

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Բ Ա Պ Բ Ա Կ Ա Ն, Կ Ո Ն Ե Պ Ի Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսենկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Մատնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան, Փ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ. խմբագրի), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Ղանիբյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора), А. Б. Налбандян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелин (отвст. секретарь)

Ֆիզիկական բիմիա

- Փաշայան Ա. Ա., Սոսիփանյան Ս. Ն., Մաքսիմյան Ռ. Ն. — Մալինյայի անհրաժեշտ
և բնական ֆոսֆորիտային աղանդի կենսական 421
- Վարդանյան Ռ. Լ., Վանեսյան Ա. Գ., Տիգրանյան Ա. Վ., Աղավնյան Է. Ս., Շչեպոկ-
սկայա Օ. Ս., Խոզոյան Գ. Գ. — Ալիֆանյանի արգելակիչ հատկություն-
ները կուլուրի և խոլեստերիլաբոլոգիայի օգնությամբ ընթացքում . . . 426

Փնտրագնական բիմիա

- Գրիգորյան Ա. Շ., Իսրայելյան Վ. Ռ., Հայկազյան Ա. Մ., Մայիլյան Ն. Վ. — Այլու-
մինի օքսիդի վրա նստեցված պլազմայի և պլազմայի պղնձ կառու-
յալագործների էլեկտրոնադիֆուզիայի անալիզը 430
- Շանճազարյան Ա. Հ., Մխիթարյան Գ. Ռ., Փանոսյան Գ. Ս., Բաբայան Հ. Գ. —
Հուծիկիտային ուսումնասիրությանը $ZnF_2-SbF_3-(HF + H_2O)$ համա-
կարգում 28° -ում 433
- Կալպայան Ա. Մ., Կասյան Հ. Ժ., Թադևոսյան Ա. Ա. — Նստարկումի և պղնձի
ուսումնասիրի դադարի թրմառադրաֆիկական հատկությունները . . . 438

Օրգանական բիմիա

- Ջոբանյան Ժ. Ա., Դավթյան Ս. Ժ., Բաղանյան Շ. Հ. — Ջրահեցած միացություն-
ների աղանդները: XCIV. Վինիլ- և պրոպենիլացետիլենների սուլֆոմե-
թիլացման-գեմերիլացման մի քանի առանձնահատկությունները . . . 442
- Բալայան Ռ. Ս., Հակոբյան Մ. Գ., Կալարիկյան Ա. Ա., Ավագյան Հ. Մ., Մար-
գարյան Է. Ա. — Արիլալիլամիդների ածանցյալները: XVIII. Մի քանի
3-(2-օքսի-4 (կամ 5) մեթիլֆենիլ)-3-ֆենիլ-N-(արիլալիլ)-պրոպիլամին-
ների սինթեզը և նրանց ֆարմակոլոգիական ազդեցությունը 451
- Գասպարյան Գ. Մ., Մինասյան Գ. Հ., Թորգոմյան Ա. Մ., Հովսեփյան Մ. Ժ., Ին-
գիկյան Մ. Հ. — Տրեբուլարիֆոսֆենի և ֆենիլացետիլենի փոխադրմամբ
ստացված ադուկատի սինթեզի և փոխադրման մասին 456
- Հովսեփյան Կ. Կ., Աղբալյան Ս. Գ. — 5-Օքսո-2-պրոպիլ-4-քալաթաթթվի արիլ-
ամիդների սինթեզը 461
- Ոսկանյան Է. Ս., Գասպարյան Լ. Է., Գասպարյան Ս. Մ. — Գլուտարենի պոլիմե-
րացման ուսումնասիրությանը օրգանական լուծիչներում 467
- Ոսկանյան Է. Ս., Գասպարյան Լ. Է. — Մի քանի հալոցիկլոպենի և կարգավորիչ-
ների ազդեցությունը լուծիչներում քլորոպրենի պոլիմերացման վրա . . . 471

Կառն հազորգումներ

- Ջրադացվանյան Մ. Ա., Միրզախանյան Ա. Գ., Ոստինյուկ Լ. Ա. — Հեզուկի ամո-
նիակի միջավայրում AB-17 անիոնիտի ներկայությամբ աղետանի էթի-
լիլացման կալուրիների խառնուրդի պատրաստման հիմնական առանձ-
նահատկությունները 476
- Ջուխաշյան Գ. Ա., Սահրադյան Լ. Ի., Էլբակյան Տ. Ս., Մարոսյան Վ. Ա. — Գլու-
տարենի պոլիմերացումը Rh-ի և pd-ի ջրում լուծիչի կոմպլեքսների առ-
կայությամբ 478

Նամակներ խմբագրությանը

- Առաքելյան Ն. Մ., Պապյան Ս. Հ., Իսաբեկյան Ս. Ն., Դարբինյան Է. Գ. — Գլու-
տարենի պոլիմերացման էլեկտրոսինթեզը ջրային միջավայրում 479

ԳԵՑԻԼԻ-ՈՒՄ ղեկավարված հոգվածների օքսիդացումներ

- Վարդանյան Ռ. Լ., Վանեսյան Ա. Գ. — Խոլեստերիլի հեզուկի բյուրեղների երկկոմ-
պոնենտ սինթեզի թերմիկ անալիզը 481

Հոբելյաններ և ատոմային

- Ա. Մ. Գասպարյանի 75-ամյակը 483

Физическая химия

| | |
|---|-----|
| <i>Пашаян А. А., Степанян С. Н., Матевосян Р. О.</i> — Кинетика фотохимической реакции малеинового ангидрида с бензолом | 421 |
| <i>Варданян Р. Л., Ванесян А. Г., Тигранян А. В., Агавелян Э. С., Цетинская О. С., Худоян Г. Г.</i> — Ингибирующая способность аллилфенолов в реакциях окисления кумола и холестерилпеларгоната | 426 |

Неорганическая химия

| | |
|---|-----|
| <i>Григорян А. Ш., Израелян В. Р., Айказян А. М., Маилян Н. В.</i> — Электронно-микроскопический анализ палладиевых и палладий-медных на окиси алюминия катализаторов | 430 |
| <i>Шахназарян А. А., Мхитарян Г. Р., Паносян Г. С., Бабаян Г. Г.</i> — Изучение растворимости в системе $ZnF_2-SbF_3-(HF + H_2O)$ при 25°C | 433 |
| <i>Калпакян А. М., Косоян А. Ж., Матевосян А. А.</i> — Газохроматографические свойства сульфатов натрия и меди | 438 |

Органическая химия

| | |
|--|-----|
| <i>Чобанян Ж. А., Давтян С. Ж., Баданян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. ХСIV. Некоторые особенности сольвомеркурирования-демеркурирования винил- и пропенилацетиленов | 442 |
| <i>Балаян Р. С., Акопян М. Г., Калтрикян А. А., Авакян О. М., Маркарян Э. А.</i> — Производные арилалкиламинов. XVIII. Синтез и фармакологическая активность некоторых 3-[2-гидрокси-4 (или 5)-метилфенил]-3-фенил-N-(арилалкил)пропиламинов | 451 |
| <i>Гаспарян Г. Ц., Минасян Г. Г., Торгомян А. М., Овакян М. Ж., Инджикян М. Г.</i> — О синтезе и превращениях аддукта трибутилфосфина с фенилацетиленом | 456 |
| <i>Лулукиян К. К., Агбалин С. Г.</i> — Циклизация ариламинов 5-оксо-2-пирролин-4-уксусных кислот | 463 |
| <i>Восканян Э. С., Гаспарян Л. Э., Гаспарян С. М.</i> — Изучение полимеризации хлоропрена в органических растворителях]. | 467 |
| <i>Восканян Э. С., Гаспарян Л. Э.</i> — Влияние типа и количества некоторых радикальных инициаторов и регуляторов цепи на полимеризацию хлоропрена в растворителях | 471 |

Краткие сообщения

| | |
|--|-----|
| <i>Джрагацпанян М. А., Мирзаханян А. Г., Устынюк Л. А.</i> — Основные особенности приготовления исходной смеси при этинилировании ацетона в среде жидкого аммиака в присутствии анионита АВ-17 | 476 |
| <i>Чухаджян Г. А., Саградян Л. И., Элбакян Т. С., Матосян В. А.</i> — Полимеризация хлоропрена в присутствии водорастворимых комплексов Rh и Pd | 478 |

