

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 Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Ս. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իննիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Ս. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մատնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,  
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,  
Ս. Ա. Տեր-Գևորգիանյան (սլաւ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадалян (зам. глав. редактора),  
С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),  
М. Г. Манвелян, А. А. Мантян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,  
А. А. Матнишян, В. М. Тараян,  
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

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

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

**Ընդհանուր և ֆիզիկական բիւլիս**

- Սայադյան Ռ. Հ., Ղուկասյան Պ. Ս., Մանրաշյան Ա. Հ. — Կայունացված սառը բոցի օդադարձումը օլեֆինների էպօքսիդացման սեպտիկաների ուսումնասիրման համար . . . . . 87
- Չալտիկյան Մ. Տ., Ալիև Ռ. Ք., Նալբանդյան Ա. Բ. — 1-Բուտիլհիդրոպերօքսիդի, զի-1-բուտիլպերօքսիդի և 1-բուտիլի սպիրտի ազոպրոքսիայի ուսումնասիրումը անբուխի վրա Իկ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով . . . . . 91
- Միխրաբյան Ա. Վ. — Ենամինոդիկետոնների, IV, 2-Ամինո-2-ացետիլ-2-ցիկլոհեքսենների ՈՒՄ սպեկտրները . . . . . 96
- Քրիզոբյան Ա. Շ. — Ալյումոսիլիկատի, ալյումինիումի օքսիդի և ռիլիկազիկ էլեկտրոն-ակցեպտոր հատկությունների ուսումնասիրությունը նրանց վրա մեթիլֆենիլազին-կատրոն ռադիկալների առաջացման միջոցով . . . . . 101
- Դայան Վ. Մ. — Պրոպիոնաթիլի կայունություն և քայքայման նյութերի մասին C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> ածխաջրածինների հեղուկ ֆազային օքսիդացման պայմաններում . . . . . 106

**Ա. Գորզանական և անալիտիկ բիւլիս**

- Աղաջանյան Ա. Ս., Տեր-Աստրիկյան Կ. Ա., Բարսյան Հ. Գ. — Ոսկու թրոսուլֆատային կոմպլեքսի վարքը արծաթի և պղնձի կոմպլեքսների ներկայությամբ . . . . . 110
- Մովսիսյան Մ. Ա., Շամիրյան Պ. Ա. — Հիմնասիլիկատային լուծույթների կարբոնացումից առաջացած նյութերի հիման վրա պատրաստված ապակյա բովախառնուրդների հետազոտումը թերմոգրաֆիկ և սենտրոնոգրաֆիկ մեթոդներով . . . . . 115
- Միրզոյան Ֆ. Վ., Թառայան Վ. Մ., Կարսպետյան Չ. Ա. — Տրիֆենիլմեթանային շաբբի մի բանի ներկանյութերի մոլեկուլային կառուցման և նրանց անալիտիկ կիրառման հնարավորությունների մասին . . . . . 120

**Օրգանական բիւլիս**

- Փաշայան Ա. Ա., Որսկանյան Ա. Ա., Չոբանյան Ժ. Ա., Բալանյան Շ. Հ. — Չհաղեցած միացությունների սեպտիկաները, LXXV. Քլորոպրենի հիման վրա ստացված Գրինյարի սեպտիկաների սեպտիկաները . . . . . 131
- Թոսունյան Հ. Հ., Բաղդասարյան Մ. Ռ., Հակոբյան Ռ. Հ., Վարդանյան Ս. Հ. — Իմիդազոլիդինոնի անտրահիդրոպիրան և անտրահիդրոթիոպիրան պարունակող ածանցյալների սինթեզը . . . . . 136
- Կուրոյան Ռ. Հ., Հակոբյան Լ. Հ., Վարդանյան Ս. Հ., Դուրգարյան Լ. Կ., Վլասենկո է. Վ. — Պրոպիլդիլինային շաբբի քաղախաթիոնների ածանցյալների սինթեզ . . . . . 140
- Վարդանյան Ս. Օ., Ավագյան Ա. Ա., Մարգարյան է. Ա., Պողոսյան Հ. Վ., Վարդանյան Ռ. Մ. — Բենզոլդիօքսանի ածանցյալներ, XII, 5(8)-Հիդրօքսի-(1,4-բենզոլդիօքսան-2-իլ)-1-էթիլամինի N-արիլալիլամին ածանցյալներ . . . . . 146

**Քիմիական սեխնոլոգիա**

- Հովհաննիսյան Շ. Ս., Դայան Վ. Մ., Մարկոսյան Ֆ. Գ., Ավանեսովա է. Ա. — Միահիմն C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> կարբոնաթիոնների արտադրության մեջ ստացվող նյութերի օդադարձման մասին . . . . . 150

**Կարևորագույններ**

- Մարգարյան է. Ա., Բարխուդարյան Մ. Ռ., Ասոյան է. Ա., Վարդանյան Ա. Ա., Նորավյան Հ. Ս. — 1-(1-Ացետամիդոֆենօքսի)-3-N-արիլալիլամինո-2-պրոպանոլների հեղքօքսիդիլիզներ սինթեզ և Ֆ-ագրենտրիկատորային ակտիվություն ուսումնասիրությունը . . . . . 154
- Աղաջանյան Յ. Ս., Մովսիսյան Ռ. Հ., Վարդարյան Ռ. Կ., Չաչոյան Ա. Ա., Ամավիլյան Կ. Գ. — Պրոլեզդրիկ միացությունների սինթեզ և փոխարկումներ, 1. Հոմո- և բիսհոմոկուրանի մի բանի ածինոածանցյալների սինթեզը և էկստրանահան ուսումնասիրությունը . . . . . 157
- Չուխաշյան Գ. Ա., Էլիազյան Տ. Ս., Մահրաբյան Լ. Ի. — Ացետիլենների կատալիտիկ օլիգոմերացումը ջրային միջավայրում . . . . . 161

## Общая и физическая химия

- Саядян Р. А., Гукасян П. С., Мантян А. А.* — Применение стабилизированного холодного пламени для изучения эпоксирирования олефинов . . . . . 87
- Чалтыкян М. Т., Алиев Р. К., Налбандян А. Б.* — ИК спектроскопическое исследование адсорбции гидроперекиси третичного бутанола, дитрет-бутилперекиси и трет-бутилового спирта на азосиле . . . . . 91
- Мхитрян А. В.* — Енаминодикетоны. IV. УФ спектры 3-амино-2-ацетилциклогексен-2-онов-1 . . . . . 96
- Григорян А. Ш.* — Изучение электрооакценторных свойств алюмосиликата, окиси алюминия и силикагеля по образованию метилфентиазин катион-радикалов на них . . . . . 101
- Даян В. М.* — О стабильности и продуктах распада пропионовой кислоты в условиях жидкофазного окисления углеводородов  $C_5-C_7$  . . . . . 106

## Неорганическая и аналитическая химия

- Агаджанян А. Е., Тер-Аракелян К. А., Бабалян Г. Г.* — О поведении тиосульфатного комплекса золота в присутствии комплексов серебра и меди . . . . . 110
- Мовсисян М. С., Шамирян П. С.* — Исследование стекольных шихт, полученных на основе продуктов карбонизации щелочно-кремнеземистых растворов, методами термо- и рентгенографии . . . . . 115
- Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян Э. А.* — Молибденосиликаты некоторых красителей трифенилметанового ряда и возможности их аналитического использования . . . . . 120

## Органическая химия

- Пашаян А. А., Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Бадаян Ш. О.* — Реакции непредельных соединений. LXXV. Реакции реагента Гриньяра, приготовленного на основе хлоропрена . . . . . 131
- Тосунян А. О., Багдасарян М. Р., Акопян Р. А., Вартамян С. А.* — Синтез тетрагидропиран- и тетрагидротрипирансодержащих производных имидазолидинона . . . . . 136
- Куроян Р. А., Акопян Л. А., Вартамян С. А., Дургарян Л. К., Власенко Э. В.* — Синтез производных уксусных кислот пиперидинового ряда . . . . . 140
- Вартамян С. О., Авакян А. С., Маркарян Э. А., Погосян А. В., Вартамян Р. М.* — Производные бензодноксана. XII. N-Арилалкиламинопроизводные 5(8)-гидроксн(1,4-бензодноксан-2-ил)-1-этиламина . . . . . 146

## Химическая технология

- Оганесян Ш. С., Даян В. М., Маркосян Ф. Г., Аванесова Э. А.* — Об использовании побочных продуктов производства монокарбоновых кислот  $C_1-C_4$  . . . . . 150

## Краткие сообщения

- Маркарян Э. А., Бархударян М. Р., Асоян Э. А., Вартамян А. А., Нораян О. С.* — Производные арилалкиламинов. XV. Синтез и изучение  $\beta$ -адреноблокирующей активности гидрохлоридов 1-(4-ацетамидофеноксн)-3-N-арилалкилимно-2-пропанолов . . . . . 154
- Агаджанян Ц. Е., Мовсисян Р. А., Казарян Р. К., Чачоян А. А., Самвелян К. Г.* — Синтез и превращения полиэдрических соединений. I. Синтез и биологическое изучение некоторых аминопроизводных гомо- и бисгомокубана . . . . . 157
- Чухаджян Г. А., Элбакян Т. С., Саградян Л. И.* — Каталитическая олигомеризация ацетиленов в водной среде . . . . . 161

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

<i>Sayadian R. A., Gukassian P. S., Mantashian A. A.</i> — The USE of a Stabilized Cold Flame in the Study of Epoxidation Reactions of Olefins	87
<i>Challitkian M. T., Aliev R. C., Natbandian A. B.</i> — An IR Study of Tert-Butyl Hydroperoxide, ditert-Butyl Peroxide and tert-Butyl Alcohol Adsorption on Aerosil . . . . .	91
<i>Mkhitarian A. V.</i> — Enaminodiketones. IV. UV Spectra of 3-Amino-2-acetylcyclohexen-2-ones-I . . . . .	96
<i>Grigorian A. Sh.</i> — Investigation of the Electron Acceptor Properties of Aluminum Silicate, Alumina, and Silica Gel by Means of Methylphenthiazine Cation Radical Formation on Their Surface . . . . .	101
<i>Dayan V. M.</i> — Concerning the Stability and the Decomposition Products of Propionic Acid in the Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons $C_5-C_7$	106

## Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Agajanian A. E., Ter-Arakelian K. A., Babayan G. G.</i> — The Behaviour of the Gold Thiosulphate Complex in the Presence of Silver and Copper Complexes . . . . .	110
<i>Movsessian M. S., Shamirian P. S.</i> — Studies of Glass Charges Obtained on the Basis of Carbonization Products of Alkali-Silicate-Solutions by Thermographic and Roentgenographic Methods . . . . .	115
<i>Mrzoyan F. V., Tarayan V. M., Karapetian Z. A.</i> — Molybdisilicates of Some Triphenylmethane Dyes and the Possibility of Their Analytical Application . . . . .	120

## Organic Chemistry

<i>Pashayan A. A., Vorskanian S. A., Chobanian Zh. A., Badanian Sh. O.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. LXXV. Reactions of the Grignard Reagent Obtained on the Basis of Chloroprene . . . . .	131
<i>Tossunian A. O., Bagdassarian M. R., Akopian R. A., Vartanian S. A.</i> — Synthesis of Tetrahydropyran and Tetrahydrothiopyran Derivatives of Imidazolidinone . . . . .	136
<i>Kuroyan R. A., Akoptan L. A., Vartanian S. A., Durgarian L. K., Vlasenko E. V.</i> — Synthesis of Acetic Acid Derivatives of the Piperidine Series	140
<i>Vartanian S. O., Avakian A. S., Markarian E. A., Pogossian A. V., Vartanian R. M.</i> — Benzodioxane Derivatives. XII. N-Arylalkylamine Derivatives of 5(8)-Hydroxy-(1,4-benzodioxan-2-yl)-1-ethylamine . . . . .	146

## Chemical Technology

<i>Oganessian T. S., Dayan V. M., Markossian F. G., Avanesova E. A.</i> — On the Use of By-Products Obtained in the Manufacture of $C_7-C_4$ Monocarboxylic Acids . . . . .	150
---	-----

## Short Communications

<i>Markarian E. A., Barkhudarian M. R., Assoyan E. A., Vartanian A. A., Noravian O. S.</i> — Synthesis and Study of $\beta$ -Adrenoblocking Activity of the Hydrochlorides of 1-(4-Acetamidophenoxy)-3-N-Arylalkylamino-2-Propanols . . . . .	154
<i>Agajanian Ts. Ye., Movsessian R. A., Kazarian R. K., Chachoyan K. G.</i> — Synthesis and Transformations of Polyhedral Compounds. I. Synthesis and Biological Study of Some Aminoderivatives of the homo- and bis-homocubanes . . . . .	157
<i>Chukhajtan G. A., Elbakian T. S., Sagradian L. I.</i> — Catalytic Oligomerization of Acetylenes in Aqueous Media . . . . .	161



Методика эксперимента позволяла проводить хроматографический анализ окиси соответствующих олефинов, измерять концентрации перекисных радикалов непосредственно в зоне реакции, а также изменения температуры пламени при добавлении олефинов.

Эксперименты проводились по методике [7], позволяющей стабилизировать холодное пламя в струевых условиях. Реактор представлял собой два цилиндрических сосуда (длина  $l_1=30$  см,  $l_2=11$  см и диаметр  $d_1=d_2=6$  см), соединенных последовательно через узкую трубку ( $d=1$  см). Олефины (этилен и пропилен) добавлялись непосредственно в зону стабилизированного холодного пламени через вставленный в первый реактор узкий капилляр ( $d=1$  мм). Для уменьшения влияния стенок трубки на реакцию в предпламенной зоне поверхность ее обрабатывалась борной кислотой. Отбор радикалов производился через диафрагму с узкой щелью [9]. Путем вымораживания и накопления радикалов на охлажденной поверхности и регистрации спектров ЭПР судили о закономерностях накопления активных центров в зоне пламени. Температуру непосредственно в стабилизированном холодном пламени регистрировали с помощью тонкой ( $d=0,1$  мм) хромель-алюмелевой термопары.

Опыты проводились со смесью  $P_{C_2H_4} + P_{O_2} + P_{O_2} + P_{N_2}$ , в которой  $P_{C_2H_4} = P_{O_2} = 125$  тор. Во всех опытах общее давление смеси, а также парциальное давление пропана и кислорода поддерживались постоянными:  $P_{общ.} = 280$  тор. При изменении парциального давления олефина соответствующим образом менялось также парциальное давление  $N_2$ . Наибольшее количество добавленного олефина в реакционную смесь составило 11% от реагирующей смеси.

Температура во всех опытах в предпламенной зоне поддерживалась постоянной—327°. С возникновением холодного пламени без добавок олефина температура стабилизированного пламени достигала 354°.

В опытах, когда часть  $N_2$  заменялась этиленом, температура стабилизированного пламени падала в зависимости от концентрации добавленного этилена. Обратная картина наблюдалась при добавке пропилена. В этом случае температура стабилизированного холодного пламени повышалась (рис. 1).

Опыты по измерению концентрации окиси олефинов и радикалов проводились при постоянной температуре стабилизированного холодного пламени (354°), которая достигалась путем изменения подогрева зоны стабилизированного пламени по мере изменения добавки олефина.

Данные по изменению концентрации радикалов с добавкой олефинов приведены на рис. 1, из которого видно, что с увеличением содержания олефинов концентрация радикалов в зоне пламени падает. Однако изменение концентрации радикалов заметно меньше в случае добавок пропилена, чем этилена. Например, при добавлении в зону пламени 8% пропилена уменьшение концентрации радикалов составляет 12%, а при добавлении такого же количества этилена—45%. Первые точки на рис. 1 соответствуют концентрациям олефинов, образующихся в зоне стабили-

зированной холодного пламени в результате окисления пропана, без добавок олефинов.

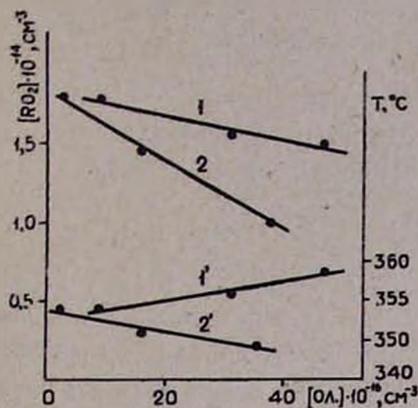


Рис. 1. Зависимость концентрации перекисных радикалов от концентрации пропилена (1) и этилена (2) при  $354^\circ$ . Зависимость температуры холодного пламени от концентрации пропилена (1') и этилена (2').  
 $P_{\text{общ}} = P_{\text{C}_3\text{H}_6} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{N}_2} = 280 \text{ тор}$ ,  $P_{\text{C}_3\text{H}_6} = P_{\text{O}_2} = 125 \text{ тор}$ .

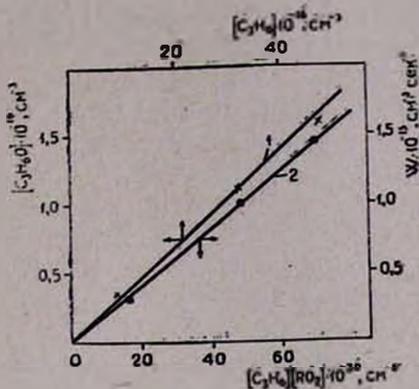


Рис. 2. Зависимость концентрации окиси пропилена от концентрации пропилена (1). Зависимость скорости накопления окиси пропилена от произведения  $[C_3H_6] \cdot [RO_2]$  (2).  
 $T = 354^\circ$ ,  $P_{\text{общ}} = 280 \text{ тор}$ .

На рис. 2 приведены зависимости выхода окиси пропилена от концентрации пропилена (кр.1), а также скорости накопления окиси пропилена от произведения  $[C_3H_6] \cdot [RO_2]$  (кр. 2). Легко видеть, что выход окиси пропилена растет с увеличением концентрации пропилена. С увеличением содержания добавленного олефина экспериментальные точки несколько отклоняются от прямолинейной зависимости, очевидно, из-за уменьшения концентрации радикалов. Исходя из этого построена зависимость скорости накопления окиси пропилена от произведения  $[C_3H_6] \cdot [R_2]$ . Как видим, в этом случае экспериментальные точки более строго удовлетворяют прямолинейной зависимости. Из наклона угла этой прямой определена константа скорости реакции эпексидирования пропилена при  $354^\circ$ :  $K = 2,01 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Если из данных [4] вычислить значение констант скорости этилена при  $354^\circ$ , получим  $K = 3,1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Совпадение хорошее.

В опытах с добавками этилена была определена окись этилена. Однако константа скорости эпексидирования в этом случае не определена, т. к. при добавке этилена, как отмечалось, наблюдается существенное изменение параметров реакции и, по-видимому, происходит изменение структуры пламени. Эти обстоятельства затрудняют количественные определения.

Специальными опытами показано также, что при пропускании через реактор этилена или пропиленз в смеси с кислородом в концентрациях,

соответствующих добавкам в условиях данного исследования, заметной реакции окисления не наблюдается.

Таким образом, стабилизированное холодное пламя можно использовать для эффективного эпоксидирования олефинов.

## ԿԱՅՈՒՆԱՑՎԱԾ ՍԱՌԸ ԲՈՑԻ ՕԳՏԱԿՈՐԾՈՒՄԸ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ԷՊՕԲՍԻԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ռ. Հ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ, Պ. Ս. ԴՈՒԿԱՍՅԱՆ Ե Ս. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ պրոպանի օքսիդացման կայունացված սառը բոցում առաջացող պերօքսիդային ռադիկալների մեծ քանակները էֆեկտիվորեն կարելի է օգտագործել օլեֆինների էպօքսիդացման ռեակցիաների իրականացման համար, սառը բոցի տիրույթում օլեֆինների ավելացման միջոցով: Որոշվել է պրոպիլենի էպօքսիդացման ռեակցիայի արագության հաստատունը  $354^{\circ}\text{C}$ -ում, որի արժեքն է  $2,01 \cdot 10^{-17}$  սմ<sup>3</sup>/մասն<sup>-1</sup> · վրկ<sup>-1</sup>:

## THE USE OF A STABILIZED COLD FLAME IN THE STUDY OF EPOXIDATION REACTIONS OF OLEFINS

R. A. SAYADIAN, P. S. GUKASSIAN and A. A. MANTASHIAN

It has been shown that high concentrations of peroxide radicals, formed in the stabilized cold flame of propane may be effectively used in the epoxidation of olefins by means of adding these compounds into the zone of the stabilized flame.

The rate constant of the epoxidation reaction of propylene has been measured at  $354^{\circ}\text{C}$ , and it was found to be

$$K = 2.01 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{part} \cdot \text{s}^{-1}$$

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc., 87, 972 (1965).
2. S. Oba, W. Sakai, Bull. Chem. Soc., 40, 681 (1967).
3. D. J. M. Ray, D. J. Wadlington, J. Am. Chem. Soc., 90, 7176 (1968).
4. S. D. Arsentiev, A. A. Mantashyan, React. Kinet. Catal. Lett., 13, 125 (1980).
5. С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 33, 778 (1980).
6. Ս. Շ. Գուկասյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ք. Ա. Տյաճյան, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
7. Ա. Ա. Մանտաշյան, Ս. Շ. Գուկասյան, ДАН СССР, 234, 379 (1977).
8. Ս. Շ. Գուկասյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ք. Ա. Տյաճյան, Арм. хим. ж., 31, 461 (1978).
9. Ա. Բ. Նալբանդյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1975.

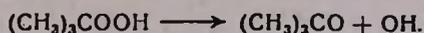
ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ  
 ГИДРОПЕРЕКИСИ ТРЕТИЧНОГО БУТИЛА, ДИТРЕТ-БУТИЛ-  
 ПЕРЕКИСИ И ТРЕТ-БУТИЛОВОГО СПИРТА  
 НА АЭРОСИЛЕ

М. Т. ЧАЛТЫКЯН, Р. К. АЛИЕВ и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 VI 1980

Методом ИК спектроскопии изучен процесс адсорбции гидроперекиси трет-бутила, дитрет-бутилперекиси и трет-бутилового спирта на дегидроксилированной поверхности аэросила. Показано, что  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$  хемосорбируется по механизму



Адсорбция  $(\text{CH}_3)_3\text{COOS}(\text{CH}_3)_3$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{CON}$  носит физический характер.

Рис. 4, библиограф. ссылок 10.

В работах [1, 2], в отличие от принятых представлений, показано, что распад органических перекисей из газовой фазы на твердой поверхности происходит не по молекулярному, а по радикальному механизму. В [3, 4] было показано, что при распаде гидроперекиси третичного бутила и дитрет-бутилперекиси на платиновой сетке образуются перекисные радикалы, частично переходящие в объем. В то же время без катализатора при низких температурах радикалы отсутствуют. Небольшие их количества обнаруживаются лишь при 232°. Авторами предложен вероятный механизм гетерогенного распада гидроперекиси третичного бутила



Для выявления механизма распада этих соединений в данной работе с помощью ИК спектроскопии исследована их адсорбция на аэросиле, моделирующем стенки кварцевого реактора. С этой целью взята дегидроксилированная поверхность образца аэросила, позволяющая выявить характер взаимодействия молекул с активными центрами стенки кварцевого реактора.

Экспериментальная часть

В качестве образцов использовались пластинки весом 20 мг/см<sup>2</sup> и размером 8×26 мм<sup>2</sup>, изготовленные прессовкой под давлением 1,5 кг/мм<sup>2</sup>

из аэросила Дегусса с удельной поверхностью  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ . Образец помещался в кварцевую кювету с окнами из  $\text{NaCl}$  [5]. С целью дегидроксилирования поверхности образца пластинка прогревалась не менее 3 ч при  $600\text{--}650^\circ$  в вакууме  $\sim 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$  Температура печи и образца контролировалась с помощью хромель-алюмелевых термопар. Спектры записывались на ИК спектрофотометрах «Хитачи-225» и UR-20 в интервале частот  $3800\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ .

### Обсуждение результатов

На рис. 1 представлен спектр исходной поверхности образца (кр. а), свидетельствующий о том, что после предварительной термической обработки в вакууме на поверхности аэросила остаются лишь свободные группы гидроксила кремнезема [6]. Кривая б представляет собой ИК спектр образца после адсорбции 98% гидроперекиси трет-бутила при напуске  $3,7 \cdot 10^{17} \text{ част.}$  Как видно из рис. 1, в спектре появляется полоса колебания  $\text{C-H}$  связи  $2985 \text{ см}^{-1}$  [7], полоса водородно-связанных с поверхностью молекул адсорбата в области  $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$  [6], а интенсивность полосы колебаний свободных  $\text{OH}$ -групп аэросила  $3750 \text{ см}^{-1}$  возрастает. После откачки при комнатной температуре полосы  $\text{C-H}$  связи и колебания водородно-связанных молекул падают в интенсивности, а интенсивность полосы  $3750 \text{ см}^{-1}$  еще более возрастает (кр. в). При более высоком заполнении поверхности (рис. 2) интенсивность полосы  $3750 \text{ см}^{-1}$  уменьшается, т. к. все большее количество гидроксильных групп поверхности вступает в водородную связь с адсорбированными молекулами (кр. б). После более длительной откачки, чем в первом случае, полоса  $\text{C-H}$  колебаний удаляется,  $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$  уменьшается, а  $3750 \text{ см}^{-1}$  возрастает по сравнению с интенсивностью полосы  $\text{OH}$ -групп поверхности образца.

