется при увеличении температуры до 50°. Кроме того, при более низких температурах с уменьшением гетерогенности конформационный фактор ослабевает и, по-видимому, компенсируется усилением электростатического эффекта, заключающегося в затруднении сбыва между заряженными (в содержащей воду среде) концами макрорадикалов.

**ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՑԻՆ
ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԶՈՐ-ԱՑԵՏՈՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ**

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Լ. Մ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է դիմեթիլամինաէթիլմետակրիլատի ռադիկալային պոլիմերման կինետիկան ացետոնային և ջուր-ացետոնային հոմոգեն և միկրոհետերոգեն պայմաններում: Զուր-ացետոնային միջավայրում նկատվել է պոլիմերման արագության, ինչպես նաև ստացված պոլիդիմեթիլամինաէթիլմետակրիլատի մոլեկուլյար զանգվածի մեծացում:

Ուսումնասիրվել է պոլիմերի հիդրոդինամիկական վարքը վերը նշված միջավայրում, պրոցեսի էներգետիկան և որոշվել դարգացման ու հատման տարրական ակտերի հաստատունները:

Կինետիկական և մոլեկուլյար պարամետրերի համադրումից պարզվել է, որ ջրի ազդեցությունը սեպարատոր խառնուրդում ունի երկակի դեր. մի կողմից այն բարենպաստ միջավայր է մակրոռադիկալների դիսոցման համար, մյուս կողմից կոնֆորմացիոն ազդեցությունը, որպես թերմոդինամիկորեն «վատ» լուծիչի: Երկու էֆֆեկտներն էլ հանգեցնում են քառակուսային հատման արագության հաստատունի փոքրացմանը:

**RADICAL POLYMERIZATION OF DIMETHYLAMINOETHYL-
METHACRYLATE IN ACETONE-WATER MIXTURES**

R. V. EGHOYAN, L. M. GALSTIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of DMAEMA polymerization initiated by AZBN has been studied in acetone and acetone-water homogeneous mixtures.

It was assumed that in the presence of water there is an increase in the overall polymerization rate. It was concluded from experimental data that in the presence of water there was a compactization of macromolecules and the radical-radical termination rate was decreased.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. В. Егоян, Н. М. Бейлерян, П. В. Арамян, С. Н. Фарадян, В. А. Даниелян, Арм. хим. ж., 28, 88 (1975).

УДК: 542.956.6+547.361+547.292

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Л. Х. СИМОНЯН, Дж. Г. ЧШМАРИТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 I 1978

Методами светорассеяния, вискозиметрии и турбидиметрического титрования определены $[\eta]$, \bar{M}_w , \bar{M}_v и оценен характер молекулярно-массового распределения полиакриламида, полученного при иницировании системой, содержащей $K_2S_2O_8$, Cu^{2+} , аминоуксусную кислоту и КОН.

Установлено, что увеличение концентрации инициатора и повышение температуры приводит к уменьшению молекулярной массы и увеличению ширины максимума распределения полиакриламида. Увеличение концентрации мономера приводит к увеличению молекулярной массы.

Анализ данных турбидиметрического титрования позволяет предположить, что полимеризация протекает по одному механизму.

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

Ранее нами была показана возможность получения высокомолекулярного и водорастворимого полиакриламида при малых концентрациях акриламида (10% водный раствор акриламида) с применением нетоксичных веществ. Высокомолекулярный и водорастворимый полиакриламид имеет широкое применение в целлюлозно-бумажной промышленности, в сельском хозяйстве, в частности для флокулирования почв, и в других отраслях народного хозяйства. Высокая флокулирующая активность полиакриламида обусловлена высокими значениями молекулярной массы.

Молекулярные массы полученных нами образцов полиакриламида определяли методами светорассеяния и вискозиметрии, а качественная оценка полидисперсности проводилась методом турбидиметрического титрования. Определение молекулярных характеристик полученных образцов дает возможность получить дополнительные данные о механизме полимеризации акриламида в водных растворах, инициированной системой персульфат калия+хелат аминоксета меди.

Экспериментальная часть

Методика очистки мономера, инициаторов и проведения полимеризации акриламида описана в работе [1]. Так как для исследований ис-

пользовались разбавленные водные растворы, полимер не отделялся от растворителя, в котором был получен, и в нем же разбавлялся до нужной концентрации.

Очистку растворов для светорассеяния и турбидиметрического титрования проводили фильтрованием через стеклянные фильтры Шотта № 4 под давлением непосредственно в кюветы приборов. В качестве растворителя использовали бидистиллят.

Измерения характеристической вязкости проводили стеклянным капиллярным вискозиметром Уббелоде с висязим уровнем и со временем истечения растворителя $\tau = 100$ сек. во избежание поправок на градиентную зависимость.

Турбидиметрическое титрование проводили на фотоэлектрическом турбидиметре ФЕТ-1 при 20° . В качестве растворителя использовалась вода, осадителя—этанол-ректификат. Скорость подачи осадителя 1,1 мл/мин, перемешивания 64 об/мин.

Рассеяние света растворами полиакриламида изучали на фотоэлектрическом приборе светорассеяния ФПС-3М при неполяризованном монохроматическом свете с длиной волны в вакууме $\lambda_0 = 436$ н.м. Инкремент показателя преломления для системы полиакриламид—вода взят из [2] и равен $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{436 \text{ н.м.}} = 0,163$. Средневискозиметрические молекулярные массы рассчитывали по уравнению

$$[\eta] = 6.31 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.8} [2].$$

Результаты и их обсуждение

Среднемассовые и средневискозиметрические молекулярные массы синтезированных образцов полиакриламида приведены в таблице. Сопоставляя результаты для образцов, полученных при различных условиях (варьация концентрации инициатора, мономера, температуры полимеризации) можно видеть, что увеличение концентрации персульфата калия приводит к уменьшению молекулярной массы.

Одновременно уменьшается разветвленность макромолекул акриламида. Об этом можно судить по приближению значений \bar{M}_w и \bar{M}_n . Аналогичную зависимость мы наблюдаем при увеличении концентрации хелата аминоацетата меди, а также при повышении температуры полимеризации.

Дополнительной информацией, подтверждающей описанную закономерность уменьшения молекулярных масс полиакриламида, могут служить данные по турбидиметрическому титрованию разбавленных растворов образцов полиакриламида.

Следует указать, что с увеличением концентрации инициатора и повышением температуры порог осаждения возрастает или остается постоянным, но интервал осаждения значительно расширяется (рис. 1 и 2). Этот факт указывает на увеличение полидисперсности полимеров.

Ранее полученные кинетические закономерности хорошо согласуются с качественной картиной распределения. Отметим также то обстоятельство, что S-образные кривые зависимости $D_2 = f(\gamma)$ характерны для полимеров с унимодальным распределением, что, очевидно, согласуется с механизмом радикальной гомофазной полимеризации и указывает на один путь процесса.

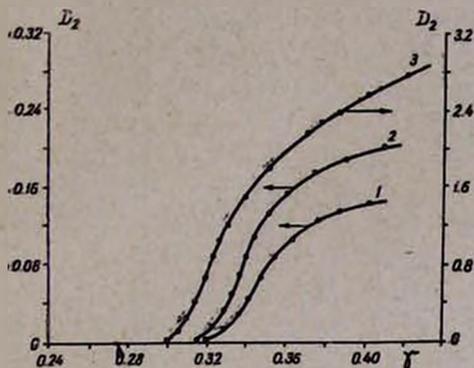


Рис. 1. Зависимость оптической плотности (D_2) среды от объемной доли (γ) осадителя. Условия опытов: 1 — $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 — $[P]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 — $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 6 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[M]_0 = 0,25$ моль/л, $t = 25^\circ$.

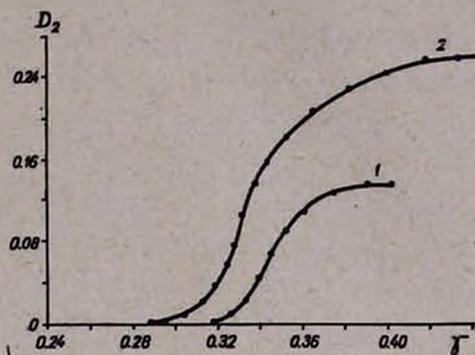


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (D_2) среды от объемной доли (γ) осадителя. Условия опытов: 1 — $[M]_0 = 0,25$, 2 — $[M]_0 = 0,0375$ моль/л. $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 25^\circ$.

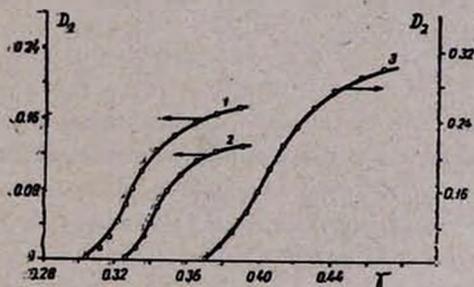


Рис. 3. Зависимость оптической плотности (D_2) среды от объемной доли (γ) осадителя. Условия опытов: 1 — $t = 20^\circ$, 2 — $t = 25^\circ$, 3 — $t = 35^\circ$, $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0,25$ моль/л.

Обратная картина наблюдается при увеличении концентрации мономера в реакционной системе — \bar{M}_w и \bar{M}_n возрастают. При concentra-

ции мономера $[M]_0 = 1,5$ моль/л и 100% конверсии получается твердая масса полиакриламида, поэтому \bar{M}_v определяли для 20% конверсии (табл.).

Таблица

Условия опытов	% конверсии	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$
$[P]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0,25$ моль/л, $t = 25^\circ$	100	6,44	9,0
$[P]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0,25$ моль/л, $t = 25^\circ$	100	5,9	—
$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0,25$ моль/л, $t = 25^\circ$	100	5,6	6,2
$[A]_0 = [KOH]_0 = 6 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$, $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0,25$ моль/л, $t = 25^\circ$	100	6,3	12,7
$[A]_0 = [KOH]_0 = 12 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$, $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0,25$ моль/л, $t = 25^\circ$	100	5,3	—
$[M]_0 = 0,375$, $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 25^\circ$	100	7,6	7,5
$[M]_0 = 1,5$, $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 25^\circ$	20	35,6	—
$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0,25$ моль/л, $t = 25^\circ$	100	7,0	8,2
$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0,25$ моль/л, $t = 30^\circ$	100	4,5	—
$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0,25$ моль/л, $t = 35^\circ$	100	4,2	5,8

Из рис. 3 видно, что с увеличением концентрации мономера порог осаждения уменьшается и вся кривая смещается влево. Такое поведение можно объяснить уменьшением относительной концентрации инициатора, что согласуется с вышеизложенными данными по изменению концентрации инициатора и с кинетикой полимеризации.

ՋՐԱՑԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ԲԱՐՁՐԱՄՈՒԿՈՒԼԱՅԻՆ
ՊՈԼԻԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ջ. Հ. ՃՇՄԱՐԻՑՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Լուսաղբաման. մածուցիկաչափական մեթոդներով և պոլտորաչափական տիտրման միջոցով որոշվել են $[K_2S_2O_8 + Cu^{++} +$ ամինաքացախաթթու $+ KOH]$ հարուցող համակարգով ստացված պոլիակրիլամիդի բնութագրական մածուցիկությունը, միջին կշռային, միջին մածուցիկաչափական մոլեկուլային դանդաղածները ($[\eta]$, \bar{M}_w , \bar{M}_v) և զնահատված է մոլեկուլյար-զանգվածային բաշխման բնույթը:

Պարզվել է, որ հարուցիչի կոնցենտրացիայի մեծացումը և ջերմաստիճանի բարձրացումը հանգեցնում են պոլիակրիլամիդի մոլեկուլային զանգվածի փոքրացմանը, ինչպես նաև պոլիդիսպերսության մեծացմանը: Մոնոմերի կոնցենտրացիայի մեծացմամբ մեծանում է ստացված պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը:

Պոլտորաչափական տիտրման տվյալների անալիզը թույլ է տալիս ենթադրելու, որ հիշյալ հարուցող համակարգով ակրիլամիդի պոլիմերացումն ընթանում է մեկ մեխանիզմով:

INVESTIGATION OF MOLECULAR CHARACTERISTICS OF
HIGH-MOLECULAR POLYACRYLAMIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS

L. Kh. SIMONIAN, J. H. CHSHMARITIAN and N. M. BEYLERIAN

Using light scattering, viscosity measurement and turbidimetric titration methods $[\eta]$, \bar{M}_v and \bar{M}_w have been determined for high-molecular polyacrylamide samples obtained in aqueous solutions in the presence of potassium persulphate — Me^{2+} — aminoacetic acid and potassium hydroxide red-ox initiating system.

It has been concluded that an increase in temperature and initial concentrations of the initiators brings to an increase in polydispersity of polyacrylamide.

The polymerization occurs by means of a single mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Г. Чимаритян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 120 (1977).
2. Справочник по химии полимеров, Изд. «Наукова Думка», Киев, 1971.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.543:

ДИАТОМИТОВЫЕ НОСИТЕЛИ ДЛЯ ГАЗОВОЙ
 ХРОМАТОГРАФИИ

Р. С. МИРЗОЯН, Н. Е. МЕСРОПЯН и С. С. МАИЛЯН

ЦНИЛ Нор-Харбердского опытного завода по переработке диатомитов

Поступило 28 II 1979

Изучены некоторые свойства диатомитовых носителей «Цветохром» с целью их применения для газовой хроматографии.

Показано, что на модифицированных носителях происходит четкое разделение ароматических, алифатических углеводородов, а также спиртов.

Рис. 6, табл. 1, библиографические ссылки 6.

В работе [1] показана возможность использования модифицированного носителя силикагеля МСК-31 для разделения смеси *n*-алканов, бензола и ацетона в газоадсорбционном варианте. Нами ранее [2] отмечалось, что с нанесением неподвижной жидкой фазы (НЖФ) диатомитовый носитель «Цветохром» широко можно использовать в газожидкостной хроматографии. Одновременно в ряде работ [3—6] описывается, что диатомитовые носители как наиболее распространенные в ГЖХ не являются инертными материалами. Учитывая уже сказанное, авторы поставили задачу исследовать новые элюационные возможности отечественного диатомитового твердого носителя — цветохрома с целью его применения в газо-адсорбционной хроматографии. При таком варианте хроматографического анализа отпадает необходимость в нанесении неподвижной жидкой фазы и создается возможность для хроматографического анализа адсорбатов в различных условиях.

Диатомитовые носители были получены по специальной технологии, включающей стадии химической и термической обработки (при последней операции происходит дегидратирование поверхности SiO_2 [1]).

Полученные таким образом носители химически модифицировались диметилдихлорсиланом (ДМДХС).

ГЖХ проводилась на приборе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, колонка $1 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ на модифицированном или немодифицированном носителе, $T_{\text{кол.}} = 40\text{—}110^\circ$, скорость газа-носителя—азота, $20\text{—}45 \text{ мл/мин.}$, гелия— 50 мл/мин.

На полученных твердых носителях изучено хроматографическое разделение разных классов органических соединений (алканов, ароматических углеводородов и спиртов).

Варьированием различных параметров эксперимента, а именно: температуры колонки и испарителя, скорости газа-носителя, нам удалось осуществить приемлемое разделение указанных классов соединений, а также их смесей в различных вариантах.

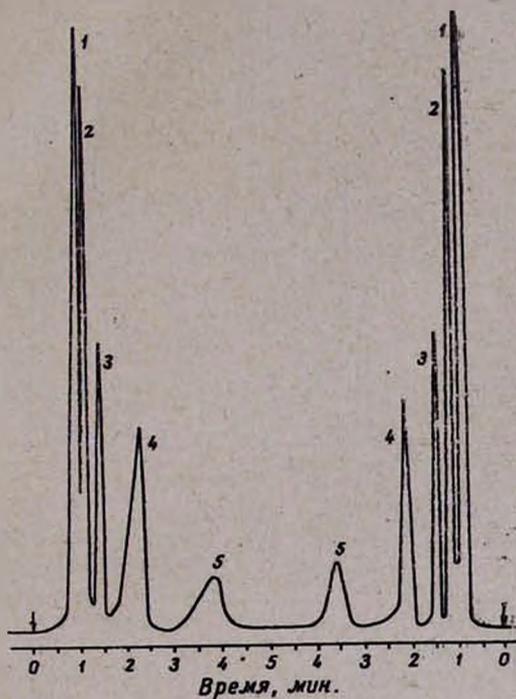


Рис. 1. Хроматограммы разделения *n*-алканов на: а — немодифицированном; б — модифицированном носителех. 1 — гексан, 2 — гептан, 3 — октан, 4 — нонан, 5 — декан, объем пробы (*q*) 1 мкл (газ-носитель—азот).

Так, например, при разделении смеси алканов (гексан, октан, декан) на колонке, содержащей немодифицированный и модифицированный носители, наблюдается следующая картина: на модифицированном носителе время удерживания элюирующихся компонентов несколько больше, чем в случае использования немодифицированного носителя. Одновременно следует отметить, что более симметричные и узкие пики имеют место в случае модифицированного носителя.

Нам также удалось осуществить полное разделение более сложных многокомпонентных смесей алканов (октан, нонан, декан, гептан, гексан) на колонках с теми же носителями при соответствующих условиях эксперимента (рис. 1а, б). А при попытке разделения изомерных гексанов оказалось, что оно возможно лишь при нанесении на исследуемые носители НЖФ сквалана в количестве 1%. Как видно из рис..

2а, критерий разделения ($kr=1,6$) раствора гексан, п-гексан на немодифицированном носителе значительно уступает таковому на модифицированном носителе рис. 2б ($kr=2,6$).

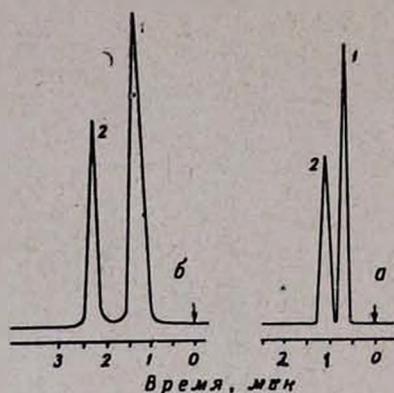


Рис. 2. Хроматограммы разделения гексана и циклогексана на сквалане, нанесенном в количестве 1% на: а — немодифицированный, б — модифицированный носитель, НЖФ 1% сквалан. 1—гексан, 2—циклогексан, $q=0,5$ мкл.