Письма в редакцию

| | |
|--|-----|
| <i>Аракелян Н. М., Папян С. А., Исабекян С. Е., Дарбинян Э. Г.</i> — Электролиз пиразольных полихелатов в водной среде | 479 |
|--|-----|

Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

| | |
|--|-----|
| <i>Варданян Р. Л., Ванесян А. Г.</i> — Дифференциальный термический анализ двухкомпонентных систем холестерических жидких кристаллов . . . | 481 |
|--|-----|

Юбилей и даты

| | |
|------------------------------------|-----|
| 75-летие А. М. Гаспаряна | 483 |
|------------------------------------|-----|

CONTENTS

Physical Chemistry

- Pashayan A. A., Stepanian S. N., Matevossian R. O.* — The Kinetics of the Photochemical Reaction of Maleic Anhydride with Benzene 421
- Vardanian R. L., Vanessian A. G., Tigranian A. V., Agavellan E. S., Shefinskaya O. S., Khudoyan G. G.* — Inhibiting Properties of Allyl Phenols in the Oxidation of Cumene and Cholesteryl Pelargonate 426

Inorganic Chemistry

- Grigorian A. Sh., Israellian V. R., Aykazian A. M., Mallian N. V.* — Electron Microscope Analysis of Palladium and Palladium-Copper Catalysts on Alumina 430
- Shakhnazarian A. A., Mkhitarian G. R., Panossian G. S., Babayan G. G.* — A Study of the System $\text{ZnF}_2\text{—SbF}_3\text{—(HF + H}_2\text{O)}$ at 25°C by a Solubility Method 433
- Kalpaktian A. M., Kossoyan A. Zh., Tatevossian A. A.* — The Gas Chromatographic Properties of Sodium and Copper Sulphates 438

Organic Chemistry

- Chobanian Zh. A., Davtian S. Zh., Badanian Sh. O.* — Reactions of Unsaturated Compounds. XCIV. Some Features of Solvomercuration-Demercuration of Vinyl and Propenyl Acetylenes 442
- Balayan R. S., Akopian M. G., Kaltrikian A. A., Avakian O. M., Markarian E. A.* — Arylalkylamine Derivatives. XVIII. Synthesis and Pharmacological Activity of Some 3-[2-hydroxy-4 (or 5)-methylphenyl]-3-phenyl-N-(arylalkyl)propylamines 451
- Gasparian G. Ts., Minassian G. G., Torgomian A. M., Ovaktmian M. Zh., Injikian M. G.* — About the Synthesis and Transformations of the Adduct of Tributylphosphine with Phenylacetylene 457
- Lutukian K. K., Agballan S. G.* — Cyclization of 5-oxo-2-Pyrroline-4-acetic Acid Arylamides 462
- Voskanian E. S., Gasparian L. E., Gasparian S. M.* — Investigation of Chloroprene Polymerization in Organic Solutions 467
- Voskanian E. S., Gasparian L. E.* — The Influence of Certain Initiators and Regulators in Solvents on Chloroprene Polymerization 471

Short Communications

- Jragatspanian M. A., Mirzakkhanian A. G., Ustinyuk L. A.* — The Main Characteristics of the Preparation of the Initial Ethynylation Mixtures of Acetone in Liquid Ammonia in the Presence of Anionit AB-17 476
- Chukhajian G. A., Sagradon L. J., Elbakian T. S., Matossian V. A.* — Polymerization of Chloroprene in the Presence of Water—Soluble Complexes of Rh and Pd 478

Letters to the Editor

- Arakelian N. M., Papian S. A., Isabekian S. Y., Darbiqian E. G.* — Electro-synthesis of Pyrazolate Polychelates in Aqueous Media 479

Annotations of Papers Deposited at the AUISTI

(Union Institute of Scientific and Technical Information)

- Vardanian R. L., Vanessian A. G.* — Differential Thermal Analysis of Two-Component Systems of Cholesteryl Liquid Crystals 481

Jubilees and Dates

- A. M. Vanessian's 75 th birthday Anniversary* 483

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.141

КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ
МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С БЕНЗОЛОМ

А. А. ПАШАЯН, С. Н. СТЕПАНЯН, и Р. О. МАТЕВОСЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 29 III 1982

Изучена кинетика сенсibilизированной фотохимической реакции малеинового ангидрида с бензолом. Полученные кинетические уравнения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Показано, что скорость реакции зависит от концентрации бензола, сенсibilизатора и кислорода и практически не зависит от температуры.

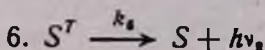
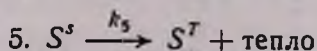
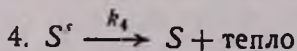
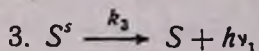
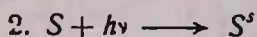
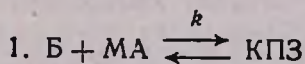
Рис. 1, библиографических ссылок 16.

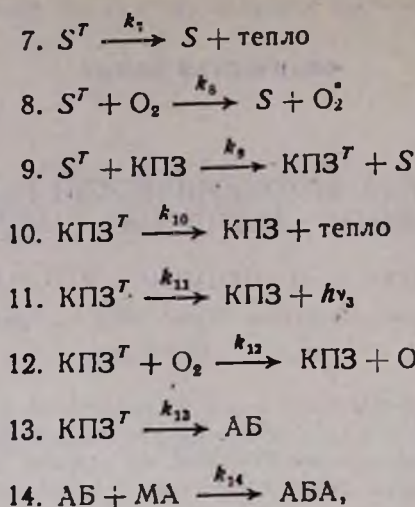
Фотохимическая реакция малеинового ангидрида (МА) с бензолом (Б), открытая в 1959 г. [1], привлекла внимание многих исследователей [2—8]. Повышенный интерес к этой реакции обусловлен тем, что продукт реакции—аддукт бензола с МА состава 1 : 2 (АБА)—является хорошим мономером для термостойких полимеров. Авторами [6] предполагалось, что образование АБА протекает через промежуточный аддукт Б с МА состава 1 : 1 (АБ).

Несмотря на многочисленные исследования, кинетика фотохимической реакции МА с Б остается невыясненной.

В настоящей работе сделана попытка предложить кинетическую модель для сенсibilизированной реакции МА с Б, охватывающую предельно возможный минимум актов, и проверить ее соответствие с экспериментом.

Для рассмотрения кинетических особенностей указанной реакции представим схему в виде последовательных фотохимических и термических стадий, в которой образование предреакционного комплекса с переносом заряда (КПЗ) между МА и Б можно считать хорошо установленным фактом [9, 10]:





где k — константа устойчивости КПЗ ($k = 0,7-0,8$ при 298 К [9]), S , S^S , S^T — основное, первое синглетное и первое триплетное состояния сенсibilизатора, соответственно.

Применяя метод стационарных концентраций для состояний S^S , S^T , КПЗ^T и допустив, что указанный метод применителен и к АБ, на основе вышеприведенной схемы получим:

$$\frac{d[\text{АБА}]}{dt} = \varphi_s^T \cdot \varphi_{\text{АБ}} \cdot \varphi_{\text{КПЗ}}^T \cdot [\text{КПЗ}] J_0 \epsilon'_s c_s l \left(\frac{1 - 10^{-D'}}{D'} \right), \quad (1)$$

где $J_0 \epsilon'_s c_s l \left(\frac{1 - 10^{-D'}}{D'} \right)$ — скорость акта 2 [11], c_s , ϵ'_s , D' — концентрация, коэффициент экстинкции сенсibilизатора и оптическая плотность раствора на длине волны возбуждающего света, I_0 — интенсивность действующего света, l — толщина реакционного слоя, $\varphi_{\text{АБ}}$, φ_s^T и $\varphi_{\text{КПЗ}}^T$ — квантовые выходы АБ, триплетов сенсibilизатора и КПЗ, соответственно:

$$\varphi_s^T = \frac{k_9}{k_3 + k_4 + k_5} \quad (1a)$$

$$\varphi_{\text{АБ}} = \frac{k_{13}}{k_{10} + k_{11} + k_{12} [O_2] + k_{13}} \quad (1b)$$

$$\varphi_{\text{КПЗ}}^T = \frac{k_8}{k_6 + k_7 + k_8 [O_2] + k_9 [\text{КПЗ}]} \quad (1c)$$

С целью упрощения дальнейших выкладок следует учесть, что для триплетных сенсibilизаторов (в частности, ацетофенона) обычно $\varphi_s^T = 1$ [11].