Откачка с нагревом до  $600^\circ$  приводит к интенсивному росту полосы  $3750 \text{ см}^{-1}$  и к исчезновению полос  $2985$  и  $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность полосы  $3750 \text{ см}^{-1}$  начинает уменьшаться только после длительного прогрева образца при более повышенных температурах ( $650\text{--}700^\circ$ ).

При адсорбции даже очень малых количеств 98% дитрет-бутилперекиси ( $10^{16} \text{ част.}$ ) наблюдается понижение интенсивности полосы  $3750 \text{ см}^{-1}$ , появление полос возмущенных водородной связью  $\text{OH}$ -групп поверхности и  $\text{C-H}$  колебаний. Откачка при комнатной температуре удаляет полосы  $2985$  и  $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$  и восстанавливает интенсивность полосы  $3750 \text{ см}^{-1}$  до интенсивности исходного образца, что указывает на физический характер адсорбции (рис.3).

В работе [8] было показано, что адсорбция трет-бутилового спирта на поверхности кремнезема носит обратимый характер в случае термической обработки образца до адсорбции при  $150$  и  $400^\circ$ .

Нами исследована адсорбция 99% трет-бутилового спирта на дегидроксилированной пластинке, обработанной при  $650^\circ$ . Из спектров

(рис. 4) видно, что и на такой поверхности происходит обратимый процесс, в противоположность сильной хемосорбции нормальных спиртов, например,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [9]. В нашем случае при больших заполнениях обнаружена новая полоса (рис. 4, кр. б)  $3610 \text{ см}^{-1}$ , очевидно, являющаяся полосой колебания спиртовой группы  $\text{OH}$  [7] в конденсированной фазе, которая удаляется откачкой при комнатной температуре.

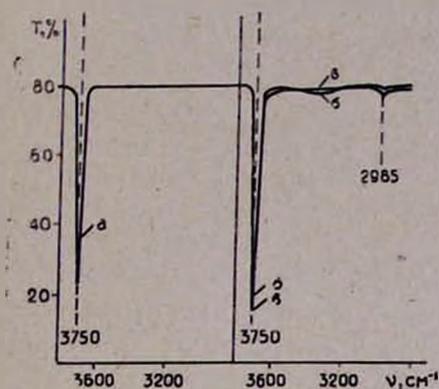


Рис. 1. ИК спектры: *a* — исходного образца, вакуумированного при  $600^\circ\text{C}$  в течение 4 ч; *б* — образца после адсорбции  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$  в количестве  $3,7 \cdot 10^{17} \text{ част.}$ ; *в* — образца после откачки при комнатной температуре.

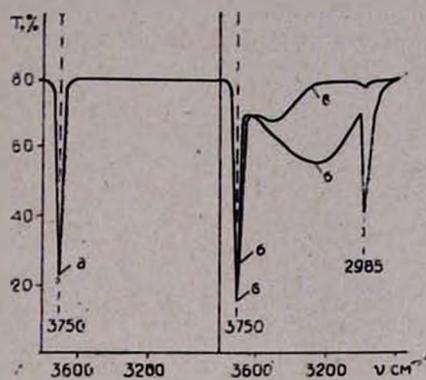


Рис. 2. ИК спектры: *a* — исходного образца, вакуумированного при  $600^\circ\text{C}$ ; *б* — образца после адсорбции больших количеств  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ ; *в* — образца после откачки при комнатной температуре.

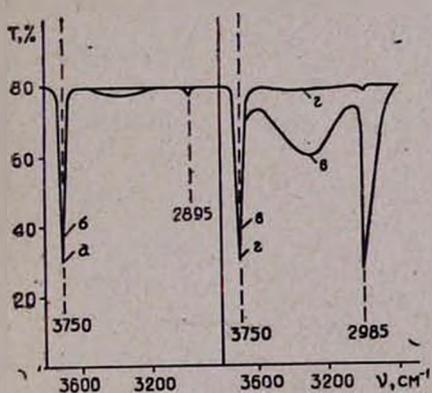


Рис. 3. ИК спектры: *a* — исходного образца, вакуумированного при  $650^\circ\text{C}$  в течение 3 ч; *б* — образца после адсорбции  $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3 \cdot 10^{18} \text{ част.}$ ; *в* — образца после адсорбции больших количеств; *z* — образца после откачки при комнатной температуре.

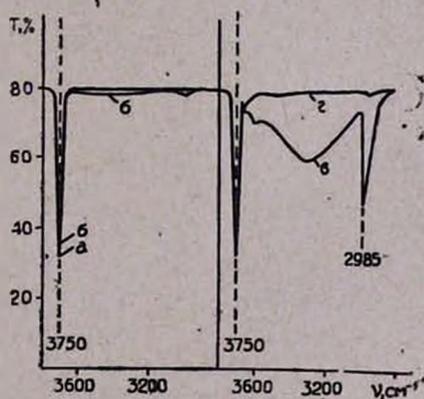
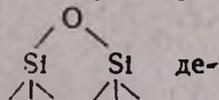


Рис. 4. ИК спектры: *a* — исходного образца, вакуумированного при  $650^\circ\text{C}$ ; *б* — образца после адсорбции  $(\text{CH}_3)_3\text{COH} \cdot 10^{18} \text{ част.}$ ; *в* — образца после адсорбции больших количеств; *z* — образца после откачки при комнатной температуре.

Из вышеописанного можно прийти к следующему выводу. Гидроперекись трет-бутила хемосорбируется на центрах



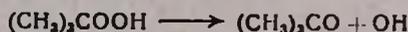
гидроксильированной поверхности аэросила уже при комнатной температуре с образованием на поверхности ОН-групп и алкильных радикалов. Распад происходит по О—О связи. Алкильные радикалы легко выходят с поверхности в объем, а ОН-группы—лишь при высоких температурах ( $>500^\circ$ ).

На основании данных работы [10] можно оценить как количество свободных гидроксильных групп на поверхности аэросила до адсорбции, так и прирост их числа после напуска паров гидроперекиси трет-бутила во всех трех случаях, изложенных выше: 1)  $\alpha_{\text{ОН}_{\text{св}}} = 1,3 \text{ мкмоль/м}^2$ ,  $\Delta\alpha_{\text{ОН}_{\text{св}}} = 0,4 \text{ мкмоль/м}^2$ , 2)  $\alpha_{\text{ОН}_{\text{св}}} = 1,3 \text{ мкмоль/м}^2$ ,  $\Delta\alpha_{\text{ОН}_{\text{св}}} = 0,5 \text{ мкмоль/м}^2$ , 3)  $\alpha_{\text{ОН}_{\text{св}}} = 0,8 \text{ мкмоль/м}^2$ ,  $\Delta\alpha_{\text{ОН}_{\text{св}}} = 0,75 \text{ мкмоль/м}^2$ .

*Տ-ԲՈՒՏԻԼԶԻԴԻՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ, ԴԻ-Տ-ԲՈՒՏԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԵՎ Տ-ԲՈՒՏԻԼԻ  
ՍՊԻՐՏԻ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՅՐՈՍԻԼԻ  
ՎՐԱ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԵԹՈՂՈՎ*

*Մ. Տ. ԶԱԼՏԻԿՅԱՆ, Ռ. Ք. ԱԼԻԵՎ Ե Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ*

*ԻՎ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրվել է երր-բուտիլի հիդրոպերօքսիդի, դի-երր-բուտիլի պերօքսիդի եվ երր-բուտիլի սպիրտի ադսորբցիան աերոսիլի վրա: Ցույց է տրված, որ մակերեսի վրա տեղի ունի  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$  քիմիական ադսորբցիան*



*մեխանիզմով:*

*Դի-երր-բուտիլի պերօքսիդը եվ երր-բուտիլի սպիրտը ենթարկվում են ֆիզիկական ադսորբցիայի:*

### AN IR STUDY OF TERT-BUTYL HYDROPEROXIDE, DITERT-BUTYL PEROXIDE AND TERT-BUTYL ALCOHOL ADSORPTION ON AEROSIL

M. T. CHALTIKIAN, R. C. ALIEV and A. B. NALBANDIAN

The adsorption process of tert-butyl hydroperoxide ditert-butyl peroxide and tert-butyl alcohol on aerosil has been studied by the method of IR spectroscopy. It has been shown that the adsorption of  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$  is realized as a chemical adsorption by the mechanism



while the adsorption of ditert-butyl peroxide and tert-butyl alcohol is a physical one.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 406 (1973).
2. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 231, 362 (1976).
3. С. С. Багдасарян, Г. Ш. Алавердян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 252, 380 (1980).
4. С. С. Багдасарян, Г. Ш. Алавердян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 33, 253 (1980).
5. М. Т. Чалтыкян, С. Х. Самвелян, Арм. хим. ж., 32, 840 (1979).
6. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений, Изд. «Наука», М., 1972.
7. Л. Б. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
8. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, ЖФХ, 37, 469 (1963).
9. А. Н. Сидоров, ДАН СССР, 95, 1235 (1954); А. Н. Сидоров, ЖФХ, 30, 995 (1956).
10. В. А. Соболев, В. А. Тертых, А. И. Бобрышев, А. А. Чуйко, ЖПС, 13, 863 (1970).

## ЕНАМИНОДИКЕТОНЫ

### IV. УФ СПЕКТРЫ 3-АМИНО-2-АЦЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕН-2-ОНОВ-1

А. В. МХИТАРЯН

Ереванский государственный университет

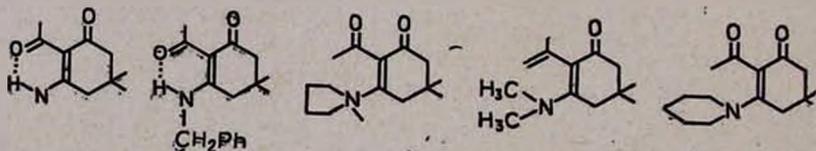
Поступило 19 VII 1980

Исследованы УФ спектры 3-амино-, 3-бензиламино-, 3-N-пирролидил-, 3-диметиламино- и 3-N-пиперидил-2-ацетил-5,5-диметилциклогексен-2-онов-1. Показано, что их полосы поглощения могут быть отнесены к переходам с переносом заряда от одной функциональной группы к другой. Изучены температурная зависимость спектров этих соединений в растворах диоксана и этанола в интервале 20—90 и 20—60°, соответственно. Показано, что соединение V в диоксане, в отличие от его этанольного раствора, с ростом температуры изменяет свою геометрию. Последнее свидетельствует о стабилизации в указанных растворителях различных конформеров, переходы между которыми затруднены из-за массивности аминного заместителя.

Рис. 1, табл. 2, библ. ссылок 11.

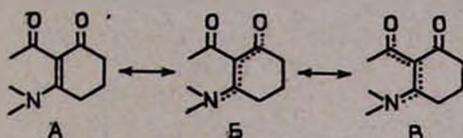
Интерпретация электронных спектров енаминодикетонов (ЕДК) может дать ценную информацию о строении и свойствах молекул, и, в частности, об изменении геометрии и распределения электронной плотности при переходе из основного состояния в возбужденное.

Методом УФ спектроскопии изучены структуры 3-амино-(I), 3-бензиламино-(II), 3-N-пирролидил-(III), 3-диметиламино-(IV) и 3-N-пиперидил-(V)-2-ацетил-5,5-диметилциклогексен-2-онов-1.



Спектры указанных соединений в растворах диоксана и этанола содержат две интенсивные полосы в интервале 241—273 и 277,5—329 нм (табл. 1). Обозначим их как енаминодикетонные полосы 1 и 2, соответственно. Положение и интенсивность этих полос изменяются в довольно широком диапазоне, свидетельствуя о большой чувствительности УФ спектров к природе аминofункции. В настоящее время при отнесении электронных переходов широко используется термин «переход с внутримолекулярным переносом заряда» (ВПЗ) [1, 2]. Это понятие дает воз-

возможность указать направление смещения электронной плотности при переходе. Перераспределение электронной плотности в молекулах ЕДК, происходящее в результате их оптического возбуждения, может быть описано следующей схемой:



где А—структура основного состояния, а Б и В—структуры возбужденных состояний. Об этом свидетельствуют положение и интенсивность полос, а также отсутствие влияния рН среды на УФ спектры ЕДК. Последнее указывает на О-протонирование их в кислых средах и согласуется с данными для енаминокетонов [3].

Таблица 1

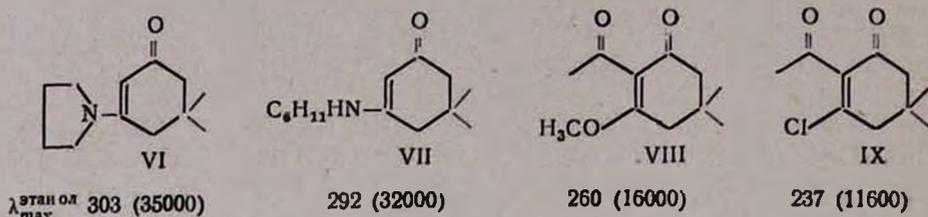
УФ спектры соединений I—V,  $\lambda_{\max}$ , нм (ε)

Соединение	Диоксан		Этанол	
	полоса 1	полоса 2	полоса 1	полоса 2
I	241 (20270)	282,5 (22430)	253,5 (23150)	277,5 (23820)
II	253 (23100)	296 (29000)	259,5 (21550)	293,5 (23610)
III	271 (15170)	303 (24720)	273 (18750)	308 (23170)
IV	281 (10540)	304,5 (14350)	270 (16140)	315 (13910)
V	265,5 (17530)	318,5 (25420)	271,5 (16480)	329 (17050)

Одним из критериев отнесения полос поглощения к полосам ВПЗ служит следующее соотношение:  $h\nu_{\text{ВПЗ}} \approx I_D - E_A$ , где  $\nu_{\text{ВПЗ}}$  — частота максимума полосы ВПЗ в парах,  $I_D$  — потенциал ионизации донора,  $E_A$  — сродство к электрону акцептора [1]. Для исследуемых соединений имеется прямая корреляция между частотой максимума полосы 2 и потенциалом ионизации соответствующего амина [4, 5], что позволяет интерпретировать эту полосу как переход с переносом заряда с участием в нем р-электронов атома азота (табл. 2). При этом сопоставление спектров ЕДК со спектрами модельных соединений (VI) и (VII) показывает, что полоса 2 должна быть отнесена к поглощению  $\text{>NC=CC=O}$  группировки, в которой участвует СО цикла [3].

В молекуле ЕДК имеется возможность двух переходов, связанных с переносом заряда, поскольку электрон атома азота может переместиться также на СО-группу боковой цепи. Появление полосы 1 при более коротких длинах волн, по сравнению с полосой 2, вызвано, очевидно, менее плоскостным характером составных частей винилового амида, ответственных за этот переход. Действительно, из данных конформа-

дионного анализа I и IV следует, что средний угол отклонения ацетильной группы от плоскости сопряжения составляет 30–35° [6]. С другой стороны, спектры VIII и IX не показывают второй полосы поглощения, что обусловлено стерическим ингибированием сопряжения ацетильной группы с  $\pi$ -системой и подтверждается данными ИК спектров и конформационного анализа [7, 8, 9].



Таким образом, полосы поглощения ЕДК могут быть отнесены к переходам с переносом заряда от одной функциональной группы к другой.

При переходе от диоксановых растворов изучаемых веществ к этанольным максимум поглощения смещается в красную область. Исключение составляет полоса 2 соединений I и II, в которых имеет место внутренняя Н-связь (табл. 1) [10].

Таблица 2  
Частота максимума полосы 2 соединений I–V,  
 $\text{см}^{-1}$ , и потенциалы ионизации ( $I_D$ )  
соответствующих аминов

Соединение	Этанол	Диоксан	$I_D$
I	36036	35398	10,14
II	34072	33783	8,73
III	32467	33003	8,41
IV	31746	32840	8,24
V	30395	31393	7,80

Для молекулы ЕДК, имеющей возбужденное состояние более полярное, чем основное, увеличение полярности растворителя будет стабилизировать возбужденное состояние сильнее, чем основное, понижая тем самым энергию перехода и приводя к батохромному сдвигу. Поскольку сохраняется та же пара растворителей, то величина этих смещений должна определяться свойствами растворенного вещества. Соединения I–V могут образовывать поворотные изомеры путем вращения заместителей вокруг С-С- и С-Н-связей. Если разность энергий между ними невелика, как в случае I и IV, то в растворах следует ожидать существования равновесной смеси конформеров [6]. Однако межмолекулярные взаимодействия могут привести к изменению относительной стабильности различных конформеров, что, вероятно, является причиной небольшого голубого сдвига полосы 2 соединений I и II при смене раствори-

теля. С другой стороны, в растворах возможно существование индивидуальных конформеров при наличии значительных барьеров между ними, т. к. межмолекулярные взаимодействия при растворении могут привести к изменению конформации молекулы, перешедшей из кристалла в раствор. Последнее имеет место для V, что следует из температурной зависимости спектров исследуемых веществ в растворах диоксана и этанола в интервале 20—90 и 20—60°C, соответственно.

Влияние температуры на спектры обоих растворов (I—IV) привело к небольшому понижению интенсивности ( $\Delta\varepsilon = 750\text{—}2000$ ) и незначительному сдвигу ( $\Delta\lambda = 0,5\text{—}1,5\text{ нм}$ ) полос поглощения. То же самое наблюдается и для V в этаноле, тогда как спектр диоксанового раствора этого соединения показал с ростом температуры сильное уменьшение интенсивности ( $\Delta\varepsilon = 10000\text{—}14000$ ) и более значительное смещение максимумов ( $\Delta\lambda = 7\text{—}8\text{ нм}$ ) полос (рис.).

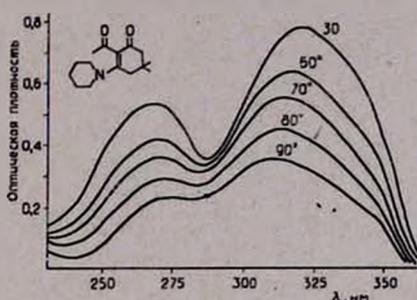


Рис. Температурная зависимость спектра V в диоксане.

Вследствие сравнительно большой величины наблюдаемых эффектов особенности поглощения V в диоксане не могут быть объяснены лишь температурными изменениями параметров растворителя [11], как в остальных случаях, и вызваны, очевидно, изменением с температурой свойств растворенного вещества. Сильное уменьшение интенсивности поглощения свидетельствует о менее плоскостном характере функциональных групп, участвующих в переходах, и является следствием поворотов заместителей вокруг соответствующих связей. Равновесные углы вращения устанавливаются в результате конкуренции между торсионным напряжением, т. е. силами, стремящимися к максимальному мезомерному взаимодействию заместителей с  $\pi$ -системой и вандерваальсовским отталкиванием этих заместителей.

Температурное смещение полосы 2 в сторону коротких длин волн указывает на поворот пиридинильного заместителя вокруг C—N связи, приводящий к уменьшению взаимодействия  $p$ -электронов атома азота с  $\pi$ -системой.

Таким образом, соединение V в диоксане, в отличие от его этанольного раствора, с ростом температуры изменяет свою геометрию. Последнее свидетельствует о стабилизации в указанных растворителях различных конформеров, переходы между которыми затруднены из-за массивности аминного заместителя.

Հետազոտված են 3-ամինո-(I), 3-բենզիլամինո-(II), 3-N-պիրոլիդիլ-(III), 3-դիմեթիլամինո-(IV) և 3-N-պիպերիդիլ-(V)-2-2-ացետիլ-5,5-դիմեթիլ-2-ցիկլոհեքսենոնների ՈՒՄ սպեկտրները: Ցույց է տրված, որ նրանց կլանման շերտերը կարող են վերագրվել մեկ ֆունկցիոնալ խմբից դեպի մյուսը լիցքի փոխանցումով անցումներին: Ուսումնասիրված է նաև այդ միացությունների սպեկտրների ջերմաստիճանային կախումը դիոքսանի և էթանոլի լուծույթներում՝ համապատասխանաբար 20—90 և 20—60°C տիրույթներում: Ցույց է տրված, որ V միացությունը դիոքսանի լուծույթում ջերմաստիճանի բարձրացման հետ փոխում է իր երկրաչափությունը:

## ENAMINODIKETONES

### IV. UV SPECTRA OF 3-AMINO-2-ACETYLCYCLOHEXEN-2-ONES-1

A. V. MKHITARIAN

The UV spectra of 3-amino-(I), 3-benzylamino-(II), 3-N-pyrrolidyl-(III), 3-dimethylamino-(IV) and 3-N-piperidyl-(V)-2-acetyl-5,5-dimethylcyclohexen-2-ones-1 have been investigated. It has been shown that their absorption bands may be assigned to charge transfer transitions in amine molecules from one functional group to another. The temperature dependence of the compounds spectra in dioxane and ethanol solutions has been studied in the following temperature ranges 20—90 and 20—60°C correspondingly.

It's shown that the geometry of V compound in dioxane solution is changing with the increase of temperature.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. В. Сайдов, Н. Г. Бахшиев, ДАН СССР, 175, 1090 (1967).
2. Г. В. Сайдов, О. В. Свердловая, Н. Г. Бахшиев, ДАН СССР, 182, 638 (1968).
3. G. H. Alt, A. J. Spertala, J. Org. Chem., 30, 1407 (1965).
4. В. И. Всденев, Л. В. Гурвич, В. И. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. А. Франкевич, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 180.
5. Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. И. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. Г. Поталов, Ю. С. Ходеев, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. «Наука», М., 1974, стр. 203.
6. А. В. Мхитарян, В. Ф. Морозов, М. А. Айрян, Арм. хим. ж., 32, 171 (1979).
7. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, В. А. Криворучко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2013.
8. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2786.
9. А. В. Мхитарян, С. Х. Самвелян, В. Ф. Морозов, Ш. А. Айрян, Арм. хим. ж., 32, 446 (1979).
10. А. В. Мхитарян, С. Х. Самвелян, Арм. хим. ж., 31, 470 (1978).
11. Н. Г. Бахшиев, Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, Изд. «Наука», Л., 1972, стр. 175.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ СВОЙСТВ  
АЛЮМОСИЛИКАТА, ОКИСИ АЛЮМИНИЯ И СИЛИКАГЕЛЯ  
ПО ОБРАЗОВАНИЮ МЕТИЛФЕНТИАЗИН  
КАТИОН-РАДИКАЛОВ НА НИХ

А. Ш. ГРИГОРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 11 XII 1979

Показано, что раствор метилфентиазина в бензоле образует метилфентиазин катион-радикалы на поверхностях окиси алюминия, силикагеля и алюмосиликата. Электроноакцепторные свойства этих веществ по отношению к метилфентиазину ослабевают в ряду: алюмосиликат > окись алюминия > силикагель.

Выявлено, что электроноакцепторные свойства силикагеля к метилфентиазину немного слабее, чем к фентиазину.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 12.

Способность некоторых углеводородов образовывать катион-радикалы на поверхностях катализаторов указывает на электроноакцепторные свойства этих поверхностей. Как известно, ответственными за окисление ароматических углеводородов в соответствующие катионы являются сильные электроноакцепторные центры Льюиса [1—4]. Нами обнаружено образование метилфентиазин катион-радикалов на поверхностях окиси алюминия, алюмосиликата и силикагеля. Сравнены электроноакцепторные свойства этих материалов.

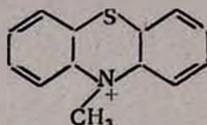
## Экспериментальная часть

Использовались  $\gamma$ -окись алюминия с удельной поверхностью  $185 \text{ м}^2/\text{г}$ , алюмосиликат, содержащий 87%  $\text{SiO}_2$  и 12,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $260 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и силикагель ( $380 \text{ м}^2/\text{г}$ ) с размерами частиц 0,3—0,7 мкм. Ампула с катализатором через преходовой край была связана с вакуумной установкой [5] и стеклянным стаканом, из которого раствор мог пройти в ампулу. Использовался 0,06 М раствор метилфентиазина (МеФТЗ) в бензоле. Вес катализаторов в ампуле был всегда одинаковый (0,2 г). Исследовались образцы катализаторов, обработанных в вакууме при комнатной температуре, при 250° и 500°. Спектры ЭПР сняты на спектрометре РЭ-1301 с рабочей частотой 9400 МГц при комнатной температуре, а относительные интенсивности их измерялись по величине площадей.



## Обсуждение результатов

После откачки в вакууме в течение 16 ч. при комнатной температуре алюмосиликат, окись алюминия и силикагель не давали ЭПР спектров как сами по себе, так и погруженные в бензол. Наблюдался лишь слабый сигнал  $Fe^{2+}$  ионов ( $g \approx 3$ ), который не изменялся в течение эксперимента. Добавление раствора МеФТЗ даже к недегазированному в вакууме алюмосиликату приводило к появлению сигналов, характерных для  $MeFTZ^+$  радикалов



На окиси алюминия и силикагеле образования радикалов не наблюдается как на откаченных, так и на не откаченных при комнатной температуре образцах (табл.). Откачка образцов алюмосиликата при комнатной температуре приводит к усилению сигнала. При  $250^\circ$  образовании МеФТЗ радикалов наблюдается также на окиси алюминия и силикагеле. Повышение температуры термовакuumной обработки до  $500^\circ$  приводит к усилению сигналов ЭПР  $MeFTZ^+$  радикалов (табл.).