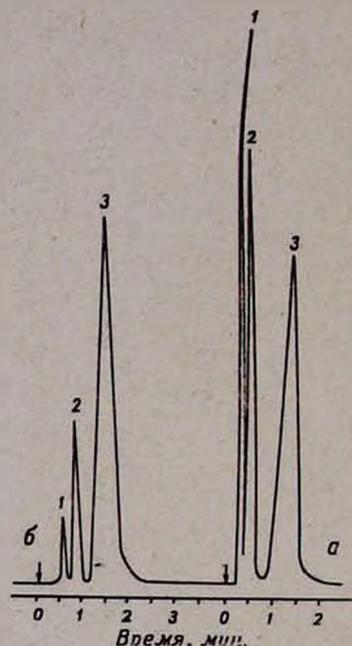


Рис. 3. Хроматограммы разделения ароматических углеводородов на: а — немодифицированном, б — модифицированном носителях. 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — м-ксилол, $q=1$ мкл (газ-носитель—азот).

Далее исследовалась возможность разделения ароматических углеводородов на тех же колонках (рис. 3 а, б). Как видно из полученных результатов, при температуре колонки в 40° и скорости газа-носителя—азота, 40 мл/мин пики толуола, бензола и ксилола симметричны (считая с половины высоты пика). Однако при использовании модифицированного носителя пики толуола и ксилола более размыты, чем в случае немодифицированного носителя (рис. 3а), но на колонке с модифицированным носителем имеет место более полное разделение указанных компонентов (рис. 3б).

В дальнейшем подбором условий эксперимента была изучена возможность разделения спиртов (растворы 1, 2), а также растворов I, II [2] при применении различных НЖФ—сквалан, неопентилгликоль-янтарат (НГЯ), диэтиленгликольсукцинат (ДЭС), и с целью сравнения зарубежных аналогов с отечественным цветохромом были проведены аналогичные исследования на носителях хроматон Н-АВ, DMCS, инертон АВ-НМДС.

Хроматографические характеристики, оценивающие адсорбционные свойства указанных твердых носителей, приведены в табл. и иллюстрируются на рис. 4—6.

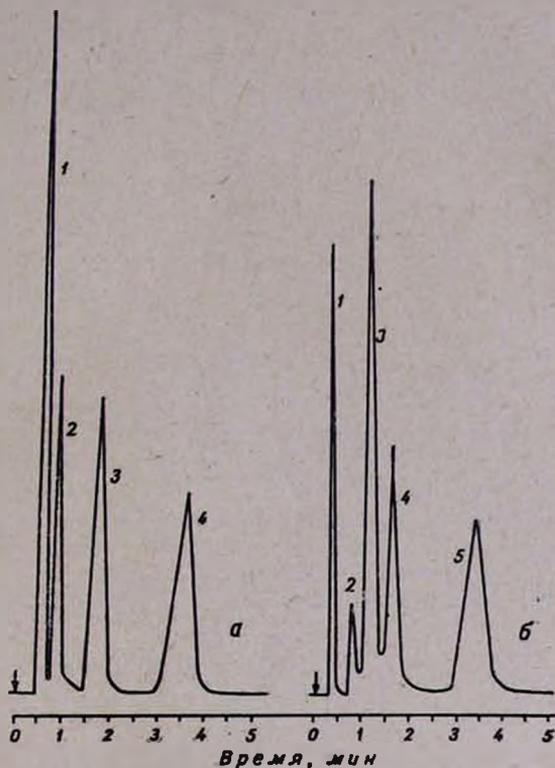


Рис. 4. Хроматограммы разделения спиртов на промышленном немодифицированном цветохроме; а) 1—изопропанол, 2—пропанол, 3—бутанол, 4—амиловый спирт; б) 1—изопропанол, 2—пропанол, 3—изобутанол, 4—бутанол, 5—амиловый спирт, $q=1$ мкл.

Приведенные хроматограммы (рис. 4—6), снятые с применением НЖФ НГЯ в количестве 5% на модифицированном и немодифицированном цветохроме фракции 0,25—0,315 мм (газ-носитель—гелий) свидетельствуют о том, что немодифицированный цветохром (рис. 4 а, б) более адсорбционно активен, чем модифицированный (рис. 5 а, б) и хроматон Н-АВ (рис. 6 а, б).

По мере возрастания температуры кипения анализируемых веществ более приемлемое разделение специфических изомерных адсорбатов (изопропанол-пропанол, изобутанол-бутанол) получено на модифицированном цветохроме, что хорошо согласуется с хроматографическими характеристиками при использовании сквалана в количестве 5% (газ-носитель—азот).

Данные, отраженные в табл., констатируют тот факт, что если на инертном цветохроме фракции 0,16—0,26 мм нет деления о, *n*-ксилолов, то удовлет-

ворительное деление их получено при использовании инертна фракции 0,2—0,25 м.м. хроматографические показатели которого значительно ниже по сравнению с аналогичными хроматоном N-AW, DMCS.

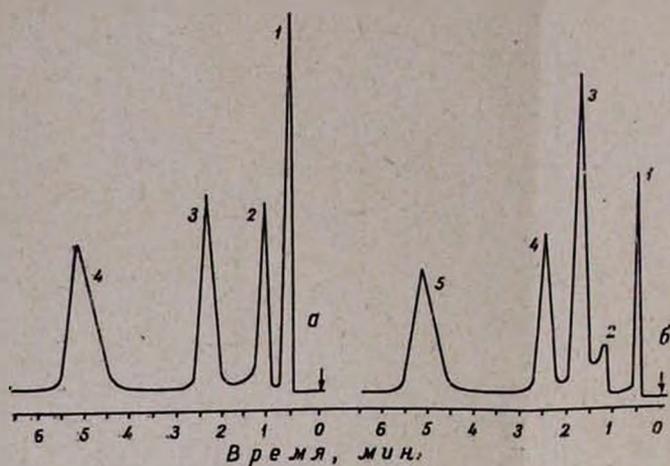


Рис. 5. Хроматограммы разделения спиртов на промышленном модифицированном цветохроме, НЖФ—5%, неопентилгликольянтарат: а) 1—изопропанол, 2—пропанол, 3—бутанол, 4—амиловый спирт; б) 1—изопропанол, 2—пропанол, 3—изобутанол, 4—бутанол, 5—амиловый спирт, $q=1$ мкл.

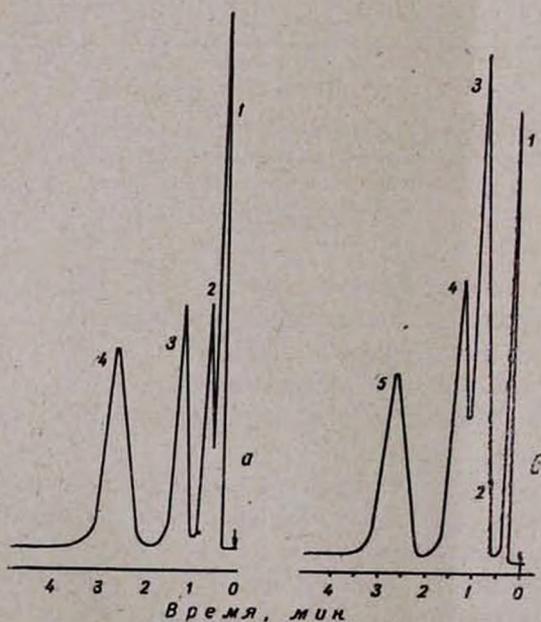


Рис. 6. Хроматограммы разделения спиртов на модифицированном хроматоме N-AW, НЖФ—5%, неопентилгликольянтарат: а) 1—изопропанол, 2—пропанол, 3—бутанол, 4—амиловый спирт; б) 1—изопропанол, 2—пропанол, 3—изобутанол, 4—бутанол, 5—амиловый спирт. $q=1$ мкл.

Однако высокой адсорбционной активностью ($A_s=3,6$) обладает только немодифицированный цветохром, а большинство исследуемых лабораторных и промышленных образцов цветохрома, полученных на базе диатомитов Джраждорского месторождения Арм. ССР, хотя и обладают небольшой адсорбционной активностью по сравнению с зарубежными аналогами, но в некоторых случаях превосходят их в отношении разделяемой способности как спиртов, так и растворов, рекомендованных методикой СЭВ «Носители для газовой хроматографии, методы испытаний».

Таблица

Хроматографические показатели испытываемых носителей

Модифицированный носитель	Фракция, мм	Хроматографические характеристики		
		H по толуолу, мм	Kp ксилолов	As по амилловому спирту
Цветохром пром.	0,25 — 0,16	0,76	1,40	3,6*
Цветохром пром.	0,25 — 0,16	0,29	1,26	0,5
Цветохром. лаб.	0,46 — 0,315	0,90	1,00	1,0
" "	0,315 — 0,25	0,80	1,20	1,0
" "	0,46 — 0,65	0,75	1,20	2,0
" "	0,46 — 0,65	0,88	1,45	1,8
Хроматон H—AW, DMCS	0,315 — 0,43	0,90	1,00	1,2
Инертон AW—HMDS	0,16 — 0,26	7,2)	—	0,5
" "	0,2 — 0,25	1,40	0,80	1,0

* немодифицированный.

ԳԻԱՏՈՄԻՏԱՅԻՆ ԿՐՈՂՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ
ԳԱԶ-ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՑԻԱՅՈՒՄ

Ռ. Ս. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ե. Ե. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ և Ս. Ս. ՄԱՅԻՅԱՆ

Գազ-քրոմատոգրաֆիայում «Յվետոքրոմ» դիատոմիտային կրողների կիրառման նպատակով ուսումնասիրվել են նրանց որոշ քրոմատոգրաֆիական հատկությունները և ցույց է տրվել, որ ալիֆատիկ, արոմատիկ միացությունների, ինչպես նաև սպիրտների հստակ բաժանումը տեղի ունի վերափոխված կրողների կիրառմամբ:

THE USE OF DIATOMITE CARRIERS IN GAS
CHROMATOGRAPHY

R. S. MIRZOYAN, H. Ye. MESROPIAN and S. S. MAILIAN

Some properties of „Tsvetochrome“ diatomite carriers have been investigated with the purpose of using them in gas chromatography. It has been shown that a clear separation of aromatic and aliphatic hydrocarbons, as well as of alcohols can be achieved on these modified carriers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. В. Борисенко, А. В. Киселев, Р. С. Петрова, В. К. Чуйкина, К. Д. Щербакова, ЖФХ, 39, 2685 (1965).
2. Р. С. Мирзоян, А. С. Иванов, Г. Ш. Тер-Оганесян, Арм. хим. ж., 32, 14 (1979).
3. А. В. Киселев, Я. Н. Яшин, Газо-адсорбционная хроматография. Изд. «Наука», М., 1967, стр. 256.
4. D. M. Ottensteir, J. Gas. Chromatogr., 1, 11 (1963).
5. R. H. Perret, J. H. Purnell, J. Chromatogr., 7, 455 (1962).
6. R. G. Schulz, W. W. Brandt, Jn. Gas. Chromatogr. Ed. by N. Brenner, Y. E. Cal-
len, M. D. Weiss, N.-J Academia Press, 1962, p. 7 6.

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ АЗОТ- И АЦЕТИЛЕНСОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРОВ

Р. А. ДЕМИРЧЯН, Г. М. НЕРСЕСЯН и А. А. ЕДИГАРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 1 II 1979

Исследованы хлористый γ -хлоркротилуротропоний, хлористый γ -хлоркротилхинолиний, диметилэтинил- и этинилциклогексилкарбинолы в качестве ингибиторов кислотной коррозии для стали 20. Снятием поляризационных кривых катодного выделения водорода и анодного растворения стали показано, что все они являются эффективными катодными ингибиторами. При комнатной температуре ингибирующее действие наиболее сильно выражено у хлористого γ -хлоркротилхинолиния. Он же обладает наибольшей адсорбцией на исследуемом металле. Однако с повышением температуры наблюдается значительное снижение его ингибирующего действия. Наиболее эффективным ингибитором при высокой температуре (80°) оказался этинилциклогексилкарбинол.

Рис. 4, библиограф. ссылки 5.

Одним из важных областей применения ингибиторов коррозии является использование их при химической очистке металлических поверхностей от окислов и накипи (котельные агрегаты, трубопроводы и др.). Несмотря на большое число работ, посвященных этой проблеме [1, 2], в настоящее время продолжают поиски новых, более эффективных ингибиторов, приводящих к дальнейшему сокращению потерь металла в процессе очистки.

В последнее время широко используются аммониевые соединения и ацетиленовые спирты в качестве ингибиторов кислотной коррозии. В связи с этим в настоящей работе исследовались новые соединения указанного типа—хлористые γ -хлоркротилуротропоний (ХХУ) [3] и γ -хлоркротилхинолиний (ХХК)—в качестве ингибиторов коррозии при химической очистке стали 20, являющейся конструктивным материалом для котельных агрегатов.

Исследование проводилось в 4% HCl снятием поляризационных кривых электродных процессов коррозии—анодного растворения металла и катодного выделения водорода на потенциостате П-5827. Схема измерений обеспечивала равномерное распределение плотности тока на исследуемых образцах, изготовленных в виде прямоугольных пластинок

$8 \times 16 \times 2 \text{ мм}^3$. Одновременно изучалась адсорбция указанных веществ на исследуемом металле посредством снятия зависимости дифференциальной емкости двойного слоя от концентрации вещества (мост переменного тока Р-568).

На рис. 1 приведены поляризационные кривые катодного выделения водорода при содержании ХХУ и ХХК по $0,06 \text{ моль/л}$ в 4% HCl (кр. 3 и 5). Для сравнения приведены также аналогичные кривые, полу-

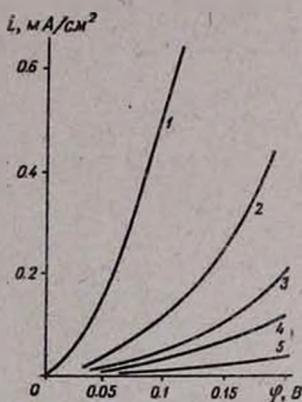


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода в 4% HCl при содержании ингибиторов по $0,06 \text{ моль/л}$. 1—без ингибиторов, 2—ДЭК, 3—ХХУ, 4—ЭЦК, 5—ХХК.

ченные нами для диметилэтилкарбинола (ДЭК) и этилциклогексилкарбинола (ЭЦК), известных в литературе как эффективные ингибиторы кислотной коррозии [4, 5]. Из кривых следует, что наиболее тормозящее действие на катодный процесс выделения водорода оказывает хлористый γ -хлоркродилхинолин. При катодной поляризации на $0,15 \text{ В}$ наличие этого вещества в 4% HCl приводит к снижению скорости выделения водорода более чем в 30 раз. Дальнейшее увеличение концентрации ингибитора не привело к заметному снижению скорости катодного процесса.

Анодные поляризационные кривые для вышеуказанных условий приведены на рис. 2, откуда следует, что и в этом случае наиболее эффективным ингибитором является ХХК. Причем в отличие от катодного процесса ингибирование анодного растворения металла в значительной мере зависит от концентрации ХХК. Сопоставление катодных и анодных по-

ляризационных кривых показывает, что тормозящее действие исследуемых соединений наиболее сильно выражено для катодного процесса выделения водорода, т. е. эти соединения, являясь ингибиторами катодного типа, значительно повышают перенапряжение выделения водорода.

Для выявления корреляции между ингибирующим действием и адсорбцией исследуемых веществ на стали 20 исследовалась зависимость дифференциальной емкости металла от концентрации ингибиторов в 4% HCl (рис. 3). Из полученных данных следует, что резкое уменьшение емкости двойного слоя наблюдается на ХХК, что указывает на большую адсорбционную способность этого соединения*.

*Для неидеально поляризуемого электрода сопоставление емкостей затрудняется в связи с тем, что причиной уменьшения емкости двойного слоя может оказаться не только адсорбция нейтральных молекул, но и увеличение скорости анодного растворения металла. Поскольку наличие ингибиторов не может ускорить процесс анодного растворения, то наблюдаемое на рис. 3 изменение емкости можно целиком отнести к адсорбции указанных веществ.

По уменьшению адсорбционной способности (рис. 3) эти вещества располагаются в следующий ряд: ХХК, ЭЦК, ХХУ, ДЭК. В этом же ряду уменьшается их тормозящее действие катодному процессу восстановления водорода, что видно из рис. 1. Такая же закономерность наблюдается для анодного процесса. Однако ингибирующее действие ЭЦК значительно меньше, чем следовало ожидать по его адсорбционной способности.

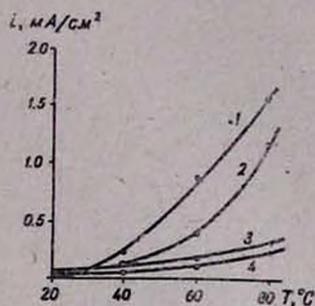
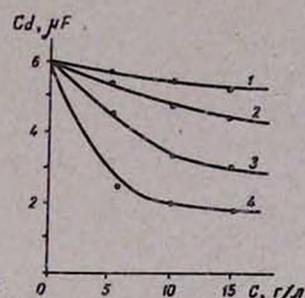
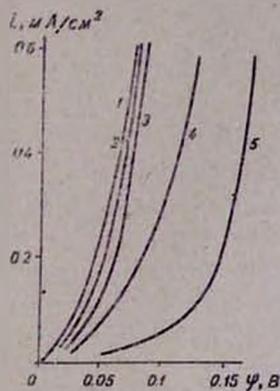


Рис. 2. Поляризационные кривые анодного растворителя стали 20 в 4% HCl при содержании ингибиторов по 0,06 моль/л. 1 — без ингибиторов, 2 — ЭЦК, 3 — ДЭК, 4 — ХХУ, 5 — ХХК.