Очевидно, что $[\text{КПЗ}] = k [\text{МА}] [\text{Б}]$, где $[\text{МА}]$ и $[\text{Б}]$ — равновесные концентрации МА и Б, соответственно.

Так как $2\text{MA} + \text{B} \longrightarrow \text{ABA}$, то $[\text{ABA}] = \frac{[\text{MA}]_0 - [\text{MA}]_t}{2}$, где $[\text{MA}]_0$ и $[\text{MA}]_t$ — концентрации маленинового ангидрида перед реакцией и в момент t , соответственно.

Проводя соответствующие преобразования и учитывая, что $[\text{MA}]_0 = \text{const}$, из уравнения (1) получим:

$$-\frac{d[\text{MA}]_t}{dt} = 2\varphi_{\text{AB}} \cdot \varphi_{\text{КПЗ}}^T k [\text{B}] [\text{MA}] J_0 \epsilon'_s c_s l \left(\frac{1 - 10^{-D'}}{D'} \right) \quad (2)$$

В условиях полного поглощения света сенсibilизатором $D' = \epsilon'_s c_s l$, поэтому, подставляя значение D' в уравнение (2), получим:

$$-\frac{d[\text{MA}]_t}{dt} = 2\varphi J_0 k [\text{B}] [\text{MA}] (1 - 10^{-D'}), \quad (3)$$

где $\varphi = \varphi_s^T \cdot \varphi_{\text{AB}} \cdot \varphi_{\text{КПЗ}}^T$ — квантовый выход реакции.

Измерение оптической плотности раствора при $\lambda = 365 \text{ нм}$ в ходе реакции показало, что $D' = \text{const}$.

Интегрируя уравнение (3) при начальных условиях: $t = 0$, $[\text{MA}]_t = [\text{MA}]_0$, $D' = \text{const}$ и $[\text{B}] \approx \text{const}$, получим:

$$\lg [\text{MA}]_0 / [\text{MA}]_t = 0,86 \varphi J_0 k [\text{B}] (1 - 10^{-D'}) t \quad (4)$$

На рисунке представлена зависимость $\lg [\text{MA}]_0 / [\text{MA}]_t$ от времени. Из угла наклона прямой можно определить квантовый выход реакции:

$$\varphi = \frac{\text{tg } \alpha}{0,86 J_0 k [\text{B}] (1 - 10^{-D'})} \quad (5)$$

Квантовый выход реакции в отсутствие кислорода, определенный по уравнению (5), составляет $0,14 \pm 12\%$, что практически совпадает с литературными данными [12]. Кроме того, было показано, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации бензола. Это согласуется с уравнением (4) и с литературными данными [10].

Из работ [10, 12] следует, что скорость данной реакции зависит от концентрации сенсibilизатора в некоторых пределах последней. Этот факт, дополнительно подтвержденный нашими исследованиями, легко объясняется с помощью уравнения (3), т. к. зависимость от концентрации сенсibilизатора описывается членом $(1 - 10^{-D'})$ и при значениях $D' > 1$ становится незначительной.

Как следует из уравнений 1 б и 1 с, квантовый выход реакции зависит от концентрации кислорода, растворенного в реакционном растворе. Измерение квантового выхода сенсibilизированной фотохими-

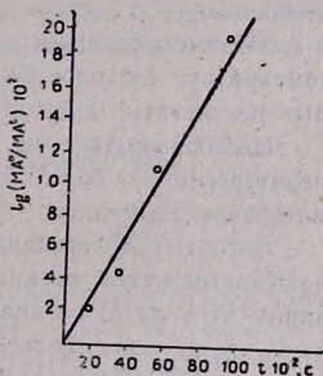


Рис. Кинетика фотореакции маленинового ангидрида с бензолом в бензольном растворе. $l = 1,5 \text{ см}$, $I_0 = 4 \cdot 10^5 \text{ Эйнштейн/л} \cdot \text{с}$, $D' = 1,5$, $[\text{MA}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$, [ацетофенон] = $3 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$, в атмосфере азота.

ческой реакции МА с Б (сенситизатор—ацетофенон) в отсутствие и в присутствии кислорода показало, что он в последнем случае примерно в 1,5—2,0 раза меньше. Это объясняется тушением триплетных молекул кислородом.

Хардам и Хаммонд [10] показали, что квантовый выход реакции прямо пропорционален начальной концентрации МА, однако Жубанов с сотр. [12] отрицает эту зависимость. Наши измерения показывают, что квантовый выход реакции не зависит от начальной концентрации МА, что хорошо согласуется с уравнением (4).

По температурной зависимости скорости изучаемой реакции в литературе имеются противоречивые данные. В работе [1] наблюдалось слабое уменьшение скорости при росте температуры, а в работе [13]—увеличение.

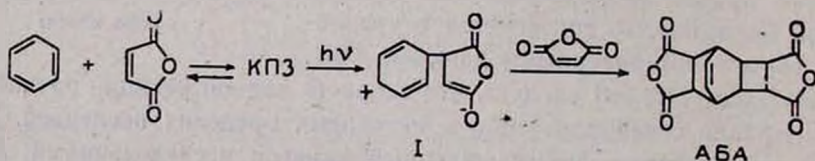
Нами было показано, что в интервале 288—318 К скорость реакции практически не зависит от температуры.

Анализируя уравнение (4), легко убедиться, что скорость реакции с увеличением температуры должна уменьшаться, т. к. единственным параметром, который может зависеть от температуры, является константа устойчивости комплекса, а такого рода константы, как правило, уменьшаются с ростом температуры. Это рассуждение подтверждается и экспериментальными данными: в работе [13] было показано, что при температуре кипения бензола выход аддукта резко падает; аналогичные результаты получили и мы.

Наблюдавшаяся же нами независимость скорости реакции от температуры может быть объяснена незначительным изменением k в узком интервале температур.

Авторы [13] температурную зависимость (21 кДж/моль) приписывают термической реакции Дильса-Альдера, а именно, стадии образования АБА из АВ. Однако анализ литературных данных [14] показывает, что реакция Дильса-Альдера характеризуется энергией активации от 42 до 105 кДж/моль и предэкспоненциальными множителями от 10^7 до 10^4 э. е. Из данных работы [13], предэкспоненциальный множитель составляет 10^{-1} э. е. при $T=298$ К, $K=2,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. $E=21 \text{ кДж/моль}$, что является аномально низким для реакции Дильса-Альдера.

Альтернативный механизм образования АБА, согласно которому реакция идет через цвиттер-ион I, предложен в [15].



Данные по температурной зависимости скорости реакции, полученные нами, подтверждают справедливость приведенного механизма.

Таким образом, можно заключить, что приведенная выше модель сенситизированной фотохимической реакции МА с Б и полученные на ее основе кинетические уравнения с учетом соответствующих допущений описывают и согласуются с экспериментальными данными.

Экспериментальная часть

Облучение образцов проводили в специальной кварцевой кювете с рубашкой для термостатирования. В качестве растворителя использовали бензол и ацетон марки «х. ч.». Применение ацетона препятствовало образованию кристаллического осадка аддукта и обеспечивало постоянную интенсивность действующего света в ходе реакции. Перемешивание реакционного раствора осуществляли барботированием азота. Для установления влияния растворенного кислорода на скорость реакции барботаж осуществляли воздухом. Исходные концентрации МА и бензола варьировались от $1,5 \cdot 10^{-1}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ и от 5,0 до 11,5 моль/л, соответственно. За концентрацией МА следили полярографическим и ГЖХ методами. Полярографические измерения проводили на полярографе «ОН-102», фоном служил водный 0,1 N раствор HCl, ГЖХ анализ проводили на хроматографе ЛХМ-72 (металлическая колонка длиной $1,5 \text{ м} \times 4 \text{ мм}$ с 5% апиезон на хромосорбе W-AW, $T_{\text{кол}} = 383 \text{ К}$, $T_{\text{дет}} = 433 \text{ К}$, $T_{\text{исп}} = 423 \text{ К}$. $J_{\text{катарометра}} = 150 \text{ мА}$, газ-носитель — гелий).