Таблица

Относительные интенсивности спектров ЭПР метилфентазин катион-радикалов на катализаторах при различных температурах термовакuumирования

Вещество	Относительные интенсивности спектров ЭПР			
	на 1 г вещества			на 1 $\mu^2$ поверхности
	$20^\circ$	$250^\circ$	$500^\circ$	$500^\circ$
Алюмосиликат	180	350	560	108
Окись алюминия	нет спектра	100	350	95
Силикагель		0,3	4	0,07

При образовании катион-радикалов поверхность твердых акцепторов приобретает коричнево-розовый цвет, причем, чем ярче цвет, тем интенсивнее сигналы ЭПР. Образовавшиеся радикалы на поверхностях очень устойчивы, т. к. интенсивность сигналов не меняется даже через сутки.

Усиление ЭПР сигналов при повышении температуры термовакuumной обработки может быть следствием не только удаления с поверхности адсорбированного кислорода и воды, но и сокращения поверхностных ОН-групп. Адсорбированные молекулы могут препятствовать образованию радикалов и уменьшать интенсивность спектров [6]. Од-

нако на неоткаченных или откаченных при комнатной температуре окиси алюминия и силикагеле при давлении раствора МеФТЗ коричнево-розовой окраски не получается и не появляется сигнал. Это показывает, что адсорбированные молекулы препятствуют образованию радикала.

Спектры  $\text{MeFTZ}^+$  радикалов, образовавшиеся на алюмосиликате, окиси алюминия и силикагеле, идентичны и имеют  $g=2$  (рис. 1). Это указывает на одинаковую природу активных центров катализаторов, на которых происходит образование радикалов.

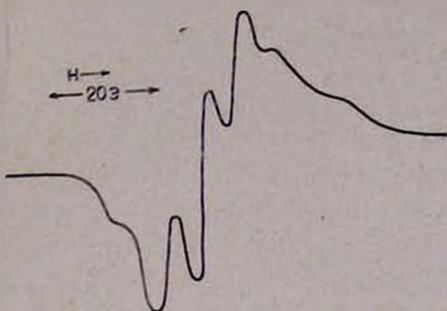


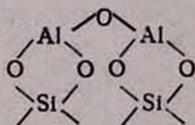
Рис. 1. Спектр ЭПР метилфентиазин катион-радикалов на алюмосиликате, окиси алюминия и силикагеле.

Образование катион-радикалов от фентиазина (дифенилтиоамин) и его производных, в том числе метилфентиазина, на катион-заместителе „Довекс-50“ и в серной кислоте изучено Легеркранцом [7].

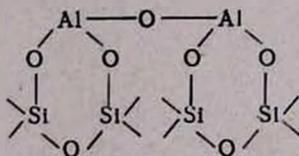
Формы спектров  $\text{MeFTZ}^+$  радикалов в этих случаях достаточно отличаются друг от друга и от наблюдаемых нами спектров, что может быть следствием различного состава и состояний поверхностей, а также условий стабилизации радикалов на них.

Как видно из таблицы, алюмосиликат имеет максимальную способность образовывать  $\text{MeFTZ}^+$  радикалы (на 1 г вещества), т. е. является сильным электроноакцептором. Подобные данные были получены в случае образования фентиазин (ФТЗ) катион-радикалов на алюмосиликате, окиси алюминия и силикагеле [8]. Они соответствуют ранее полученным в работе [9], в которой нами было показано, что электродонорные свойства алюмосиликата образовывать тетрацианоэтилен и 7,7,8,8-тетрацианоэтилендимер анион-радикалы выражаются слабее, чем у окиси алюминия и силикагеля.

Пересчет интенсивностей спектров  $\text{MeFTZ}^+$  радикалов на 1 м<sup>2</sup> поверхности алюмосиликата и окиси алюминия показывает, что они примерно равны в случае прокалывания образцов при 500°, когда сокращение поверхностных ОН-групп происходит наиболее полно. Это указывает на то, что образование катион-радикалов происходит на содержащихся на поверхностях обоих веществ кислых центрах Льюиса. Перри [10] предполагает существование различных типов сильных кислых центров на поверхности алюмосиликата, особенно типов  $\alpha$  и  $\beta$ , которые ответственны за каталитическую активность.



$\alpha$ -центры



$\beta$ -центры

Наблюдаемые более сильные электроакцепторные свойства алюмосиликата по сравнению с окисью алюминия могут быть результатом частичного замещения в кислых центрах атомов алюминия атомами кремния—более сильного неметалла, что может привести к усилению электроакцепторных свойств. С другой стороны, известно, что гидроксильные группы с поверхности  $\text{SiO}_2$  удаляются легче, чем с поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [11], следовательно, наличие атомов кремния в веществе облегчает сокращение групп ОН на поверхности, и поэтому активные кислые центры, на которых образуются  $\text{MeФТЗ}^+$  радикалы, на поверхности алюмосиликата существуют даже при комнатной температуре. Концентрация кислых центров на алюмосиликате очень высока— $6,6 \cdot 10^{12}$  и  $5 \cdot 10^{13}$  центров  $\text{см}^3$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -центров, соответственно [10].

Как видно из таблицы, силикателль проявляет очень слабые электроакцепторные свойства к  $\text{MeФТЗ}$ , намного слабее, чем окись алюминия и алюмосиликат. Согласно [5], электроакцепторные свойства силикателль к  $\text{ФТЗ}$  намного сильнее, еще сильнее, чем акцепторные свойства окиси алюминия. Разница между этими двумя органическими веществами состоит в наличии метилгруппы в  $\text{MeФТЗ}$ . Повторение нами экспериментов, сделанных в работе [5], показало достоверность этих данных. Следовательно, наличие  $\text{СН}_3$ -группы в молекуле сильно влияет на процесс образования катион-радикалов на силикагеле. Это указывает на то, что  $\text{MeФТЗ}$  и  $\text{ФТЗ}$  на поверхности силикагеля окисляются не на одинаковых центрах и, следовательно, на поверхностях существуют различные типы активных центров [10, 12], большое разнообразие которых особенно возможно на алюмосиликате. Поэтому он очень активен как при  $\text{ФТЗ}$ , так и при  $\text{MeФТЗ}$ .

**ԱԼՅՈՒՄՈՍԻԼԻԿԱՏԻ, ԱԼՅՈՒՄԻՆՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՍԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆ ԱԿՑԵՊՏՈՐ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱՆՑ ՎՐԱ ՄԵԹԻԼՖԵՆԹԻԱԶԻՆ-ԿԱՏԻՈՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԻՋՈՑՈՎ**

Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

*Մեթիլֆենթիազինի լուծույթը բենզոլում ալյումինումի օքսիդի, ալյումոսիլիկատի և սիլիկագելի վրա առաջացնում է կատիոն-ռադիկալներ: Այդ նյութերի էլեկտրոն ակցեպտորի հատկությունները մեթիլֆենթիազինի նկատմամբ թուլանում են հետևյալ շարքով:*

*Ալյումոսիլիկատ > ալյումինումի օքսիդ > սիլիկագել: Ցույց է տրվել, որ սիլիկագելի էլեկտրոն ակցեպտորի հատկությունը մեթիլֆենթիազինի նկատմամբ արտահայտվում է շատ ավելի թույլ, քան ֆենթիազինի նկատմամբ:*

INVESTIGATION OF THE ELECTRON ACCEPTOR PROPERTIES  
OF ALUMINUM SILICATE, ALUMINA, AND SILICA GEL BY  
MEANS OF METHYLPHENTHAZINE CATION RADICAL  
FORMATION ON THEIR SURFACE

A. Sh. GRIGORIAN

The electron acceptor sites on the catalysts were in the following sequence silica-alumina > alumina > silica.

Methylphenthiazine solutions in benzene caused formation of cation radicals on the surface of the title electron acceptors. The electron acceptor properties have been found to be in the following sequence: aluminum silicate > alumina > silica gel. It has been shown that the silica gel acceptor properties are expressed much more weaker towards methylphenthiazine than phenthiazine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. D. Flockhart, R. C. Pink, J. Catal., 4, 90 (1965).
2. P. P. Raymond, W. Keith Hall, J. Catal., 5, 366 (1966).
3. J. J. Rooney, R. C. Pink, Trans. Farad. Soc., 58, 1632 (1962).
4. W. K. Hall, J. Cat., 1, 53 (1962).
5. R. S. Mann, K. C. Khulbe, Canad. J. Chem., 46, 632 (1968).
6. G. Badrikov, K. C. Khulbe, R. S. Mann, J. Catal., 43, 339 (1976).
7. C. Lugerantz, Act. Chem. Scand., 15, 1545 (1961).
8. K. C. Khulbe, R. S. Mann, M. K. Sarkar, React. Kinet. catal. lett., 7, 35 (1977).
9. K. C. Khulbe, A. Sh. Grigorian, R. S. Mann, React. Kinet. Catal. lett., 9, № 1, 9 (1978).
10. J. B. Peri, J. Catal., 41, 227 (1976).
11. Л. К. Пржевальская, В. А. Швец, В. Б. Казанский, Кин. я кат., 20, 1005 (1979).
12. J. W. Hightower, Amer. Chem. Soc., 18, 263 (1973).

О СТАБИЛЬНОСТИ И ПРОДУКТАХ РАСПАДА ПРОПИОНОВОЙ  
 КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ  
 УГЛЕВОДОРОДОВ  $C_5-C_7$

В. М. ДАЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 16 V 1980

Исследована стабильность пропионовой кислоты в условиях окисляющихся углеводородов пентановой фракции нефти в жидкой фазе при  $170-190^\circ$  и давлении 50 атм. С помощью метода радиоактивных изотопов установлено, что пропионовая кислота в исследованных условиях нестабильна и превращается, в основном, в  $CO_2$  и уксусную кислоту. Представлен возможный механизм реакции декарбоксилирования пропионовой и образования из нее уксусной кислоты.

Табл. 1, библиографические ссылки 11.

Окисление углеводородов легких бензиновых фракций нефти представляет собой важный промышленный процесс, лежащий в основе технологии получения низших монокарбоновых кислот [1—6]. Окисление протекает с образованием сложной смеси кислородсодержащих соединений, основными из которых являются монокарбоновые кислоты  $C_1-C_3$ . Из газообразных продуктов в результате протекания вторичных реакций сопряженного декарбоксилирования карбоновых кислот преимущественно образуется двуокись углерода [7].

В настоящей работе ставилась задача исследовать стабильность и пути превращения пропионовой кислоты в условиях окисления углеводородов  $C_5-C_7$ .

Исследования проводили с использованием метода радиоактивных индикаторов. В опытах применяли пропионовую кислоту, меченную радиоуглеродом  $^{14}C$  в карбонильную и метильную группы. Бетта-излучения исходной кислоты и продуктов ее превращений регистрировали с помощью радиометра РЖС-2М. Опыты проводили на установке типа «Эрлифт» периодического действия с полезным реакционным объемом  $250\text{ см}^3$ . В качестве сырья использовали пентановую фракцию Новограднеиского НПЗ (ТУ 38—101189—71). Окисление проводили кислородом воздуха при  $170-190^\circ$  и давлении 50 атм.

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем. В  $0,25\text{ л}$  исходного углеводородного сырья добавляли  $(1-5) \cdot 10^{-3}\text{ мл}$  кислоты, меченной радиоактивным углеродом в карбонильную или метиль-

ную группу. После смешения смесь загрузжали в реактор, предварительно отобрав пробу для замера исходной радиоактивности. С помощью азота поднимали давление в реакторе до рабочего (50 атм) и включали обогрев. После достижения заданной температуры в реакторе начинали подачу воздуха. По ходу проведения опытов периодически отбирали пробы отходящего газа, в которых хроматографически определяли содержание кислорода, окиси и двуокиси углерода, метана. Углеродсодержащие продукты реакции после выхода из детектора хроматографа абсорбировались жидким сцинтиллятором ЖС-8 и абсорбат подвергалли радиометрическому анализу.

После окончания окисления полученный оксидат подвергалли химическому анализу на суммарную кислотность. На хроматографе определяли муравьиную, уксусную, пропионовую кислоты, ацетон, этилацетат, этилпропионат, а также радиоактивность этих продуктов после абсорбции их сцинтиллирующей жидкостью.

На основании результатов анализов сводили баланс по радиоактивности, который был близок к 100%. Это указывает на то, что все основные продукты распада пропионовой кислоты анализировались.

Используя пропионовую кислоту, меченную в карбонильную и метильную группы, удалось идентифицировать основные продукты ее распада. Распределение радиоуглерода между продуктами распада пропионовой кислоты представлено в таблице.

Таблица

Распределение радиоуглерода в продуктах превращения пропионовой кислоты в окисляющейся пентановой фракции углеводородов.  
Температура 175°, давление 50 атм, время реакции 5 ч

В исходной смеси	Радиоактивность, имп/мин	В продуктах реакции	Радиоактивность, имп/мин
Пропионовая кислота $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^{14}\text{OOH}$	$1,1 \cdot 10^7$	Оксидат	$7,27 \cdot 10^6$
		в т. ч. муравьиная к-та	$1 \cdot 10^5$
		уксусная к-та	$0,6 \cdot 10^5$
		пропионовая к-та	$6,8 \cdot 10^4$
		другие продукты	$3,1 \cdot 10^5$
		Газообразные продукты	$3,71 \cdot 10^6$
Пропионовая кислота $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,25 \cdot 10^7$	в т. ч. $\text{CO}_2$	$3,68 \cdot 10^6$
		CO	$5 \cdot 10^4$
		Оксидат	$1,24 \cdot 10^7$
		в т. ч. муравьиная к-та	$2,5 \cdot 10^5$
		уксусная к-та	$3,52 \cdot 10^4$
		пропионовая к-та	$8,1 \cdot 10^4$
другие продукты	$5 \cdot 10^5$		
Газообразные продукты		в т. ч. $\text{CO}_2$	$10^5$
		в т. ч. $\text{CO}_2$	$8 \cdot 10^4$
		CO	$1,2 \cdot 10^4$

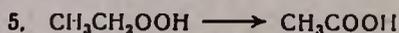
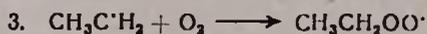
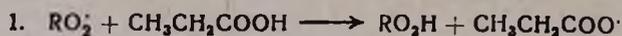
Результаты исследований показали, что пропионовая кислота в условиях жидкофазного окисления углеводородов нестабильна. При 180° в условиях окисления пентановой фракции за 5 ч она распадается на 35—40%.

При распаде пропионовой кислоты, меченой в карбонильную группу, образовывалась в основном радиоактивная двуокись углерода (85—90%), а меченой в метильную группу—уксусная кислота (~80%). В незначительных количествах в обоих случаях образовывались также радиоактивная муравьиная кислота и эфиры пропионовой и уксусной кислот.

Таким образом, в условиях окисления углеводородов бензиновых фракций нефти пропионовая кислота подвергается в основном окислительному декарбоксилированию с образованием преимущественно уксусной кислоты.

Контрольные опыты показали, что в аналогичных условиях распад пропионовой кислоты составляет 4%.

Исходя из полученных экспериментальных результатов по распределению радиоактивного углерода в продуктах превращения меченой радиоуглеродом в карбонильную и метильную группы пропионовой кислоты и литературных данных [7, 8] по механизму сопряженного декарбоксилирования, можно предложить следующие основные превращения пропионовой кислоты в условиях окисления углеводородов:



Несмотря на то, что энергия разрыва С—Н-связи значительно слабее энергии разрыва связи О—Н в кислоте (на 12—14 ккал/моль), перекисный радикал  $\text{RO}_2$  может легко реагировать по реакции (1) вследствие проявления полярного фактора [9, 10]. Превращение гидроперекиси в уксусную кислоту (реакция 5) может осуществляться через образование промежуточного продукта с присутствующими в системе альдегидами [11, 9] или через молекулярные продукты—этиловый спирт и ацетальдегид [9].

ԳՐՈՊԻՆԱԹԹՎԻ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԱՍԻՆ  
C<sub>5</sub>—C<sub>7</sub> ԱԾԽԱԶՐԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՂՈՒԿ ՅԱԶԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Վ. Մ. ԴԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պրոպիոնաթթվի կայունությունը հեղուկ ֆազում նազթի պենտանային բաղադրամասի օքսիդացվող ածխաջրածինների պայման-

ներում ( $170^{\circ}$ — $190^{\circ}$  շերմաստիճան, 50 մթն ճնշում): Ռադիոակտիվ իզոտոպների մեթոդով հաստատվել է, որ ուսումնասիրված պայմաններում պրոպիոնաթթուն անկայուն է և հիմնականում փոխարկվում է ածխաթթու զազի և քացախաթթվի: Ներկայացվել է պրոպիոնաթթվի դեկարբոքսիլման ունակցիայի հնարավոր մեխանիզմը և նրանից քացախաթթվի ստացումը:

CONCERNING THE STABILITY AND THE DECOMPOSITION  
PRODUCTS OF PROPIONIC ACID IN THE LIQUID-PHASE  
OXIDATION OF HYDROCARBONS  $C_5$ — $C_7$

V. M. DAYAN

The stability of propionic acid under liquid phase oxidizing conditions of hydrocarbons of the pentane oil fraction at  $170$ — $190^{\circ}$  and  $50 atm$  has been studied. By means of a radioactive isotope method it has been determined that propionic acid, under above conditions, is unstable and decomposes mainly into  $CO_2$  and acetic acid. A possible reaction mechanism of propionic acid decarboxylation and formation of acetic acid has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. Ota, K. Kagami, Repts Govt. Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, № 3, 90, 1961, РЖХ, 2Л28, 1962.
2. N. Ota, I. Yamakawa, K. Kagami, C. Iwakura, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 18, 743 (1960); РЖХ, 6Ж44, 1962.
3. Д. В. Мушенко, Г. Н. Гвоздовский, Г. Н. Игнатьева, М. И. Таммик, Химия в технология топлив и масел, № 6, 10 (1965).
4. Англ. пат., № 767290, 1957 г., РЖХ, 58694П, 1959.
5. Англ. пат., № 771991, 1957 г., РЖХ, 27612П, 1960.
6. К. Ямакова, РЖХ, 19Н35, 1967.
7. Н. И. Мицкевич, Б. В. Ерофеев, Декарбокслирование карбоновых кислот, Изд. «Наука и техника», Минск, 1970.
8. И. В. Березин, А. М. Рагимова, ЖФХ, 34, 581 (1962).
9. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965.
10. M. Szwarc, J. Smit, J. Chem. Phys., 27, 421 (1957).
11. C. F. Wurster, L. J. Durham, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 80, 327, 332 (1958).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49+546.56+546.57

О ПОВЕДЕНИИ ТИОСУЛЬФАТНОГО КОМПЛЕКСА ЗОЛОТА  
 В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА И МЕДИ

А. Е. АГАДЖАНЯН, К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН и Г. Г. БАБАЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван  
 Ереванский государственный университет

Поступило 13 V 1980

Исследована устойчивость тиосульфатного комплекса золота в присутствии тиосульфатных комплексов серебра и меди в интервале рН 1—13 и температурах раствора 25 и 75°. Установлено, что тиосульфатные комплексы золота, серебра и меди в растворе не разлагаются в интервале рН 3,0—7,5, независимо от концентрации и температуры раствора в исследованном интервале.

Рис. 4, библи. ссылок 10.

Известно, что при переработке золотосодержащего минерального сырья при определенных условиях в растворе образуются тиосульфатные комплексы золота, серебра и меди [1, 2].

Сведения о поведении указанных комплексов при их совместном присутствии имеют большое значение для правильного выбора условий технологического процесса извлечения благородных металлов нетоксичным растворителем. В литературе очень мало сведений об устойчивости тиосульфатных комплексов золота, серебра и меди. Имеются указания о том, что тиосульфатные комплексы серебра и меди разлагаются разбавленными сильными кислотами [3, 4]. Однако литературных сведений об устойчивости указанных комплексов при их совместном присутствии в растворе не имеется. В настоящей работе изучена устойчивость тиосульфатного комплекса золота в зависимости от кислотности раствора и температуры при совместном присутствии с тиосульфатными комплексами серебра и меди.

Экспериментальная часть

Тиосульфатный комплекс золота был получен по методике, описанной в [5, 6], а способы получения тиосульфатных комплексов меди и серебра описаны в работе [7].

Опыты по изучению устойчивости тиосульфатных комплексов золота, серебра и меди в зависимости от pH раствора и температуры проводились в реакторе с магнитной мешалкой при 25 и 75°. pH исходных растворов тиосульфатных комплексов золота, серебра и меди находилось в пределах 6—6,5.

Кислотность растворов в течение всего опыта поддерживалась постоянной с помощью буферных растворов и контролировалась с помощью прибора pH-673.

С целью выяснения возможного влияния буферных растворов на устойчивость тиосульфатных комплексов в контрольных опытах pH поддерживали с помощью соляной кислоты и едкого натра. Результаты опытов показали, что буферные растворы не оказывают влияния на устойчивость тиосульфатных комплексов золота, меди и серебра. В каждом опыте бралось по 20 мл тиосульфатного комплекса требуемой концентрации и к нему добавлялось 50 мл буферного раствора.

Время перемешивания растворов во всех опытах составляло 1 ч, а отстоя—24 ч. После отстоя и отделения раствора центрифугированием в нем определялось содержание золота, серебра и меди.

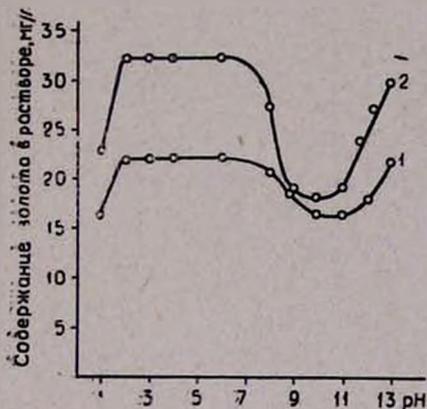


Рис. 1. Зависимость устойчивости  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  от кислотности раствора и температуры: 1—25, 2—75°.  $C_{\text{Au, исх.}}$ , мг/л: 1 — 22, 2 — 32,5.

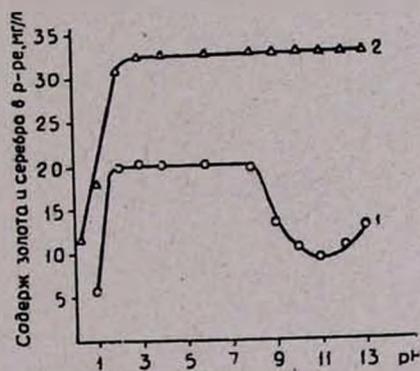


Рис. 2. Зависимость устойчивости  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  (1) и  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  (2) от кислотности раствора.  $C_{\text{исх.}}$ , Me, мг/л: 1 — 20, 2 — 33.

Определение золота и серебра проводилось с помощью атомно-абсорбционного анализатора «Спектр-1», а меди—методом колориметрии с помощью диэтилдитиокарбамата натрия.

Предварительно изучена устойчивость чистого тиосульфатного комплекса золота в зависимости от величины pH раствора и температуры.

Как видно из рис. 1, в интервале pH 7,5—11,5 содержание золота в растворе снижается, после чего снова увеличивается по мере повышения щелочности раствора. Это явление, вероятно, можно объяснить разложением тиосульфатного комплекса золота в щелочной среде с после-

дующим образованием гидроксида золота (I) или (III), которые ввиду их амфотерности растворяются в щелочных растворах с образованием аурата или ауриата [8—10]. Очевидно, это является причиной неполного осаждения золота из раствора, в отличие от гидроксида двухвалентной меди, обладающей более слабой амфотерностью [4]. Как видно из кривых (рис. 1), при повышении кислотности раствора, начиная с pH 2, содержание золота в растворе понижается. Повышение температуры мало влияет на устойчивость тиосульфатного комплекса золота, вследствие чего дальнейшие опыты проводились при 25°.

На рис. 2 приведены кривые устойчивости тиосульфатных комплексов золота и серебра при совместном их присутствии. Ход кривых устойчивости тиосульфатного комплекса золота в присутствии серебра соответствует кривой устойчивости чистого тиосульфатного комплекса золота.

Тиосульфатный комплекс серебра устойчив в достаточно большом интервале pH—от 2 до 13. На устойчивость тиосульфатного комплекса серебра не действует температура раствора и его концентрация. Разложение тиосульфатного комплекса серебра в кислой среде происходит с выделением сульфида серебра ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) [4, 7].

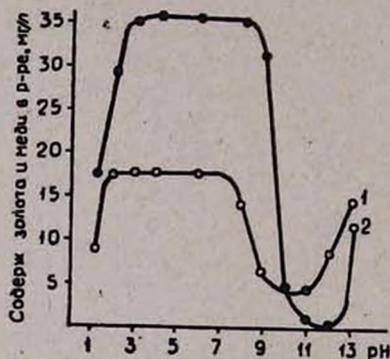


Рис. 3. Зависимость устойчивости  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  (1) и  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$  (2) от кислотности раствора.  $C_{\text{исх. Me}}$ , мг/л: 1 — 17,0; 2 — 36,5.

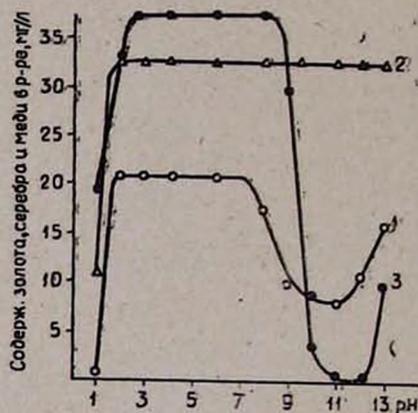


Рис. 4. Зависимость устойчивости  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  (1),  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  (2) и  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$  (3) от кислотности раствора.  $C_{\text{исх. Me}}$ , мг/л: 1 — 21,5; 2 — 32,5; 3 — 37.