Рис. 3. Зависимость дифференциальной емкости электрода от концентрации ингибиторов в 4% HCl. 1 — ДЭК, 2 — ХХУ, 3 — ЭЦК, 4 — ХХК.

Рис. 4. Изменение плотности тока выделения водорода с повышением температуры электролита при катодной поляризации на 0,1 В. 1 — ХХК, 2 — ХХУ, 3 — ДЭК, 4 — ЭЦК.

С повышением температуры, как известно, ингибирующее действие веществ ослабляется. В связи с этим исследовалось влияние упомянутых ингибиторов коррозии на катодный процесс выделения водорода и анодный процесс растворения стали 20 при высоких температурах. На рис. 4 представлены значения плотностей тока выделения водорода при заданной поляризации 0,1 В при различных температурах. Как видим, наибольшее уменьшение ингибирующего действия с повышением температуры наблюдается у ХХК и ХХУ. Эти вещества, имеющие наибольшее ингибирующее действие при комнатной температуре, оказались малоэффективными по сравнению с ДЭК и ЭЦК уже при температуре выше 40°. При 80° ингибирующее действие ХХК уменьшается в 60 раз по сравнению с комнатной температурой, тогда как у ЭЦК — в 3 раза (сопоставляются плотности катодного тока при поляризации электродов на 0,1 В).

Авторы благодарят проф. Тагмазяна К. Ц. за предоставление синтезированных им ингибиторов: хлористого γ -хлоркротилхинолина и хлористого γ -хлоркротилуротропона.

Несмотря на относительно малоэффективность ХХК и ХХЗ при высокой температуре, их сильное тормозящее действие на катодный процесс выделения водорода при комнатной температуре может находить применение в ряде процессов, требующих повышения перенапряжения водорода.

ԱՁՈՏ ԵՎ ԱՑԵՏԻԼԵՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻ ՔԱՆԻ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻՆՀԻԲԻՏՈՐԱՅԻՆ ԱԶԻԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Ա. ԴԵՄԻՐՉՅԱՆ, Գ. Մ. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ և Ա. Ա. ԵԴԻԳԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են γ -քլորկրոտիլուրոտրոպոնիումքլորիդի, γ -քլորկրոտիլքինոլինումքլորիդի, դիմեթիլէթինիլկարբինոլի և էթինիլցիկլոհեքսանկարբինոլի ինհիբիտորային հատկությունների ազդեցությունը թթվային միջավայրում պողպատ 20-ի վրա: Զրաձնի կատոդային անջատման և պողպատի անոդային լուծման բևեռացման կորերի օգնությամբ ցույց է տրված, որ նշված բոլոր միացությունները հանդիսանում են էֆեկտիվ կատոդային ինհիբիտորներ: Սենյակային ջերմաստիճանում ինհիբիտորային ազդեցությունը առավել ուժեղ է արտահայտված γ -քլորկրոտիլուրոտրոպոնիումի մոտ: Վերջինս ունի մեծագույն ադսորբցիա հետազոտվող մետաղի վրա: Զրմաստիճանի մեծացումով ինհիբիտորային ազդեցությունը առավել նվազում է այն նյութերի մոտ, որոնք սենյակային ջերմաստիճանում օժտված էին բարձր ադսորբցիայով: Բարձր ջերմաստիճանում (80°C) ամենամեծ ինհիբիտորային հատկություն ունի էթինիլցիկլոհեքսան կարբինոլը:

THE INHIBITING ACTION OF SOME COMPOUNDS
CONTAINING NITROGEN AND ACETYLENE

R. A. DEMIRCH'AN, G. M. NERSESSIAN and A. A. EDIGARIAN

The inhibiting action of γ -chlorocrotyl and γ -chlorocrotylquinoline chlorides, dymethylethynyl and ethynylcyclohexane carbinols on the corrosion of steel-20 in acid medium has been investigated. By means of cathodic hydrogen evolution and anodic steel dissolution polarizable curves it has been shown that all the compounds mentioned above exhibit a cathodic inhibiting effect.

The most expressed inhibiting effect at ordinary temperature was observed in the case of γ -chlorocrotylquinoline chloride which showed the most absorbing power on the metal in consideration. However, a significant lowering in its inhibiting action with an increase in the temperature was observed. The most effective inhibiting action at high temperatures (80°C) was displayed by ethynylcyclohexane carbinol.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Химические очистки теплоэнергетического оборудования, под ред. Т. Х. Маргуловой, Изд. «Энергия», М., 1969, стр. 224.
2. Химические очистки теплоэнергетического оборудования, под ред. Т. Х. Маргуловой, Изд. «Энергия», М., 1978, стр. 2.
3. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, В. П. Гончаров, Р. Б. Минасян, А. И. Бабаян, К. Г. Шахатуни, Промышленность Армении, № 8, 69 (1977).
4. Т. Baba, Т. Yoshino, Яп. пат. № 15217, 26.09.1962; Л. А. Петров, Н. Г. Ключников, Сб. «Ингибиторы коррозии металлов», Изд. «Судостроение», 1965, стр. 115.
R. F. Monroe, F. J. Loves, Пат. США № 2993865, 25.07.61.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.381

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LX. ОКИСЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПЕРВИЧНЫХ КАРБИНОЛОВ
 КООРДИНИРОВАННЫМ ХРОМОВЫМ АНГИДРИДОМ

Т. Т. МИНАСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 III 1979

Разработан удобный метод синтеза непредельных альдегидов посредством окисления соответствующих карбинолов пиридиновым комплексом хромового ангидрида. Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

В последнее время исследователями все большее внимание уделяется химии ацетиленовых карбонилсодержащих соединений. Это обусловлено тем, что наряду с высокой реакционной способностью ряд ацетиленовых карбонилсодержащих соединений проявляет физиологическую активность [1]. Наиболее оптимальным методом синтеза карбонилсодержащих непредельных соединений является прямое окисление соответствующих карбинолов. Видное место среди селективно действующих окислителей занимает активированная двуокись марганца. Недостатками этого способа являются низкие выходы продукта, использование значительных количеств окислителя и растворителя. Следует отметить также и специфическую черту двуокиси марганца—способность селективно окислять только активированный кратными связями и ароматическим кольцом гидроксил [2].

Недавно был предложен новый окислитель—пиридиновый комплекс хромового ангидрида (ПХХ) [3], способный окислять спирты до альдегидов и кетонов в мягких условиях. Имеющиеся в литературе сведения относятся к синтезу ненасыщенных альдегидов и кетонов из производных пропаргильных карбинолов [3, 4]. Интересно, что третичные алифатические спирты с ПХХ приводят к α,β -непредельным альдегидам [5]. Отметим также, что ПХХ является наиболее многообещающим вследствие простоты его применения, возможности длительного хранения в обычных условиях и высоких выходов продуктов окисления.

Целью настоящей работы является расширение области применения пиридинового комплекса хромового ангидрида для синтеза функционально замещенных непредельных карбонилсодержащих соединений [6, 7]. Проведенные опыты показали, что первичные винилпропаргильные карбинолы гладко окисляются пиридиновым комплексом с образованием ениновых альдегидов, при этом совершенно не затрагиваются кратные связи.

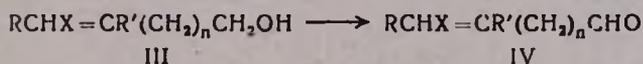
Реакцию проводят в хлористом метиле. Сравнительно высокие выходы винилпропаргильных альдегидов обеспечиваются применением двукратного избытка окислителя.

Для выяснения возможного влияния сопряжения на окисление в реакцию были вовлечены винилпропаргильные карбинолы III. Оказалось, что ожидаемые несопряженные альдегиды IV также получают с приемлемыми выходами.



- а. R=R'=H, n=0; б. R=H, R'=CH₃, n=0; в. RR'=(—CH—)₄, n=0;
г. R=R'=H, n=1; д. R=H, R'=CH₃, n=1.

Пиридиновый комплекс хромового ангидрида можно успешно применять и для окисления метилкарбинола (IIIa) и галогенвинилкарбинола (IIIб).



- а. R=X=H, R'=CH₃, n=1; б. R=H, X=Cl, n=0.

Строение синтезированных альдегидов доказывалось на основании их ИК и ПМР спектров, а также путем идентификации с заведомо известными образцами, а их индивидуальность установлена с помощью ГЖХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, ПМР спектры—на спектрометре «Perkin-Elmer R 12 В», 60 МГц с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта.

ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД (1 модель) с катарометром. Колонка 2 м×3 мм, наполнитель 5% силикона SE-30 на хроматоне (0,20—0,25 мм). Газ-наполнитель—гелий (60 мл/мин).

Синтез альдегидов. К 21,65 г (0,1 моля) пиридинийхлорохромата, растворенного в 70—100 мл сухого хлористого метилена, при комнатной температуре приливают 0,05 моля окисляемого карбинола. Наблюдается повышение температуры до точки кипения растворителя (33—35°) и выпадает черный осадок восстановленного комплекса. Реакция заканчивается через 1,5—2 часа. Реакционную смесь отфильтровывают, осадок промывают эфиром. Разгонкой эфирных экстрактов в вакууме получают альдегиды II и IV (табл.).

Непредельные альдегиды II и IV

Соединение	Т. кип., °C/мм.м	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %		ИКС, см ⁻¹	ЯМР, м. л.
					С	Н	С	Н		
IIa [2]	68/100	1,5020	0,9350	41						
IIб	59/40	1,4940	0,9167	59	75,82	6,95	76,58	6,37	1680, 2750 2200 1620, 910 3100	9,28 (с) 5,60 (м) 1,92 (т)
IIв	105/7	1,5420	0,9200	44	79,16	8,02	80,52	7,46	1720, 2750 2190 1660	9,21 (с) 6,44 (м) 1,3—2,3 (с. м.)
IIг	84,37	1,4920	0,9367	53	77,14	5,42	77,31	5,37	1720, 2220 1620 9010, 990, 3100	8,20 (с) 5,6—6 (м) 3,75 (т)
IIд	80,15	1,4880	0,9182	50	76,88	7,33	77,77	7,47	1725, 2720 2230, 850 910, 3100	8,50 (с) 5,05 (м) 1,62 (м) 3,50 (т)
IVa [9]	80/30	1,4600	0,8500	62						
IVб [8]	62/15	1,4810	1,1558	55						

ԶԷԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LX. ԶԷԱԳԵՑԱՄ ԱՌԱՋՆԱԳԻՆ ԿԱՐԲԻՆՈՒՆԵՐԻ ԹԲՄԻՂԱՑՈՒՄԸ ՔՐՈՄԻ ԿՈՌԴԻՆԱՑՎԱԾ ԱՆԻՊԻՐԻՆՈՎ

S. S. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Քրոմի անհիդրիդի պիրիդինային կոմպլեքսով առաջնային կարբինոլների օքսիդացման ճանապարհով մշակվել է շահագեցած ալդեհիդների ստացման հարմար եղանակ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LX. OXIDATION OF UNSATURATED PRIMARY CARBINOLS BY COORDINATED CHROMIC ANHYDRIDE

T. T. MINASSIAN and Sh. H. BADANIAN

A convenient method for unsaturated aldehyde synthesis has been developed by means of oxidation of the corresponding carbinols with chromic anhydride-pyridine complexes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. И. Катневич, Л. И. Верецагин, Усп. хим., 38, 1964 (1969); О. Г. Яшина, Л. И. Верецагин, Усп. хим., 47, 557 (1978).
2. E. R. H. Jones, L. Shatlebol, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1958, 1954.
3. E. J. Correy, J. W. Suggés, Tetrah. Lett., 1975, 2647.
4. J. G. Collins, W. W. Hess, F. S. Frauk, Tetrah. Lett., 1968, 3363.
5. W. G. Danber, D. M. Michno, J. Org. Chem., 42, 682 (1977).
6. G. Piancatelli, A. Scettri, M. D. Auria, Tetrah. Lett., 1977, 2199.
7. Ш. О. Баданян, Т. Т. Минасян, Арм. хим. ж., 31, 452 (1978).
8. M. Dohnal, M. Hundlisky, Chem. Listy, 45, 452 (1951).
9. Пат. США 2.042.220; [С. А., 30, 4870 (1936)].

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-ФОРМИЛ-
 ТЕТРАГИДРОТИОПИРАНОВ

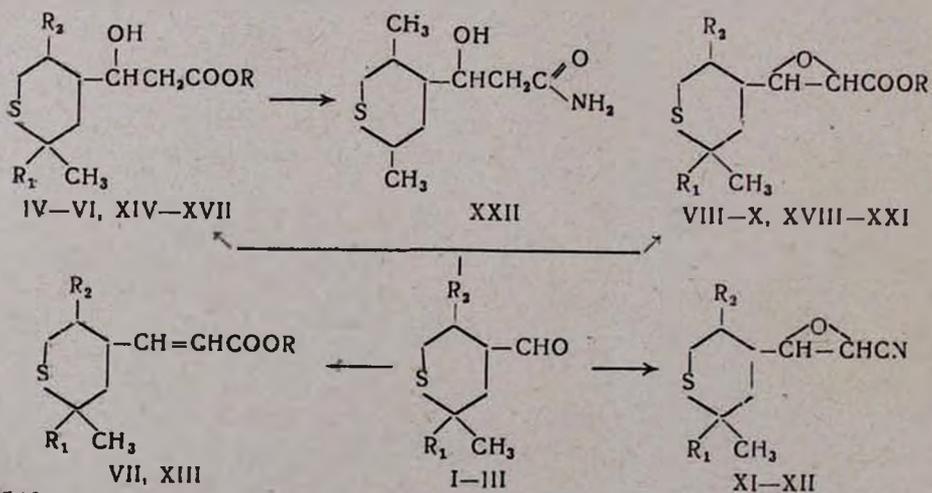
Р. А. КУРОЯН, Н. С. АРУТЮНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 15 II 1979

На основе 4-формилтетрагидротииопиранов разработаны методы получения эфиров β-оксипропионовых, глицидных и акриловых кислот и их некоторых производных. Разработан метод получения спироциклического непредельного кетона.
 Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Производные пропионовых кислот, содержащие в β-положении тетрагидротииопирановое кольцо, могут представить определенный биологический интерес. В литературе известна только одна работа, в которой подобные соединения синтезированы из соответствующих уксусных кислот по реакции Арндта-Эйстерта [1]. Между тем использование синтезированных нами ранее 4-формилтетрагидропиранов [2, 3] даст возможность получить как незамещенные пропионовые кислоты, так и пропионовые кислоты, содержащие в α- или β-положении функциональные группы. В настоящем сообщении приводятся данные по синтезу β-оксиэфиров пропионовых кислот тетрагидротииопиранового ряда IV—VI из альдегидов I—III по способу Реформатского. Известным методом получены также эфир акриловой кислоты VII, глицидные эфиры VIII—X и глицидные нитрилы XI—XII по схеме.



Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проведен по методу [4]. ИК спектры сняты на приборе UR-20. 2-Метил-2-этил-4-формилтетрагидропириран получен по [1].

Этиловый эфир 4-метил-4-этил-1-окса-5-тиаспиро(2,5)-октан-2-карбоновой кислоты. Выход 73,9%, т. кип. 128—130/2 мм, n_D^{20} 1,4960, d_4^{20} 1,0925. Найдено %: С 58,89; Н 8,29; S 13,22. $C_{12}H_{20}SO_3$. Вычислено %: С 58,98; Н 8,25; S 13,12.

2-Метил-2-этил-4-формилтетрагидропириран (III). Выход 30,0%, т. кип. 102—103³/4 мм, n_D^{20} 1,5050, d_4^{20} 1,0220. Найдено %: С 62,86; Н 9,23; S 18,49. $C_9H_{16}SO$. Вычислено %: С 62,74; Н 9,36; S 18,61. ДНФГ, т. пл. 119° (спирт). Найдено %: N 16,00; S 8,97. $C_{15}H_{26}N_1SO_4$. Вычислено %: N 15,89; S 9,09.

Этиловый эфир β -окси- β -[2,2(2,5)-диалкил-4-тетрагидропириранил]-пропионовой кислоты (IV—VI). К 0,075 г-ат цинковых стружек при перемешивании добавляют 8—10 мл раствора, полученного из 0,06 моля этилового эфира монобромуксусной кислоты, 30 мл сухого бензола, 20 мл абс. эфира и 0,05 моля альдегида I—III, и содержимое колбы нагревают до тех пор, пока начинается реакция. Прикальвают остальную часть раствора с такой скоростью, чтобы жидкость слабо кипела. Кипячение продолжают еще 1,5 часа при 60—65°. Колбу охлаждают в бане со льдом, обрабатывают 10% серной кислотой до кислой реакции. Экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход и константы β -оксифиров IV—VI приведены в табл. 1.

Этиловый эфир- β -(2,5-диметил-4-тетрагидропириранил)акриловой кислоты (VII). К 9,7 г карбэтоксиметилентрифенилфосфорана [5] в 20—25 мл бензола при комнатной температуре прибавляют 5,1 г 2,5-диметил-4-формилтетрагидропирирана (II). Реакционную массу перемешивают 4,5 час. при 80°. Отгоняют бензол, остаток тщательно промывают абс. эфиром, оставшуюся после отгонки вязкую массу перегоняют в вакууме. Получают 5,0 г (73,7%) VII, т. кип. 155—157³/4 мм, n_D^{20} 1,5030, d_4^{20} 1,0190. Найдено %: С 63,23; Н 9,08; S 14,11. $C_{12}H_{20}SO_2$. Вычислено %: С 63,11; Н 8,82; S 14,04.