Облучение образцов проводили ртутно-кварцевой лампой ДРШ-500, снабженной стеклянными фильтрами (УФС-6+ФС-1) для выделения резонансной линии 365 нм. Интенсивность света определяли ферриоксалатным методом [16]. Оптическую плотность растворов при $\lambda = 365 \text{ нм}$ определяли на спектроколориметре «Specool».

ՄԱԼԵԻՆԱՅԻՆ ԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ԵՎ ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՖՈՏՈՔԵՄԻՍԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ, Ս. Ն. ՍՏԵՓԱՆԻԱՆ և Ռ. Շ. ՄԱՏԵՎՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մալեինային անհիդրիդի և բենզոլի միջև ընթացող սենսիբիլիզացված ֆոտոքեմիական ռեակցիայի կինետիկան: Ստացված կինետիկական հավասարումները և փորձնական տվյալները համընկնում են: Յուրյց է տրված, որ ռեակցիայի արագությունը կախված է բենզոլի, սենսիբիլիզատորի և թթվածնի կոնցենտրացիայից և կախված չէ ջերմաստիճանից:

THE KINETICS OF THE PHOTOCHEMICAL REACTION OF MALEIC ANHYDRIDE WITH BENZENE

A. A. PASHAYAN, S. N. STEPANIAN and R. O. MATEVOSSIAN

The kinetics of the sensitized photochemical reaction between maleic anhydride and benzene has been studied. The derived kinetic equations are in good correlation with experimental data. It has been shown that the reaction rate depends on benzene, sensitizer and oxygen concentrations and is independent of temperature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. J. Angus, D. Bryce-Smith, Proc. Chem. Soc., 1959, 326.
2. J. S. Bradshaw, J. Org. Chem., 31, 3974 (1966).
3. G. C. Schenk, R. Steinmetz, Tetrah. Lett., 1960, 1.

4. D. Bryce-Smith, J. Lodge. J. Chem. Soc., 1962, 2675.
5. Пат. США, № 3480532, 1969; С. А. 72, 31319 (1970).
6. H. Angus, D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc., 1960, 4791.
7. Пат. США № 3431130, 1969.
8. Пат. США № 3398073, 1968.
9. L. Andrews, R. Keffer, J. Am. Chem. Soc., 75, 3776 (1969).
10. W. Hardhman, G. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 89, 3200 (1967).
11. Введение в фотохимию орг. соединений, под ред. Беккера, Изд. «Химия», 1976.
12. Б. А. Жубанов, И. А. Архипова, О. А. Алмабевков, Новые термостойкие гетероциклические полимеры, Изд. «Наука», Каз. ССР, Алма-Ата, 1979.
13. Б. А. Жубанов, О. А. Алмабевков, П. Е Масерле, Т. Н. Бойко, В. А. Соломин, Н. Ю. Шпильман, Вестник АН Каз. ССР, 1976, 12.
14. К. Ингольд, Механизм реакции и строение орг. соединений, ИЛ, 1959, стр. 571.
15. D. Bryce-Smith, Chem. Comm., 9, 561 (1970).
16. C. Hatchard, G. Parker, Proc. Roy. Soc., A235, 518 (1956).

Армянский химический журнал, т. 36, № 7, стр. 426—429 (1983 г.)

УДК 541.127

ИНГИБИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛЛИЛФЕНОЛОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА И ХОЛЕСТЕРИЛПЕЛАРГОНАТА

Р. Л. ВАРДАНЯН, А. Г. ВАНЕСЯН, А. В. ТИГРАНЯН, Э. С. АГАВЕЛЯН
О. С. ЩЕТИНСКАЯ и Г. Г. ХУДОЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 29 III 1982

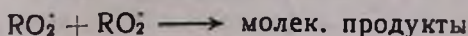
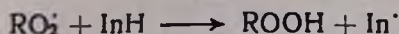
Изучена ингибирующая способность некоторых аллилфенолов в реакциях окисления кумола и холестерилпеларгоната. Методами поглощения кислорода и хемилюминесценции установлено, что аллилфенолы по активности не уступают нонулу.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Незамещенные и замещенные фенолы успешно применяются как регуляторы радикально-цепных процессов [1]. Если определению активности алкилзамещенных фенолов в реакциях окисления посвящено достаточно много работ [2, 3], то аллилфенолы практически не исследовались в этих процессах. Поэтому представляет определенный практический и научный интерес изучение их ингибирующих свойств. Настоящая работа посвящена определению активности аллилфенолов в жидкофазных реакциях окисления.

В качестве окисляющегося углеводорода выбраны кумол и холестерилпеларгонат, т. е. углеводороды, для которых изучена ингибирующая способность алкилфенолов и ароматических аминов [4—6]. Окисление кумола и холестерилпеларгоната (ХПсл) проводили в присутствии инициатора при 348 К. В качестве инициатора использовали азодиизобутиронитрил. Растворителем служил хлорбензол. Методами исследования были: поглощение кислорода, измеренное на манометрической установке с автоматической регулировкой давления [7], и хемилюминесценция, определяемая на установке СНК-7 [8].

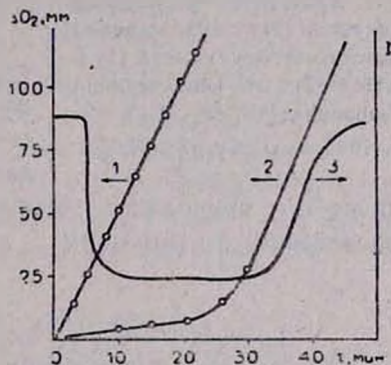
Активность изученных аллилфенолов оценивалась по отношениям констант скоростей реакции $k_7/\sqrt{k_8}$ и по стехиометрическим коэффициентам ингибирования f , где k_7 и k_8 соответственно—константы скорости реакции обрыва цепей на ингибиторе (InH) и пероксильными радикалами



f — число радикалов, обрываемых одной молекулой ингибитора.

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые поглощения кислорода (кр. 2) и хемилюминесценции (кр. 3) окисляющегося кумола в присутствии *o*-пропиленфенола. Как видим, *o*-пропиленфенол тормозит процесс окисления кумола. Причем, по мере его расходования кинетические кривые стремятся к полученным в отсутствие ингибирования (кр. 1). Аналогичные кривые были получены для всех изученных фенолов при их различных концентрациях.

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода (1, 2) и хемилюминесценции окисляющегося кумола в присутствии *o*-пропиленфенола. 1 — $[\text{PhOH}] = 0$, 2 — $[\text{PhOH}] = 5,4 \cdot 10^{-4}$, 3 — $[\text{PhOH}] = 3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.с. $W_i = 6,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л.с, $T = 348$ К, растворитель — хлорбензол.



Отношение $k_7/\sqrt{k_8}$ определялось хемилюминесцентным методом по формуле (см. [8], стр. 131):

$$\left[d(I/I_0)/dt \right]_{\text{макс}} = 0,22 \frac{k_7}{\sqrt{k_8}} \sqrt{W_i} \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность хемилюминесценции в отсутствие ингибитора, I — интенсивность хемилюминесценции в точке перегиба на кинетических кривых в момент расходования ингибитора, W_i — скорость иницирования, равная $10^{15} \exp(-15300/T)$ [И] ([3], стр. 51), где [И] — концентрация инициатора. Усредненные значения $k_7/\sqrt{k_8}$ для исследованных фенолов в окисляющемся кумоле и ХПел приведены в таблице.

Стехиометрические коэффициенты ингибирования (f) определялись по периодам индукции (τ) поглощения кислорода и хемилюминесценции в реакциях ингибированного окисления кумола и ХПЕЛ. Расчеты проводили по формуле:

$$\tau = f \cdot [\text{InH}]_0 / W_i \quad (2)$$

где $[\text{InH}]_0$ — исходная концентрация ингибитора. Для каждого фенола была построена зависимость τ от $[\text{InH}]_0$, из тангенса угла наклона кото-

рого определяли параметр f . Для иллюстрации на рис. 2 представлены эти зависимости для *o*-пропиленфенола. Видно, что выполняется хорошая линейная зависимость между τ и $[\text{InH}]_0$. Полученные значения f приведены в таблице.