Исследования показали, что кривые устойчивости тиосульфатного комплекса золота сохраняют свою форму при совместном присутствии с тиосульфатными комплексами меди (рис. 3). Начиная с pH 7,5 и выше тиосульфатные комплексы золота и меди разлагаются с образованием их гидроксидов. Аналогично тиосульфатным комплексам золота, комплекс меди тоже разлагается в кислой среде, начиная с pH 2 и ниже. Причем в зависимости от температуры раствора разложение  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$  в солянокислой среде, как показало в работе [7], происходит с образованием хлорида (II) и сульфида меди (II).

С целью изучения взаимного влияния тиосульфатных комплексов золота, серебра и меди на их устойчивость была приготовлена смесь растворов их тиосульфатных комплексов так, чтобы после добавления буферного раствора концентрации золота, серебра и меди в растворе составляли соответственно 21,5; 32 и 37,5 мг/л.

Из рис. 4 видно, что кривые устойчивости тиосульфатного комплекса перечисленных металлов почти сохраняют свою прежнюю форму. Разница в том, что в кислой среде (рН 1) содержание золота в растворе снижается до следов.

Таким образом, тиосульфатные комплексы золота, серебра и меди при их совместном присутствии в растворе не разлагаются при рН 3—7,5, независимо от концентрации и температуры раствора в исследованном интервале.

### ՈՍԿՈՒ ԹԻՈՍՈՒԼՖԱՏԱՑԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՎԱՐՔԸ ԱՐՄԱԹԻ ԵՎ ՊԼՆՁԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ Ե Զ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ոսկու թիոսուլֆատային կոմպլեքսի կայունությունը արծաթի և պղնձի թիոսուլֆատային կոմպլեքսների ներկայությամբ 25 և 75°C աստիճաններ, լուծույթի рН 1 ÷ 13 միջակայքում:

Պարզվել է, որ ոսկու, արծաթի և պղնձի թիոսուլֆատային կոմպլեքսները համատեղ լուծույթում ջերմաստիճանի 25 + 75° սահմաններում կայուն են рН 3 + 7,5 միջակայքում:

### THE BEHAVIOUR OF THE GOLD THIOSULPHATE COMPLEX IN THE PRESENCE OF SILVER AND COPPER COMPLEXES

A. E. AGAJANIAN, K. A. TER-ARAKELIAN and G. G. BABAYAN

The stability of gold thiosulphate complexes in the presence of silver and copper thiosulphate complexes has been studied in a pH range of 1 + 13 and at 25 and 75°C. It has been found that gold, silver and copper thiosulphate complexes do not decompose in a pH range of 3.0 + 7.5 and at 25 + 75°C.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Г. Тюрин, Н. А. Каковский, Сб. материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и благородных металлов, ЦНИИ цветмет, М., 1960, стр. 173.
2. И. Н. Масленицкий, В. В. Доливо-Добровольский, Г. Н. Доброхотов, С. И. Соболев, А. В. Чугаев, В. В. Беликов, Автоклавные процессы в цветной металлургии, М., 1969, стр. 214.
3. Л. И. Рябчиков, В. Ф. Осипова, ЖАХ, 11, 278 (1956).

4. Г. Реми. Курс неорганической химии, Изд. «Мир», М., том II, 1966, стр. 412.
5. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Брауера, ИЛ, 1956, стр. 863.
6. О. А. Сонгина, А. И. Лащенко, Изв. вузов, Химия и химическая технология, том XII, № 5, стр. 558, 1969 г.
7. А. Е. Агаджанян, К. А. Тер-Аракелян, Р. В. Арутюнян, Г. Г. Бабян, Арм. хим. ж., 34, 18, (1981).
8. А. И. Бусев, В. М. Иванов, Аналитическая химия элементов, Золото, Изд. «Наука», М., 1973, стр. 13.
9. G. Jander, G. Krien, Z. anorg. allgem. Chem., 304, 154 (1960).
10. И. Н. Плаксин, Металлургия благородных металлов, «Металлургиздат», М., 1958, стр. 33.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛЬНЫХ ШИХТ, ПОЛУЧЕННЫХ  
 НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ КАРБОНИЗАЦИИ ЩЕЛОЧНО-  
 КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРОВ, МЕТОДАМИ  
 ТЕРМО- И РЕНТГЕНОГРАФИИ

М. С. МОВСЕСЯН и П. С. ШАМИРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 IV 1980

Исследованы шихты для медицинского стекла марки «ХТ» на основе продуктов карбонизации щелочно-кремнеземистых растворов, в частности, растворов девятиводного метасиликата натрия (ереванитов), методами термо- и рентгенографии.

Показано, что в таких шихтах, в зависимости от условий перемешивания, между шихтообразующими компонентами происходят низкотемпературные взаимодействия (до 100°) с образованием простых и сложных соединений (силикатообразование), способствующих получению прочных гранул и понижению температуры варки стекла.

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

Для интенсификации варки стекла, упрощения и автоматизации процессов при изготовлении композиционных материалов для различных составов стекол необходимо создать комплексный, химически однородный и постоянный состав сырья с содержанием 70—90% аморфного кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) и 5—15% щелочей ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Такие комплексные щелочно-силикатные материалы—ереваниты—получены в Институте общей и неорганической химии АН Арм.ССР путем карбонизации щелочно-кремнеземистых растворов [1, 2].

Цель работы—термографическим и рентгенофазовым методами исследования выявить процессы, протекающие в многокомпонентной системе стекольной шихты на основе щелочно-силикатного материала (продукта карбонизации щелочно-кремнеземистых растворов)—ереванита-11, в зависимости от условий ее приготовления.

Термо- и рентгенографическому анализам были подвергнуты образцы шихты медицинского стекла марки «ХТ», приготовленные как ручным, так и механическим перемешиванием в двухвалковом смесителе [3, 5]. Термографические кривые были сняты на оптическом пирометре, а рентгенографические—в камере РКД с железным анодом (30 кВт, 10 мА, экспозиция—8 ч).

Как следует из кривых рисунка, шихта, приготовленная на основе ереванита-11 механическим перемешиванием с влажностью 47%

(кр. 9), имеет эндотермический эффект при 60, 170, 240, 510, 760°, тогда как эндотермические эффекты шихты, приготовленной ручным перемешиванием (кр. 7, 8), значительно отличаются от первоначальной.

На наш взгляд, при интенсивном перемешивании в лабораторном смесителе происходит энергичное столкновение частиц компонентов шихты, за счет чего повышается температура среды и открываются новые поверхности интенсивного взаимодействия, способствующие образованию новых сложных комплексных соединений и веществ.

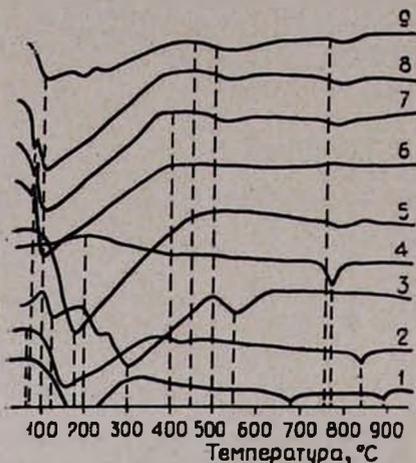


Рис. Кривые ДТА шихты и отдельных компонентов: 1 —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2 —  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; 3 —  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; 4 —  $\text{BaCO}_3$ ; 5 —  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 6 — срewanит-II; 7, 8 — шихта, приготовленная ручным перемешиванием; 9 — шихта, приготовленная механическим перемешиванием.

Эндотермические эффекты шихты, полученной механическим перемешиванием при 60, 170, 240°, указывают на удаление как свободной, так и связанной воды из некоторых кристаллогидратов ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Эндотермические эффекты при 510, 760° соответствуют, по-видимому, разложению некоторых компонентов шихты ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ), а также ее расплавлению (760°). Не исключено удаление хемосорбированной воды из аморфного кремнезема при указанных температурах. Этим и объясняется тот факт, что при 4—5-минутном перемешивании смеси компонентов в двухвалковом смесителе шихта превращается в тестообразную массу [3, 5].

Очевидно, при энергичном перемешивании из-за трущихся частиц повышается температура шихты до 35—50°, и в указанном температурном интервале, кроме свободной влаги, содержащейся в ерewanите, вода выделяется по всей поверхности путем отщепления кристаллизационной воды от гидросиликатов и десятиводной соды, повышая этим общее свободовлажностное содержание.

Для шихты же аналогичного состава, полученной при ручном перемешивании, кривые ДТА имеют ряд отличительных особенностей (кр. 7, 8), в частности, на них отсутствуют эндотермические эффекты при 170, 240°. Эндотермические эффекты двух шихт при 70, 100°, приготовленные ручным перемешиванием (кр. 7, 8), адекватны эффектам ерewanита-II (кр. 6). Указанные эффекты отсутствуют в шихте, полученной при ме-

халическом перемешивании в смесителе (кр. 9). Начиная с 350° и выше эндотермические эффекты кривых ДТА трех шихт, полученных разными способами перемешивания, идентичны и отличаются от эндотермических эффектов отдельных компонентов (кр. 1—6). Некоторое соответствие наблюдается на слабом фоне эндотермических эффектов. Наблюдаемые расхождения на кривых ДТА указанных трех шихт объясняются тем, что, возможно, при перемешивании во влажной среде на поверхности твердой фазы образуются простые и сложные гидросиликаты и другие вещества. Именно по этой причине при остывании тестообразной шихты происходит частичная гидратация компонентов, и шихта вновь частично затвердевает [3]. Указанные реакции протекают, по-видимому, неполностью, до некоторой глубины частиц. Это свидетельствует о том, что в шихтах еще остаются непрореагировавшие компоненты. Подтверждением тому — рентгенографические снимки шихт и отдельных компонентов.

В таблице приведены межплоскостные расстояния и интенсивности дифракционных максимумов шихт, приготовленных различными способами в сравнении с известными данными межплоскостных расстояний отдельных компонентов, входящих в их состав.

Таблица

Интенсивности линий и межплоскостные расстояния шихт  
и Ереванита-11

Ер-11		Шихта № 1		Шихта № 2		Шихта мех. перем.	
<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>
5	4,01	40	4,82	90	4,78	48	5,64
5	3,26	12	3,71	40	3,87	100	4,79
5	2,22	20	2,61	100	3,71	32	4,27
		10	2,15	42	2,15	80	3,66
		10	2,01	39	2,04	48	2,84
		10	1,93	39	1,94	50	2,82
				26	1,68	16	2,42
						16	2,38
						16	2,14
						16	2,03
						16	2,00

Между межплоскостными расстояниями (*d/n*) отдельных шихт и компонентов имеются большие расхождения. В двух видах шихт, приготовленных при ручном перемешивании компонентов с различными влажностями (шихта № 1 влажностью 30%, № 2—45%), имеются некоторые максимумы с одинаковыми межплоскостными расстояниями. Шихта, полученная при энергичном перемешивании компонентов в двухвалковом механическом смесителе, в основном отличается от предыдущих шихт и отдельных компонентов по величине межплоскостных расстояний. Это

указывает на то, что при различных способах приготовления шихты, в зависимости от условий их перемешивания и влажности между отдельными составляющими многокомпонентной системы, происходят взаимодействия различной интенсивности и характера с получением ряда гидросиликатов и других веществ. Некоторые слабо выраженные максимумы—результат того, что в шихтах все же остаются непрореагировавшие компоненты, что видно из термографических кривых рисунка.

При сравнении межплоскостных расстояний шихт с соответствующими данными, приведенными в [6, 7], выясняется, что рентгенограммы шихт, кроме дифракционных максимумов с межплоскостными расстояниями (d/n) 4,82; 3,66; 2,82; 2,03; 1,68, соответствующими  $Al(OH)_3$ ;  $BaCO_3$  и другим компонентам, имеют также дифракционные максимумы (d/n)—4,27; 2,84; 2,42; 2,61; 3,87; 3,71; 2,15, очевидно, принадлежащие минералам  $AlBO_3$ ;  $Na_2[Si_2O_6]$ ;  $Na_2B_2O_7$ ;  $Al(OH)_2[Si_4O_{10}]_n \cdot H_2O$ ;  $Na[AlSiO_4]$ ;  $Na_2Ca_2O_7 \cdot R_2O$ ;  $2Na_2O \cdot 8CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ .

Дифракционные максимумы с межплоскостными расстояниями 4,78; 2,38; 1,68; 1,93, вероятно, соответствуют более сложным комплексным соединениям, химический состав которых не определен.

Из вышесказанного следует, что в шихтах, приготовленных на основе продуктов карбонизации щелочно-кремнеземистых растворов, в отличие от шихт на основе традиционных материалов, уже при низких температурах (до  $100^\circ$ ) отмечается низкотемпературное взаимодействие между шихтообразующими компонентами. По-видимому, за счет образовавшихся гидросиликатов увеличиваются склеивающие способности частиц, и шихта гранулируется хорошо с получением гранул высокой прочности и с гладкой поверхностью [3, 4].

Исследования показали, что такие шихты в стекловаренных печах варятся ниже обычной температуры по сравнению с традиционными шихтами на основе природного песка и соды.

ՀԻՄՆԱՍԻՐԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՐԲՈՆԱՑՈՒՄԻՑ ԱՌԱՋԱՑԱԾ  
ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊԱՏՐԱՍՏՎԱԾ ԱՊԱԿՅԱ ԲՈՎԱԽԱՌՆՈՒՐԿՆԵՐԻ  
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԹԵՐՄՈԳՐԱՖԻԿ ԵՎ ՌԵՆՏԳԵՆՈԳՐԱՖԻԿ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ և Պ. Ս. ՇԱՄԻՐՅԱՆ

Հետազոտված են հիմնասիրիկատային, մասնավորապես իննը ջրանոց նատրիումի մեթասիրիկատի, լուծույթների կարբոնացումից առաջացած արգասիքների (երևանիտներ) հիման վրա պատրաստված բժշկական «ХТ» մարկայի ապակու բովախառնուրդի ուսումնասիրությունը թերմոգրաֆիկ և ռենտգենոգրաֆիկ մեթոդներով:

Ցույց է տրվել, որ հիմնասիրիկատային լուծույթների վարբոնացումից առաջացած նյութերի հիման վրա պատրաստած ապակիների բովախառնուրդներում բովախառնուրդ գոյացնող առանձին միացութայինների միջև ընթանում են ցածր ջերմաստիճանային (մինչև  $100^\circ$ ) փոխազդեցություններ (սիրիկատագոյացում), որոնք օգնում են սովոր հատիկների առաջացմանը և ապակու եփման ջերմաստիճանի իջեցմանը:

# STUDIES OF GLASS CHARGES OBTAINED ON THE BASIS OF CARBONIZATION PRODUCTS OF ALKALI-SILICATE-SOLUTIONS BY THERMOGRAPHIC AND ROENTGENOGRAPHIC METHODS

M. S. MOVSESSIAN and P. S. SHAMIRIAN

Glass charges for medical purposes, which have been obtained on the basis of carbonization products of alkali-silicate-solutions, particularly nonahydrate sodium metasilicate solutions (yerevanites) have been studied by thermographic and rentgenographic methods.

It has been shown that in these glass charges, depending of mixing conditions, low temperature interactions (up to 100°C) take place among the charge-forming components (silicate formation), which promote the formation of strong granules and lower the melting temperature of the glass.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Химия и технология глинозема, Тр. Всесоюзн. совещание по химии и технологии глинозема, Изд. НТИ СХ Арм. ССР, Ереван, 1964, стр. 421.
2. М. Г. Манвелян, Авт. свид. СССР № 72427, Бюлл. изобр. № 8, 1948.
3. М. С. Мовсесян, А. А. Пахлеванян, М. К. Аветисова, С. М. Айрапетян, М. Е. Манукян, А. А. Хачатрян, Стекло и керамика, 1977, 14.
4. М. С. Мовсесян, М. Е. Манукян, Э. М. Сорокина, Стекло и керамика, 1979, 9.
5. М. С. Мовсесян, Сб. рефератов НИР и ОКР химии и химической промышленности, № 45, 1978, стр. 8.
6. Cumulate alphabetical and Grouped numerucal index of X-Ray diffraction data ASTM Including the fifth set cards, Philadelphia, USA, 1953.
7. Powder diffraction file, 1969 (index. ASTM).

## МОЛИБДЕНОСИЛИКАТЫ НЕКОТОРЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВОГО РЯДА И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ АНАЛИТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Ф. В. МИРЗОЯН, В. М. ТАРАЯН и З. А. КАРАПЕТЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван.  
 Ереванский государственный университет

Поступило 28 XII 1979

Установлены оптимальные условия образования молибденокремневой гетерополи-  
 кислоты (МКК), основываясь на светопоглощении ацетоновых растворов твердофазных  
 соединений последней с основными красителями (ОК) трифенилметанового ряда: бран-  
 лиантовым зеленым (БЗ), малахитовым зеленым (МлЗ) и метиловым зеленым (МЗ).

Одновременное образование твердофазных солей ОК с изополимолибдат-ионами  
 подавляется действием азотной кислоты или добавленным оксалат-иона. Ацетоновые  
 растворы ОК-МКК соединений обладают высокими значениями молярного коэффи-  
 циента погашения ( $\epsilon_{\text{БЗ-МКК}} = 4,3 \cdot 10^5$ ,  $\epsilon_{\text{МлЗ-МКК}} = 3,2 \cdot 10^5$  и  $\epsilon_{\text{МЗ-МКК}} = 4,8 \cdot 10^5$ ),  
 что позволило разработать высокочувствительный метод определения микроколи-  
 честв кремния.

Рис. 7, табл. 5, библиографические ссылки 13.

Число работ, посвященных аналитическому определению микроко-  
 личеств кремния в виде молибденосиликатов основных красителей, огра-  
 ниченно [1—8].

В настоящей работе приводятся результаты подробного изучения  
 особенностей образования как самой МКК, так и продуктов ее взаимо-  
 действия с основными красителями с целью обеспечения индивидуаль-  
 ности их образования и разработки методики аналитического определе-  
 ния микроколичеств кремния.

### Экспериментальная часть

*Реагенты и аппаратура.* Применяли:  $10^{-2}$  моль/л водный раствор  
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (рН 2,6), концентрация которого была установлена гравиметрически [9]; 0,12 моль/л раствор  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2), 0,2 моль/л вод-  
 ный раствор  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  («ч. д. а.»);  $\text{HNO}_3$  («ос. ч.»,  $d = 1,41$ ); 0,1% водный  
 раствор реагента-красителя ОК («ч. д. а.»), ацетон («ч. д. а.»). Рабочие  
 растворы получали разбавлением исходных растворов дистиллированной  
 водой и хранили в полиэтиленовой посуде.

Оптическую плотность ( $A$ ) исследуемых ацетоновых растворов измеряли спектрофотометром СФ-4А ( $\lambda_{\text{МЗ}} = 620 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{БЗ}} = 630 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{МЗ}} = 640 \text{ нм}$ ,  $l = 0,1 \text{ см}$ ), а равновесный рН водной фазы — потенциометром рН-340. Твердофазные соединения отделяли центрифугированием исследуемых растворов в течение 1—2 мин на лабораторной центрифуге марки ЦЛК-1 (3000 об/мин).

### Результаты и их обсуждение

*Устойчивление условий образования МКК.* Оптимальная для количественного образования МКК кислотность и концентрация молибдат-иона были определены на основе светопоглощения продукта внешнесферного взаимодействия МКК с ОК. В этом варианте светопоглощение не зависит от внутренней координационной сферы МКК и определяется природой ОК, выходом и составом ОК-МКК соединений [6—8].

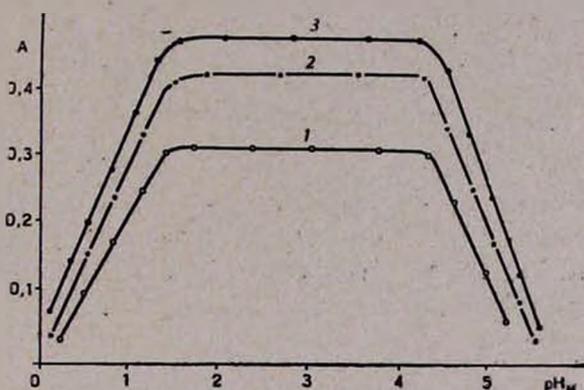


Рис. 1. Зависимость выхода МКК от кислотности среды ( $\text{pH}_n$ ):  $[\text{SiO}_3^{2-}] \cdot 10^{-5}$ ,  $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. 1 —  $[\text{МлЗ}] = 2,74 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $\text{pH}_n 0,75$ ; 2 —  $[\text{БЗ}] = 4,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $\text{pH}_n 2,4$ ;  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,08$  моль/л. 3 —  $[\text{МЗ}] = 5,16 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $\text{pH}_n = 1,15$ .

На рис. 1 приведена зависимость  $A$  ацетоновых растворов ОК-МКК соединений от начальной кислотности ( $\text{pH}_n$ ), для измерения которой были поставлены отдельные опыты. Приведенный на рис. 1 интервал кислотности ( $\text{pH}$  1,5—4,2) указывает на оптимальные условия образования самой МКК и практически не зависит от природы применяемого ОК [8].

*Условия выделения твердофазных ОК-МКК соединений.* Изучена зависимость выхода ОК-МКК соединений от конечной кислотности ( $\text{pH}_k$ ) при постоянных  $\text{pH}_n$  и различной концентрации молибдат-иона.

Как показывают данные, приведенные на рис. 2, при  $\text{pH}_n$  2,0 и концентрации молибдат-иона, равной  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, ацетоновые растворы МлЗ-МКК соединения обеспечивают максимальное и практически постоянное значение  $A$  (0,32) при  $\text{pH}_k$  0,45—1,7 (рис. 2, кр. 1).

Однако оптимальный интервал  $pH_x$  ограничен значениями  $A_{хол}$  (рис. 2, кр. 1') и равен 0,45—1,2. Повышение концентрации молибдат-иона вдвое приводит к сужению оптимального интервала  $pH_x$  0,4—0,7, поскольку изополимолибдат-ионы осаждаются в более кислых условиях (рис. 2, кр. 2, 2'). 8-кратное повышение концентрации молибдат-иона еще больше сужает интервал  $pH_x$  (0,35—0,5) (кр. 3, 3', рис. 2).

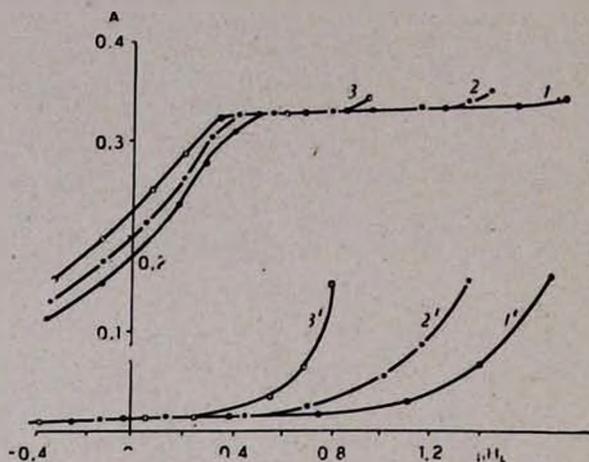


Рис. 2. Зависимость выхода соединений МлЗ с МКК (1, 2, 3) и изополимолибдат-ионами (1', 2', 3') от конечной кислотности ( $pH_x$ ).  $[SiO_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $pH_n$  2,0,  $[МлЗ] = 2,74 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[MoO_4^{2-}] \cdot 10^3$ : 1, 1' — 1,2; 2, 2' — 2,4; 3, 3' — 9,6.

Аналогичная закономерность наблюдается при изучении зависимости выхода БЗ-МКК соединения от конечной кислотности (рис. 3).

При концентрации молибдат-иона, равной  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, и  $pH_n$  2,0 оптимальный интервал конечной кислотности  $pH_x$  0,75—1,3 (рис. 3, кр. 1, 1'). Увеличение концентрации молибдат-иона вдвое сужает интервал  $pH_x$  до 0,7—0,9 (рис. 3, кр. 2, 2').

Изучение зависимости выхода соединений МЗ-МКК от конечной кислотности, подробно приведенное в работе [7] показало, что при концентрации молибдат-иона, равной  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, оптимальный интервал  $pH_x$  1,05—1,25.

Большой интерес представляет возможность выделения ОК-МКК соединений из менее кислых сред, т. е. при условиях образования самой МКК (рис. 1). Этому мешает одновременное выделение в осадок соединений ОК с изополимолибдат-ионами, обладающими аналогичными с соответствующими ОК-МКК соединениями спектральными характеристиками. Для маскировки избыточного количества молибдат-иона была применена щавелевая кислота. Результаты исследований зависимостей выхода ОК-МКК соединений от кислотности среды при различной исходной концентрации оксалат-иона приведены на рис. 4, 5 и 6.

Как видно из данных, приведенных на рис. 4, при концентрации молибдат- и оксалат-ионов, равной  $(1,2-4,8) \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $(1,0-8,0) \cdot 10^{-2}$  моль/л, соответственно, оптимальный интервал кислотности образования и выделения МлЗ-ММК соединения  $\text{pH}_k$  1,4—4,25.