Этиловый эфир- β [2,2-(2,5)-диалкил-4-тетрагидропириранил] глицидной кислоты (VIII—X). Нагревают 0,044 г-ат натрия в 10—15 мл толуола, после расплавления натрия нагревание прекращают и пускают в ход мешалку. Перемешивают до тех пор, пока натрий не перейдет в очень мелкую суспензию, прекращают перемешивание и реакционную смесь охлаждают до 25—30°. При перемешивании добавляют примерно 5 мл смеси, приготовленной из 0,044 моля этилового эфира монохлоруксусной кислоты, 20 мл толуола и 0,0044 моля одного из альдегидов I—III. После появления желтой окраски реакционную смесь охлаждают до 15—20° и добавляют остальную часть смеси с такой скоростью, чтобы температура не превышала 25°. После исчезновения натрия реакцион-

β-Оксиэфиры IV—VI и амины XIV—XVII

Таблица 1

R ₁	R ₂	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида (оксалата), °C	N, %	
						C	H	N	C	H	N		вычислено	найденно
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	65,7	150—152/2	1,5015	58,39	9,13	13,13*	58,50	9,00	13,01*			
H	CH ₃	C ₂ H ₅	74,8	148—151/2	1,4980	58,40	9,10	13,18*	58,50	9,00	13,01*			
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	66,9	157—159/2	1,5030	60,00	9,38	12,21*	59,96	9,29	12,31*			
H	CH ₃	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	61,9	168—170/2	1,4800	59,45	9,55	4,55	59,36	9,63	4,61	(65)	3,65	3,59
H	CH ₃	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	68,1	186—189/1	1,4930	61,66	10,14	4,31	61,59	10,03	4,22	(58)	3,41	3,32
CH ₃	H	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	64,9	185—187/2	1,4975	59,23	9,55	4,45	59,36	9,63	4,61	83	4,23	4,12
C ₂ H ₅	H	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	34,4	182—185/1	1,4985	60,43	9,71	4,28	60,52	9,83	4,41	(63)	3,57	3,43

* Анализ серы.

ную смесь промывают водой, отделяют органический слой, а водный дважды экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира и толуола остаток перегоняют в вакууме. Выходы и константы глицидных эфиров VIII—X приведены в табл. 2.

β-(2,5-Диметил-4-тетрагидротиопиранил)глицидонитрил (XI). К 45 мл трет.бутилового спирта и 10 мл сухого толуола в токе сухого азота при перемешивании добавляют 1,9 г (0,05 г-ат) калия. После получения алкоголята при комнатной температуре медленно добавляют смесь, приготовленную из 7,9 г (0,05 моля) 2,5-диметил-4-формилтетрагидротиопирана и 3,8 г (0,05 моля) хлорацетонитрила, поддерживая температуру в пределах 18—22°. После прибавления всей смеси перемешивание продолжают еще 4 часа. Трет.бутиловый спирт отгоняют, оставшуюся массу растворяют в небольшом количестве воды, экстрагируют эфиром, вытяжки объединяют и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,8 г (38,7%) глицидонитрила XI, т. кип. 125—127°/мм, n_D^{20} 1,5300. Найдено %: С 61,00; Н 7,73; N 7,19. $C_{10}H_{15}NSO$. Вычислено %: С 60,87; Н 7,66; N 7,09.

β-(2,2-Диметил-4-тетрагидротиопиранил)глицидонитрил (XII). Аналогично из 45 мл трет.бутилового спирта, 1,9 г (0,05 г-ат) калия, 3,8 г (0,05 моля) хлорацетонитрила и 8 г (0,05 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидротиопирана получают 3,3 г (33,3%) глицидонитрила XII, т. кип. 121—124°/3 мм, n_D^{20} 1,5335. Найдено %: С 60,79; Н 7,53; N 7,12. $C_{16}H_{15}NSO$. Вычислено %: С 60,87; Н 7,66; N 7,09.

γ'-N,N-Диметиламинопропиловый эфир *β*-(2,5-диметил-4-тетрагидротиопиранил)акриловой кислоты (XIII). К раствору 1 г (0,026 моля) едкого натра в 20 мл воды при перемешивании прикапывают 6 г (0,026 моля) эфира VII. Перемешивают еще 1 час при 25—30°, экстрагируют эфиром. После удаления воды из водного слоя оставшуюся массу сушат в вакуум-эксикаторе. К полученной натриевой соли добавляют 30 мл диметилформамида, 3,6 г (0,03 моля) диалкиламинопропилхлорида и при перемешивании нагревают 8 час. при 100—110°. Отгоняют растворитель, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния, остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,20 г (69,3%) аминоэфира XIII, т. кип. 169—171°/2 мм, n_D^{20} 1,4985. Найдено %: С 63,19; Н 9,65; N 4,81. $C_{15}H_{27}NSO_2$. Вычислено %: С 63,11; Н 9,53; N 4,90.

Аминоэфиры XIV—XVII и XVIII—XXI получают аналогично вышеприведенному из IV—VI и VIII—X. Константы их приведены в табл. 1 и 2.

Амид *β*-окси-*β*-(2,5-диметил-4-тетрагидротиопиранил)пропионовой кислоты (XXII). В ампулу помещают 4 г (0,016 моля) оксиэфира V и 12 мл 25% раствора аммиака, запаивают и оставляют до тех пор, пока реакционная масса становится гомогенной (около 72 час.). После удаления непрореагировавшего аммиака и воды остаток перегоняют в вакууме. Получают 3 г (85,7%) амида XXII, т. кип. 198°/2 мм, n_D^{20} 1,5185.

Глицидные эфиры VIII—X и амноэфиры XVIII—XXI

Таблица 2

R ₁	R ₂	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидро-хлорида, °C	N, %	
						C	H	N	C	H	N		вычис-лено	найдего
CH ₃	H	C ₂ H ₅	54	132—134/2	1,4687	59,13	8,18	12,94*	58,98	8,25	13,12*			
H	CH ₃	C ₂ H ₅	66	135—138/2	1,4880	58,86	8,13	12,90*	58,98	8,25	13,12*			
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	60	142—144/2	1,5100	60,51	8,63	12,64	60,43	8,58	12,41*			
H	CH ₃	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₃	38	145—147/3	1,4900	58,41	8,83	4,73	58,50	8,76	4,87	81	3,77	3,71
H	CH ₃	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	51	178—181/2	1,4920	61,83	9,56	4,18	61,96	9,48	4,25	68	3,24	3,33
CH ₃	H	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	43	172—174/2	1,4910	59,66	9,13	4,55	59,76	9,02	4,64	гигр.	—	—
C ₂ H ₅	H	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	58	181—183/2	1,4930	61,08	9,18	4,33	60,91	9,26	4,44	гигр.	—	—

* Анализ серы.

Найдено %: С 55,16; Н 8,67; N 6,32. $C_{11}H_{19}NSO_2$. Вычислено %: С 55,26; Н 8,81; N 6,44.

2,2-Диметил-4-формил-4-β-цианоэтилтетрагидротиопиран (XXIII). К смеси 2,6 г акрилонитрила, 10 мл сухого бензола, 0,4 г порошкообразного сухого кали при перемешивании медленно прикапывают 5 г (0,031 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидротиопирана. Перемешивание продолжают при 60° еще 1,5 часа, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,0 г (78,1%) XXIII, т. кип. 170—172°/2 мм, n_D^{20} 1,5060. Найдено %: С 62,38; Н 7,84; N 6,43. $C_{11}H_{17}NSO$. Вычислено %: С 62,51; Н 8,10; N 6,62.

2,5-Диметил-4-формил-4-β-цианоэтилтетрагидротиопиран (XXIV). Аналогично из 2,5 г акрилонитрила, 0,4 г порошкообразного едкого кали и 4,7 г (0,03 моля) 2,5-диметил-4-формилтетрагидротиопирана получают 5,2 г (83,8%) XXIV, т. кип. 184—186°/4 мм, n_D^{20} 1,5120. Найдено %: С 62,38; Н 8,24; N 6,58. $C_{11}H_{17}NSO$. Вычислено %: С 62,51; Н 8,10; N 6,62.

2,5-Диметил-4-(2'-диоксолил)-4-β-цианоэтилтетрагидротиопиран (XXV). Смесь 5,5 г (0,023 моля) β-цианоэтилальдегида XXIV, 20 мл сухого толуола, 1,6 г (0,026 моля) этиленгликоля и каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты кипятят с насадкой Дина-Старка 1,5 часа при 110°. Отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,2 г (78,7%) XXV, т. кип. 170—172°/2 мм, n_D^{20} 1,5125. Найдено %: С 61,28; Н 8,12; N 5,33. $C_{13}H_{21}NSO_2$. Вычислено %: С 61,14; Н 8,28; N 5,48.

1,4-Диметил-Δ^{6,7}-3-тиаспиро(5,5)-ундекан-8-он (XXVI). К эфирному раствору реактива Гриньяра, полученного из 2,4 г магния и 14,2 г йодистого метила, при перемешивании добавляют 5 г цианодиоксолана XXV в 10—15 мл абс. эфира. Перемешивание продолжают еще 6 час. при 30—35°. Реакционную смесь охлаждают в бане со льдом и прикапывают 18% раствор соляной кислоты до кислой реакции с такой скоростью, чтобы температура реакционной среды не превышала 20°. Перемешивают еще 3 часа и при охлаждении нейтрализуют раствором поташа, экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,8 г (68,2%) спироенона XXVI, т. кип. 168—170°/5 мм, n_D^{20} 1,5180. Найдено %: С 68,43; Н 8,75; S 15,13. $C_{12}H_{18}SO$. Вычислено %: С 68,52; Н 8,62; S 15,24. Т. пл. ДНФГ 118° (спирт). Найдено %: N 14,46; S 8,34. $C_{18}H_{22}N_4SO_4$. Вычислено %: N 14,34; S 8,21.

2,5-Диметил-4-гидроксиметил-4-(γ-аминопропил)тетрагидротиопиран (XXVII). К охлажденному в бане со льдом раствору 1,7 г алюмогидрида лития (АГЛ) в 40 мл сухого эфира по каплям прибавляют раствор 4 г (0,018 моля) нитрила XXIV в 10 мл эфира. Продолжая охлаждение, последовательно прикапывают 1,7 мл воды, 1,7 мл 15% раствора едкого натра и 5,1 мл воды. Эфирный раствор сливают с осадка, осадок 3 раза промывают эфиром, сушат над сульфатом магния. После отгонки

эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,3 г (80,4%) аминок-спирта XXVII, т. кип. 173—175°/1 мм, n_D^{20} 1,5150. Найдено %: С 60,87; Н 9,85; N 6,36. $C_{11}H_{23}NSO$. Вычислено %: С 60,78; Н 9,73; N 6,44.

2,2-Диметил-4-гидроксиметил-4-(γ -аминопропил)тетрагидротиопиран (XXVIII). Аналогично из 1,7 г АГЛ и 3,8 г (0,018 моля) нитрила XXIII получают 3,3 г (86,4%) аминокспирта XXVIII, т. кип. 194—196°/2 мм, n_D^{20} 1,5100. Найдено %: С 60,59; Н 6,53. N 6,38, $C_{11}H_{23}NSO$. Вычислено %: С 60,78; Н 10,66; N 6,44.

2,5-Диметил-4-диметиламинометил-4-формилтетрагидротиопиран (XXIX). Смесь 8 г (0,05 моля) 2,5-диметил-4-формилтетрагидропирана, 15 мл этанола, 1,8 г (0,06 моля) параформа, 4,9 г гидрохлорида диметиламина и нескольких капель соляной кислоты перемешивают 5 час. при 80°. Отгоняют спирт, остаток обрабатывают раствором поташа, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,8 г (44,4%) аминокальдегида XXIX, т. кип. 108—110°/3 мм, n_D^{20} 1,5070. Найдено %: С 61,30; Н 9,71; N 6,38. $C_{11}H_{21}NSO$. Вычислено %: С 61,34; Н 9,83; N 6,50.

4-ՅՈՐՄԻԼՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈԹԻՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ն. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ռեֆորմատսկու, Դարզանի և Վիտտիդի ռեակցիաների կիրառմամբ մշակվել է տետրահիդրոթիոպիրանի օղակ պարունակող տեղակալված պրոպիլոնաթթուների, գլիցիդային թթուների և ակրիլաթթվի ածանցյալների ստանալու հղանակներ: Վերջիններիս ցիանէթիլացման և հետագա փոխարկումների միջոցով ստացվել են տետրահիդրոթիոպիրանի օղակ պարունակող սպիրոցիկլիկ շհադեցած կետոններ:

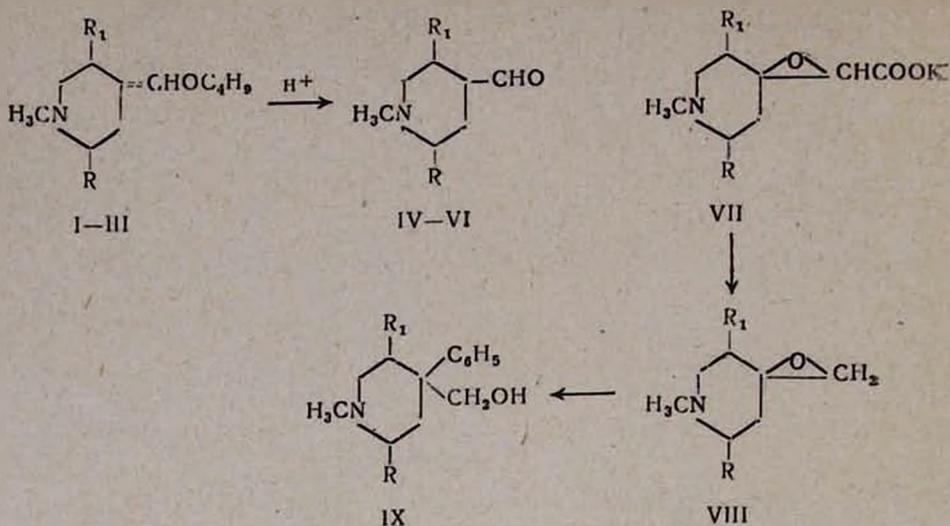
SOME TRANSFORMATIONS OF 4-FORMYLTETRAHYDROTHIOPYRANS

R. H. KUROYAN, N. S. HAROUTYUNIAN and S. H. VARTANIAN

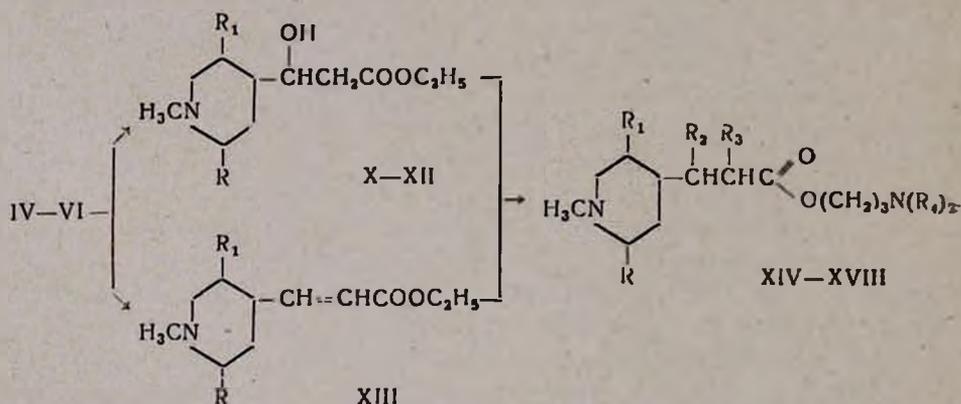
The Reformatsky, Darzens and Wittig reactions have been applied to alkyl substituted 4-formyltetrahydrothiopyrans with the purpose of synthesizing substituted propionic, glycidic and acrylic acid derivatives containing a tetrahydrothiopyran ring. A method for the preparation of spirocyclic unsaturated ketones containing a tetrahydrothiopyran ring has been developed through cyanethylation of the former and subsequent transformations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Франц. пат. 2. 199. 461; [С. А. 81, 1694396 (1974)].
2. Р. А. Куроян, Н. С. Аритюнян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 30, 516 (1977).
3. Р. А. Куроян, А. Г. Паносян, Н. А. Куроян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 27, 945 (1972).
4. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 209 (1975).
5. O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rügge, G. Ryser, P. Zeller, Helv. Chim. Acta, 40, 1242 (1957).



При взаимодействии альдегидов IV—VI с бромуксусным эфиром в условиях реакции Реформатского получены β-оксиэфиры X—XII, а с карбэтоксиметилентрифенилфосфораном—эфир акриловой кислоты XIII. Для испытания биологических свойств нами получены некоторые аминоэфиры XIV—XVIII (табл.)



Строение полученных β-оксиэфиров X—XII и эфира непредельной кислоты XIII подтверждено данными ИК спектров, где проявляются поглощения гидроксильной (3300—3500 см⁻¹), сложноэфирной (1730—1720 см⁻¹) и непредельной (1650 см⁻¹) групп, а строение аминоэфиров XIV—XVIII доказано еще и масс-спектроскопическим методом. В масс-спектрах изученных аминоэфиров XIV—XVIII присутствуют пики молекулярных ионов, а строение фрагментов можно представить нижеследующими двумя схемами, что соответствует структурам молекул, приписанным этим соединениям.