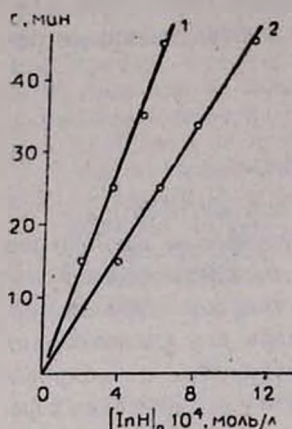


Рис. 2. Зависимость периода индукции хемилюминесценции окисляющегося кумола (1) и ХПел (2) от концентрации *o*-пропиленфенола. $W_I = 6,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, $T = 348$ К.

Значения $k_7/\sqrt{k_8}$ и f аллилфенолов были сопоставлены с этими же параметрами α -нафтола и ионола, которые нашли широкое применение как антиоксиданты для полимерных материалов и углеводов. Из таблицы видно, что ингибирующая способность всех изученных аллилфенолов хуже по сравнению с α -нафтолом, а по сравнению с ионолом лучшими оказались фенолы под номерами 2, 4, 6 и 8. Эти фенолы можно использовать для стабилизации углеводов.

Как видно из таблицы, значения f у некоторых фенолов меньше двух. Это может быть объяснено превращением феноксильных радикалов в активные алкильные радикалы, которые, в отличие от первых, способны продолжать окисление. Превращение радикалов можно представить по реакциям:

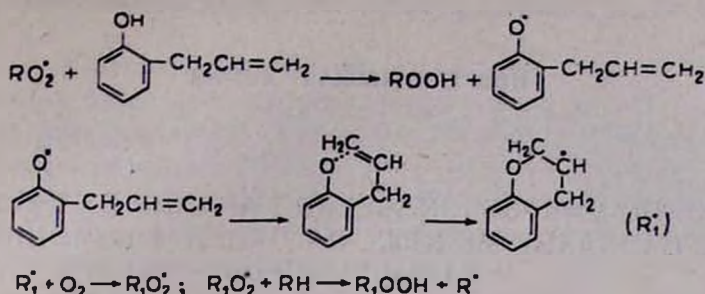
Таблица

Значения f и $k_7/\sqrt{k_8}$ для аллилфенолов в окисляющемся кумоле и холестерилпеларгонате. $T = 348$ К, растворитель — хлорбензол

| № п/п | Название ингибитора | Кумол | | | ХПел | |
|-------|--|-------|----------|---|----------|---|
| | | f^* | f^{**} | $k_7/\sqrt{k_8}$ (л·моль·с) ^{1/2} | f^{**} | $k_7/\sqrt{k_8}$ (л·моль·с) ^{1/2} |
| 1 | 2-Аллилфенол | 1,5 | 1,8 | 31,35 | 1,6 | 5,50 |
| 2 | 2-Аллил-4-метилфенол | 2,5 | 3,3 | 56,66 | 2,4 | 17,23 |
| 3 | 2-Аллил-5-метилфенол | — | 2,8 | 24,36 | — | — |
| 4 | 2-Аллил-4-этилфенол | 2,2 | 2,5 | 49,32 | 2,0 | 23,40 |
| 5 | 2-Аллил-6-метоксифенол | 1,2 | 1,6 | 10,68 | 1,5 | 4,28 |
| 6 | 2,6-Диаллилфенол | — | 2,4 | 41,19 | 1,9 | 22,49 |
| 7 | 4-(1,1-Диметилпент-2-ил-4-енил)-фенол | 2,2 | 1,7 | 19,77 | — | — |
| 8 | 2-Метил-4-(1,1-диметилпент-2-ил-4-енил)фенол | 2,0 | 1,8 | 49,27 | 2,1 | 25,18 |
| 9 | <i>o</i> -Пропиленфенол | 1,3 | — | — | 1,6 | — |
| 10 | α -Нафтол | 2,0 | 2,0 | 79,62 | 2,0 | 45,66 |
| 11 | Ионол | 1,7 | 1,8 | 35,34 | 2,0 | 5,25 |

* f определяется методом поглощения кислорода,

** f определяется хемилюминесцентным методом.



где RH и RO_2^\cdot — окисляемое вещество и его пероксильный радикал. Предложенный механизм, можно уточнить только после идентификации продуктов окисления аллилфенолов.

ԱԼԻԼՖԵՆՈԼՆԵՐԻ ԱՐԳԵԼԱԿԻԶ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԿՈՒՄՈԼԻ ԵՎ ԽՈԼԵՍՏԵՐԻԼՊԵԼԱՐԳՈՆԱՏԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ

Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ, Ա. Գ. ՎԱՆԵՍԻԱՆ, Ա. Վ. ՏԻԳՐԱՆԻԱՆ, Է. Ս. ԱԳԱՎԵԼԻԱՆ
Օ. Ս. ՇԵՏԻՆՍԿԱՅԱ ԵՎ Գ. Գ. ԽՈՒԴՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ալիլֆենոլների արգելակիչ հատկությունները կումոլի և խոլեստերիլպելարգոնատի օքսիդացման ժամանակ: Քեմիլյումինեսցենսային և թթվածնի կլանման եղանակներով որոշված են արգելակման ստեխիոմետրիկ գործակիցները (f) և $\text{RO}_2^\cdot + \text{InH}$, $\text{RO}_2^\cdot + \text{RO}_2^\cdot$ ռեակցիաների արագության հաստատունների հարաբերությունները: Ցույց է տրված, որ ալիլֆենոլները որպես արգելակիչ իրենց ակտիվությամբ չեն զիջում իոնոլին:

INHIBITING PROPERTIES OF ALLYL PHENOLS IN THE OXIDATION OF CUMENE AND CHOLESTERYL PELARGONATE

R. L. VARDANIAN, A. G. VANESSIAN, A. V. TIGRANIAN,
E. S. AGAVELIAN, O. S. SHETINSKAYA and G. G. KHUDOYAN

The inhibiting properties of allyl phenols have been investigated by means of chemiluminescence and oxygen absorption methods during the oxidation of cholesteryl pelargonate and cumene. The stoichiometric inhibition coefficient (f) and the ratios of the rate constants of the reactions $\text{RO}_2^\cdot + \text{RhOH}$ and $\text{RO}_2^\cdot + \text{RO}_2^\cdot$ have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Д. Походенко, Феноксильные радикалы, Изд. «Наукова думка», Киев, 1969, стр. 64.
2. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 238.
3. Е. Т. Денисов, Константы скорости жидкофазных гомолитических реакций, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 110.
4. В. Ф. Цепалов, А. А. Харитонов, Г. П. Гладышев, Н. М. Эмануэль, Кин. и кат., 18, 1395 (1977).
5. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпникох, ДАН СССР, 124, 883 (1959).
6. E. C. Horswill, J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 44, 985 (1966).
7. Т. М. Айвазян, Р. Л. Варданян, Кин. и кат., 19, 1424 (1978).
8. В. Я. Шляпникох, О. Н. Карпунин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 40.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.73+546.98.54

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПАЛЛАДИЕВЫХ
И ПАЛЛАДИЙ-МЕДНЫХ НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ
КАТАЛИЗАТОРОВ

А. Ш. ГРИГОРЯН, В. Р. ИСРАЕЛЯН, А. М. АПКАЗЯН и Н. В. МАИЛЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса
Армянский институт строительства и архитектуры, Ереван

Поступило 15 IV 1982

Показано, что в катализаторах 0,1% Pd—Cu/Al₂O₃ металлы на поверхности носителя существуют в виде кристаллических образований. Начальные малые количества меди осаждаются преимущественно отдельно от палладия. При больших содержаниях меди происходят наложение металлов и взаимодействия между ними. Полученные данные хорошо объясняют наблюдаемое ранее изменение активностей 0,1% Pd—Cu/Al₂O₃ катализаторов при изменении соотношения Pd : Cu.

Рис. 2, библиограф. ссылки 3.