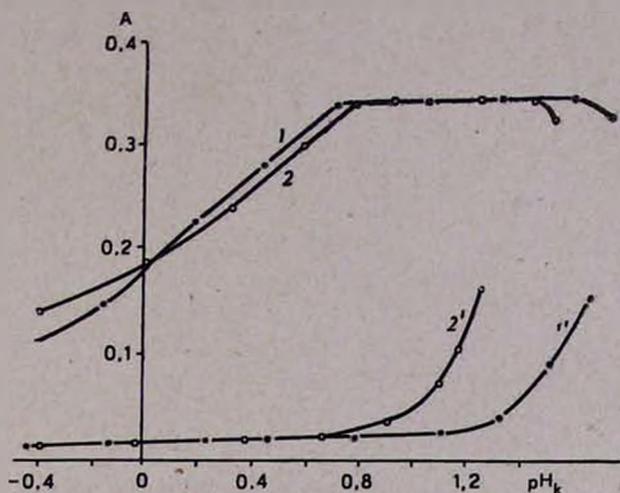


Рис. 3. Зависимость выхода соединений БЗ с ММК (1, 2) и изополимолибдат-ионами (1', 2') от конечной кислотности ( $\text{pH}_k$ ).  $[\text{SiO}_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $\text{pH}_n$  2,0,  $[\text{БЗ}] = 4,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $[\text{MoO}_4^{2-}]$ , моль/л  $\cdot 10^3$ : 1, 1'—1,2; 2, 2'—2,4.

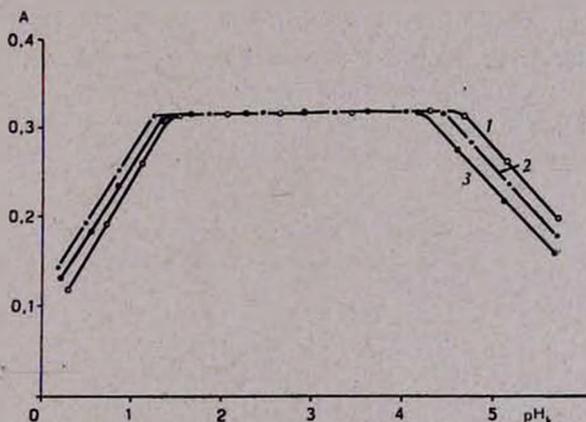


Рис. 4. Зависимость выхода соединения МлЗ—ММК от  $\text{pH}_k$  при различной исходной концентрации оксалат-иона.  $[\text{SiO}_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\text{pH}_n$  2,1,  $[\text{МлЗ}] = 2,74 \cdot 10^{-4}$  моль/л.  $[\text{MoO}_4^{2-}]$ , моль/л  $\cdot 10^3$ : 1, 1', 2, 2'—1,2; 3, 3'—4,8.  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ , моль/л  $\cdot 10^2$ : 1, 1'—1,0; 2, 2', 3, 3'—8,0.  $A_{\text{хол}} < 0,005$ .

Количественный выход БЗ-ММК соединения при концентрации молибдат-иона, равной  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, и оксалат-иона— $8,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л имеет место в интервале  $\text{pH}_k$  1,7—4,4 (рис. 5, кр. 2,2'). Снижение концентрации оксалат-иона до  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л приводит к увеличению

$A_{\text{хол}}$  и, следовательно, к сужению оптимального интервала кислотности  $\text{pH}_k$  2,2—3,5 (рис. 5, кр. 1,1').

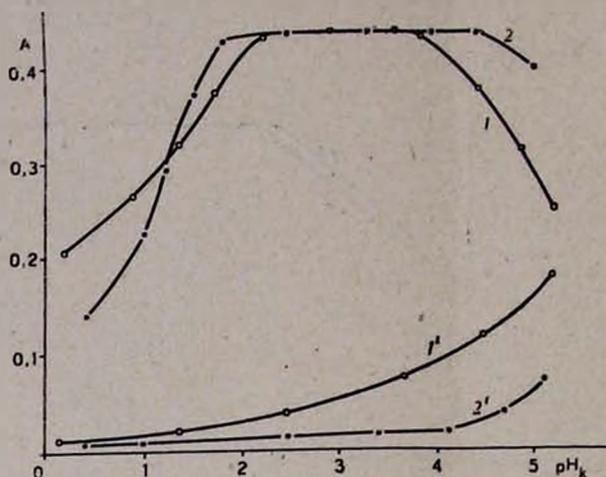


Рис. 5. Зависимость выхода соединений БЗ с МКК (1, 2) и изополимолибдат-ионами (1', 2') от  $\text{pH}_k$ , при различной исходной концентрации оксалат-иона.  $[\text{SiO}_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $\text{pH}_n$  2,1,  $[\text{BЗ}] = 4,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ , моль/л  $\cdot 10^2$ : 1, 1' — 1,0; 2, 2' — 8,0.

Сопоставление данных зависимостей выхода БЗ-МКК соединений от конечной кислотности в отсутствие (рис. 3) и в присутствии (рис. 5) оксалат-иона указывает на заметно более высокую чувствительность ( $\epsilon = 4,3 \cdot 10^5$ ) в последнем варианте. Это обстоятельство однозначно указывает на изменение состава образующегося в этих условиях БЗ-МКК соединения.

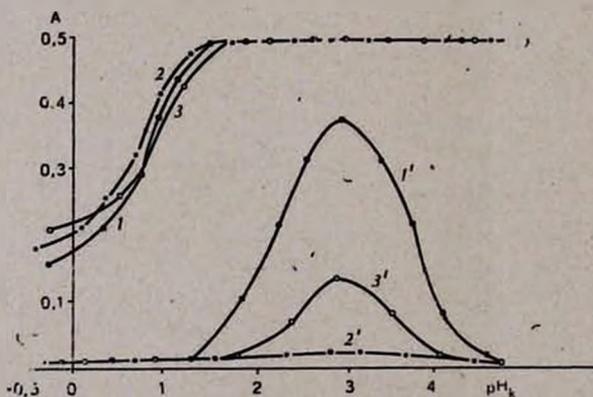


Рис. 6. Зависимость выхода соединений МЗ с МКК (1, 2, 3) и изополимолибдат-ионами (1', 2', 3') от  $\text{pH}_k$  при различной исходной концентрации оксалат-иона.  $[\text{SiO}_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\text{pH}_n$  2,1,  $[\text{МЗ}] = 5,14 \cdot 10^{-4}$  моль/л.  $[\text{MoO}_4^{2-}]$ , моль/л  $\cdot 10^2$ : 1, 1', 2, 2' — 1,2; 3, 3' — 4,8.  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ , моль/л  $\cdot 10^2$ : 1, 1' — 1,0; 2, 2', 3, 3' — 8,0.

Количественный выход МЗ-МКК соединения в присутствии  $8,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л концентрации оксалат-иона и  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л молибдат-иона наблюдается в интервале  $pH_k$  1,3–4,5 (рис. 6, кр. 2,2'). 8-кратное снижение концентрации оксалат-иона (рис. 6, кр. 1,1') или же 4-кратное увеличение концентрации молибдат-иона (рис. 6, кр. 3,3') приводит к заметному образованию простых солей МЗ с изополимолибдат-ионами в интервале  $pH$  1,6–4,2 (рис. 6, кр. 1',3').

Для каждой из приведенных систем была исследована зависимость выхода ОК-МКК соединений от концентрации реагента-красителя. Как показали соответствующие эксперименты, независимо от  $pH_k$  количественный выход соединений имеет место при  $(1,5–8,2) \cdot 10^{-4}$  моль/л концентрации МлЗ,  $(3,4–9,2) \cdot 10^{-4}$  моль/л БЗ и  $(2,6–9,8) \cdot 10^{-4}$  моль/л – МЗ. Дальнейшее повышение концентрации ОК приводит к заметному выделению изополимолибдатов соответствующих ОК.

*Состав ОК-МКК соединений.* Отношение ( $n$ ) основных компонентов (ОК и МКК) в образующемся ионном ассоциате было определено методом изомолярных серий (табл. 1). В указанных концентрационных условиях соотношение основных компонентов равно 4, кроме системы БЗ-МКК (при  $pH_k$  0,7) в отсутствие оксалат-иона. При этом  $n=3$ . По-видимому, в этих условиях осаждается кислая соль МКК, содержащая три однозарядных катиона БЗ. Повышение  $pH_k$  до 2,0–4,0 создает условия для замещения всех атомов водорода катионами БЗ.

Таблица 1'

Данные изомолярных серий для системы ОК–МКК

$pH_{II}$	$pH_k$	ОК	$[MoO_4^{2-}]$ , моль/л · 10 <sup>3</sup>	$[C_2O_4^{2-}]$ , моль/л · 10 <sup>2</sup>	$\sum [SiO_3^{2-}] + [OK]$ , моль/л · 10 <sup>5</sup>	ОК : МКК
2,1	0,65	МлЗ	1,2	—	4,0; 6,0	4:1
2,2	0,7	БЗ	1,2	—	4,0; 6,0	3:1
2,2	4,1	БЗ	1,2	1,0	4,0; 8,0	4:1
2,1	3,7	МЗ	1,2	8,0	4,0; 8,0	4:1

Достоверность установленного состава ОК-МКК соединений подтверждается и тем, что  $\varepsilon$  образующегося соединения во всех случаях равно в  $n$  раз больше  $\varepsilon$  самого красителя, определенного в том же растворителе ( $\varepsilon_{МлЗ} = 0,77 \cdot 10^5$ ;  $\varepsilon_{БЗ} = 1,15 \cdot 10^5$ ;  $\varepsilon_{МЗ} = 1,2 \cdot 10^5$ ). Фактически при связывании ОК в ОК-МКК соединение его спектральные характеристики сохраняются и происходит лишь возрастание  $\varepsilon$  образующегося соединения в соответствии с составом последнего.

Это обстоятельство подтверждает объективность данных, полученных методом изомолярных серий. Одновременно оно свидетельствует и о практически количественном выделении ОК-МКК соединений, что было установлено и несколько иным способом. Осадки ОК-МКК соединений после их выделения при соответствующих оптимальных условиях разрушали, растворяя в 0,5 мл конц.  $HNO_3$  ( $d=1,41$ ) с одновременным на-

греванием в течение 5—10 мин на водяной бане. После этого в полученном растворе заново создавали оптимальные условия для выделения соответствующего ОК-МКК соединения. Полученные при этом осадки после их отделения центрифугированием растворяли в ацетоне и фотометрировали. Были получены практически те же значения. А, что и при первоначальном выделении ОК-МКК соединения.

Для выяснения состава внутренней координационной сферы вышеуказанных соединений был проведен анализ на содержание молибдена в этих соединениях, полученных при различных условиях. Осадок ОК-МКК соединения, полученный при установленных выше оптимальных условиях и содержащий  $1 \cdot 10^{-7}$  г-ион кремния, после отделения центрифугированием в той же пробирке растворяли в 2,5 мл конц.  $H_2SO_4$  ( $d = 1,83$ ). Полученный раствор осторожно переносили в 25 мл мерную колбу. Пробирку несколько раз обмывали небольшими порциями дистиллированной воды и последние переносили в ту же мерную колбу.

В полученном растворе молибден (VI) определяли роданидным методом [11]. Во избежание наложения полос поглощения реагента-красителя и роданида молибдена последний отделяли экстракцией 10 мл бутилацетата\*. Экстракт фотометрировали при 460 нм. Одновременно проводили «холостой» опыт ( $A_{хол} \leq 0,025$ ). Содержание молибдена определяли по предварительно заготовленному градуировочному графику.

Результаты анализа ОК-МКК соединений по молибдену приведены в табл. 2, в которую включены и результаты определения молибдена в ионном ассоциате КФ-МКК\*\*.

Как видно из данных табл. 2, независимо от начальной кислотности, концентрации молибдат-иона, конечной кислотности и природы ОК, т. е. независимо от внешнесферного состава исследуемых соединений, соотношение концентраций молибдена и кремния (в г-ион) постоянно и равно восьми, т. е. образование ОК-МКК соединений происходит на основе ненасыщенного 8-молибденокремневой гетерополиоксидной кислоты.

*Химико-аналитические характеристики (МлЗ)<sub>4</sub> МКК соединения.* Вышеприведенные результаты свидетельствуют о том, что все изученные нами молибденосиликаты с успехом могут быть применены для разработки соответствующего абсорбциометрического метода определения кремния.

Учитывая то обстоятельство, что МлЗ-МКК соединение, независимо от условий его образования, имеет постоянный состав, соответствующий осадок компактен, быстро выделяется и, наконец, что особенно важно, в условиях его выделения изополимолибдаты вовсе не образуются ( $A_{хол} = 0,00$ ), методика определения силикат-иона нами разработана именно с применением этого соединения. При выбранных оптимальных условиях ( $[Na_2MoO_4] = 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $pH_n$  1,5—4,0;  $pH_k$  0,5—1,1;  $[МлЗ] = 2,74 \cdot 10^{-4}$  моль/л) предел обнаружения кремния ( $C_{min}$ ), оп-

\* Однократной экстракцией количественно извлекается роданид молибдена.

\*\* Условия образования КФ МКК соединения описаны ранее [8].

ределенный на основании 10 параллельно поставленных «холостых» опытов, по 3S-критерию, составляет 0,0056 мкг/мл (конечный объем 10 мл). Относительное стандартное отклонение при определении кремния ( $Sr$ ) было рассчитано в широком интервале концентрации силикат-иона, на основании 10 параллельно поставленных опытов. Результаты расчетов приведены на рис. 7 в виде графика и показывают, что нижним пределом ( $C_{II}$ ) определения кремния можно считать 0,006 мкг/мл, при котором  $Sr=0,33$ . Верхний предел определения составляет 0,64 мкг/мл (конечный объем 10 мл).

Таблица 2  
Результаты анализа осадков ОК-МКК соединений

$[MoO_4^{2-}]$ , моль/л · 10 <sup>3</sup>	ОК	pH <sub>н</sub>	pH <sub>к</sub>	Mo (VI), г-ион · 10 <sup>7</sup>	ОК : *Si (IV) : Mo (VI)
1,2	МЛЗ	2,1	0,7	8,1 ± 0,05	4 : 1 : 8,1
1,2		4,0	4,0	8,0 ± 0,05	4 : 1 : 8,0
1,2	БЗ	3,8	0,8	7,8 ± 0,1	3 : 1 : 7,8
1,2		2,0	0,8	8,1 ± 0,1	3 : 1 : 8,1
		1,5	0,8	7,9 ± 0,05	3 : 1 : 7,9
		2,0	3,5	7,8 ± 0,15	4 : 1 : 7,8
		3,6	3,5	8,2 ± 0,2	4 : 1 : 8,2
1,2	КФ	4,0	0,85	7,8 ± 0,2	4 : 1 : 7,8
1,2		2,1	0,85	8,2 ± 0,2	4 : 1 : 8,2
1,2		1,6	0,85	8,0 ± 0,15	4 : 1 : 8,0
1,2		4,0	4,0	7,9 ± 0,15	4 : 1 : 7,9
1,2	МЗ	2,0	1,1	8,0 ± 0,1	4 : 1 : 8,0
1,2		2,0	0,2	8,1 ± 0,15	2 : 1 : 8,1
1,2		2,0	4,0	7,8 ± 0,2	4 : 1 : 7,8
4,8		2,0	1,0	8,2 ± 0,2	4 : 1 : 8,2
4,8		2,0	4,0	7,9 ± 0,15	4 : 1 : 7,9

\* Соотношение ОК : Si (IV) дается по данным изомолярных серий в отношении  $\sigma_{ОК-МКК} / \sigma_{ОК}$ .

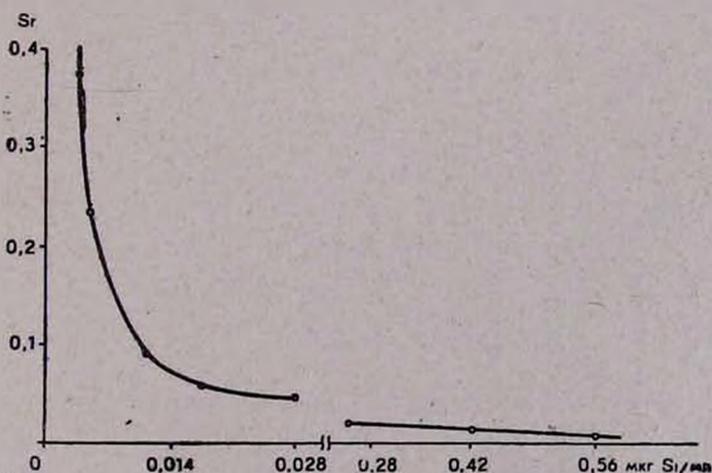


Рис. 7. Зависимость  $Sr$  от определяемой концентрации кремния.

В табл. 3 приведены соотношения концентраций (моли) элементов, не мешающих определению силикат-иона при его  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л концентрации. Разработанная методика была применена для определения кремния в реактивах: КОН, NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Правильность результатов анализа проверена методом добавок (табл. 4), а также результатами определения кремния в стандартном образце стали (табл. 5). Метод применен также при определении кремния в различных почвенных водных вытяжках. При этом отпадает необходимость предварительного перевода полимерных форм в мономерно-димерную, поскольку при образовании МКК происходит деполимеризация силикатов [12, 13].

Таблица 3  
Избирательность реакции МЛЗ с МКК  
(взято 0,28 мкг Si/мл)

Ион элемента	Э: Si, моли	Ион элемента	Э: Si, моли
Na	120000	Te (IV)	80
K	120000	Pd	11
Sr	60000	In	10
Cu	30000	P (V)	10
Ni	21000	As (V)	8
Co	12000	Al	5
Mg	10000	Hg (II)	5
Ba	10000	Fe (III)	1
Li	7500	Ti (III)	1
Ca	1000	Ga	0.5
B	500	Ge	0.2

Таблица 4  
Правильность результатов анализа.  
Проверка методом добавок  $n=12$ ;  $p=0,95$

Объект анализа	Введено Si, мкг	$\bar{c}$ , мкг	$S$ , мкг	$\Delta \bar{c}$ , мкг	$\Delta \bar{c} \pm \delta_{\Delta \bar{c}}$ , мкг
KOH	—	2,38	0,059	0,01	$0,01 \pm 0,04$
	0,70	3,10	0,064	0,72	$0,72 \pm 0,05$
	1,40	3,79	0,074	1,42	$1,42 \pm 0,07$
	2,80	5,16	0,079	2,80	$2,80 \pm 0,06$
NaOH	—	2,61	0,070	0,02	$0,02 \pm 0,04$
	0,70	3,30	0,096	0,69	$0,69 \pm 0,06$
	1,40	4,00	0,099	1,39	$1,39 \pm 0,06$
	2,80	5,40	0,078	2,78	$2,78 \pm 0,07$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	—	1,40	0,068	0,02	$0,02 \pm 0,05$
	0,58	1,97	0,082	0,58	$0,58 \pm 0,07$
	1,12	2,51	0,078	1,13	$1,13 \pm 0,06$
	1,68	3,07	0,080	1,68	$1,68 \pm 0,07$

Правильность результатов анализа.  
Проверка по стандартному образцу стали (№ 131)

Аттестационное содержание Si, %	$m' = 0,01$ т, мкг	$n$	$\bar{c}$ , мкг	$S$	$\bar{c} \pm \delta$ ( $p=0,95$ )
0,36	1000	12	3,59	0,082	$3,59 \pm 0,05$

**Методика определения.** К предварительно нейтрализованному исследуемому раствору, содержащему 0,06—6,40 мкг Si и находящемуся в конической центрифужной пробирке, добавляют 0,5 мл 0,024 моль/л  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , 0,1—0,5 мл 0,2 н  $\text{HNO}_3$  и 3 мл воды. Для измерения  $\text{pH}_n$  ставят отдельный опыт ( $\text{pH}_n$  должен быть в интервале 1,5—4,2). Содержимое размешивают и оставляют на 10—15 мин для полного образования МКК. Затем добавляют 0,4—3,0 мл 2 н  $\text{HNO}_3$  (или же 0,4—8,0 мл 0,2 н  $\text{HNO}_3$  и 4 мл 0,2 моль/л  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), 1 мл 0,1% водного раствора МлЗ и доводят объем водой до 10 мл. Раствор вновь размешивают до заметного образования твердофазного (МлЗ)<sub>4</sub>МКК соединения, отделяют последний 1—2-минутным центрифугированием на лабораторной центрифуге ЦЛК-1 (3000 об/мин), раствор декантируют и измеряют  $\text{pH}_k$ , который должен быть в интервале 0,5—1,1 без применения оксалат-иона или же в интервале 1,4—4,5 с применением  $8,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л оксалат-иона. Осадок в той же пробирке растворяют в 10 мл ацетона и полученный раствор фотометрируют при 620 нм, по отношению к «холостому» раствору\*. Количество кремния определяют по предварительно снятому градуировочному графику или же методом добавок.

**ՏՐԻՑԵՆԻԿԱՄԵԹԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԻ  
ՄՈՒԻԲԴԵՆԱՍՈՒԿԿԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՆԱԼԻՏԻԿ ԿԻՐԱՌՄԱՆ  
ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ**

Յ. Վ. ՄԻՐՁՈՅԱՆ, Վ. Մ. ԲԱՌԱՅԱՆ Լ Չ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ծննելով տրիցենիկմեթանային շարքի հիմնային ներկանյութեր (Հն) դահանկե վանաչի (ԴԿ), շողակեն կանաչի (ՇԿ) և մեթիլային կանաչի (ՄԿ) հետ մոլիբդենասիլիկաթթվի (ՄԱԹ) առաջացրած դժվարալուծ միացությունների ացետոնային լուծույթների լուսակլանման մեծությունից, հաստատվել են ՄԱԹ-ի առաջացման ամենաբարենպաստ պայմանները:

Իզոպոլիմոլիբդատ-իոն-Հն կարծրաֆազ միացությունների միաժամանակյա առաջացումը ճնշվել է ազոտական թթվի կամ օքսալատ-իոնի ավելացմամբ:

\* Раствор, приготовленный аналогично исследуемому; вместо анализируемого раствора добавляется вода.  $A_{\text{хол}} = 0,00$  при  $l = 0,1$  см.

Հն-ՄՍԹ միացությունների ացետոնային լուծույթները ունեն մարման մոլյար գործակցի բարձր արժեքներ՝  $\epsilon_{\gamma\text{-ՄՍԹ}} = 3,2 \cdot 10^5$ ,  $\epsilon_{\beta\text{-ՄՍԹ}} = 4,3 \cdot 10^5$  և  $\epsilon_{\delta\text{-ՄՍԹ}} = 4,8 \cdot 10^5$ :

Դհ-ՄՍԹ միացության առաջացման հիման վրա մշակվել է սիլիկատ-իոնի լուսաչափական որոշման ղգայուն մեթոդ:

## MOLYBDOSILICATES OF SOME TRIPHENYLMETHANE DYES AND THE POSSIBILITY OF THEIR ANALYTICAL APPLICATION

F. V. MIRZOYAN, V. M. TARAYAN and Z. A. KARAPETIAN

The optimal conditions of molybdosilicon heteropolyacid (MSA) formation have been established on the basis of light adsorption studies of acetone solutions of solid-phase compounds of MSA with basic dyes (BD): brilliant green (BG), malachite green (MeG), and methyl green (MG).

The simultaneous formation of BD-isopolymolybdate ion solid-phase compounds was excluded by the addition of  $\text{HNO}_3$  or oxalate ions. The molar extinction coefficients of BD-MSA compounds in acetone have been found to be very high:  $\epsilon_{\text{MeG-MSA}} = 3.2 \cdot 10^5$ ;  $\epsilon_{\text{BG-MSA}} = 4.3 \cdot 10^5$  and  $\epsilon_{\text{MG-MSA}} = 4.8 \cdot 10^5$ .

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, А. Голковска, Chem. analyt. (Polska), 11, 1091 (1966).
2. З. Ф. Шахова, Е. Н. Дорохова, Е. И. Миронцева, ЖНХ, 13, 2743 (1968).
3. А. К. Бабко, Е. М. Иващкович, ЖАХ, 27, 120 (1972).
4. А. Galkowska, L. Pszonicki, Talanta, 20, 749 (1973).
5. А. Т. Пилипенко, Ю. Ф. Шкаравский, Укр. хим. ж., 42, 1183 (1970).
6. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, З. А. Карапетян, ДАН АрмССР, 63, 168 (1976).
7. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, З. А. Карапетян, Зав. лаб., 44, 1184 (1978).
8. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, З. А. Карапетян, ЖАХ, 34, 1515 (1979).
9. Е. Ф. Гиллебранд, Т. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. Н. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, М., Госхимиздат, 1960, ч. III, стр. 861.
10. И. И. Алексеева, ЖНХ, 12, 1840 (1967).
11. Л. Б. Зайчикова, Зав. лаб., 15, 1025 (1949).
12. G. V. Alexander, J. Am. Chem. Soc., 75, 2887 (1953).
13. M. Jean, Chim. Anal., 37, 125 (1955).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.1+547.32

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXV. РЕАКЦИИ РЕАГЕНТА ГРИНЬЯРА, ПРИГОТОВЛЕННОГО  
НА ОСНОВЕ ХЛОРОПРЕНА

А. А. ПАШАЯН, С. А. ВОРСКАНЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VI 1980

Разработан метод синтеза непредельных углеводородов, спиртов и эфиров при помощи реагента Гриньяра, полученного на основе хлоропрена.