Схема 1

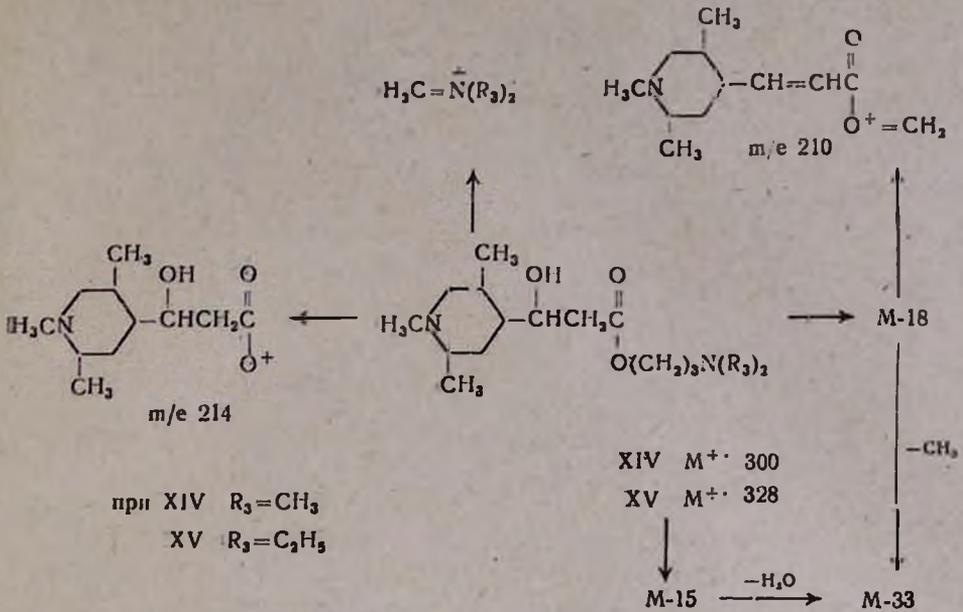
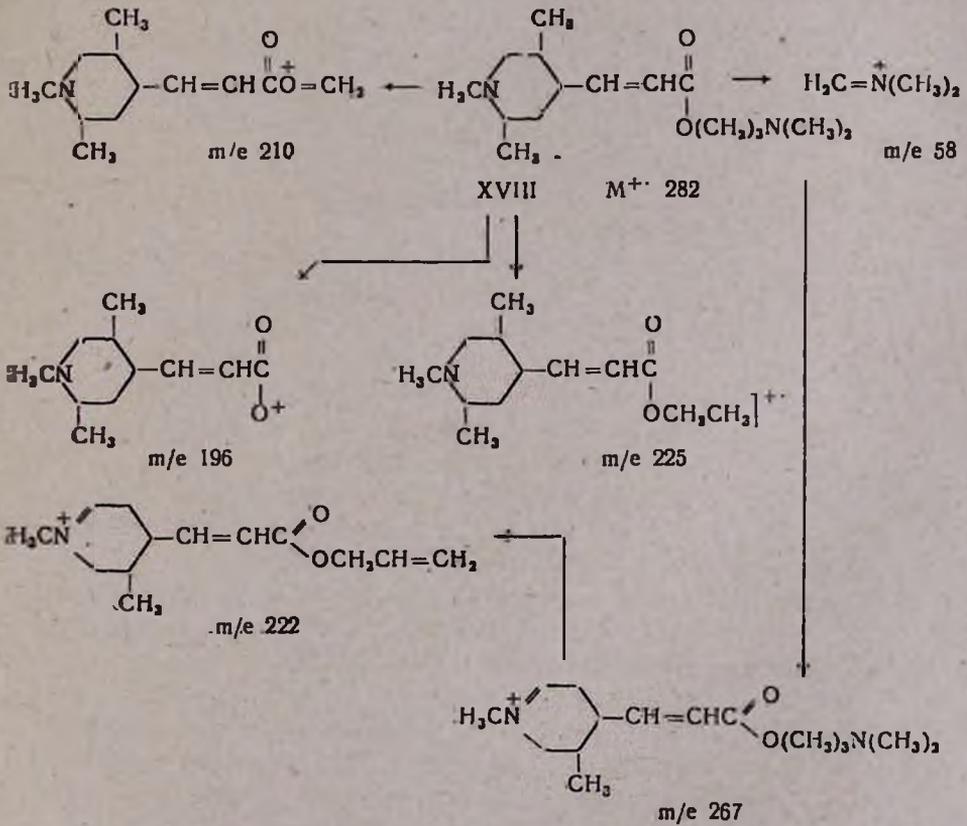
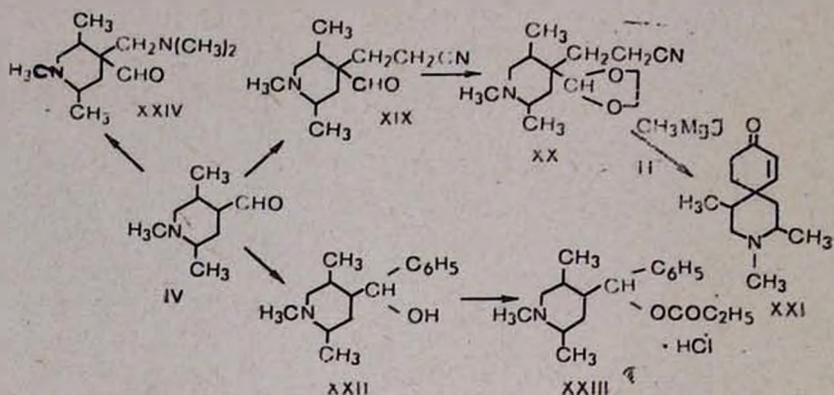


Схема 2



Учитывая то обстоятельство, что липеридинсодержащим спироциклическим соединениям в последние годы уделяется большое внимание [6—9], с целью дальнейших исследований нами разработан метод получения спироциклических енонов на основе 1,2,5-триметил-4-формилпиперидина. Цианэтилированием альдегида IV с последующей защитой альдегидной группы с хорошим выходом получен β-цианэтилдioxсолан. При взаимодействии последней с метилмагниййодидом обработкой в кислой среде выделен спироциклический енон (XXI). На основе альдегида IV получен продукт аминометилирования (XXIII), а также ближайший гомолог промедола (XXIII).



Синтезированные аминэфиры не обладают заметной противосудорожной, коронарорасширяющей и анальгетической активностью.

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проведен по методу [10], ИК спектры сняты на приборе UR-20, масс-спектры—на MX-1303.

1,2,5-Триметил-4-формил-1,2-диметил- и 1-метил-4-формилпиперидины получены по [5].

1,2-Диметил-4-бутоксиметиленпиперидин (II). Выход 46,3%, т. кип. 115—118°/12 мм, n_D^{20} 1,4770, d_4^{20} 0,9200. Найдено %: С 73,13; Н 11,61; N 7,60. $C_{12}H_{23}NO$. Вычислено %: С 73,04; Н 11,74; N 7,09.

1-Метил-4-бутоксиметиленпиперидин (III). Выход 45,0%, т. кип. 103—105°/5 мм, n_D^{20} 1,4850, d_4^{20} 0,8872. Найдено %: С 72,19; Н 11,38; N 7,53. $C_{11}H_{21}NO$. Вычислено %: С 72,08; Н 11,54; N 7,64.

1,2-Диметил-4-формилпиперидин (V). Выход 57,8%, т. кип. 52°/3 мм, n_D^{20} 1,4610, d_4^{20} 0,9455. Найдено %: С 68,16; Н 10,61; N 10,03. $C_8H_{15}NO$. Вычислено %: С 68,04; Н 10,70; N 9,91. ДНФГ, т. кип. 148°. Найдено %: N 21,88. $C_{14}H_{19}N_5O_4$. Вычислено %: N 21,79.

1-Метил-4-формилпиперидин (VI). Выход 56,0%, т. кип. 62°/5 мм, n_D^{20} 1,4620, d_4^{20} 0,9574. Найдено %: С 66,00; Н 10,43; N 11,13. $C_7H_{13}NO$. Вычислено %: С 66,10; Н 10,30; N 11,01. ДНФГ, т. пл. 217°. Найдено %: N 29,68. $C_{13}H_{17}N_5O_1$. Вычислено %: N 22,79.

Калиевая соль 3,5,6-триметил-1-окса-5-азаспиро(2,5)-октан-2-карбоновой кислоты (VII). К 40 г (0,15 моля) этилового эфира 3,5,6-триметил-1-окса-5-азаспиро(2,5)-октан-2-карбоновой кислоты при перемешивании по каплям добавляют 8,4 г (0,15 г-ат) 25% водного раствора едкого кали. Температура реакционной массы поднимается до 60—70°. Полученный однородный раствор экстрагируют эфиром, водный упаривают под уменьшенным давлением. Выпавшие кристаллы охлаждают, промывают эфиром, высушивают в вакуум-эксикаторе. Получают 39,3 г (94,3%) VII. Найдено %: С 50,68; Н 6,89; N 6,00. $C_{10}H_{16}NO_3K$. Вычислено %: С 50,60; Н 6,79; N 5,90.

3,5,6-Триметил-1-окса-6-азаспиро(2,5)октан (VIII). 30 г (0,14 моля) хорошо высушенного VII тщательно перемешивают в ступке с 7,8 г (0,14 моля) порошкообразного едкого кали. Смесь переносят в колбу и нагревают под уменьшенным давлением (10—20 мм) до 200—230°. Соль постепенно превращается в вязкую массу и в приемнике собирается желтоватая жидкость. После второй перегонки получают 5,5 г (28,5%) VIII, т. кип. 52—54°/2 мм, n_D^{20} 1,4630, d_4^{20} 0,9520. Найдено %: С 69,51; Н 10,15; N 9,11. $C_9H_{17}NO$. Вычислено %: С 69,63; Н 11,03; N 9,02.

1,2,5-Триметил-4-фенил-4-гидроксиметилпиперидин (IX). Фениллитий, полученный из 1 г (0,14 г-ат) лития и 10,9 г (0,07 моля) бромбензола, отфильтровывают через стеклянный фильтр под током азота в капельную воронку. При перемешивании и охлаждении ледяной водой последний прикапывают к 10,8 г (0,07 моля) VIII. Перемешивание продолжают 2—2,5 часа, после чего при охлаждении ледяной водой добавляют 15% раствора серной кислоты до кислой реакции. Продукт высушивают над раствором поташа, экстрагируют эфиром, высушивают над сернистым магнием. После отгонки растворителя получают вещество с т. кип. 130°/2 мм. При стоянии кристаллизуется, после перекристаллизации из петролейного эфира получают 4,2 г (44,2%) спирта IX с т. пл. 75°. Найдено %: С 77,12; Н 9,83; N 6,14. $C_{15}H_{23}NO$. Вычислено %: С 77,20; Н 9,93; N 6,00.

1,2,5-Триметил-4-бензилпиперидол-4. К реактиву Гриньяра, полученному из 1,4 г (0,06 г-ат) магния и 6,3 г (0,05 моля) хлористого бензила, при охлаждении водой прикапывают 7,0 г (0,05 моля) свежеперегнанного 1,2,5-триметилпиперидона-4 так, чтобы эфир слабо кипел. После окончания прибавления комплекс разлагают 15% раствором серной кислоты до кислой реакции. Затем при охлаждении льдом смесь выливают на концентрированный раствор поташа, экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя получают 8,0 г (69,5%) IX с т. кип. 143°/3 мм, n_D^{20} 1,5350. Найдено %: С 77,32; Н 10,11; N 5,88. $C_{15}H_{23}NO$. Вычислено %: С 77,20; Н 9,93; N 6,00. Т. пл. 82° (бензин фракции 80—100°).

Этиловый эфир β -окси- β -(1,2,5-триметил-4-пиперидил)пропионовой кислоты (X). К циклогорганическому соединению, полученному из 13,2 г (0,2 г-ат) цинковых стружек, 33,4 г (0,2 моля) этилбромацетата, 100 мл абс. бензола и 30 мл эфира, при 45° прикапывают 12,4 г (0,08 моля)

1,2,5-триметил-4-формилпиперидина в 30 мл бензола. Перемешивают еще 2 часа при этой же температуре, охлаждают колбу ледяной водой и разлагают комплекс 15% раствором серной кислоты. Содержимое колбы выливают на лед и нейтрализуют поташом. Органический слой экстрагируют эфиром, сушат над сернокислым магнием, отгоняют эфир, остаток перегоняют в вакууме. Получают 13,3 г (68,5%) X, т. кип. 122°/1 мм, n_D^{20} 1,4810, d_4^{20} 1,0253. Найдено %: С 64,18; Н 10,25; N 5,84. $C_{13}H_{25}NO_3$. Вычислено %: С 64,16; Н 10,35; N 5,75.

Этиловый эфир -окси-β-(1-метил-4-пиперидил) пропионовой кислоты (XI). Аналогично из 6,1 г (0,048 моля) 1-метил-4-формилпиперидина, 6,7 г (0,1 г-ат) цинка и 16,7 г (0,1 моля) этилбромацетата получают 3,4 г (33,0) XI, т. кип. 142—143°/4 мм, n_D^{20} 1,4860, d_4^{20} 1,0632. Найдено %: С 61,43; Н 10,00; N 6,48. $C_{11}H_{21}NO_3$. Вычислено %: С 61,36; Н 9,83; N 6,50.

Этиловый эфир β-окси-β-(1,2-диметил-4-пиперидил) пропионовой кислоты (XII). Аналогично из 8,5 г (0,06 моля) 1,2-диметил-4-формилпиперидина, 11,7 г (0,18 г-ат) цинка и 30,1 г (0,018 моля) этилбромацетата получают 4,8 г (34,7%) XII, т. кип. 150—153°/3 мм, n_D^{20} 1,4770, d_4^{20} 1,0322. Найдено %: С 62,80; Н 10,18; N 5,98. $C_{12}H_{23}NO_3$. Вычислено %: С 62,85; Н 10,10; N 6,10.

Этиловый эфир β-(1,2,5-триметил-4-пиперидил) акриловой кислоты (XIII). К раствору 14,9 г (0,043 моля) карбэтоксиметилентрифенилфосфорана [11] в 30 мл бензола медленно добавляют 6,6 г (0,043 моля) 1,2,5-триметил-4-формилпиперидина и при 75—80° перемешивают 4,5—5 час. Отгоняют растворитель, экстрагируют петролевым эфиром, отгоняют последний, остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,4 г (88,4%) XIII, т. кип. 99—102°/1 мм, n_D^{20} 1,4785, d_4^{20} 0,9769. Найдено %: С 64,92; Н 10,12; N 6,31. $C_{13}H_{23}NO_2$. Вычислено %: С 64,82; Н 10,28; N 6,21.

Аминоэфиры β-оксипропионовых и акриловой кислот (XIV—XVIII). В 10 мл воды растворяют 0,1 моля едкого натра и при перемешивании прикапывают 0,1 моля эфира X—XIII. Перемешивание продолжают еще 1 час при 20—25°. Экстрагируют эфиром. После удаления воды из водного слоя оставшуюся массу сушат в вакуум-эксикаторе. Раствор солей соответствующих кислот в 20 мл диметилформамида и 0,11 моля γ-диаалкиламинопропилхлорида при перемешивании нагревают 8 час. при 100—110°. Отгоняют растворитель, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы приведены в таблице.

1,2,5-Триметил-4-формил-4-β-цианоэтилпиперидин (XIX). К 6 г (0,11 моля) акрилонитрила, 20 мл сухого бензола, 0,7 г порошкообразного едкого кали при перемешивании медленно добавляют 10,8 г (0,07 моля) 1,2,5-триметил-4-формилпиперидина, затем перемешивают при 60° еще 1,5 часа. Экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 10,3 г (71,5%) XIX, т. кип. 167—170°/5 мм, n_D^{20} 1,4870, d_4^{20}

Таблица

Аминоэфир XIV—XVIII

Соедине- ние	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Выход, %	Т. кип., °C/мм.к	n _D ²⁰	C, %		H, %		N, %		Т. пл. гидро- хлорида, °C	N, %	
									найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		найде- но	вычис- лено
XIV	CH ₃	CH ₃	OH	H	CH ₃	48	178—180/3	1,1793	64,10	63,96	10,64	10,73	9,26	9,32	79	8,40	8,31
XV	CH ₃	CH ₃	OH	H	C ₂ H ₅	63	196/3	1,4810	65,72	65,81	11,16	11,04	8,64	8,52	68—69	7,51	7,67
XVI	H	H	OH	H	CH ₃	73	162/3	1,4700	61,65	61,73	10,43	10,36	10,23	10,28	136	9,13	9,07
XVII	CH ₃	H	OH	H	CH ₃	56	175/4	1,4730	62,73	62,90	10,63	10,55	9,67	9,78	гигроскоп.	8,76	8,66
XVIII	CH ₃	CH ₃	вместе связь		CH ₃	52	168—170/3	1,4790	68,13	68,04	10,81	10,70	10,00	9,91	94	8,63	8,78

1.0092. Найдено %: С 68,96; Н 9,55; N 13,36. $C_{12}H_{20}N_2O$. Вычислено %: С 69,19; Н 9,67; N 13,44.

1,2,5-Триметил-4-(2-диоксолил)-4-β-цисноэтилпиперидин (XX). Смесь 8 г (0,038 моля) XIX, 2,4 г (0,04 моля) этиленгликоля, 30 мл сухого толуола и каталитическое количество *n*-толуолсульфокислоты кипятят с водоотделителем 1,5 часа. Отгоняют растворитель, перегоняют в вакууме. Получают 8,8 г (91,6%) XX, т. кип. $145^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,4880. Найдено %: С 66,51; Н 10,12; N 11,00. $C_{14}H_{24}N_2O_2$. Вычислено %: С 66,63; Н 9,58; N 11,10.

1,3,5-Триметил-Δ^{6,7}-3-азаспиро(5,5)-ундекан-8-он (XXI). К эфирному раствору реактива Гриньяра, полученному из 3,6 г (0,15 г-ат) магния и 21,3 г (0,15 моля) подистого метила, при перемешивании добавляют 7,5 г (0,03 моля) XX в 15 мл абс. эфира, перемешивание продолжают еще 6 час. при 30—35°. Реакционную смесь охлаждают в бане со льдом и прикапывают 18% раствор соляной кислоты до кислой реакции с такой скоростью, чтобы температура не превышала 20°. Перемешивают еще 3 часа и при охлаждении нейтрализуют раствором поташа, экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над сульфатом магния. Удаляют эфир, остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,5 г (40,9%) XXI, т. кип. $152—154^{\circ}/4$ мм, n_D^{20} 1,4900, d_4^{20} 0,9549. Найдено %: С 75,22; Н 10,32; N 6,32. $C_{13}H_{21}NO$. Вычислено %: С 75,31; Н 10,21; N 6,75. Т. пл. ДНФГ (из спирта) 145°. Найдено %: N 21,63. $C_{18}H_{25}N_5O_4$. Вычислено %: N 21,57.

1,2,5-Триметил-4-пиперидилфенилкарбинол (XXII). Из 0,9 г (0,04 г-ат), магния, 6,3 г бромбензола в абс. эфире при 25° прикапывают 6,2 г (0,04 моля) 1,2,5-триметил-4-формилпиперидина в 25 мл эфира. Перемешивают при температуре кипения эфира в течение часа, охлаждают до —5—0° и разлагают комплекс 15% раствором серной кислоты. Обрабатывают раствором поташа до pH 9—10, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,6 г (60,2%) XXII, т. кип. $150—153^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,5080. Найдено %: С 77,30; Н 9,81; N 6,11. $C_{15}H_{23}NO$. Вычислено %: С 77,20; Н 9,93; N 6,00. Т. пл. гидрохлорида 87°. Найдено %: С 66,68; Н 9,09; N 4,98; Cl 13,10. $C_{15}H_{24}NOCl$. Вычислено %: С 66,77; Н 8,96; N 5,19; Cl 13,14.