В работе [1] было изучено влияние меди на осажденный на окиси алюминия палладиевый катализатор. Исходя из полученных данных, было сделано предположение, что добавление меди до 30 ат. % оказывает разбавляющее действие на палладий. Величина активной поверхности последнего увеличивается, вследствие чего повышается каталитическая активность. При больших содержаниях меди увеличивается возможность электронного взаимодействия между палладием и медью, что приводит к уменьшению каталитической активности. Максимальная активность наблюдалась при содержании 10 ат. % меди. Для экспериментальной проверки этого предположения в настоящей работе проведен электронно-микроскопический анализ палладиевых и палладий-медных на оксиде алюминия катализаторов.

Экспериментальная часть

Электронно-микроскопическому исследованию были подвергнуты чистый носитель Al₂O₃ и катализаторы 0,1% Pd/Al₂O₃, 0,1% Pd—10 ат. % Cu/Al₂O₃ и 0,1% Pd—50 ат. % Cu/Al₂O₃.

Электронно-микроскопический анализ осуществлен методами реплик и суспензий с целью изучения форм осаждения металлов на поверхности носителя. В первом случае препараты были получены методом одноступенчатых самооттененных реплик. Как видно из приведенных микрофотографий, частицы носителя (рис. 1а) имеют глобулярную форму различных размеров. Металлы в основном осажжены на вершинах зерен носителя и представляются в виде эллиптических, остроконечных или сферондальных образований (рис. 1б, в, г). Они весьма редкие и присутствуют на единичных зернах носителя. При вводе палладия на но-

ситель наблюдаются достаточно крупные скопления темного цвета (рис. 1б).

В случае комбинированного ввода палладия и 10 ат. % Cu (рис. 1в) наблюдается более диспергированное осаждение металлов. Зерна металлов в основном имеют сферическую форму размером $\sim 0,1$ мкм. При равных соотношениях Pd : Cu (50 ат. % Cu) картина несколько меняется. Наблюдаются бесформенные и более крупные скопления металлов на поверхности носителя наряду с более изометричными и дисперсными образованиями (рис. 1г).

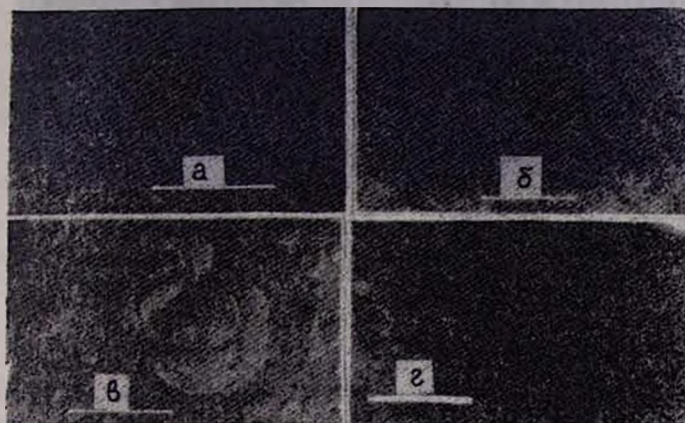


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей катализаторов: а — Al_2O_3 (22000), б — 0,1% Pd/ Al_2O_3 (40000), в — 0,1% Pd — 10 ат. % Cu/ Al_2O_3 (22000), г — 0,1% Pd — 50 ат. % Cu/ Al_2O_3 (22000).

Для количественной оценки и получения достоверных данных о присутствии металлов на зернах носителя были проведены также исследования в суспензиях с переходом в режим дифракции при 120 кВ. В качестве стандарта был принят оксид алюминия, по которому при идентификации микроэлектроннограмм определена постоянная прибора. По дифракционным картинам исследованных препаратов (рис. 2) определялись их рефлексы.

Для нескольких препаратов чистого Al_2O_3 были получены рефлексы с d (Å) = 3,94; 3,69; 3,58; 3,42; 2,91; 2,84; 2,75; 1,69; 1,40.

Для образца 0,1% Pd/ Al_2O_3 были получены рефлексы d (Å) = 2,40 и 1,37, относящиеся к палладию. Рефлекс 1,37 Å с довольно высокой интенсивностью можно отнести к рефлексу палладия 1,36 Å с интенсивностью восемь [2].

Для образца 0,1% Pd — 10 ат. % Cu/ Al_2O_3 были получены набор рефлексов Al_2O_3 и указанные рефлексы палладия. Рефлексы, характерные для меди, не наблюдались, что, видимо, вызвано ее незначительным количеством.

В образце 0,1% Pd — 50 ат. % Cu/ Al_2O_3 к палладию относится рефлекс 2,2 Å с интенсивностью девять, а рефлекс 1,40 Å можно отнести ко всем трем компонентам, исходя из интенсивности и точности измерения межплоскостных расстояний. Однако в этом образце наблюдаются

также новые рефлексы 3,11 и 1,49 Å, которые, вероятно, получаются от образовавшейся новой фазы.

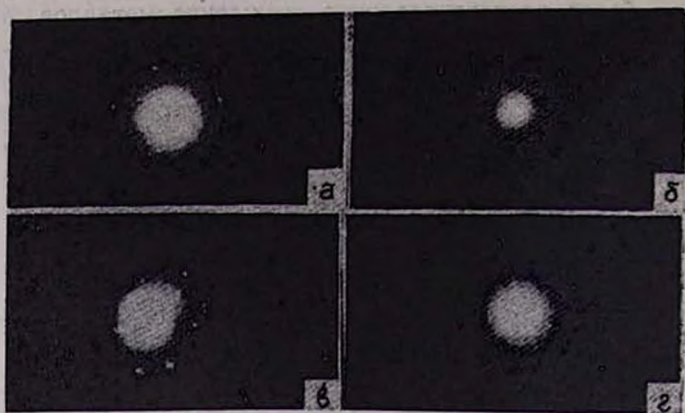


Рис. 2. Дифракционные картины катализаторов: а — Al_2O_3 , б — 0,1% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, в — 0,1% Pd —10 ат. % $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, г — 0,1% Pd —50 ат. % $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Обсуждение результатов

Микрофотографии и дифракционные картины исследуемых образцов показывают, что осажденные металлы образуют кристаллические скопления на отдельных частях поверхности носителя. Из сравнения микрофотографий б и в на рис. 1 видно, что при добавлении малых количеств меди (10 ат. %) на 0,1% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор образуются более диспергированные частицы металла. Вследствие этого величина активной поверхности палладия должна расти, что, видимо, и является причиной увеличений активности катализатора [1]. На это указывают и данные, полученные от дифракционных картин. Отсутствие новых рефлексов на дифракционной картине катализатора 0,1% Pd —10 ат. % $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в сравнении с катализатором 0,1% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показывает, что в этом случае медь из-за малых количеств ($\text{Pd} : \text{Cu} = 9 : 1$) на большой поверхности носителя осаждается преимущественно отдельно от палладия и в основном не взаимодействует с ним. Однако, осаждаясь на активных адсорбционных центрах носителя, в основном отдельно от палладия, медь блокирует эти центры, тем самым заставляя палладий осаждаться и на менее активных центрах поверхности. На таких центрах, естественно, большие скопления палладия не образуются, палладий образует более дисперсные зерна. Как видно из рис. 1в, величина активной поверхности при этом растет, что приводит к увеличению каталитической активности [1].

Разбавляющий эффект меди будет сильнее, если скорость осаждения меди из совместного раствора превышает скорость осаждения палладия, как наблюдалась в работе [3] для Pd — Ag /уголь катализаторов, где скорость осаждения серебра на носитель намного превышает скорость осаждения палладия.

Наблюдаемые повые рефлексы фазы Pd—Cu в дифракционной картине образца 0,1% Pd—50 ат.% Cu/Al₂O₃, а также появление больших скоплений металла на микрофотограмме показывает, что в случае больших количеств меди (Pd : Cu = 1 : 1) взаимодействие палладия с медью происходит в большей степени. Дезактивирующее влияние такого взаимодействия будет большим и должно привести к падению каталитической активности, что и наблюдается в самом деле [1].