Библ. ссылок 7.

Известно, что 4-хлор-1,2-бутадиен в определенных условиях образует 2-(1,3-бутадиенил)магнийхлорид [1]. Последний получается также непосредственно из хлоропрена в присутствии хлористого цинка [2, 3]. В [4] сообщено, что указанный реагент Гриньяра вступает в реакцию с оксиранами и карбонилсодержащими соединениями с образованием смеси алленовых и диеновых спиртов.

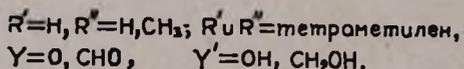
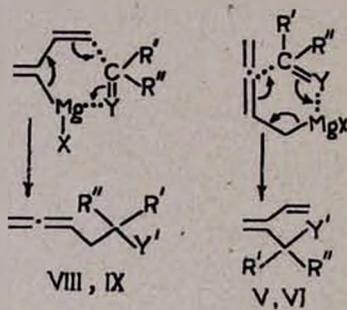
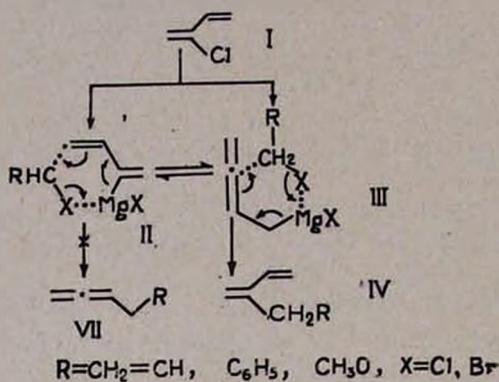
Наши исследования показали, что хлоропрен гладко реагирует с магнием в присутствии каталитического количества хлористого цинка и йода в тетрагидрофуране. Нам не удалось в условиях [2] получить реагент Гриньяра из хлоропрена. Оказалось, что нет необходимости проводить в инертной атмосфере изготовление 1,3-бутадиенил-2-магнийхлорида и его взаимодействие с различными электрофилами—галогенидами аллильного и бензильного типа, хлорометилловыми эфирами, карбонилсодержащими соединениями,  $\alpha$ -оксиранами.

Данные ИК спектров: 890 ( $=\text{CH}_2$ ), 910, 990, 1585, 1600, 3070  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2=\text{CCH}=\text{CH}_2$ ) показывают, что комплекс Гриньяра в основном находится в диеновой форме (II). Это обусловлено тем обстоятельством, что, по сравнению с мезомерным алленильным изомером III, в диеновой форме  $sp^2$  гибридизированный углерод несет большую часть заряда, поскольку в этом случае электронная пара сможет занять орбиталь с большим  $s$ -характером.

Интересно, что реакция указанного комплекса Гриньяра с вышеперечисленными электрофилами приводит к диеновым углеводородам IV,

спиртам V и VI, соответственно. Однако последние частично загрязнены алленовыми изомерами VIII, IX. Важно и то, что путем обычной перегонки можно выделить диеновые соединения до 97—99% чистоты.

Исходя из приведенного, а также данных [5, 6], среди возможных альтернативных схем химизм изученных реакций можно представить следующим образом:



Строение всех синтезированных соединений установлено исходя из их ИК и ПМР спектров, а также идентификацией с известными образцами [4]. Следует отметить, что после завершения и оформления нашей работы в печати появилось сообщение, в котором описано получение реагента Гриньяра из хлоропрена в атмосфере азота с применением других приемов инициирования и его взаимодействие с карбонилсодержащими соединениями и оксиранами [7].

### Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование проводилось на приборе ЛХМ-8МД модели 3, колонка 2 м×3 мм, заполненная хроматоном N-AW (0,160—0,200 мм), предварительно обработанным кислотой и пропитанным 5% SE-30, и на «Хром-4» с пламенным ионизационным детекто-

ром, колонка длиной 1,2 м, заполненная хроматоном W, пропитанным 15% ПЭГ-20000. Газ-носитель—гелий (40—60 мл/мин), при 50—120°.

ИК спектры снимались на приборе UR-20 (в тонком слое), спектры ПМР—на приборе «Perkin-Elmer R-12в» с рабочей частотой 60 МГц. Внутренний стандарт ГМДС.

*Взаимодействие хлоропрена с магнием.* 1—2 кристаллика иода и 2,4 г (0,1 моля) магниевых стружек нагреты до появления фиолетовых паров. После этого добавлено 0,5 мл из отвешенных 0,1 моля хлоропрена. Через 3—5 мин в колбу влито 10 мл тетрагидрофурана и каталитическое количество сухого расплавленного хлористого цинка. После начала реакции, которое определялось по характерному помутнению раствора, заметному при остановленной мешалке, добавлялись 40 мл тетрагидрофурана и медленно при перемешивании остальной хлоропрен. Скорость прикапывания последнего регулировалась таким образом, чтобы реакционная смесь слабо кипела. Хлоропрен прикапывался в течение 30 мин. Реакционная смесь перемешивалась еще 2 ч при 55—60°. Окончание реакции определялось по полному растворению магния.

*Взаимодействие реагента Гриньяра: а) с бензилхлоридом.* К реагенту Гриньяра, полученному из 0,1 моля хлоропрена и 0,1 г-ат магния, добавлялось 0,2 г (0,002 моля) хлористой меди и при 20° прикапывалось 12,6 г (0,1 моля) хлористого бензила. Температура реакционной смеси повысилась до 55°, при этой температуре перемешивание продолжалось 30 мин, затем при 20° в течение 3 ч. Реакционная смесь охлаждалась до -10° и по каплям прибавлялось 15 мл насыщенного раствора хлористого аммония. Содержимое колбы экстрагировалось эфиром и промывалось водой. Эфирный экстракт высушивался над  $MgSO_4$  и после отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Получено 6,7 г (46,5%) 2-бензил-1,3-бутадиена (IV,  $R=C_6H_5$ ), т. кип. 87°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,5410,  $d_4^{20}$  0,8751. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 3,24 уш ( $CH_2$ ), 4,5—5,1 м (4H,  $2CH_2$ ), 6,15 квд ( $CH=CH_2$ ,  $J_{trans}$  17,8 Гц,  $J_{cis}$  10,4 Гц), 6,96 ( $C_6H_5$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 705, 745, 880, 910, 995, 1495, 1590, 1615, 3010, 3065, 3090 ( $H_2C=CCH=CH_2$  и аром.). Найдено %: С 91,35; Н 8,3.  $C_{11}H_{12}$ . Вычислено %: С 91,67; Н 8,33.

*б) С аллилбромидом.* К смеси 0,1 моля реагента Гриньяра и 0,2 г (0,002 моля) хлористой меди прибавлялось 12,1 г (0,1 моля) аллилбромида с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала -30°. Наблюдалась сильная экзотермия. При этой температуре смесь выдерживалась 1 ч, затем при 20° в течение 3 ч. После обычной обработки получено 2,5 г (30,0%) 2-винил-1,4-пентадиена (IV,  $R=CH=CH_2$ ), т. кип. 76°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4774. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 2,95 д. т (2H,  $CH_2$ ,  $J=6,2$  Гц), 4,9—5,4 м (6H,  $3CH_2$ ), 5,83 м ( $CH_2CH=CH_2$ ,  $J_{trans}$  17,2 Гц,  $J_{cis}$  9,3,  $J$  6,7 Гц), 6,35 квд ( $CH=CH_2$ ,  $J_{trans}$  17,0,  $J_{cis}$  10,7 Гц). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 890, 910, 990, 1600, 1645, 3090 ( $CH=CH_2$ ). Найдено %: С 89,16; Н 10,67.  $C_7H_{10}$ . Вычислено %: С 89,36; Н 10,64.

в) С окисью этилена. К реагенту Гриньяра, полученному из 0,1 моля хлоропрена, прибавлялось 4,4 г (0,1 моля) окиси этилена с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 0°. Смесь выдерживалась 1 ч при этой температуре и при 20° в течение 3 ч. После обработки выделено 4,9 г (50,0%) 3-метилен-4-пентен-1-ола (VI), т. кип. 66°/18 мм,  $n_D^{20}$  1,4840,  $d_4^{20}$  0,8777. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 2,44 т (CH<sub>2</sub>, J 7,1 Гц), 3,68 т (CH<sub>2</sub>ОН, J 7,1 Гц), 3,9 с (ОН), 4,9—5,4 м (4Н, CH<sub>2</sub>), 6,35 квд (CH=CH<sub>2</sub>, J<sub>транс</sub> 17,3, J<sub>цис</sub> 10,7 Гц). По [4] т. кип. 68°/23 мм.

г) С ацетальдегидом. Аналогично из 4,4 г (0,1 моля) ацетальдегида получено 3-метилен-1-пентен-4-ола (V, R'=H, R''=CH<sub>3</sub>), т. кип. 63°/28 мм, по лит. данным [4, 7], 60°/25 мм,  $n_D^{20}$  1,4745,  $d_4^{20}$  0,8903. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,5 д (CH<sub>3</sub>, J 6,1 Гц), 3,66 с (ОН), 4,39 уш. квд (CHОН), 4,8—5,4 м (4Н, 2CH<sub>2</sub>), 6,17 квд (CH=CH<sub>2</sub>, J<sub>транс</sub> 17,75, J<sub>цис</sub> 10,4 Гц).

д) С метилхлорметиловым эфиром. В условиях, описанных для опыта в), из 8,05 г (0,1 моля) метилхлорметилового эфира получено 2,5 г (25,9%) 2-метоксиметил-1,3-бутадиена (IV, R=CH<sub>2</sub>O), т. кип. 76°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4774, ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 3,32 с (3Н, OCH<sub>3</sub>), 4,1 с (2Н, =CCH<sub>2</sub>O), 4,95—5,5 м (4Н, 2CH<sub>2</sub>), 6,35 квд (CH=CH<sub>2</sub>, J<sub>транс</sub> 17,5, J<sub>цис</sub> 10,4 Гц). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 880, 910, 995, 1590, 1620, 3060, 3095 (CH<sub>2</sub>=CCH=CH<sub>2</sub>), 1095—1120 (СОС). Найдено %: С 79,27; Н 10,20. С<sub>6</sub>Н<sub>10</sub>О. Вычислено %: С 73,47; Н 10,20.

е) С циклопентаном. Из 0,1 моля магния и 0,1 моля хлоропрена получен реагент Гриньяра, к которому прибавлялось 8,4 г (0,1 моля) циклопентанона при 20°. Температура реакционной смеси поднялась до 55° и при этой температуре перемешивание продолжалось 2 ч, затем при 20° 1 ч. После гидролиза выделено 4,2 г (30,2%) 2-(1-гидроксициклопентил)-1,3-бутадиена (V, R' и R''=тетраметилен), т. кип. 89°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,5009,  $d_4^{20}$  0,9375. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,75 м (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, 2,90 с (ОН),

5,09 д. д.  $\left( \begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right)$ , J<sub>цис</sub> 10,41, J<sub>зем</sub> 2,3 Гц), 5,15 (=CH<sub>2</sub>), 5,52 д. д.

$\left( \text{HC}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right)$ , J<sub>транс</sub> 17,5, J<sub>зем</sub> 2,3 Гц), 6,35 квд (CH=CH<sub>2</sub>, J<sub>транс</sub> 17,5,

J<sub>цис</sub> 10,4 Гц). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 880, 920, 1000, 1605, 1620, 3010, 3095 (CH<sub>2</sub>=CHC=CH<sub>2</sub>), 3300—3500 (ОН). Найдено %: С 78,10; Н 10,20. С<sub>9</sub>Н<sub>10</sub>О. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14.

ж) С параформальдегидом. Аналогично (е) из 3 г (0,33 моля) параформальдегида получено 2,1 г (25,0%) 2-метилен-3-бутен-1-ола (V, R'=R''=H), т. кип. 55°/18 мм,  $n_D^{20}$  1,4853,  $d_4^{20}$  0,8749. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 4,10 с (ОН), 4,23 т (CH<sub>2</sub>ОН, J 1,1 Гц), 4,9—5,4 м (4Н, 2CH<sub>2</sub>), 6,34 квд (CH=CH<sub>2</sub>, J<sub>транс</sub> 17,9, J<sub>цис</sub> 10,4 Гц). По [3] т. кип. 42—43°/10 мм. Во всех случаях образуется смолистый остаток от 2 до 3 г.

## ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXV. ՔՐՈՐՈՊՐԵՆԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԱՏԱՑՎԱԾ ԳՐԻՆՅԱՐԻ ՌԵԱԳԵՆՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ, Ս. Ա. ՈՐՍԿԱՆՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ Ե Շ. Շ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Քրորոպրենից ստացված Գրինյարի ռեագենտի հիման վրա մշակվել է շահագեցած ածխաջրածինների, սպիրտների և եթերների ստացման եղանակ:

## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

### LXXV. REACTIONS OF THE GRIGNARD REAGENT OBTAINED ON THE BASIS OF CHLOROPRENE

A. A. PASHAYAN, S. A. VORSKANIAN, J. A. CHOBANIAN  
and Sh. O. BADANIAN

A method of synthesis of unsaturated carbohydrates, alcohols, and ethers has been elaborated with the help of the Grignard reagent obtained on the basis of chloroprene.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Aufdermush, Jr., J. Org. Chem., 29, 1994 (1964).
2. Н. Т. Султанов, С. Д. Мехтиев, Т. Г. Эфендиева, Ш. Ю. Хабжаева, М. А. Алиева, Авт. свид. СССР № 280476 (1970); [С. А., 74, 142040 (1971)].
3. Пат. США 640296; 1978, РЖХ, 1979, 4Н26П.
4. К. Kondo, S. Dabashi, M. Matsumoto, Chem. Lett., 1976, 1077, РЖХ, 1977, 15Ж156.
5. Ш. О. Баданян, А. А. Пашоян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 33, 38 (1980).
6. Ш. О. Баданян, М. С. Саргсян, С. К. Вардапетян, Арм. хим. ж., 33, 130 (1980).
7. S. Nunomoto, I. Jamashita, J. Org. Chem., 44, 4788 (1979).

УДК 547.811+547.818.1+547.78

СИНТЕЗ ТЕТРАГИДРОПИРАН- И ТЕТРАГИДРОТИОПИРАН-  
 СОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛИДИНОНА

А. О. ТОСУНЯН, М. Р. БАГДАСАРЯН, Р. А. АКОПЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 7 V 1980

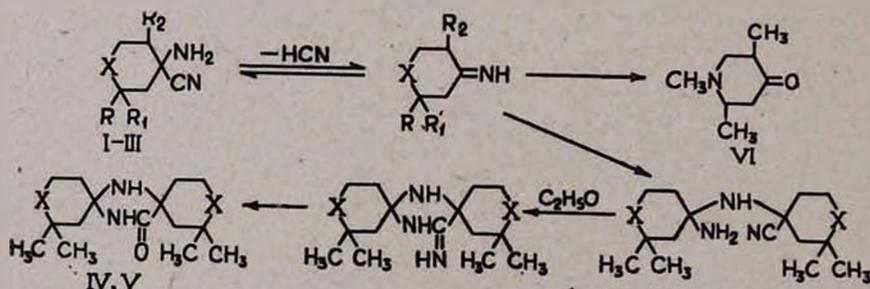
Взаимодействием 2,2-диметил-4-амино-4-циантетрагидропирана и тиопирана (I и II) с этилатом натрия получены производные имидазолидинона—5,10-тетраметил-4,11-диокса (дятина)-7,14-дизадиаспиро[5,1,5,2]пентадекан-15-оны.

Рис. 2, библиографические ссылки 5.

Известно, что α-аминонитрилы, в частности, 1-амино-1-цианциклогексан, под влиянием этилата натрия в этиловом спирте превращаются в производные имидазолидинона [1].

В настоящей работе осуществлена эта реакция с α-аминонитрилами тетрагидропиранового, тиопиранового и пиперидинового рядов. Установлено, что I и II в этаноле с этилатом натрия при комнатной температуре образуют производные имидазолидинона—5,10-тетраметил-4,11-диокса (дятина)-7,14-дизадиаспиро[5,1,5,2]пентадекан-5-оны (IV, V). Интересно отметить, что в этих условиях из 1,2,5-триметил-4-амино-4-цианпиперидина (III) получается 1,2,5-триметил-4-пиперидон (VI).

Образование производных имидазолидинона (IV, V) представляется по аналогии с литературными данными [1] следующей схемой:



I. R=R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=H, X=O; II. R=R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=H, X=S; III. R=H, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=NCH<sub>3</sub>; IV. X=O, V. X=S

Структуры IV и V доказаны данными ИК и масс-спектров. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1670 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 3300, 3030 (NH). В масс-спектрах IV и V присутствуют интенсивные пики ионов с массами 282 и 314, что соответствует их молекулярному весу. Кроме того, в результате распада IV образован ряд характеристичных фрагментов, подтверждающих его строение (рис. и схема).

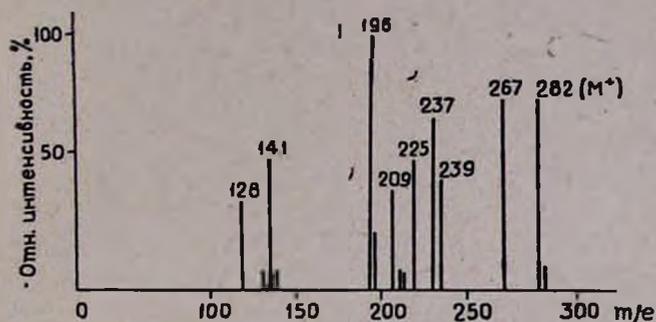
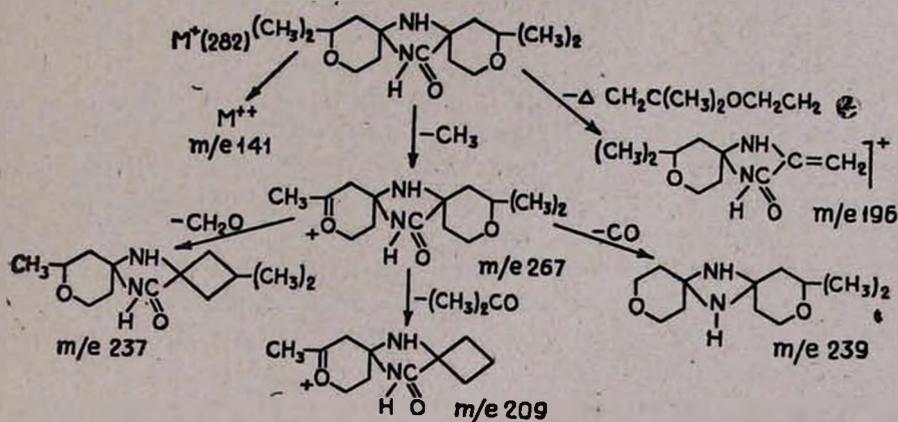


Рис. Масс-спектр соединения IV.



Изучены коронарорасширяющее действие, противосудорожная активность, а также влияние IV, V на депрессивные эффекты резерпина. Отмечено, что они не оказывают существенного влияния на коронарные сосуды. Соединение IV обладает слабо выраженным противосудорожным действием в отношении коразоловых и никотиновых судорог. Замена гетероатома кислорода на серу (V) приводит к резкому снижению активности. Соединения IV, V не оказывают влияния на угнетение, блефароптоз и каталепсию, вызываемые резерпином у крыс.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10, масс-спектры—на спектрометре МХ-1303.

2,2-Диметил-4-амино-4-циантетрагидропириран (II). Смесь 53,0 г (0,37 моля) 2,2-диметилтетрагидропириран-4-она [2], 22,5 г хлористого аммония и 27,6 г (0,42 моля) цианистого калия в 70 мл воды и 90 мл метанола перемешивают 2 дня при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, промывают метанолом. После удаления метанола остаток подкисляют соляной кислотой. Нейтральные продукты экстрагируют эфиром. Водный слой насыщают поташом, образовавшийся маслянистый слой экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход II 13,0 г (20,8%), т. кип. 132—137°/6 мм,  $n_D^{20}$  1,5060,  $d_4^{20}$  1,0317. Найдено %: С 56,07; Н 8,41; N 16,65; S 18,50.  $C_8H_{14}N_2S$ . Вычислено %: С 56,43; Н 8,29; N 16,45; S 18,83.

5,10-Тетраметил-4,11-диокса-7,14-диазадиспиро[5,1,5,2]пентадекан-15-он (IV). Смесь 6,5 г (0,042 моля) I [3] и алкоголята натрия, приготовленного из 0,69 г (0,03 г-ат) натрия в 20 мл абс. этанола, оставляют стоять 2 дня при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывают, фильтрат после удаления 1/2 части растворителя разбавляют водой (1:1), насыщают поташом и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя получают 2,7 г (22,7%) IV, т. пл. 173—174° (из петролейного эфира). Найдено %: С 63,65; Н 8,80; N 10,50.  $C_{15}H_{26}N_2O_3$ . Вычислено %: С 63,80; Н 9,10; N 10,31.

5,10-Тетраметил-4,11-дитиа-7,14-диазадиспиро[5,1,5,2]пентадекан-15-он (V). Аналогично вышеописанному из 6,7 г (0,039 моля) II, 0,64 г (0,028 г-ат) натрия в 20 мл абс. этанола получают 3,2 г (25,9%) V, т. кип. 175—180°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5570.  $d_4^{20}$  1,1498. Найдено %: С 57,80; Н 9,80; N 8,14; S 20,44.  $C_{15}H_{26}N_2OS_2$ . Вычислено %: С 57,28; Н 9,91; N 8,91; S 20,39. Полученный продукт (V) превращают в шитрат путем постепенного прибавления к его эфирному раствору конц. эфирного раствора лимонной кислоты. Образовавшиеся кристаллы фильтруют, промывают абс. эфиром, сушат, т. пл. 58—59°.

Взаимодействие 1,2,5-триметил-4-амино-4-цианпиперидина (III) с этилатом натрия. Вышеописанным способом из 3,4 г (0,02 моля) III [4], 0,34 г (0,015 г-ат) натрия и 12 мл абс. этанола получают 3,1 г (83,6%) 1,2,5-триметил-4-пиперидона (VI). Т. кип. 65—68°/5 мм, т. пл. пикрата 161°. Проба смешения с образцом, полученным по методу [5], депрессии не дает.

ԻՄԻՏԱԶՈՒԴԻՆՈՆԻ ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆ ԵՎ ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՔԻՈՊԻՐԱՆ  
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ, Մ. Ռ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԶԱԿՈՔՅԱՆ Լ Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

2,2-Դիմեթիլ-4-ամինո-4-ցիանտետրապիրանը նատրիումի հետ գոյացնում է 5,10-տետրամեթիլ-4,11-դիոկսա-7,14-դիազադիսպիրո-[5,1,5,2]պենտադեկան-15-ոն: Նույն պայմաններում 2,2-դիմեթիլ-4-ամինո-4-ցիան-

տետրահիդրոթիոպիրանը գոյացնում է 5,10-տետրամեթիլ-4,11-դիթիա-7,14-դիադադադիսպիրո[5,1·5,2]պենտադեկան-15-ոն, իսկ 1,2,5-տրիմեթիլ-4-ամի-  
նո-4-ցիանպիրիդինը՝ 1,2,5-տրիմեթիլ-4-պիրպերիդոն:

## SYNTHESIS OF TETRAHYDROPYRAN AND TETRAHYDROTHIO- PYRAN DERIVATIVES OF IMIDAZOLIDINONE

A. O. TOSSUNIAN, M. R. BAGDASSARIAN, R. A. AKOPIAN  
and S. A. VARTANIAN

5,10-Tetramethyl-4,11-dioxa-7,14-diazadispiro (5,1,5,2) pentadecan-15-one has been synthesized by the interaction of 2,2-dimethyl-4-amino-4-cyanotetrahydropyran with sodium ethoxide in an alcoholic solution. In a similar manner, 5,10-tetramethyl-4,11-dithia-7,14-diazadispiro(5,1,5,2)-pentadecan-15-one has been prepared from 2,2-dimethyl-4-amino-4-cyanotetrahydrothiopyran. In the case of 1,2,5-trimethyl-4-amino-4-cyanopiperidine 1,2,5-trimethyl-4-piperidone has been obtained.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. E. Holand, R. J. Sundberg, M. L. Michaelson, J. Org. Chem., 28, 3576 (1963)
2. И. Н. Назаров, А. Н. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 118.
3. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, М. Р. Багдасарян, В. Н. Мадакян, Арм. хим. ж., 27, 417 (1974).
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, В. Н. Мадакян, Арм. хим. ж., 25, 163 (1972).
5. И. Н. Назаров, Н. И. Швецов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2161.

## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ УКСУСНЫХ КИСЛОТ ПИПЕРИДИНОВОГО РЯДА

Р. А. КУРОЯН, Л. А. АКОПЯН, С. А. ВАРТАНЯН, Л. К. ДУРГАРЯН и  
 Э. В. ВЛАСЕНКО

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

Поступило 7 V 1980

Синтезированы некоторые производные уксусных и непредельных кислот пиперидинового ряда с экзометиленовой связью.

Табл. 3, библиограф. ссылки 5.