Гидрохлорид пропионата 1,2,5-триметил-4-пиперидилфенилкарбинола (XXIII). К 9,3 г (0,1 моля) свежеперегнанного хлористого пропионила постепенно при перемешивании и охлаждении водой прибавляют 9,3 г (0,04 моля) XXII и полученную гомогенную массу нагревают 10 час. при 80°. По окончании нагревания к реакционной массе добавлено 5—7 мл бензола. При охлаждении смесью льда и соли содержимое колбы закристаллизовывалось. Кристаллы отфильтровывают и промывают на фильтре бензолом. После перекристаллизации из спирта получают 3,8 г (61,2%) XXIII, т. пл. 91°. Найдено %: С 66,27; Н 8,56; N 4,19; Cl 10,74. $C_{18}H_{28}NO_2Cl$. Вычислено %: С 66,34; Н 8,66; N 4,29; Cl 10,88.

1,2,5-Триметил-4-диметиламинометил-4-формилпиперидин (XXIV). Смесь 6,2 г альдегида III, 10 мл этанола, 1,5 г параформа, 4,4 г гидрохлорида диметиламина и нескольких капель соляной кислоты перемешивают 5 час. при 80°. Отгоняют спирт, остаток обрабатывают раствором поташа, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 9,0 г (65,2%) XXIV, т. кип. 110°/3 мм, n_D^{20} 1,4760. Найдено %: С 68,00; Н 11,26; N 13,28. $C_{12}H_{24}N_2O$. Вычислено %: С 67,87; Н 11,39; N 13,19.

4-ՖՈՐՄԻԼՊԻՊԵՐԻԴԻՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ն. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Պիպերիդինի օղակ պարունակող տեղակալված պրոպիոնաթթուների և ալիլիաթթվի ածանցյալներ ստանալու նպատակով Ռեֆորմատսկու և Վիտտիգի ռեակցիաները կիրառվել են ալկիլտեղակալված 4-ֆորմիլ պիպերիդինների նկատմամբ: Մշակվել են սպիրոցիկլիկ շճագեցած կետոնի և պրոմեդոլի համոլոգի ստացման եղանակները:

SOME TRANSFORMATIONS OF 4-FORMYLPYPERIDINES

R. H. KUROYAN, N. S. HAROUTYUNIAN and S. H. VARTANIAN

The Reformatsky and Wittig reactions have been applied to alkyl substituted 4-formylpiperidines with the purpose of obtaining substituted propionic and acrylic acid derivatives. The former have been synthesized from the hydrolysis of unsaturated ethers obtained by the interaction of the corresponding phosphoran and piperidones since attempts to prepare them from glycidic esters were unsuccessful. Methods for the synthesis of spirocyclic unsaturated ketones and promedol homologues have been developed on the basis of these aldehydes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. B. Woodward, W. E. Doering, J. Am. Chem. Soc., 77, 860 (1945).
2. G. Guenter, Uskokovic Milan Radoc, Пат. США 3957800, РЖХ 4076 (1977).
3. Е. Н. Левкоева, Л. Н. Яхонтов, ХГС, 1976, 927.
4. С. А. Вартекян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 25, 173 (1972).
5. Р. А. Куроян, А. Г. Паносян, Н. А. Куроян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 27, 945 (1974).
6. N. Michio, A. Katsuo, A. Hideki, Пат. Австрал. 461070, РЖХ 19091 (1976).
7. M. Isamu, N. Masaru, S. Kikuo, Y. Izumi, I. Shigeo, Y. Hisao, Пат. США 3923794, РЖХ 5099 (1977).
8. А. Кацуо, О. Йосихиро, А. Хидэки, Ц. Йосиаки, Япон. пат. 51—5387, РЖХ 130112 (1977).
9. Я. Хиасо, Н. Кацу, С. Какуо, М. Исаму, К. Сигенари, Япон. пат. 51—36752, РЖХ 130142 (1977).
10. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 209 (1975).
11. O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rægg, G. Ryser, P. Zeller, Helv. Chim. Acta, 40, 1242 (1957).

СИНТЕЗ МОНО- и ДИЛАКТОНОВ

З. Т. КАРАПЕТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 II 1979

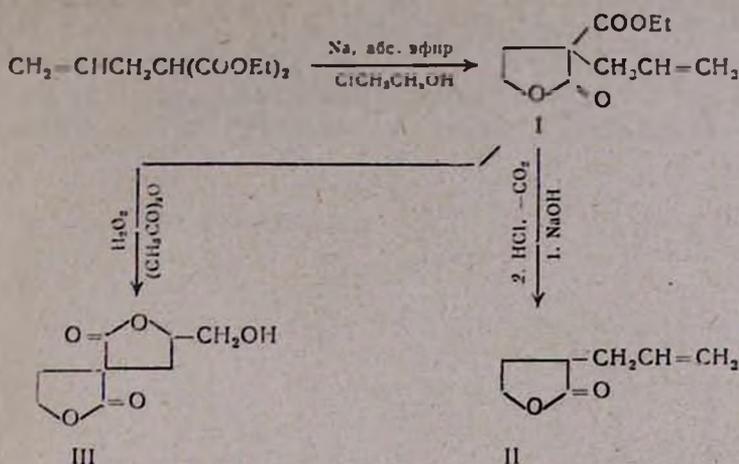
С целью синтеза биоактивных веществ разработан простой способ получения замещенных бутиролактонов. Изучены некоторые превращения последних, в результате которых выделены новые моно- и дилактоны.

Библ. ссылок 7.

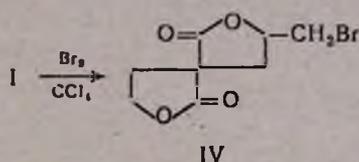
Сведения о реакции этиленхлоргидрина с малоновым эфиром весьма немногочисленны [1], особенно это относится к реакции ненасыщено замещенных малоновых эфиров [2]. Взаимодействие же этиленхлоргидрина с алкилмалоновыми эфирами рассмотрено только в нескольких работах [3—6], где показана принципиальная возможность этой реакции.

В данной работе проведено изучение реакции этиленхлоргидрина с аллилмалоновым эфиром в различных растворителях в присутствии натрия. Показано, что на выход конечного продукта в изучаемой реакции сильно влияют природа растворителя и соотношение реагентов. Установлено, что оптимальными условиями реакции, в результате которой получен α -аллил- α -карбэтокси- γ -бутиролактон (I), являются соотношение реагентов 1 : 1 и растворитель—абсолютный эфир. Строение лактона I подтверждено физико-химическими константами, данными элементного и ИК спектрального анализов, титрованием, химическими превращениями.

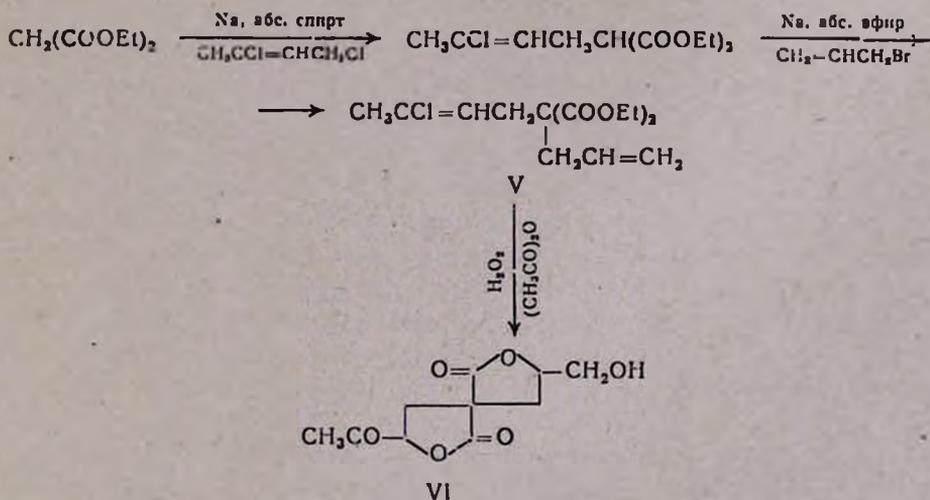
Так, щелочным гидролизом и декарбоксилированием I получен α -аллил- γ -бутиролактон (II), а окислением перекисью водорода в уксусном ангидриде— α -сксиметил- γ , γ -спиродилактон (III), гидроксильная группа которого подвергнута ацилированию хлористым ацетиллом с последующим омылением в спиродилактон III.



Бромированием I в четыреххлористом углероде при 0—5° получен α-бромметил-γ,γ-спиродилактон (IV), весьма устойчивый к нагреванию.

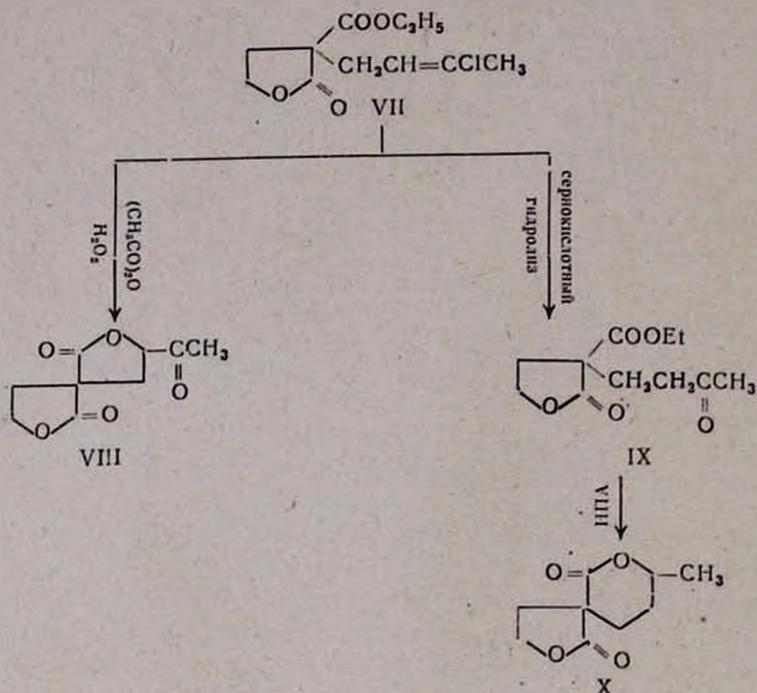


В условиях малонового синтеза γ-хлоркротилмалоновый эфир легко реагирует с аллилбромидом, образуя γ-хлоркротилаллилмалоновый эфир (V), окисление которого перекисью водорода в среде уксусного ангидрида приводит к образованию α-ацетил-α-оксиметил-γ,γ-спиродилактона (VI) с выходом 97,5%, идентифицированного встречным синтезом [7].



При тех же условиях окислением α-карбэтокси-α-(γ-хлоркротил)-γ-бутиролактона (VII) [2] получен α-ацетил-γ,γ-спиродилактон (VIII),

охарактеризованный фенолгидразоном, а сернокислотным гидролизом VIII выделен α -карбэтокси- α -(3-кетобутил)- γ -бутиролактон (IX), последующее восстановление которого изопропилатом алюминия (ИПА) приводит к образованию γ , δ -спиродилактона X, ведущего себя при титровании щелочью как двухосновная кислота.



Экспериментальная часть

ИК спектры полученных лактонов в чистом виде в тонком слое записаны на спектрометре UR-10, а индивидуальность контролировалась ТСХ.

α -Аллил- α -карбэтокси- γ -бутиролактон (I). К 0,4 г-ат натрия в 200 мл абс. эфира добавляют по каплям при перемешивании 0,4 моля аллилмалонового эфира, далее прикапывают 0,4 моля этиленхлоргидрина и смесь нагревают на водяной бане 8 час. Охлаждают, добавляют воду для растворения соли и экстрагируют эфиром. Органический слой отделяют, сушат и перегоняют. Получено 71,5 г (65%) I, т. кип. 140—141°/2 мм, n_D^{20} 1,4550, d_4^{20} 1,1081, M_{R_D} 48,57, выч. 49,03. Найдено %: С 61,00; Н 7,31. $C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: С 60,60; Н 7,07. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O пятичленного лактона), 1730 (C=O группа сложного эфира), 1230 (C—O в C—O—C) и 1640 (C=C), R_f = 0,62 (спирт—ацетон, 5:2, проявитель—пары йода). Холодное титрование 0,1647 г I с фенолфталеином в спирте потребовало 0,2 мл 0,1 н NaOH, а горячее титрование—2 мл щелочи. Найдены основности 0,02 и 0,95.

α-Аллил-γ-бутиролактон (II). Смесь 0,017 моля I, 1 г едкого натра, 1,4 мл воды кипятят 4 часа, затем экстрагируют эфиром для удаления непрореагировавшего лактона. Водный слой отделяют, подкисляют соляной кислотой (по конго) и экстрагируют эфиром. Объединенные экстракты высушивают над сульфатом магния и перегоняют. Получено 2,25 г (75,1%) II, т. кип. 127—130°/2 мм, n_D^{20} 1,4520, d_4^{20} 0,9997, MR_D 34,00, выч. 33,52. Найдено %: С 66,10; Н 7,35. $C_7H_{10}O_2$. Вычислено %: С 66,66; Н 7,93. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1771 (С=О пятичленного лактона), 1130—1240 (С-О-С), 1640 (С=C).

α-Оксиметил-γ-спиродилактон (III). Смесь 17,8 г (0,08 моля) I, 4 мл перекиси водорода в 10,6 мл уксусного ангидрида нагревают 16 час. при 65°. После удаления уксусного ангидрида остаток фракционируют. Получено 8,9 г (54,5%) III, т. кип. 235°/1 мм, n_D^{20} 1,4710, d_4^{20} 1,3339, MR_D 38,90, выч. 39,58. Найдено %: С 52,0; Н 5,5. $C_8H_{10}O_5$. Вычислено %: С 51,6; Н 5,3. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1780 (С=О пятичленного лактона, широкая полоса поглощения), 3330, (ОН спиртовая). Найдены основности при холодном титровании 0,3 и при горячем 2,2.

Бромирование α-аллил-α-карбэтокси-γ-бутиролактона (IV). К смеси 0,05 г-ат брома в 30 мл четыреххлористого углерода при 0—5° медленно прикапывают 0,05 моля I и перемешивают 2 часа при 40°. После удаления растворителя перегоняют в вакууме. Получено 8,7 г (67,2%) IV, т. кип. 174°/9 мм, n_D^{20} 1,4880, d_4^{20} 1,2028, MR_D 45,43, выч. 45,83. Найдено %: С 38,39; Н 3,65; Br 32,51. $C_8H_9O_4Br$. Вычислено %: С 38,55; Н 3,61; Br 32,13. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1760—1800 (С=О пятичленного лактона), 1228—1230 (С-О в С-О-С). Основность (IV) при нагревании составляет 1,98.

α-Ацетил-α'-оксиметил-γ-спиродилактон (VI). К смеси 6,9 г (0,024 моля) γ-хлоркротилаллилмалонового эфира (V) (т. кип. 131°/1 мм, n_D^{20} 1,4645) в 32 мл уксусного ангидрида прикапывают 11,2 мл перекиси водорода и нагревают при 65—70° 16 час. После отгонки непрореагировавшей части остаток перегоняют в вакууме. Выделено 5,3 г (97,5%) VI, т. кип. 208—210°/2 мм, n_D^{20} 1,4855 [7].

α-Ацетил-γ-спиродилактон (VIII). Аналогично предыдущему из 7,5 г VII, полученного по [2], 1,4 мл перекиси водорода в 4 мл уксусного ангидрида получено 3,96 г (77%) VIII, т. кип. 200°/6, n_D^{20} 1,4835, d_4^{20} 1,3322, MR_D 42,42, выч. 42,69. Найдено %: С 51,5; Н 7,1. $C_9H_{10}O_5$. Вычислено %: С 51,50; Н 7,22. Фенилгидразон, т. пл. 85—86° (гексан). Найдено %: N 10,21. $C_{15}H_{16}O_4N_2$. Вычислено %: N 9,72. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (С=О пятичленного лактона), 1228 (С-О в С-О-С), 1641 (С=C енольной формы), 3340 (енольный гидроксил). Основность при нагревании 1,97.

α-Карбэтокси-α-(3-кетобутил)-γ-бутиролактон (IX). Смесь 0,09 г-моля VII, 22,15 мл (d 1,83) серной кислоты перемешивают 30 час., добавляют воду и нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром. После сушки над сульфатом магния растворитель удаляют, а остаток фракционируют. Получено 10,5 г (50,2%) IX, т. кип. 164—166°/5 мм, n_D^{20} 1,4680, d_4^{20}

1,1615, MR_D 54,55, выч. 54,13. Найдено %: С 58,31; Н 7,06. $C_{11}H_{16}O_5$. Вычислено %: С 57,99; Н 7,02. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (С=О пятичленного лактона), 1228 (С-О в С-О-О), 1722 (С=О сложноефирной группы), 1641 (С=С енольной формы), 3340 (енольный гидроксил). Фенилгидразон, т. пл. 77—78° (спирт). Найдено %: N 8,41. $C_{17}H_{32}O_4N_0$. Вычислено %: N 8,53.

α-Метил- γ,δ -спиродилактон (X). Смесь 0,04 моля IX, 35 мл ИПА и 35 мл абс. изопропилового спирта нагревают с медленной перегонкой образовавшегося ацетона. После того как проба дистиллята на ацетон с 2,4-динитрофенилгидразином станет отрицательной, усилив нагревание, отгоняют избыток изопропилового спирта. Остаток разлагают рассчитанным количеством 6% серной кислоты. Выделившийся маслообразный слой отделяют, а водный высаливают NaCl и экстрагируют эфиром. Присоединив эфирные вытяжки к основному продукту, высушивают и перегоняют. Получено 6,5 г (52%) X, т. кип. 185—188°/2 мм, n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 1,2358, MR_D 42,15, выч. 42,68. Найдено %: С 58,91; Н 6,41. $C_9H_{12}O_4$. Вычислено %: С 58,69, Н 6,52. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1785 (С=О пятичленного лактона), 1735 (С=О шестичленного лактона), 1210—1238 (С-О в С-О-С). Основность X при нагревании 1,98.