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ ԵՎ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ-ՊՂԻՆԶ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆՈՄԻԿՐՈՍԿՈՊԻԿ ԱՆԱԼԻԶԸ

Ա. Շ. ԴՐԻԳՈՐԻԱՆ, Վ. Բ. ԻՍՐԱԵԼԻԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ և Ն. Վ. ՄԱԼԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ 0,1% Pd—Cu/Al₂O₃ կատալիզատորներում մետաղները կրողի մակերեսին գոյութուն ունեն բյուրեղային առաջացումների ձևով: Սկզբնական փոքր քանակների դեպքում պղինձը նստում է կրողի մակերեսին հիմնականում պալադիումից անջատ: Պղինձի մեծ քանակների դեպքում մետաղները նստում են նաև համատեղ և փոխադրում միմյանց հետ: Ստացված տվյալները բացատրում են 0,1% Pd—Cu/Al₂O₃ կատալիզատորների ակտիվության փոփոխման նախորդ դիտված օրինաչափությունները:

ELECTRON MICROSCOPE ANALYSIS OF PALLADIUM AND PALLADIUM-COPPER CATALYSTS ON ALUMINA

A. Sh. GRIGORIAN, V. R. ISRAELIAN, A. M. AYKAZIAN and N. V. MAILIAN

It has been shown that in 0,1% Pd—Cu/Al₂O₃ catalysts has metals exist on the surface of the supporter in a crystalline state. When minor amounts are present copper is mainly deposited separately from palladium, while in the case of larger amounts of copper the metals are deposited simultaneously and interact with one another.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ш. Григорян, А. М. Айказян, Е. Т. Кристостурян, Арм. хим. ж., 33, 811 (1980).
2. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Госгеолтехиздат, 1957.
3. А. Ш. Григорян, Арм. хим. ж., 34, 199 (1981).

Армянский химический журнал, т. 36, № 7, стр. 433—437 (1983 г.)

УДК 546.47+546.86+546.16

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ ZnF₂—SbF₃—(HF+H₂O) ПРИ 25°С

А. А. ШАХНАЗАРЯН, Г. Р. МХИТАРЯН, Г. С. ПАНОСЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 13 XI 1981

Методом растворимости исследована система ZnF₂—SbF₃—(HF+H₂O) при 25°. Установлено образование химического соединения состава Zn[SbF₄]₂·6H₂O. Опре-

делены концентрационные интервалы насыщенных растворов выделенных соединений. Проведено их кристаллооптическое и термографическое исследование.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Среди различных соединений сурьмы большой научный и практический интерес представляют ее фториды. Несмотря на это, фториды сурьмы мало изучены. Известны работы, посвященные синтезу различных фторантимонатов одновалентных металлов [1—3].

Ранее была исследована растворимость в системах $\text{MF—SbF}_3\text{—}(\text{HF+H}_2\text{O})$ ($\text{M}=\text{K, Rb, Cs}$) [4—5]. Выделен ряд фторантимонатов щелочных металлов различного состава и изучены их некоторые физико-химические свойства. В литературе о взаимодействии фторидов двухвалентных металлов с фторидом сурьмы нет никаких сведений.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования растворимости в системе $\text{ZnF}_2\text{—SbF}_3\text{—}(\text{HF+H}_2\text{O})$ при 25°C . Для исследования системы применяли фториды цинка и сурьмы, полученные растворением карбоната цинка и оксида сурьмы (III) в плавиковой кислоте (х. ч.) с последующим испарением избытка HF. Состав синтезированных исходных солей устанавливали, определяя содержание в них цинка и фтора и соответственно сурьмы и фтора. По анализу воздушно-сухие образцы отвечали составу $\text{ZnF}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и SbF_3 . Опыты по изучению растворимости проводили в полиэтиленовых сосудах. Известно, что фторид сурьмы (III) склонен к гидролизу, поэтому с целью подавления гидролиза система была изучена в $\sim 2\%$ растворе плавиковой кислоты. Растворимость фторида цинка при этих условиях значительно повышается по сравнению с литературными данными [2].

Исследования проводили в широком диапазоне концентраций компонентов. В некоторых точках системы из-за высокой растворимости фторида сурьмы применяли метод изотермического испарения. После выпадения твердой фазы смеси перемешивали в термостате при 25° до установления равновесия. Выяснилось, что равновесие создается в течение 4—6 ч, в зависимости от концентрации фтористой сурьмы. В равновесных растворах определяли цинк—комплексометрически [6], сурьму—броматометрически [7], фтор—методом отгонки [8]. Состав твердой фазы устанавливали как химическим, так и графическим методами. Результаты приведены в табл. и на рис. 1. Растворимость фторида цинка, по нашим данным, равна 2,1%, а фторида сурьмы—83,1%.

Как видно из приведенных данных, прибавление незначительных количеств фтористой сурьмы к раствору фторида цинка приводит к повышению растворимости последнего (от 2,1 до 16%). На этом участке кривой растворимости кристаллизуется твердая фаза состава $\text{ZnF}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем прибавлении фтористой сурьмы концентрация фторида цинка в растворе понижается до 4,5%, при этом появляется вторая ветвь на изотерме растворимости, отвечающая образованию тетрафторантимоната цинка $\text{Zn[SbF}_4\text{]}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Точке совместной кристаллизации $\text{ZnF}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn[SbF}_4\text{]}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отвечает насыщенный раствор состава 16,1% ZnF_2 и 49% SbF_3 . Соединение $\text{Zn[SbF}_4\text{]}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ существует при концентрации SbF_3 в насыщенном растворе от 49 до 72,5%. Выше этой концентрации выделяется безводный фторид сурьмы.

Эвтонической точке соединения $\text{Zn}[\text{SbF}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и SbF_3 соответствует 4,5% ZnF_2 и 72,5% SbF_3 . Выделенные соединения резко отличаются внешним видом.

$\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — бесцветные, призматические кристаллы, $N_g = 1,461$; $N_p = 1,446$, $\text{Zn}[\text{SbF}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — бесцветные, игольчатые кристаллы, неправильной таблитчатой формы, $N_g = 1,528$; $N_p = 1,486$ (рис. 2).

Для образцов нового соединения $\text{Zn}[\text{SbF}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, отжатого под прессом, найдено масс. %: ZnF_2 17,9; SbF_3 62,85; H_2O 19,15. Вычислено масс. %: ZnF_2 18,1; SbF_3 62,90; H_2O 19,0.

Таблица

Растворимость в системе $\text{ZnF}_2\text{—SbF}_3\text{—}(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ при 25°; $\text{HF} = 2$ масс. %

| Состав жидкой фазы, масс. % | | Состав остатка*, масс. % | | Твердая фаза |
|--------------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|--|
| ZnF_2 | SbF_3 | ZnF_2 | SbF_3 | |
| 2,1 | — | — | — | $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 4,8 | 7,9 | 57,6 | 0,4 | " " |
| 5,6 | 10,9 | 57,5 | 0,7 | " " |
| 6,1 | 14,1 | 51,5 | 2,6 | " " |
| 6,7 | 19,3 | 53,1 | 2,6 | " " |
| 9,4 | 26,2 | 52,1 | 3,9 | " " |
| 12,7 | 36,6 | 55,0 | 2,4 | " " |
| 13,4 | 40,6 | 53,5 | 4,7 | " " |
| 13,7 | 44,8 | 51,3 | 8,3 | " " |
| 16,1 | 48,9 | 23,7 | 51,5 | $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}[\text{SbF}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 14,6 | 50,1 | 17,5 | 61,3 | $\text{Zn}[\text{SbF}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 12,5 | 52,6 | 17,6 | 62,4 | " " |
| 11,7 | 53,9 | 17,4 | 62,7 | " " |
| 10,4 | 56,6 | 16,7 | 62,5 | " " |
| 8,1 | 60,8 | 15,8 | 63,1 | " " |
| 6,4 | 65,1 | 17,3 | 62,9 | " " |
| 5,8 | 68,4 | 15,1 | 64,5 | " " |
| 4,5 | 72,5 | 5,8 | 82,2 | $\text{Zn}[\text{SbF}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{SbF}_3$ |
| 3,2 | 74,1 | 0,4 | 98,2 | SbF_3 |
| — | 83,1 | — | — | " |

Полученное соединение в воде растворяется конгруэнтно, а при нагревании гидролизуеться.

С целью изучения процесса термического разложения были сняты кривые нагревания соединения на воздухе. Из литературных данных известно, что трифторид сурьмы плавится при 292° и кипит при 319°. На дериватограмме $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) имеется один эндотермический эффект при 140°, один экзотермический при 860°. Расшифровка показала, что при 140° происходит удаление четырех молекул воды с образованием ZnF_2 , превращающегося в интервале 550—860° в оксид цинка. Этот процесс на дифференциальной кривой выражен нечетко.