Недавно нами сообщалось о синтезе и биологических свойствах производных замещенных уксусных кислот тетрагидропиранинового ряда [1]. В настоящей работе приведены данные о синтезе аналогичных производных пиперидинового ряда. В отличие от [2] циклоорганическое соединение, полученное нами в избытке, по отношению к кетону, взаимодействуя с пиперидонами I—III, образует β-оксиэфиры IV—VI с хорошим выходом. Строение IV—VI установлено химическими превращениями, а также ИК спектрами, в которых неассоциированная гидроксильная группа имеет поглощение в области  $3530 \text{ см}^{-1}$ , а сложноэфирный карбонил —  $1730 \text{ см}^{-1}$ .

При синтезе соединений VII нами установлено, что пиперидоны I—III не реагируют как с карбалкоксиметилтрифенилфосфораном [3], так и диэтиловым эфиром карбалкоксиметилфосфоновой кислоты [4]. Реакция фосфорана с пиперидоном I легко протекает при катализе бензойной кислотой [5], и экзоциклический эфир получается с выходом более 60%. Строение VII подтверждено ИК спектром, где экзометиленовая связь имеет поглощение в области  $1660 \text{ см}^{-1}$ , а сложноэфирный карбонил —  $1720 \text{ см}^{-1}$ . Соединение VII легко гидрируется Pt катализатором с образованием эфира пиперидин-4-уксусной кислоты VIII, в ИК спектре которого полностью исчезает поглощение непредельной связи.



ИК спектры сняты на приборе UR-20.

*1-Метил-4-окси-4-карбэтоксиметиленипиперидин (IV).* К 39,2 г (0,6 г-ат) цинка при перемешивании добавляют 20 мл раствора, полученного из 66,8 г (0,4 моля) этилбромацетата, 100 мл абс. бензола, 100 мл эфира, и нагревают при 60° до начала реакции. Прикапывают остальную часть раствора, нагревание продолжают еще 1,5 ч. Прикапывают 22,6 г (0,02 моля) 1-метилпиперидона-4 и продолжают нагревание еще 2 ч. Комплекс разлагают 100 мл 10% соляной кислоты при комнатной температуре, нейтрализуют поташом, экстрапируют смесью эфира и хлористого метилена, сушат над сульфатом магния. После удаления растворителей остаток перегоняют в вакууме. Получено 28,3 г (70,4%) IV, т. кип. 122°/6 мм,  $n_D^{20}$  1,4715,  $d_4^{20}$  1,0545. Найдено %: С 59,59; Н 10,00; N 6,61.  $C_{10}H_{19}NO_3$ . Вычислено %: С 59,67; Н 9,51; N 6,95.

*1,2,5-Триметил-4-окси-4-карбэтоксиметиленипиперидин (V).* Аналогично из 18,2 г (0,28 г-ат) цинка, 30 г (0,18 моля) этилбромацетата и 20,7 г (0,14 моля) 1,2,5-триметилпиперидона-4 получено 19,9 г (62,2%) V, т. кип. 132—136°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,4735,  $d_4^{20}$  1,0195. Найдено %: С 63,00; Н 10,80; N 6,48.  $C_{12}H_{23}NO_3$ . Вычислено %: С 62,84; Н 10,10; N 6,11. Если комплекс разложить 130 мл ледяной уксусной кислоты, нейтрализовать аммиаком и экстрагировать хлористым метиленом, то выход достигнет 68%.

*1,2,5,6-Тетраметил-4-окси-4-карбэтоксиметиленипиперидин (VI).* Аналогично из 18 г (0,28 г-ат) цинка, 30 г (0,18 моля) этилбромацетата и 20 г (0,14 моля) 1,2,5,6-тетраметилпиперидона-4 с последующим разложением комплекса ледяной уксусной кислотой и экстракцией хлористым метиленом получено 17,5 г (58,0%) VI, т. кип. 128°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4760,  $d_4^{20}$  1,0240. Найдено %: С 64,00; Н 10,10; N 6,22.  $C_{13}H_{25}NO_3$ . Вычислено %: С 64,16; Н 10,35; N 5,76.

*1-Метил-4-карбэтоксиметилиденпиперидин (VII).* Смесью 2 г (0,017 моля) 1-метилпиперидона-4 и 5,9 г (0,017 моля) карбэтоксиметилентрифенилфосфорана [3] в среде 20 мл ксилола и в присутствии нескольких кристаллов бензойной кислоты нагревают 6 ч. Ксилол отгоняют, экстрагируют петролевым эфиром, после удаления которого остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,06 г (66,1%) VII, т. кип. 95°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4818,  $d_4^{20}$  0,9800. Найдено %: С 65,78; Н 9,38; N 7,79.  $C_{10}H_{17}NO_2$ . Вычислено %: С 65,54; Н 9,34; N 7,63.

*1-Метил-4-карбэтоксиметиленипиперидин (VIII).* 3,66 г (0,02 моля) VII растворяют в абс. этаноле и в присутствии Pt катализатора гидрируют в атмосфере водорода 3 дня. Катализатор фильтруют, спирт отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,9 г (78,5%) VIII, т. кип. 105°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4498,  $d_4^{20}$  0,9440. Найдено %: С 64,47; Н 10,52; N 7,30.  $C_{10}H_{19}NO_2$ . Вычислено %: С 64,83; Н 10,33; N 7,56.

Аминофены IX—XIX

Соединение	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм. рт.	M <sup>20</sup> D	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	C, %		H, %		N, %		Т. пл. гидроксидов и оксалатов, °С	N, %	
									найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено		найденно	вычислено
IX	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	43	185—190/6	1,4760	0,9852	64,61	64,96	10,62	10,82	9,21	8,88	118	7,90	7,98
X	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>		40	198—203/5	1,4910	1,0184	66,47	66,23	10,58	10,45	9,00	8,56	115	7,80	7,71
XI	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>		52	201—206/4	1,4980	1,0701	62,28	62,19	9,58	9,75	8,53	8,62	—	—	—
XII	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	39	165—167/3	1,4772	1,0085	63,00	63,42	10,30	10,24	9,64	9,81	135	8,51	8,69
XIII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		59	210/5	1,4931	1,0267	68,81	68,23	10,53	10,58	8,18	8,23	155	7,42	7,35
XIV	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		54	190—195/2	1,4861	1,0622	62,70	63,12	10,20	9,93	8,22	8,01	122	7,00	7,38
XV	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	46	173—178/2	1,4802	0,9952	65,45	65,75	10,06	10,96	8,54	8,65	128	7,60	7,67
XVI	H	H	H	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	43	182—185/7	1,4722	0,9809	61,80	61,27	10,96	11,01	10,93	10,20	164**	3,28	3,36
XVII	H	H	H		57	210—215/6	1,4938	1,0831	60,14	59,97	8,96	9,32	9,81	9,32	116—118*	7,31	7,17
XVIII	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	38	170—172/6	1,4772	1,0210	60,66	60,43	10,28	11,06	10,12	10,83	124*	7,89	8,03
XIX	H	H	H		39	189/5	1,4910	1,0217	65,02	64,39	10,29	10,05	10,01	9,38	178*	7,18	7,37

\*\* Подметилат.

Таблица 2

## Аминоэфиры XX—XXIII

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	С, %		Н, %		N, %		Т. пл. гидрохлорида и оксалата*, °С	N, %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		найдено	вычислено
XX	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	49	163—165/5	1,4790	0,9379	66,45	66,10	10,38	10,22	10,67	10,80	142*	8,42	8,13
XXI		48	185—189/5	1,4956	1,0441	63,54	63,73	9,55	9,20	9,73	9,91	гигроскоп.*	8,62	8,78
XXII	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	47	140/3	1,4800	0,9710	64,83	64,95	9,70	9,98	11,15	11,64	185	9,97	10,11
XXIII		45	165/5	1,4940	0,9752	68,12	68,53	9,23	9,98	10,00	9,98	245	8,15	8,83

Таблица 3

## Аминоэфиры XXIV—XXV

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	С, %		Н, %		N, %		Т. пл. гидрохлорида, °С	N, %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		найдено	вычислено
XXIV	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	47	146/6	1,4608	0,9546	64,22	64,29	11,10	10,72	11,45	11,55	205	9,95	10,03
XXV		48	178—180/5	1,4800	1,0291	67,50	67,58	10,66	9,84	9,34	9,84	198	8,28	8,71

*Общий метод синтеза аминоэфиров IX—XXV.* Смесь 8 мл 20% раствора NaOH и 0,02 моля одного из синтезированных эфиров IV—VIII нагревают при 30° 2 ч. Экстрагируют эфиром, водный слой упаривают до суха. К полученной натриевой соли добавляют 30 мл ДМФА, 0,02 моля  $\gamma$ -N,N'-диалкиламинопропилхлорида и при перемешивании нагревают 8—10 ч при 100—110°. Растворитель отгоняют, остаток экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Данные приведены в табл. 1—3.

**ՊԻՊԵՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՔԱՅԱԽԱՔՔՈՒՆԵՐԻ  
ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ**

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Լ. Հ. ՀԱԿՈՑԱՆ, Ս. Հ. ՎԱՐԿԱՆՅԱՆ,  
Լ. Կ. ԴՈՒՐԿԱՐՅԱՆ և Է. Վ. ՎԼԱՍԵՆԿՈ

*Սինթեզված են պիպերիդինային շարքի քայտաթթուների և շահագնացած թթուների մի շարք ածանցյալներ: Կենսաբանական փորձարկումները ցույց են տվել, որ մի քանի ամինոէսթերներ ցուցաբերում են թույլ արտահայտված անալգետիկ ակտիվություն:*

**SYNTHESIS OF ACETIC ACID DERIVATIVES OF THE  
PIPERIDINE SERIES**

R. A. KUROYAN, L. A. AKOPIAN, S. A. VARTANIAN, L. K. DURGARIAN  
and E. V. VLASENKO

Several acetic acid and unsaturated acid derivatives of the piperidine series have been synthesized. Biological experiments have shown that some of their aminoesters exhibit weakly expressed analgesic activity.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. P. A. Куроян, Л. А. Акопян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 34, 56 (1981).
2. Н. С. Простаков, В. Т. Плешкова, ХГС, 1968, 1050.
3. O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rügge, G. Ryser, P. Zeller, Helv. Chim. Acta, 40, 1242 (1957).
4. J. Wollinsky, K. Z. Erickson, J. Org. Chem., 30, 2208 (1965).
5. Ch. Rüchandt, S. Eichler, P. Panse, Angew. Chem., 75, 858 (1963).

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОДИОКСАНА

XII. N-АРИЛАЛКИЛАМИНОПРОИЗВОДНЫЕ 5(8)-ГИДРОКСИ(1,4-БЕНЗОДИОКСАН-2-ИЛ)-1-ЭТИЛАМИНА

С. О. ВАРТАНЯН, А. С. АВАКЯН, Э. А. МАРКАРЯН, А. В. ПОГОСЯН  
 и Р. М. ВАРТАНЯН

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

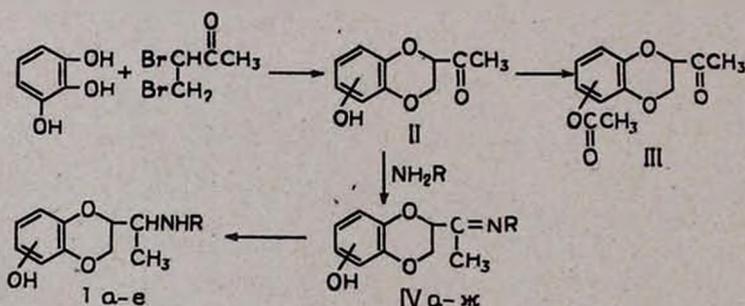
Поступило 7 V 1980

С целью изучения биологических свойств взаимодействием 5(8)-гидрокси-2-ацетил-1,4-бензодиоксана (II) с арилалкиламинами получены основания Шиффа IV, которые восстановлены до аминов I. Изучены коронарорасширяющая, адreno- и симпатолитическая активности гидрохлоридов I.

Табл. 1, библ. ссылок 3.

Ранее синтезированные N-арилалкиламинопроизводные (1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этиламина показали высокую адreno- и симпатолитическую активность [1]. В продолжение исследований нами синтезированы новые производные бензодиоксана, содержащие в ароматическом кольце гидроксильную группу.

Синтез N-замещенных производных 5(8)-гидрокси(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этиламина (I) осуществлен по следующей схеме:



- а. R = H, б. R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, в. R = CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, г. R = CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
 д. R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, е. R = CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, ж. R = OH

Конденсацией пирогаллола с 3,4-дибром-2-бутаном в присутствии карбоната калия получен 5(8)-гидрокси-2-ацетил-1,4-бензодиоксан (II) с 52% выходом.

В результате этой конденсации теоретически ожидалось получение изомерных кетонов, содержащих гидроксильную группу в положениях 5 или 8. Полученное нами соединение может представлять собой как один из изомеров, так и их смесь. Попытка разделения II и его ацетильного производного III методом дробной кристаллизации не увенчалась успехом: во всех случаях получались вещества с постоянными температурами плавления. Хроматографирование в ряде систем на различных адсорбентах выявляло одно пятно, поэтому следует полагать, что мы имели один из изомеров кетона II. Однако работа по установлению структуры II и направленной синтезу отдельных изомеров (5- и 8-гидрокси-) продолжается.

Для известных в литературе аналогичных производных 1,4-бензодиоксана, имеющих заместители в бензольной и диоксановой части молекулы, в большинстве случаев указывается на неопределенное положение заместителей [2].

Взаимодействием кетона II с арилалкиламинами в абс. бензоле получены основания Шиффа IV, которые без выделения каталитически восстановлены до аминов I.

Амин Ia был получен с 53% выходом при восстановлении IV ж смесью эквимолярных количеств катализаторов никеля Ренея и Адамса, поскольку использование каждого в отдельности приводило в более низким выходам.

Данные ИК и масс-спектров, элементного анализа и хроматографирования в тонком слое подтверждают строение и чистоту полученных веществ.

Изучены фармакологические свойства гидрохлоридов I.

На изолированном семявыносящем протоке крысы по [3] установлено, что гидрохлориды Ia-e оказывают умеренное симпатолитическое и адреномиметическое действия. Препараты Ib и Id вызывают невыраженную блокаду на нейрональный захват  $^3\text{H}$ -норадреналина предсердия крысы.

Исследования коронарорасширяющей активности этих соединений показали, что они указанным свойством не обладают.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца, ТСХ—на силиколовых пластинках марки UV-240, проявитель—пары йода.

5(8)-Окси-2-ацетил-1,4-бензодиоксан (II). К 12,6 г (0,1 моля) пирогаллола в 100 мл абс. ацетона в атмосфере азота двумя порциями прибавляют 41,4 г (0,3 моля) сухого поташа и медленно прикапывают 23,0 г (0,1 моля) 3,4-дибром-2-бутанона в 100 мл абс. ацетона. Смесь на-

грсают 9—10 ч, охлаждают, отфильтровывают и тщательно промывают осадок ацетоном. Из фильтрата отгоняют досуха ацетон, к остатку прибавляют 100 мл 10% раствора едкого натра и промывают эфиром. Водный раствор подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:3), экстрагируют эфиром и сушат над сернистым натрием. После отгонки растворителя остаток растворяют в 50 мл абс. эфира и при охлаждении медленно прибавляют к 200 мл петролейного эфира. Выпадают кристаллы светло-желтого цвета. Перекристаллизовывают из смеси эфир-гексан (1:3), т. пл. 145—146°. выход 10 г (52%). Найдено %: С 61,50; Н 5,30.  $C_{10}H_{10}O_4$ . Вычислено %: С 61,88; Н 5,15. ТСХ в системе бензол—ацетон (4:7),  $R_f$  0,74. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3320 (ОН), 1710 (C=O),  $M^+$  (масс-спектрально) 194.

5(8)-Ацетокси-2-ацетил-1,4-бензодиоксан (III) получен взаимодействием II с хлористым ацетилом. Выход 60%, т. пл. 153—154° (эфир—петролейный эфир, 1:3). Найдено %: С 61,00; Н 5,35.  $C_{12}H_{12}O_5$ . Вычислено %: С 61,01; Н 5,08.  $R_f$  0,58 (бензол-ацетон, 4:1).

5(8)-Гидрокси-1,4-бензодиоксан-2-ацетоксим (IV ж) получен взаимодействием II с солянокислым гидроксильмином в присутствии углекислого натрия. Выход 69%, т. пл. 120—121° (эфир—петролейный эфир, 1:3). Найдено %: С 56,96; Н 5,20; N 6,45.  $C_{10}H_{11}NO_4$ . Вычислено %: С 57,46; Н 5,30; N 6,68.  $R_f$  0,78 (бензол-ацетон, 4:7). ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1640 (C=N), 3500—3200 (ОН ассоц.).

5(8)-Гидрокси(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этиламин (Ia). В колбу помещают 4,1 г (0,2 моля) IV ж, 0,2 г катализатора Адамса и 0,2 г скелетного никеля в 60 мл абс. спирта и пропускают ток водорода при 30—35° до насыщения. Отфильтровывают, отгоняют растворитель, остаток обрабатывают эфирным раствором хлористого водорода. Выделившийся гидрохлорид перекристаллизовывают из смеси спирт-эфир (1:3), т. пл. 149—150°. Выход 2,2 г (53,7%). Найдено %: N 5,68; Cl 14,92.  $C_{10}H_{14}NO_2Cl$ . Вычислено %: N 6,04; Cl 15,32.  $R_f$  0,78. ИК спектр основания,  $cm^{-1}$ : 3200—3600 (ОН и NH ассоц.), 1610, 1500 (C=C аром.)  $M^+$  (масс-спектрально) 195.

N-Замещенные производные 5(8)-гидрокси(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этиламина (I б-е). Бензольный раствор 0,02 моля II и 0,02 моля соответствующего амина кипятят в аппарате Дина-Старка до прекращения выделения воды (примерно 8—10 ч). Отгоняют растворитель, остаток растворяют в абс. спирте, прибавляют 0,3 г катализатора Адамса и пропускают в систему водород при 40—50° до насыщения. Отфильтровывают, отгоняют растворитель, остаток обрабатывают эфирным раствором хлористого водорода. Выделившийся гидрохлорид перекристаллизовывают из смеси спирт-эфир (1:3) и действием 5% водного раствора аммиака вновь переводят в основание. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3200—3600 (ОН и NH ассоц.)

Амины I б-е охарактеризованы в виде гидрохлоридов (табл.).

Гидрохлориды N-арилалкиламинопроизводных 5(8)-гидрокси-(1,4-бензодioxан-2-ил)-1-этиламина (16-е)

R	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %		Т. пл., °C	R <sub>f</sub> *
		N	Cl	N	Cl		
б. CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	41	4,36	10,69	4,16	10,56	117—118	0,70
в. CHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	40	4,02	9,83	3,86	9,80	107—108	0,63
г. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	39	5,37	7,58	3,08	7,81	128—129	0,55
д. CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	42	2,92	8,53	3,28	8,79	75—76	0,68
е. $\begin{array}{c} \text{CHCHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	35	4,05	10,01	3,95	10,09	125—126	0,58

\* Бутанол—уксусная кислота—вода, 20:1:3.

## ԲԵՆԶՈՂԻՐՈՔՍԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

## XII. 5(8)-ԶԻՐՈՔՍԻ-(1,4-ԲԵՆԶՈՂԻՐՈՔՍԱՆ-2-ԻԼ)-1-ԷԹԻԼԱՄԻՆԻ N-ԱՐԻԼԱԿԻԼԱՄԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

Ս. Օ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՎԱԿՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ,  
Հ. Վ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Բ. Մ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Կենսաբանական հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով 5(8)-հիդրոքսի-2-ացեթիլ-1,4-բենզոզիոքսանի և մի շարք արիլակիլամինների փոխազդմամբ սինթեզվել են Շիֆի հիմքեր, որոնց վերականգնումից ստացված են համապատասխան ամիններ: Հետազոտվել են նրանց հիդրոքլորիդների ադրենո- և սիմպատոլիթիկ հատկությունները:

## BENYODIOXANE DERIVATIVES

## XII. N-ARYLALKYLAMINE DERIVATIVES OF 5(8)-HYDROXY(1,4-BENZO-DIOXAN-2-YL)-1-ETHYLAMINE

S. O. VARTANIAN, A. S. AVAKIAN, E. A. MARKARIAN, A. V. POGOSSIAN  
and R. M. VARTANIAN

Several Schiff bases have been synthesized by the interaction of 5(8)-hydroxy-2-acetyl-1,4-benzodioxane and a number of arylalkylamines. The obtained bases have been subsequently reduced to the corresponding amines. The adrenolytic and sympatholytic properties of the latter compounds have been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян; С. О. Вартамян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Арм. хим. ж., 28, 323 (1975).
2. R. Howe, B. Rao, J. Med. Chem., 13, 169 (1970).
3. О. М. Авакян, Биол. ж. Армении, 21, 6 (1968).

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.291/3 : 547.461.4.002.67

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ  
ПРОИЗВОДСТВА МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ  $C_1-C_4$ 

Ш. С. ОГАНЕСЯН, В. М. ДАЯН, Ф. Г. МАРКОСЯН и Э. А. АВАНЕСОВА

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 26 VII 1979

Разработана технология выделения кристаллической фазы из высококипящих побочных продуктов производства уксусной кислоты, получаемой жидкофазным окислением углеводов, основанная на экстракции, при которой кристаллическая фаза (янтарная кислота) отводится из системы в виде водного раствора. Новая технология проста в аппаратурном оформлении и надежна в эксплуатации. Герметически закрытая система сводит к минимуму выделение в окружающую среду вредных веществ.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 4.

При производстве монокарбонных кислот жидкофазным окислением углеводов под давлением, кислородом воздуха, наряду с кислотами  $C_1-C_4$  [1], образуются в значительном количестве другие продукты. Их использование, кроме улучшения экономических показателей процесса, позволяет улучшить условия труда, защитить окружающую среду и т. д. В основном промежуточные продукты реакции представляют собой легкие недоокисленные соединения: кетоны, спирты, эфиры, которые возвращаются в процесс для окисления их в кислоты  $C_1-C_4$ . Наряду с ними образуется также не используемая в настоящее время высококипящая фракция, представляющая собой смесь дикетонов, окси-, кето- и дикарбонных кислот, лактонов, сложных эфиров и прочих продуктов. Она имеет высокую вязкость, устойчивый неприятный запах, способна образовывать кристаллическую фазу при температуре  $\leq 100^\circ$  и термически нестабильна. При нагревании выше  $135-140^\circ$  часть продуктов из состава этой фракции разлагается, другая же часть превращается в смолы [2].

Ввиду этих особенностей отгонка монокарбонных кислот из высококипящей фракции ведется при температуре  $\leq 135-140^\circ$  в две ступени: при атмосферном давлении и в вакууме 500 мм рт. ст. Основную массу образующейся при охлаждении кристаллической фазы составляет янтарная кислота [1].

Проектная технология выделения янтарной кислоты из высококипящей фракции кристаллизацией с последующим центрифугированием не оправдала себя и поэтому эта фракция как отход сжигается в специальной печи без выделения янтарной кислоты. Между тем, в работах [1, 3] установлено, что полифункциональные продукты реакции способны окисляться в карбоновые кислоты  $C_1-C_4$  с выходом 0,6—0,7 т/т окисленной фракции.

Таблица 1

Состав фракции высококипящих продуктов, получаемых на промышленной установке

Наименование компонентов	Данные промышленной установки				Данные проекта промышленной установки			
	до вакуумной отгонки		после вакуумной отгонки		до центрифугирования		после центрифугирования	
	кг/ч	вес. %	кг/ч	вес. %	кг/ч	вес. %	кг/ч	вес. %
Уксусная к-та	310,0	14,2	384,0	18,7	120,0	6,3	383,7	21,5
Муравьиная к-та	35,0	1,5	36,0	1,8	25,0	1,3	35,7	2,0
Пропионовая к-та	123,0	6,0	195,0	9,5	70,0	3,7	194,6	10,9
Янтарная к-та	200,0	9,2	272,0	13,2	200,0	10,5	35,7	2,0
Масляная к-та и полифункциональные продукты	1492,0	69,1	1171,0	56,8	1485,0	78,2	1135,2	63,6
Итого:	2160	100,0	2058,0	100,0	1900	100,0	1784,9	100,0

На промышленной установке выход высококипящей фракции составляет более 20% от исходного углеводородного сырья и при ее рецикле в реактор можно увеличить выработку кислот  $C_1-C_3$  на 12—14%, одновременно значительно уменьшив выбросы в окружающую среду.

С этой целью разработана новая технология выделения кристаллической фазы из продуктов окисления углеводородов. Полифункциональные кислородсодержащие соединения, входящие в состав высококипящей фракции, хорошо растворяются в легких нейтральных продуктах реакции, тогда как растворимость янтарной кислоты в этих продуктах ограничена, а в их смесях с углеводородами  $C_5-C_8$  она практически нерастворима. Исходя из вышесказанного, а также из растворимости янтарной кислоты в воде (12—15% при 25—30°) разработана противоточная экстракция высококипящих продуктов из водных растворов янтарной кислоты углеводородами  $C_5-C_8$  в смеси с легкими недоокисленными продуктами реакции.

Технологическая схема установки включает колонны экстракции и отгонки летучих органических веществ из водного раствора янтарной кислоты. Экстракт, отбираемый с верха экстракционной колонны и состоящий из углеводородов  $C_5-C_8$ , легких и высококипящих продуктов реакции с небольшим содержанием карбоновых кислот  $C_1-C_4$ , направляется

непосредственно в реактор для окисления до кислот  $C_1-C_4$ . Рафинад из колонны отгонки может быть направлен на обезвреживание или на получение кристаллической янтарной кислоты (табл. 2).