ՄՈՆՈ- ԵՎ ԴԻԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Զ. Բ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Հետազոտված են α -ալիլ- α -կարբոէթօքսի- γ -բուտիրոլակտոնի մի շարք փոխարկումները: Ստացվել են բազմաֆունկցիոնալ մոնո- և դիլակտոններ:

SYNTHESIS OF MONO- AND DILACTONES

Z. T. KARAPETIAN and M. T. DANGHIAN

A simple method for the preparation of substituted butyrolactones has been developed with the purpose of synthesizing bioactive compounds. Various transformations of α -allyl- α -carbethoxy- γ -butyrolactones have been carried out leading to multifunctional mono- and dilactones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. M. Bennett, H. Lemcke, Ber., 47, 2579 (1914).
2. В. С. Арутюнян, О. А. Саркисян, Ш. А. Казарян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 856 (1970).
3. J. M. Bennett, J. Chem. Soc., 127, 1277 (1925).
4. H. Leuchs, E. Gieseber, Ber., 45, 2121 (1912).
5. B. Helferich, J. A. Sprleder, Ber., 54, 2634 (1921).
6. A. Michael, W. Welner, J. Am. Chem. Soc., 56, 2012 (1934).
7. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, Б. А. Буниатян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 713 (1970).

2-ЦИАНАМИНО-4,6-бис-АЛКИЛ (ДИАЛКИЛ) АМИНО-
 симм-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 9 XI 1978

Изучено взаимодействие солей цианамида с четвертичными аммониевыми солями симм-триазинового ряда. Разработан новый способ получения цианамино-симм-триазинов.

Табл. 2, библиограф. ссылок 15.

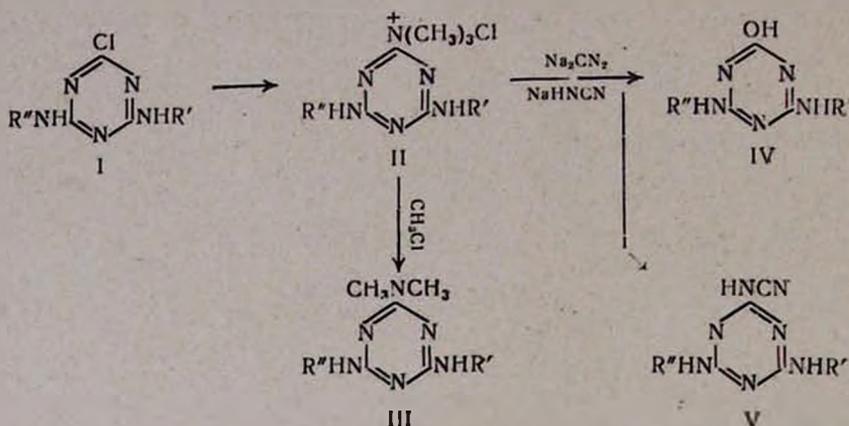
Цианамино-симм-триазины описаны в основном в патентной литературе. Циклодимеризацией и -тримеризацией дициандиамида получены циан- и трицианмеламины [1, 2]. Дицианмеламин синтезирован конденсацией N-натрий-N-циан-N'-циан-s-метилизотиомочевины с гуанидином [3]. Согласно [4], замещенные тетрамера хлорциана с аммиаком образуют цианамино- или изомерные карбодимидо-симм-триазины. В [5—7] описано получение различных цианамино-симм-триазинов реакцией цианамида натрия с хлор-симм-триазинами. Несмотря на очевидную перспективность этого способа, существенными его недостатками являются низкие или умеренные выходы целевых продуктов и трудоемкий процесс получения кристаллического цианамида натрия или его концентрированных водных растворов.

Придавая особое значение цианпроизводным симм-триазина, потенциально интересным в качестве гербицидов [8—10], мы предложили новый способ получения цианамино-симм-триазинов, основанный на взаимодействии цианаминирующих средств на ранее описанные [11] четвертичные аммониевые соли II. Последние были получены взаимодействием триметиламина с 2-хлор-4,6-бис-алкил (диалкил) амино-симм-триазинами в бензоле. Соли в основном были получены в кипящем бензоле, при этом строго следили за оптимальной продолжительностью реакции, поскольку ее увеличение приводит к элиминированию из II хлористого метила с образованием 2-диметиламино-4,6-бис-алкиламино-симм-триазинов (III).

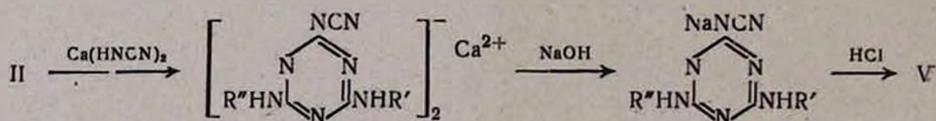
В присутствии водных растворов цианамида натрия соли II из-за гидролитического расщепления до соответствующих оксипроизводных

(IV) образуют ожидаемые цианаминпроизводные (V) с низкими выходами.

Было установлено, что выходы V могут быть повышены применением кристаллического цианмида в присутствии одного моля щелочи.



В дальнейшем мы нашли целесообразным применять более доступный водный раствор кислого цианмида кальция, легко получаемого гидролизом цианмида кальция и поэтому являющегося удобным цианаминирующим агентом. Под действием этого раствора на II при низкой температуре образовались не свободные V, а их кальциевые соли. Они легко разлагаются под действием едкого натра с переходом в натриевые соли, которые при осторожном подкислении с хорошими выходами образуют свободные V.



Следует отметить, что алкиламинопроизводные II легче подвергаются цианаминированию, чем соответствующие диалкиламинопроизводные. Деактивирующее влияние диалкиламиногруппы на нуклеофильное замещение атома хлора или $N^+(CH_3)_3$ производных триазинов подтверждается данными литературы [11, 12].

Экспериментальная часть

В опытах применялся технический цианамид кальция (55%), исходные хлор-симм-триазины получены по описанным в литературе [14, 15] методам.

Хлористый триметил[4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2]аммоний (II). А. Через 30 мл абс. бензола пропускают 0,12 моля триметиламина, затем добавляют 0,1 моля 2-хлор-4,6-бис-алкил(диал-

ккл)амино-симм-триазины и смесь нагревают в закрытой ампуле на кипящей водяной бане или оставляют при комнатной температуре. По окончании реакции осадок отфильтровывают, промывают бензолом и высушивают в эксикаторе над серной кислотой.

Выходы, температура плавления, данные элементного анализа соединений II и оптимальные условия их образования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Хлористые [триметил-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазиныл-2]аммонии

R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		Продолж. реак., час	Т., °C
						N	Cl	N	Cl		
H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	87	180—181	32,01	13,51	32,24	13,62	8	95—98
H	C ₂ H ₅	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	88	176—177	30,91	12,88	30,60	12,92	6	95—98
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	85	167—168	32,42	13,82	32,24	13,62	1	95—98
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	85	180—181	29,39	12,61	29,11	12,22	1,5	95—98
H	C ₂ H ₅	H	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	78	112—114	29,50	13,03	29,11	12,30	24	20—25
H	C ₂ H ₅	H	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	85	112—114	29,50	11,75	29,11	12,30	24	20—25
H	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	H	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	76	158—159	26,53	11,50	26,22	11,21	24	20—25
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	86	141—143	27,80	11,27	27,43	11,73	24	20—25
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	78	150—151	27,40	11,32	27,76	11,73	3	40—50
H	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	H	C ₂ H ₅	80	171—173	28,93	13,03	29,11	12,62	2	90—95
H	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	76	188—189	28,12	11,10	27,76	11,73	24	20—25

Б) Смесь 3,6 г (0,06 моля) триметиламина и 11,5 г (0,05 моля) 2-хлор-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазины в 50 мл бензола нагревают в закрытой ампуле на кипящей бане 8 час. Смесь отсасывают и получают 9,6 г хлористого триметил[4,6-бис-изопропиламино-симм-триазиныл-2]аммония. Бензольный раствор упаривают и получают 3,5 г 2-диметиламино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазины с т. пл. 144—145°. Найдено %: С 52,3; Н 17,34; N 29,4. C₁₁H₂₂N₆. Вычислено %: С 52,8; Н 17,34; N 29,8. Температура плавления смешанной пробы этого вещества и заведомо полученного его образца депрессии не дает. ИК спектр, см⁻¹: 3370 (N-H): 1636—1504 (валентные колебания триазинового кольца).

2-Цианамино-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины (V). А. Смесь 16 г (0,11 моля) технического цианамиды кальция и 90 мл воды перемешивают при 25—30° 3 часа, затем отфильтровывают и к полученному раствору кислой кальциевой соли цианамиды при охлаждении льдом прибавляют 0,042 моля II, растворенного в 8 мл воды. Смесь перемешивают 4 часа, затем оставляют при комнатной температуре на ночь. Для разложения выпавшей соли добавляют 2,8 г (0,05 моля) едкого калия в 20 мл воды и перемешивают 1 час при 90°. Реакционную смесь отфильтровывают, промывают водой и фильтрат подкисляют со-

ляной кислотой до pH 4. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выходы и некоторые константы приведены в табл. 2. ИК спектр, $см^{-1}$: 2180 (N—C≡N), 3370 (N—H), 1610—1550 (валентные колебания триазинового кольца).

Таблица 2

2-Цианамино-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины

R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. пл., °C	N, %	
						найде- но	вычис- лено
H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	90	249—250	47,79	47,34
H	C ₂ H ₅	H	<i>изо</i> -C ₃ C ₇	94	230—231	44,96	44,34
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	61	236—237	47,75	47,34
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	88	250—251	41,16	41,76
H	C ₂ H ₅	H	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	89	210—211	41,30	41,70
H	C ₂ H ₅	H	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	75	234—236	42,30	41,70
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	75	254—256	39,44	39,35
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	81	237—238	39,00	39,35
H	C ₂ H ₅	H	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	79	226—227	41,30	41,70
H	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	H	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	78	242—243	37,60	37,26
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	80	233—234	39,71	39,35

Б. К смеси 0,8 г (0,02 моля) едкого натра, 20 мл воды и 1 г (0,022 моля) цианамида с т. пл. 42° при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляют 2,6 г (0,1 моля) хлористого [триметил-4,6-бис-этил-амино-симм-триазилил-2]аммония. Смесь перемешивают 30 мин. при охлаждении, затем при комнатной температуре 4 часа, отфильтровывают и фильтрат подкисляют соляной кислотой до pH 4. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 1,7 г (80,9%), т. пл. 249—250°.

В. К 6 г (0,023 моля) технического цианамида кальция в 20 мл воды при перемешивании и охлаждении проточной водой добавляют 6,8 г 98% едкого натра в 15 мл воды. Смесь перемешивают 3 часа и отсасывают, к фильтрату при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляют 6 г (0,02 моля) хлористого [триметил-4,6-бис-изопропил-амино-симм-триазилил-2]аммония. Смесь перемешивают 4 часа, затем оставляют 12 час. при комнатной температуре. Выпавший 2-окси-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазин отсасывают, выход 1,5 г (50%), т. пл. выше 300°. Найдено %: C 51,18; H 8,05; N 33,17. C₉H₁₇ON₅. Вычислено %: C 51,4; H 8,15; N 32,90. ИК спектр, $см^{-1}$: 3265 (OH); 3370 (N—H); 1606—1524 (валентные колебания триазинового кольца).

Фильтрат подкисляют и получают 2,4 г (50%) 2-цианамино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина с т. пл. 250—251°.

Ուսումնասիրված է մոնո- և դինատրիոմցիանամիդի ու կալցիումի թթու ցիանամիդի ջրային լուծույթների փոխազդեցությունը սիմ-տրիազինային շարքի շորրորդային ամոնիումային աղերի հետ, որի հիման վրա մշակված է ցիանամինա-սիմ-տրիազինների սինթեզի նոր եղանակ:

2-CYANAMINO 4,6-bis-ALKYL(DIALKYL)AMINO-s-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, L. A. KHACHATRIAN and E. N. HAMBARTSUMIAN

The interaction of aqueous solutions of mono and disodiumcyanamide and calcium acid cyanamide with quaternary ammonium salts of s-triazines has been investigated. A new method of cyanamino-s-triazine synthesis has been proposed on this basis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США 2510981 (1950); [С. А. 44, 1950, 9990].
2. Пат. ФРГ 1112985 (1960); [С. А. 56, 1962, 4782].
3. Пат. Японии 4833946 (1973).
4. Англ. пат. 1052567 (1966); [С. А. 66, 1967, 55525].
5. Заявка ФРГ 2524638 (1976).
6. *H. Bieling, M. Roduechel, G. Wenzel, H. Beyer*, J. Prakt. chem., 28, 325 (1960).
7. Герм. пат. 22608259 (1972); [С. А. 81, 1974, 91582].
8. Пат. ФРГ 1670541 (1973).
9. *В. В. Довлатян, Ф. В. Аветисян*, Арм. хим. ж., 25, 880 (1972).
10. Авт. свид. СССР 291917 (1971).
11. *В. В. Довлатян, К. А. Элиазян*, Арм. хим. ж., 24, 1011 (1971).
12. *В. И. Мур*, Усп. хим., 33, 186 (1964).
13. Авт. свид. СССР 469497, заявка 1769889 (1972).
14. *H. Gysin, E. Knusli*, Advances in Rest control research, 3, 289 (1960).
15. Швейц. пат. 337020 (1960); РЖХ, реф. 58512 (1960).

ВЛИЯНИЕ СОПОЛИГИДРАЗИДА ХЛОРТЕТРАГИДРОФТАЛЕВОЙ
И АДИПИНОВОЙ КИСЛОТ НА ПРОЦЕСС
ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Г. Б. АЙВАЗЯН и М. Б. ОРДЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 16 II 1979

Исследованы некоторые закономерности гелеобразования эпоксидной смолы, отверждаемой ароматическими аминами, при модификации эпоксида сополигидразидом хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот.

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

Известно, что ароматические диамины являются одним из основных отвердителей эпоксидных смол. Затвердевшие эпоксины в чистом виде имеют высокие прочностные показатели, но их деформативная способность настолько низка, что затрудняет практическое использование смол. С целью пластификации эпоксидные смолы совмещают с различными органическими продуктами, что сильно влияет на процесс их отверждения. Изучение закономерностей отверждения эпоксидных смол в присутствии различных продуктов, вводимых в них,—необходимый этап при подборе тех или иных модификаторов эпоксида.

Модификация эпоксидных смол полигидразидами не исследована, поэтому было интересно изучить закономерности совмещения полигидразида с эпоксидом, протекающего через химическое взаимодействие за счет активных гидразидных и эпоксигрупп.

Целью настоящего исследования модификации эпоксидной смолы является изучение закономерностей процесса гелеобразования эпоксида, отверждаемого ароматическими диаминами, в присутствии сополигидразида хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот. В работе использовали эпоксидную смолу ЭД-20 и ароматические амины: *о*-, *м*-, *п*-фенилендиамины, 4,4'-диаминодифенилметан. Определение времени гелеобразования в присутствии сополигидразида в количествах от 3 до 20% веса смолы показало, что добавление модификатора сокращает время гелеобразования в 3,24—4,35 раза. Из рис. 1 видно, что увеличение содержания сополигидразида от 10 до 20% веса смолы практически не влияет на время гелеобразования, эффект ускорения отверждения достигает предела.

Повышение температуры (рис. 2) сокращает время гелеобразования*. Серией опытов при различных температурах было установлено, что для каждого из аминов в системе координат $\tau_{гел}—T$ наблюдается линейная зависимость.

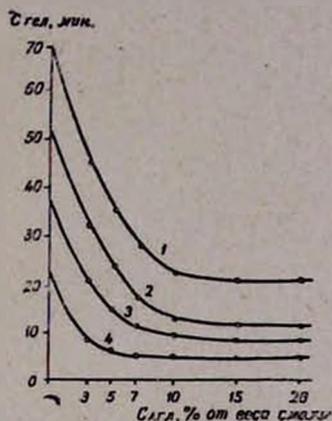


Рис. 1. Зависимость времени гелеобразования при 80° от содержания сополигидазида для различных аминов: 1 — *o*-фенилендиамин; 2 — 4,4-диаминодифенилметан; 3 — *m*-фенилендиамин; 4 — *p*-фенилендиамин.

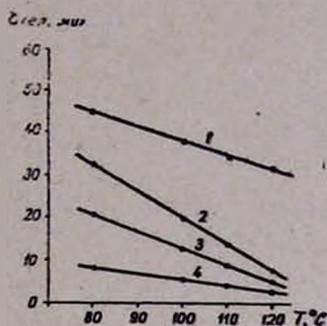


Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования от температуры для различных аминов: 1 — *o*-фенилендиамин; 2 — 4,4-диаминодифенилметан; 3 — *m*-фенилендиамин; 4 — *p*-фенилендиамин.

Основность аминов существенно влияет на процесс гелеобразования в присутствии сополигидазида (рис. 3). Эффективность действия модификатора тем больше, чем выше pK_a амина.

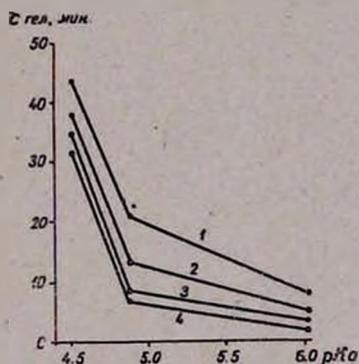


Рис. 3. Влияние основности амина на время гелеобразования (содержание сополигидазида — 3% веса смолы). 1 — 80°; 2 — 100°; 3 — 110°; 4 — 120°. ○ — *o*-фенилендиамин, □ — *m*-фенилендиамин, △ — *p*-фенилендиамин.

Изучение механических свойств эпоксидной композиции, содержащей полигидазид, показало, что последний оказывает пластифицирующее действие на эпоксид (табл. 1), что иллюстрируется увеличением прочности на разрыв, относительного удлинения при разрыве.**

* Исследовались композиции с содержанием сополигидазида 3% веса смолы.

** Подробное изучение механических свойств будет освещено отдельно.

Реакции между α -оксидами и ароматическими аминами даже при высоких температурах протекают довольно медленно и требуют применения катализаторов. Проблема катализа отверждения эпоксидов весьма актуальна. В этой связи полученные нами данные об ускоряющем действии полимерного модификатора приобретают определенный интерес, поскольку введение одной добавки приводит одновременно к пластификации эпоксидной смолы и сокращению времени гелеобразования.

Таблица 1

Некоторые физико-механические свойства модифицированной эпоксидной смолы. Содержание модификатора 3%, веса смолы. Отвердитель — эквивалентное количество 4,4-диаминодифенилметана. Температура отверждения $80-100^\circ$, время 6 час.

Эпоксидная композиция	Прочность на разрыв, кг/см ²	Относительное удлинение при разрыве, %	Удельная ударная вязкость, кг·см/см ²
Немодифицированная	874 \pm 24	3,1 \pm 1,2	14,8 \pm 4,8
Модифицированная	1006 \pm 48	7,0 \pm 1,8	23,0 \pm 2,7

Обобщенные сведения о гелеобразовании в присутствии сополигибрида хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот сведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние сополигибрида на время гелеобразования. Температура 80° , эквивалентное соотношение смолы ЭД-20 : амин, 3 вес. % сополигибрида от смолы

А м и н	pKa амина	Время гелеобразования*, мин	Влияние сополигибрида
o-Фенилендиамин	4,52	68/45	ускоряет в 1,51
m-Фенилендиамин	4,88	36/21	ускоряет в 1,71
p-Фенилендиамин	6,04	22/8,7	ускоряет в 2,53
4,4'-Диаминодифенилметан	4,81	50/32,5	ускоряет в 1,54

* В числителе — без сополигибрида, в знаменателе — в присутствии сополигибрида.

Экспериментальная часть

В опытах использовали промышленную эпоксидную смолу ЭД-20 и ароматические диамины: o-, m-, p-фенилендиамина, 4,4'-диаминодифенилметан, очищенные 2-кратной перекристаллизацией из бензола. Сополигибрид хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот синтезировали по методу Фрейзера и Валленбергера [1] в среде диметилформамида из дигидрида первой и дихлорангидрида второй кислот. В работе использовали сополигибрид, имеющий характеристическую вязкость в диметилсульфоксиде при $25^\circ \sim 0,75$.

Время гелеобразования определяли в ультратермостате при колебаниях температуры не более $\pm 0,1^\circ$. Компоненты предварительно термостатировали в течение 0,5 час. Затем отвердитель и модификатор вносили в смолу и перемешивали до образования геля (фиксируется визуально). Композицию готовили в расчете на 2,5 г смолы.

ՔԼՈՐՏԵՏՐԱԿԻՏՐՈՅՏԱԿԱՆ ԵՎ ԱԴԻՊԻՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ
ՍՈՊՈԼԻԶԻՏՐԱԶԻՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ
ԽԵԺԻ ԺԵԼԱՏԻՆԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ

Գ. Բ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ և Մ. Բ. ՕՐԴԻԱՆ

Հետազոտված են էպօքսիդային խեժի ժելատինացման որոշ օրինաչափությունները՝ էպօքսիդի քլորետրահիդրոֆտալա- և ադիպինաթթուների սուպոլիհիդրոլիզով մոդիֆիկացնելու ժամանակ:

THE EFFECT OF CHLOROTETRAHYDROPHTHALIC AND ADIPIC ACID COPOLYHYDRAZIDES ON THE GELATION PROCESS OF EPOXIDE RESINS

G. B. AYVAZIAN and M. B. ORDIAN

Certain investigations concerning the gelation process of epoxide resins hardened by aromatic amines have been carried out under conditions of epoxide modification with chlorotetrahydrophthalic and adipic acid copolyhydrazides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Polymer. Sci., A2, 1137 (1964).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91+547.333

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ β, β' -ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛОВОГО
 ЭФИРА ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ С 1,2-ДИБРОМЭТАНОМ
 И 1,4-ДИБРОМБУТАНОМ

Н. Г. НОНЕЗЯН, С. Г. МАТИНЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

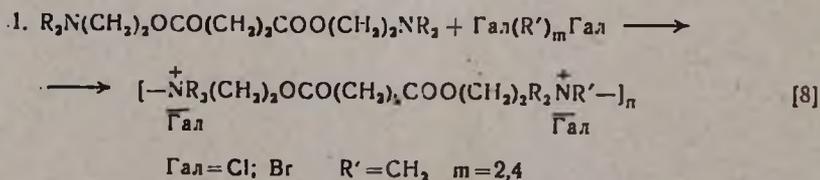
Ереванский государственный медицинский институт

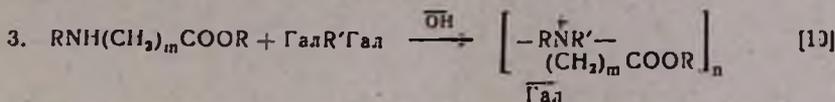
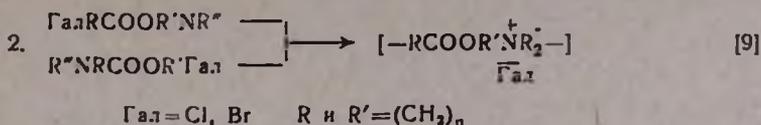
Поступило 5 III 1979

В последние годы интерес к полиаммониевым соединениям сильно возрос, т. к. они обладают комплексом ценных свойств, благодаря чему нашли широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе и в медицине [1—4]. Применение полиаммониевых соединений в медицине связано не только с их высокой физиологической активностью, но и со свойством образовывать с гепарином нерастворимые сшитые полимерные комплексы, т. е. обладают антигепариновой активностью. Так, в медицине известен антагонист гепарина—«полибрен» (гексадимедрин), который является продуктом поликонденсации N, N, N', N' -тетраметилгексаметилендиамина с 1,3-дибромпропаном [5, 6]. Ввиду токсичности этого препарата работы по получению более эффективных и менее токсичных антигепариновых препаратов в ряду полиаммониевых соединений представляют несомненный интерес.

Общезвестно, что введение карбоксильной группы в молекулы различных классов соединений значительно снижает токсичность молекулы в целом [7]. Следовательно, поиск антигепариновых препаратов в ряду полиаммониевых соединений, содержащих карбоксильные группы, мог бы привести к желаемым результатам.

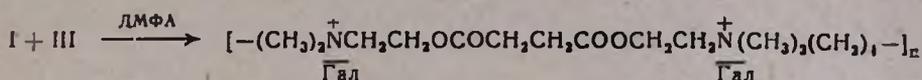
В связи со сказанным нами начаты систематические исследования по разработке методов синтеза полиаммониевых солей по следующим схемам:





Настоящая статья посвящена поликонденсации β,β'-диметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты (I) с 1,2-дибромэтаном (II) и 1,4-дибромбутаном (III) в ДМФА, этиловом спирте при комнатной температуре и при нагревании 60—70°.

Установлено, что при взаимодействии эквимольных количеств I и III в ДМФА поликонденсация гладко происходит уже при 20°. Титрованием I было показано, что за 6 час. около половины (47%) амина расходуется. Дальнейший расход I протекает значительно медленнее (за 72 часа 90%). Реакция полностью завершается за 120 час., и в результате поликонденсации с выходом 98% получается полиаммониевая соль с характеристической вязкостью $\eta_{\text{H}_2\text{O}}^{20}$ 0,53.



При осуществлении поликонденсации в спирте, с одной стороны, реакция протекает значительно медленнее и завершается за 15 дней, с другой стороны, молекулярный вес полученной соли, судя по характеристической вязкости, несравнимо ниже ($\eta_{\text{H}_2\text{O}}^{20}$ 0,025). Такое различие молекулярных весов при осуществлении реакции в ДМФА и этиловом спирте согласуется с полученными нами ранее данными [8] и может быть объяснено деструкцией полиаммониевой соли через переэтерификацию.

Как и следовало ожидать, повышение температуры поликонденсации значительно ускоряет процесс. Так, в ДМФА при 70° уже за 2 часа расход I составляет 86% и реакция полностью завершается за 11 час. В спирте за 2 часа расход I составляет 70%, реакция завершается за 13 час.

Интересно отметить, что при осуществлении реакции в спирте характеристическая вязкость полиаммониевой соли не зависит от температуры процесса, в то время как в ДМФА с повышением температуры характеристическая вязкость уменьшается приблизительно в 3 раза. По всей вероятности, в этом случае с повышением температуры значительно ускоряется побочный процесс дегидробромирования [10].

Как и следовало ожидать, поликонденсация I с II протекает значительно медленнее, чем с III и завершается при комнатной температуре за 2,5 месяца и за 13 час. при 70°. Если в последнем случае с хорошими выходами получаются полиаммониевые соли с $\eta_{\text{H}_2\text{O}}^{20}$ 0,03—0,04, то при

20°—лишь димеры и тримеры, о чем свидетельствуют данные характеристической вязкости.

Экспериментальная часть

Поликонденсация I с II. а) К 0,02 моля I в 20 мл ДМФА прикапывалось 0,02 моля II при комнатной температуре, реакционная смесь оставлялась в термостате при 20°. Конец реакции определялся титрованием I (2 мес. 16 дней). Осадок отфильтровывался, промывался эфиром и сушился. Получено 8,03 г (89%) соли с т. пл. 170—172°. Найдено %: Вг 34,53. $C_{14}H_{28}O_4N_2Br_2$. Вычислено %: Вг 35,71. б) Реакция проводилась аналогично (а), но в спирте, завершалась за 2 мес. 16 дней. Отгонкой растворителя и промывкой остатка эфиром получено 6,1 г (62%) соли. Найдено %: Вг 34,53, $C_{14}H_{28}O_4N_2Br_2$. Вычислено %: Вг 35,71. в) Реакция проводилась аналогично (а), но при 70°, завершалась за 13 час. Отгонкой растворителя и промыванием остатка эфиром получено 8,82 г (99%) полиаммониевой соли с $\eta_{H_2O}^{20}$ 0,04. Найдено %: Вг 35,4. $C_{14}H_{28}O_4N_2Br_2$. Вычислено %: Вг 35,71. г) Реакция проводилась аналогично (в), но в спирте, завершалась за 27 час. Отгонкой растворителя и промыванием остатка эфиром получено 5,7 г (65%) полиаммониевой соли с $\eta_{H_2O}^{20}$ 0,03. Найдено %: Вг 35,36. $C_{14}H_{28}O_4N_2Br_2$. Вычислено %: Вг 35,71.

Поликонденсация I с III. а) К 0,02 моля I в 20 мл ДМФА прикапывалось 0,02 моля III при комнатной температуре. Реакционная смесь оставлялась в термостате при 20°. Конец реакции определялся титрованием I (120 час.). Осадок отфильтровывался, промывался эфиром и сушился. Получено 9,4 г (99%) полиаммониевой соли с $\eta_{H_2O}^{20}$ 0,53. Найдено Вг 33,49. $C_{16}H_{32}O_4N_2Br_2$. Вычислено %: Вг 33,61. б) Реакция проводилась аналогично (а), но в спирте, завершалась за 15 дней. Осадок отфильтровывался, промывался эфиром и сушился. Получено 9,5 г (99%) полиаммониевой соли с $\eta_{H_2O}^{20}$ 0,025. Найдено %: Вг 33,9. $C_{16}H_{32}O_4N_2Br_2$. Вычислено %: Вг 33,61. в) Реакция проводилась аналогично (а), но при 70°, завершалась за 11 час. Осадок отфильтровывался, промывался эфиром и сушился. Получено 8,8 г (92,9%) полиаммониевой соли с $\eta_{H_2O}^{20}$ 0,18. Найдено %: Вг 33,18. $C_{16}H_{32}O_4N_2Br_2$. Вычислено %: Вг 33,61. г) Реакция проводилась аналогично (а), но в спирте, завершалась за 13 час. Осадок отфильтровывался, промывался эфиром и сушился. Получено 7,4 г (77%) полиаммониевой соли с $\eta_{H_2O}^{20}$ 0,077. Найдено %: Вг 33,9. $C_{16}H_{32}O_4N_2Br_2$. Вычислено %: Вг 33,61.

Полученные полиаммониевые соли представляют собой вязкие вещества, хорошо растворимые в воде и низших спиртах и не растворимые в эфире, бензоле, хлороформе. Характеристические вязкости полимеров определялись модифицированным вискозиметром 'Уббелоде с всящим уровнем при 20°.

Таблица 1

Расход I при взаимодействии с II по титрованию, %

При 20°			При 70°		
время, час	растворитель		время, час	растворитель	
	ДМФА	этиловый спирт		ДМФА	этиловый спирт
48	25,75	4,82	2	59,5	33,85
72	41,65	10,90	5	71,65	—
144	52,08	13,60	6	—	68,95
264	57,30	32,50	12	83,2	—
456	57,48	59,50	13	—	87,85
696	64,90	72,33	21	—	89,20
1368	69,63	72,30	27	—	91,90
1656	73,00	73,00			
1752	77,75	74,35			
1800	80,43	77,73			
1872	81,78	79,75			

Таблица 2

Расход I при взаимодействии I с III по титрованию, %

При 20°			При 70°		
время, час	растворитель		время, час	растворитель	
	ДМФА	спирт		ДМФА	спирт
6	46,8	—	2	86,0	70,0
72	89,5	57,3	5	93,0	—
96	91,6	—	11	94,4	—
120	95,1	78,3	13	—	95,1
144		81,1			
168		83,2			
		93,3			

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США № 3544318, РЖХ, 17 с 1608 п (1971).
2. Пат. США № 3702799 РЖХ, 16 с 316 п (1973).
3. Jse Nario «ХЭМЭН», 10, 653 (1972).
4. Пат. США № 3493615, РЖХ, 7 р 528 п (1971).
5. P. W. Preston, R. P. Parker, A. M. A. Arch. Sung., 66, 545 (1953).
6. К. М. Лакин, В. С. Ефимов, Кардиология, 10, 138 (1970).
7. Г. А. Мелентьева, Фармацевтическая химия, Изд. «Медицина», М., 1975, стр. 145.
8. Г. Т. Мартиросян, Р. Л. Аволян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 27, 989 (1974).
9. Г. Т. Мартиросян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Г. В. Крбемян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 27, 254 (1974).
10. Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 424 (1975).

ОБЛАСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЦВЕТА ПЛАМЕНИ
В ЭТИЛЕН-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЯХ

С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 III 1979

Явления холодных и голубых пламен, а также двухстадийного воспламенения, характерные для процессов окисления большинства парафиновых и олефиновых углеводородов, в случае окисления этилена не наблюдались [1]. Для окисления этого простейшего олефина установлены только области медленной реакции и «нормального» воспламенения.

При изучении окисления этилена в статических условиях нам удалось обнаружить также область воспламенений, в которой с изменением давления происходит изменение цвета пламени.

Опыты проводились со смесью $C_2H_4:O_2=1:1$ в цилиндрическом кварцевом реакторе ($d=7$ см, $V=830$ см³), промытом водным раствором HF, а затем обработанном реакцией в течение нескольких месяцев. Яркость свечения при давлениях, превышающих критическое, была достаточной для визуальных наблюдений при обычном освещении.

Было замечено, что при 545° и выше возникающая при критическом давлении вспышка имеет красный цвет, при повышении до 60—78 тор она переходит в зеленый. Имеется и третье предельное давление при 545° (~ 125 тор), при котором зеленые пламена сменяются желтыми.

На рисунке в координатах P-T показаны полученные нами области воспламенений.

Необходимо отметить, что разграничения по цвету пламен в некоторой мере условны. Было замечено, что при $T>580^\circ$ в области FCLE при приближении к третьему предельному давлению пламена приобретают голубоватый оттенок. Кроме того, в области параметров над DE цвет пламени меняется от желтого к белому с приближением к температуре 600°.

Более четкие характеристики свечения, очевидно, можно получить при спектральном исследовании, как это было сделано в [2] при изучении стационарных пламен этилен-воздушных смесей в специальных горелках.

Опыты показали, что времена задержки воспламенений и их интенсивность зависят от давления и температуры. Однако времена задержки красного пламени (15—20 сек) всегда больше, чем зеленого (5—10 сек.), даже если температура красного пламени существенно выше. Воспламенения сопровождаются резким скачком давления и полным расходом кислорода. Кроме того, зеленые, желтые и белые вспышки сопровождаются ясно слышными хлопками.

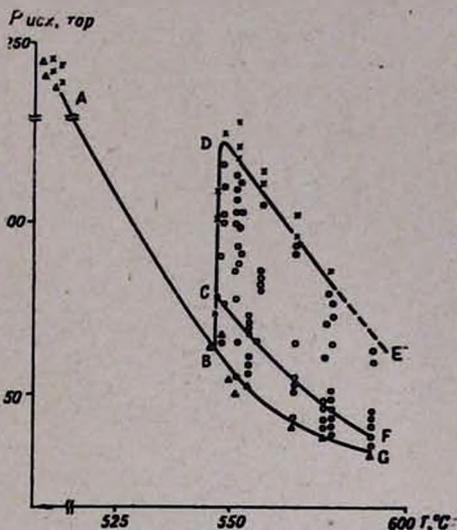


Рис. 1. Области воспламенений и медленной реакции в координатах P—T: выше ABC — область воспламенений, FCBG — область красных пламен (●), FCDE — область зеленых пламен (○), x — желтые пламена, △ — медленная реакция.

Во время воспламенений образуются небольшие количества мелко-дисперсной сажи, которая полностью уносится реакционными газами при отгачке реактора.

При $T > 600^\circ$ проведение опытов становится невозможным вследствие взрыва смеси уже в момент впуска в реактор. В этих условиях область существования красных пламен сильно сужается.

По-видимому, изменение цвета пламен связано с изменением химизма реакции окисления этилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 79.
2. А. Гейдон, Спектроскопия пламен, ИЛ, М., 1959, стр. 165.