Таблица 2

Характеристика продуктов разделения экстракционной и отгонной колонн

Наименование продуктов смеси	Экстракционная колонна		Отгонная колонна	
	экстракт, вес. %	водная фаза, вес. %	дистиллят, вес. %	кубовый продукт (рафинад), вес. %
Кетоны	13,3	0,9	5,0	—
Эфиры	5,5	0,4	2,0	—
Спирты и продукты разложения	2,2	0,2	0,7	—
Многофункциональные продукты	31,2	0,7	0,6	2,7
Монокарбоновые кислоты	4,6	2,0	3,0	1,8
Углеводороды	43,0	0,3	2,0	—
Вода	0,2	89,9	86,7	81,5
Янтарная кислота	следы	5,6	—	14,0
Итого:	100	100	100	100

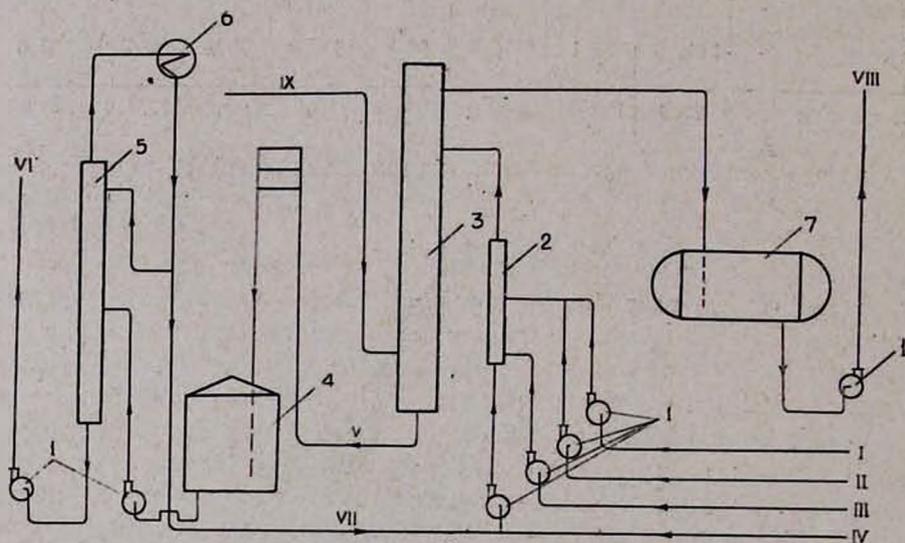


Рис. 1 — ц/б насосы, 2 — смеситель, 3 — экстракционная колонна, 4 — емкость для водной фазы, 5 — ректификационная колонна, 6 — дефлегматор, 7 — емкость для углеводородной фазы (шихты). Поток I, II — фракции легких продуктов, III — высококипящая фракция, IV — фузельная вода, V — водная фаза, VI — водный раствор янтарной кислоты, VII — дистиллят колонны 5, VIII — углеводородная фаза (шихта), IX — исходные углеводороды (газовый бензин).

Экстракция янтарной кислоты и отгонка органических летучих веществ из ее водного раствора осуществляется в герметической системе и

сводит к минимуму выделение вредных веществ в окружающую среду. что является одним из основных преимуществ разработанной технологии.

Технологическая схема установки, промышленное внедрение которой предусмотрено осуществить в ближайшее время, приводится на рисунке.

**ՄԻԱԶԻՄԸ  $C_1-C_4$  ԿԱՐԲՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ  
ՍՏԱՑՎՈՂ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՆ ՄԱՍԻՆ**

Շ. Ս. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Վ. Մ. ԴԱՅԱՆ, Յ. Գ. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ և է. Ա. ԱՎԱՆՍՈՎԱ

Մշակվել է ածխաջրածինների հեղուկֆազ օքսիդացման միջոցով ստացվող քաղցախաթթվի արտադրության միջանկյալ բարձրաեռ նյութերի ֆրակցիայից էքստրակցիոն մեթոդով բյուրեղական ֆազի անջատման համար նոր տեխնոլոգիա, որը հնարավորություն է ստեղծում բյուրեղական ֆազը, այսինքն սաթաթթուն, միջավայրից հեռացնել՝ լուծելով նրան ջրի մեջ: Շնորհիվ հերմետիկ, փակ ձևավորված միջավայրի, նոր տեխնոլոգիան մինիմալ շտփերի է հասցնում արտաքին միջավայր անջատվող թափոնների քանակը: Այն պարզ է ապարատների ձևավորման և հուսալի՝ նրանց շահագործման տեսակետից:

**ON THE USE OF BY-PRODUCTS OBTAINED IN THE  
MANUFACTURE OF  $C_1-C_4$  MONOCARBOXYLIC ACIDS**

T. S. OGANESSIAN, V. M. DAYAN, F. G. MARKOSSIAN  
and E. A. AVANESSOVA

A new method of separating a crystalline phase from the high-boiling fraction by-products in the production of acetic acid by means of liquid-phase oxidation of hydrocarbons has been worked out, which renders possible to remove the crystalline phase, composed mainly of succinic acid by solving it in water.

The new method is safe and simple in relation to the apparatus used. A sealed system minimizes the outlet of waste products into the atmosphere.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Ս. Շ. Օգանեսյան, Канд. дисс., М., 1968.
2. Ս. Շ. Օգանեսյան, Промышленность Армении, 11, 34 (1965).
3. Ս. Շ. Օգանեսյան, Э. А. Гогинян, А. В. Мкртчян, Арм. хим. ж., 22, 89 (1969).



1610  $\text{см}^{-1}$ — для  $\text{C}=\text{C}$  связи в ароматическом кольце, и 1650  $\text{см}^{-1}$ — для амидной  $\text{C}=\text{O}$  группы.

$\beta$ -Адреноблокирующее действие II а-е исследовано по методике [5]. О влиянии препаратов на  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -адренорецепторы судили по их блокирующему эффекту на положительный хронотропный и депрессорный эффекты изадрина [6]. Испытуемые препараты вводили внутривенно в дозе 5 мг/кг. В этой дозе практолол (II,  $\text{R}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) в аналогичных условиях проявлял выраженное  $\beta$ -адреноблокирующее действие. Гидрохлорид IIа умеренно блокировал хронотропный и депрессорный эффекты изадрина без существенного влияния на частоту сердечбиений и артериальное давление. Остальные соединения проявили слабую активность.

### Экспериментальная часть

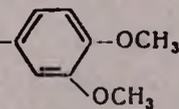
Температуры плавления определены на микронагревательном столике, ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Хроматография осуществлена на пластинках «Silufol», проявитель—пары йода, подвижная фаза—пиридин : бутанол : уксусная кислота : вода, 4 : 2 : 1 : 1.

Гидрохлориды 1-(4-ацетамидофенокси)-3-N-арилалкиламино-2-пропанолов (II а-е). К смеси 0,025 моля 4-ацетамидофенокси-2',3'-эпоксипропана [7] и 0,075 моля арилалкиламина в 50 мл изопропилового спирта добавили несколько капель воды и нагревали с обратным холодильником 15—18 ч. После отгонки растворителя и избытка амина остаток закристаллизовать не удалось, его растворили в смеси спирт-эфир (1 : 15), затем добавили эфирный HCl. Выпавшие кристаллы перекристаллизовывали из смеси спирт-эфир (1:5).

Выходы и физико-химические константы гидрохлоридов полученных аминоспиртов IIа-е приведены в таблице.

Таблица

Гидрохлориды 1-(4-ацетамидофенокси)-3-N-арилалкиламино-3-пропанолов (IIа-е)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		$R_f$
				N	Cl	N	Cl	
IIа	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	59	158—160	6,96	9,52	7,39	9,38	0,60
IIб	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	47	82—84	6,94	9,60	7,39	9,38	0,69
IIв	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	56	89—92	6,81	9,30	7,26	9,53	0,79
IIг	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	71	96—98	6,14	8,31	6,16	8,36	—
IIд	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	64	169—172	5,91	7,62	5,97	7,37	0,84
IIе	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$ - 	52	145—146	6,60	7,99	6,19	7,84	0,51

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *D. Dunlop, R. G. Shanks*, J. Pharm. Chem., 32, 201 (1968).
2. *Г. А. Глазеп*, Справочник по фармакотерапии сердечно-сосудистых заболеваний, Изд. «Медицина», М., 1974, стр. 48.
3. *А. А. Миджоян, Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян*, Арм. хим. ж., 24, 792 (1971).
4. *А. Г. Самодурова, С. О. Вартанян, М. Р. Бархударян, Э. М. Арзанунц, Э. А. Маркарян*, Арм. хим. ж., 32, 481 (1979).
5. *О. М. Авакян, О. С. Норавян*, Биол. ж. Армении, 29.
6. *О. М. Авакян, О. С. Норавян*, Ж. эксперим. и клин. мед., 16, 3 (1976).
7. *У. Patroy, O. Shephenson*, J. Pharm. pharmacol., 5, 359 (1953).

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ  
 СОЕДИНЕНИЙ

I. СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ  
 АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ГОМО- И БИСГОМОКУБАНА

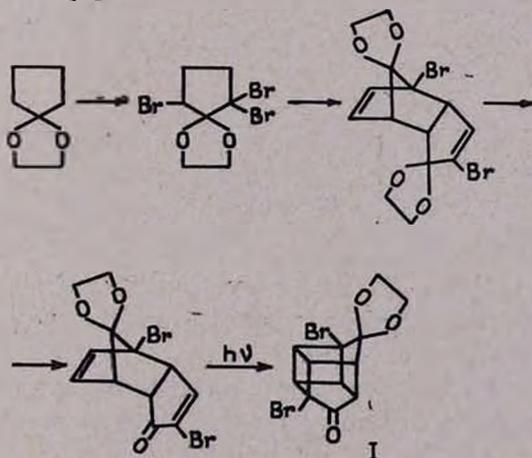
Ս. Ե. ԱԳԼԺԱՅԱՆ, Բ. Ա. ՄՈՎՏԵՍՅԱՆ, Բ. Կ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ,  
 Ա. Ա. ՉԱՇՕՅԱՆ և Կ. Գ. ՏԱՄՎԵԼՅԱՆ

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

Поступило 3 VII 1980

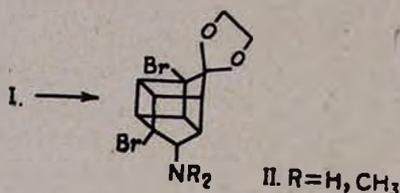
Химия полиэдрических соединений начала развиваться лишь в последние два десятилетия и в настоящее время привлекает пристальное внимание как химиков, так и фармакологов. Имеется всего несколько работ, посвященных разработке методов синтеза производных одного из интересных полиэдров, а именно, кубана, в том числе гомокубана (пентацикло[4.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,7</sup>]нонан) и бисгомокубана (пентацикло[5.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,8</sup>]декан) [1—4]. У последних можно ожидать интересные фармакологические свойства, поскольку они, аналогично производным адамантана, содержат объемистую гидрофобную группу. Кроме того, известно, что некоторые из производных кубана обладают биологической активностью [5, 6]. Разработка путей синтеза различных производных в указанном ряду и испытание их фармакологических свойств является актуальной задачей.

Для получения доступного исходного вещества мы воспроизвели имеющиеся в литературе некоторые схемы синтеза [1—5] и остановились на следующей [4]:

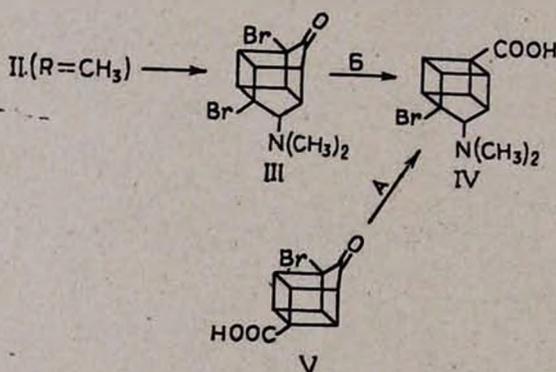


5,9-Дибромпентацикло[5.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,8</sup>] декан-6,10-дион-6-этиленкеталь (I) получен нами по указанной схеме без выделения трибромнда кетала циклопентанона (что привело к повышению выхода). Кроме того, нами сокращено время облучения УФ светом (всего 5—6 ч вместо 16—24 ч) введением лампы ДРЛ-400 (без оболочки) в проем, сделанный со дна сквозь реакционную колбу, что одновременно дало возможность осуществить процесс в сравнительно крупных масштабах (2 л вместо 0,25 л).

С целью получения некоторых аминопроизводных в ряду гомо- и бисгомокубанов I в условиях реакции Лейкарта [7] был поставлен во взаимодействие с формамидом и диметилформамидом, в результате в одну стадию нами синтезированы соответствующие аминобисгомокубаны со свободной (II, R=H) и диметилированной (II, R=CH<sub>3</sub>) аминогруппой.



После декетализации II (R=CH<sub>3</sub>) полученный диметиламинобисгомокубанон (III) реакцией Фаворского превращен в диметиламинобромгомокубанкарбоновую кислоту (IV) (метод Б). Последняя получена нами также реакцией Лейкарта из 1-бромпентацикло[4.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,7</sup>]нонан-9-он-4-карбоновой кислоты (V, синтезирована по [4] из I реакцией Фаворского с последующей декетализацией) и ДМФА в муравьиной кислоте (метод А).



Полученные обоими путями аминокислоты идентичны. Чистоту синтезированных веществ проверяли ТСХ. Строение доказано элементарным анализом, ИК и масс-спектрами.

Токсичность и противоопухолевая активность синтезированных соединений определялись по методике [8]. Установлено, что при однократ-

ном внутрибрюшинном введении мышам они близки по токсичности (ЛД<sub>100</sub> 600—900 мг/кг). II и III на карциносаркоме Уокера, саркоме 45 и асцитной карциноме Эрлиха неактивны. IV тормозит рост сарком 45 (в дозе 1/25 ЛД<sub>100</sub>) и 180 (в дозе 1/10 ЛД<sub>100</sub>) соответственно на 45 и 31%. В отношении лимфосаркомы Плисса неактивны.

В опытах на семьявносящем протоке крысы [9] испытывались симпатолитическое и адреноблокирующее действия II и IV. Установлено, что они не оказывают четкого влияния на симпатические нервные волокна и адренорецепторы.

### Экспериментальная часть

*Гидрохлорид 5,9-дибромпентацикло[5.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,8</sup>] декан-6-он-этиленкеталь-10-амин (II, R = H)*. Смесь 22,0 г (0,055 моля) I, 120 мл формамид-формиатной смеси [10] и 10 мл 99,7% муравьиной кислоты нагревают при перемешивании 2 дня при 145°. После охлаждения прибавляют 200 мл HCl и нагревают 5 ч при температуре бани 130°. Раствор охлаждают и непрореагировавший кетон экстрагируют 3 раза эфиром. Водный раствор подщелачивают до pH 10 и снова экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и пропускают ток сухого HCl. Получают 8 г (34,9%) II, т. пл. 140—141° (с разл.), R<sub>f</sub> 0,73 (силуфол, пропанол—вода, 7:3) (A). В ИК спектре имеется широкий пик NH<sub>2</sub> в области 3200—3400 см<sup>-1</sup>, отсутствует полоса поглощения CO группы. Найдено %: C 35,55; H 3,50; N 3,59; Cl 8,88; Br 40,55. C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>ClBr<sub>2</sub>. Вычислено %: C 36,05; H 3,50; N 3,50; Cl 8,89; Br 40,05.

*Гидрохлорид 5,9-дибромпентацикло[5.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,8</sup>] декан-6-он-этиленкеталь-10-деметиламина (II, R = CH<sub>3</sub>)*. 1,2 г (0,003 моля) I, 0,46 г (0,01 моля) 85% муравьиной кислоты и 0,73 г (0,01 моля) ДМФА кипят при температуре бани 175—185° с одновременной отгонкой воды и ДМФА. Затем добавляют 5 мл ДМФА и нагревают еще 5 ч. Смесь охлаждают, добавляют 10 мл воды, подкисляют соляной кислотой до pH 2 и экстрагируют эфиром. Водный слой подщелачивают до pH 10 и экстрагируют эфиром (2×10 мл). Эфирные вытяжки щелочного раствора сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и пропускают ток сухого HCl. Получают 0,7 г (55%), т. пл. 105—106°, R<sub>f</sub> 0,31 (силуфол, бензол-метанол, 19:1). Мол. вес 389, 391, 393 (масс-спектрометрически). ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 1475, 2790, 2830, 2950. Найдено %: C 39,03; H 4,11; N 3,15; Cl 8,00; Br 36,81. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>2</sub>ClBr<sub>2</sub>. Вычислено %: C 39,30; H 4,21; N 3,27; Cl 8,30; Br 37,43.

*Гидрохлорид 5,9-дибромпентацикло[5.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,8</sup>] декан-6-он-10-диметиламина (III)*. 4 г (0,011 моля) II (R = CH<sub>3</sub>) в 100 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> перемешивают 2 дня при комнатной температуре. Смесь вливают на измельченный лед, нейтрализуют раствором NaOH и экстрагируют изобутанолом. Изобутанол упаривают в вакууме, остаток сушат над NaOH, растворяют в абс. эфире, пропускают ток сухого HCl и фильтруют. Получают

2,5 г (70%) III, т. пл. 150—151°,  $R_f$  0,71 (A). Мол. вес 345, 347, 349 (масс-спектрометрически). ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1660, 1725, 1740. Найдено % С 36,90; Н 3,62; N 3,82; Cl 8,60; Br 41,40.  $C_{12}H_{14}NOClBr_2$ . Вычислено %: С 37,55; Н 3,65; N 3,65; Cl 9,26; Br 41,72.

*Гидрохлорид 9-диметиламино-1-бромпентацикло[4.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,7</sup>]-нонан-4-карбоновой кислоты (IV). Метод А.* Смесь 8 г (0,003 моля) V, 4 мл (0,06 моля) 99,7% муравьиной кислоты и 5 мл (0,06 моля) ДМФА перемешивают 2 дня с одновременной отгонкой ДМФА и воды при 185°. Добавляют 5 мл воды и 20 мл HCl и фильтруют. Из фильтрата перегоняют растворители, остаток сушат над NaOH и промывают абс. этанолом. Получают 3 г (30%), т. пл. 200—201°,  $R_f$  0,20 (A). Мол. вес 283, 285 (масс-спектрометрически). Найдено %: С 45,00; Н 4,70; N 4,37; Cl 10,80; Br 25,00.  $C_{12}H_{14}NO_2ClBr$ . Вычислено %: С 44,93; Н 4,70; N 4,37; Cl 11,08; Br 24,96.

*Метод Б.* К 3 г (0,087 моля) III прибавляют раствор 19 г KOH в 70 мл воды, температуру поднимают в течение 45 мин до 102—104° и поддерживают 3 ч. Раствор охлаждают, фильтруют и экстрагируют эфиром непрореагировавшую часть исходного вещества. Далее раствор подкисляют до нейтральной реакции и снова экстрагируют эфиром. Эфир отгоняют, остаток кипятят в разбавленной соляной кислоте и упаривают. Получают 0,2 г (8%) IV.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T.-Y. Luh, L. M. Stock, J. Org. Chem., 37, 338 (1972).
2. L. A. Paquette, J. S. Ward, J. Org. Chem., 37, 3569 (1972).
3. G. L. Dunn, V. J. DiPasquo, J. R. E. Hoover, J. Org. Chem., 33, 1454 (1968).
4. N. B. Chapman, J. M. Key, K. J. Toune, J. Org. Chem., 35, 3860 (1970).
5. Англ. пат. № 1068655 (1967); С. А., 68, 2640m (1968).
6. L. J. Loeffler, S. F. Britcher, W. Baumgarten, J. Med. Chem., 13(5), 926 (1970).
7. R. Leucart, Ber., 18, 2341 (1885).
8. В. А. Чернов, в кн. «Методы экспериментальной химиотерапии», Медгиз, М., 1971, стр. 357.
9. О. М. Авакян, Биол. ж. Армения, 21, 6, 8 (1968).
10. А. И. Кост, И. И. Грандберг, ЖОХ, 25, 1432 (1955).

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВ  
 В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Т. С. ЭЛБАКЯН и Л. И. САГРАДЯН

Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван  
 Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

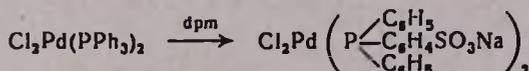
Поступило 23 V 1980

Известно, что циклическая и линейная олигомеризация или полимеризация ацетиленов проводится под влиянием металлоорганических катализаторов типа Циглера-Натта, нульвалентных производных переходных металлов или их хелатов. Учитывая металлокомплексный характер катализа, во всех случаях обязательным условием процесса является полное исключение влаги и кислорода.

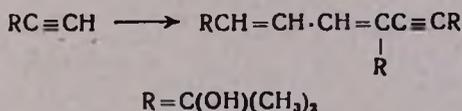
Недавно Уилкинсон и др. [1,2] описали получение водорастворимых фосфиновых комплексов переходных металлов и показали, что в присутствии этих катализаторов гидрирование олефинов, в отличие от обычных фосфиновых комплексов, можно проводить в водной среде.

Нами было показано, что с применением водорастворимых фосфиновых комплексов переходных металлов олигомеризацию ацетиленовых соединений с успехом можно проводить в воде.

1) *3-Метил-1-бутин-3 (ДЭК)* при нагревании в воде в присутствии водорастворимого комплекса палладия, полученного реакцией обмена  $PPh_3$  с дифенилфосфинобензол-*m*-сульфонатом (dpm) натрия [3],



подвергается олигомеризации с образованием линейного тримера. (табл. 1)



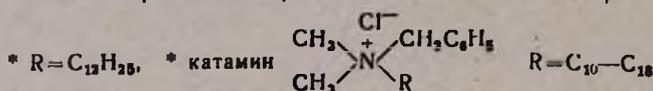
Из данных табл. 1 следует, что при увеличении количества катализатора и с применением добавок конверсия мономера увеличивается. Значительное увеличение активности катализатора наблюдается при исполь-

зовании в качестве добавки диэтиламина. Меркаптан с длинной углеродной цепочкой, напротив, несколько снижает превращение мономера.

Таблица 1

Превращение ДЭК под влиянием водорастворимых комплексов. Взято 5 мл ДЭК, 5 мл  $H_2O$ . Время реакции 2 ч, температура  $90^\circ$ , соотношение катализатор : добавка. 1 : 1

Катализатор	Кол-во катализатора, г	Добавка	Общая конверсия, %	Выход линейного тримера, %
$Cl_2Pd(dpm)_2$	0,05	—	50,0	70
.	0,20	—	62,8	10
.	0,05	*RSH	35,0	13
.	0,05	**катамины АБ	82,0	54
.	0,05	диэтиламин	100,0	84
$ClRh(dpm)_2$	0,05	—	8,7	



Комплекс родия, аналогично фосфиновому комплексу палладия, проявляет меньшую активность в процессе олигомеризации ацетиленового спирта.

**Выделение и идентификация продуктов реакции.** После окончания реакции, реакционную смесь охлаждают, отделяют органический слой, выпаривают его досуха в вакууме и добавляют эфир. На следующий день выпавшие кристаллы отфильтровывают. Полученный белый кристаллический продукт, т. пл.  $150-151^\circ$  (толуол, спирт—вода, 1:2), м. вес 252 (масс-спектрокопия), что соответствует тримеру ДЭК, описанному в [4]. Для доказательства линейной структуры тример был подвергнут щелочному расщеплению с образованием ацетона, аналогично [5]. Наряду с линейным тримером из эфирного фильтрата осаждением гептаном выделено небольшое количество димера ДЭК и низкомолекулярных олигомеров линейного строения.

2) **Фенилацетилен**—водный раствор  $Cl_2Pd(dpm)_2$  проявляет высокую каталитическую активность и в превращении фенилацетилена (табл. 2)

Таблица 2

Превращение фенилацетилена на водорастворимых комплексах. Взято 5 мл фенилацетилена, 5 мл  $H_2O$ . Температура реакции  $90^\circ$

Катализатор	Кол-во катализатора, г	Время, ч	Общая конверсия, %
$Cl_2Pd(dpm)_2$	0,05	2	36,0
.	0,05	4	50,0
.	0,05	6	62,3
.	0,20	4	100,0
$ClRh(dpm)_2$	0,05	4	13,7

По окончании реакции отделяют органический слой, освобождают его от остатков не вошедшего в реакцию мономера и растворяют в бензоле. Дробным осаждением бензольного раствора в гексане выделены продукты превращения фенилацетилена—полифенилацетилены. Это порошки от светло- до темно-коричневого цвета, т. разм. 178—180°, мол. вес 1060 [6]. Как видно из табл. 2, с увеличением времени и количества используемого катализатора возрастает конверсия исходного мономера.

Родиевый катализатор, как и в случае ацетиленового спирта, каталитически менее активен.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *Nou. de chemie*, 2, 137 (1978)
2. А. С. Беренблум, Т. В. Туркова, Н. И. Мусеев, *Коорд. химия*, 5, 773 (1978).
3. Sten Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1958, 276.
4. H. Singer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, 849.
5. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, Л. М. Давтян, С. С. Арустамян, Л. Н. Мелкоян, *Арм. хим. ж.*, 28, 758 (1975).
6. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Ю. Т. Асеев, И. М. Щербакова, *ВМС*, 6, 1773 (1964).