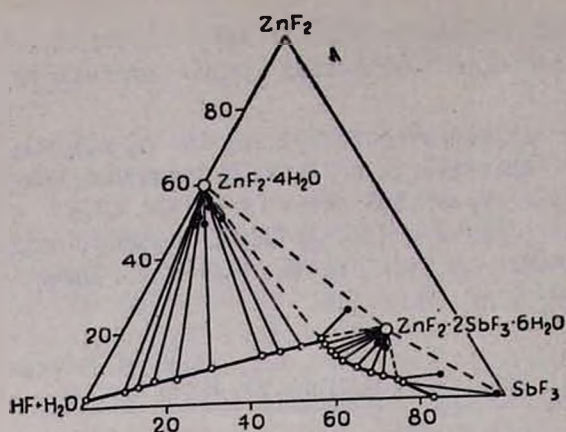


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $\text{ZnF}_2\text{—SbF}_3\text{—}(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ при 25°C .



Рис. 2. Микрофотография кристаллов $\text{Zn}[\text{SbF}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2$.

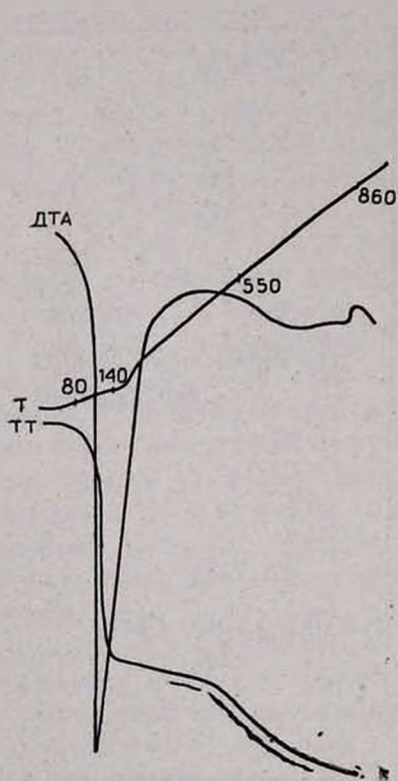


Рис. 3. Дериватограмма $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

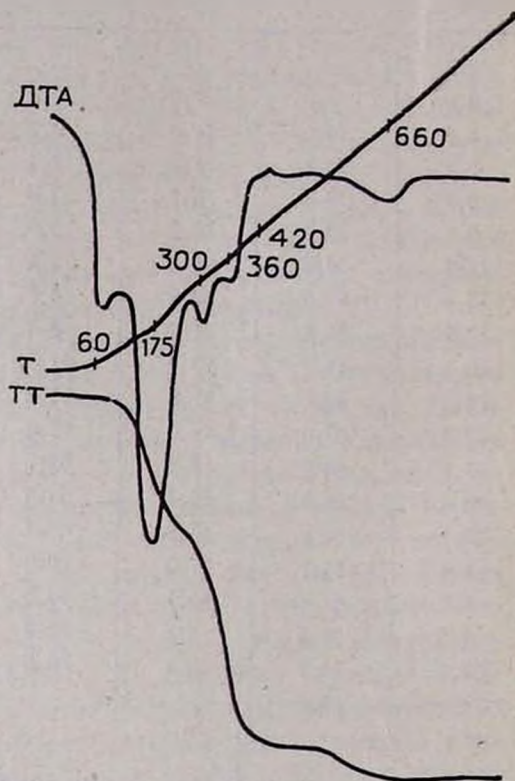


Рис. 4. Дериватограмма $\text{Zn}[\text{SbF}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Экзотермический эффект при 860° , по-видимому, связан с кристаллизацией ZnO , т. к. при прокаливании фторида цинка до 900° образуется ZnO . На дериватограмме $\text{Zn}[\text{SbF}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4) наблюдается пять эндотермических эффектов: при 60° —растворение в кристаллизационной воде, 175° —разложение с испарением воды, 300° —плавление образовавшегося SbF_3 . Остальные эффекты, вероятно, связаны с испаре-

нием и пиролизом фторидов, которые заканчиваются при 660°. Анализ остатка, полученного прокаливанием $\text{Zn}[\text{SbF}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 850°, показал, что он соответствует формуле $3\text{ZnO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$.

ԼՈՒՄԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ $\text{ZnF}_2-\text{SbF}_3-(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ 25°-ում

Ա. Հ. ՇԱԽՆԱԶԱՐԻԱՆ, Գ. Ռ. ՄԽԻՐԱՐԻԱՆ, Գ. Ս. ՓԱՆՈՍՅԱՆ Ե Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Լուծելիության մեթոդով ուսումնասիրվել է $\text{ZnF}_2-\text{SbF}_3-(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ համակարգը 25°-ում: Հաստատվել է $\text{Zn}[\text{SbF}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ քիմիական միացության առաջացումը: Որոշվել են անջատված միացությունների հազեցած լուծույթների կոնցենտրացիոն մարզերը: Կատարվել է նրանց թերմոգրաֆիկ ուսումնասիրությունը:

A STUDY OF THE SYSTEM $\text{ZnF}_2-\text{SbF}_3-(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ AT 25°C BY A SOLUBILITY METHOD

A. A. SHAKHNAZARIAN, G. R. MKHITARIAN, G. S. PANOSSIAN
and G. G. BABAYAN

The system $\text{ZnF}_2-\text{SbF}_3-(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ has been studied at 25° by a solubility method. The formation of the chemical compound $\text{Zn}(\text{SbF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ has been established. The intervals of the solution concentrations of the isolated compounds have been determined and their thermographic study has been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Hans von Helmholt, Z. anorg. Chem., 115, 3 (1893).
2. И. Г. Русс, Химия фтора и его неорганические соединения, Госхимиздат, М., 1956.
3. Ю. Я. Харитонов, Р. Л. Давидович, В. И. Костин, Л. А. Земнухова, В. И. Сергиенко, ЖНХ, 17, 1316 (1972).
4. Г. В. Зими́на, Л. А. Садохин, О. В. Карчевская, В. Е. Лющев, ЖНХ, 20, 239 (1975).
5. Е. В. Зими́на, Л. А. Садохина, В. Е. Лющев, ЖНХ, 21, 1369 (1976).
6. Г. Ш. Шварценбах, Комплексонометрическое титрование, Изд. «Химия», М., 1970.
7. И. М. Кольгоф, Р. Белчер, В. А. Стенгер, Дж. Матсуяма, Объемный анализ, т. 3, Госхимиздат, М., 1961.
8. И. М. Кольгоф, В. А. Стенгер, Объемный анализ, т. 2, Госхимиздат, М.-Л., 1952.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТОВ НАТРИЯ И МЕДИ

А. М. КАЛПАКЯН, А. Ж. КОСОЯН и А. А. ТАТЕВОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 29 I 1982

Исследованы некоторые газохроматографические свойства сульфатов натрия и меди. Методом Барера [1] определены дифференциальные теплоты адсорбции нормальных и ароматических углеводородов. Установлено, что сульфат натрия по сравнению с сульфатом меди обладает значительно меньшей специфичностью межмолекулярного взаимодействия с ароматическими углеводородами, большей селективностью и однородностью поверхности и может быть применен в качестве адсорбента в аналитической газовой хроматографии для быстрого разделения смесей ароматических углеводородов и биологически активных бромпроизводных насыщенных углеводородов.

Рис. 3, библи. ссылок 9.

Ранее нами изучены газохроматографические свойства некоторых сульфатов [2] и хлоридов двухвалентных металлов [3, 4, 6] и показана возможность их применения в качестве адсорбентов в газовой хроматографии для разделения смесей ароматических углеводородов [2] и изомеров легких углеводородов [3, 4].

В настоящей работе приводятся сравнительные газохроматографические свойства сульфатов одновалентного натрия и двухвалентной меди.

Экспериментальная часть

Промышленные образцы сульфатов натрия и меди содержат кристаллогидратную воду. Удаление ее производилось нагреванием образцов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ до 250, а $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до 200° [7], в течение 20 ч с постепенным повышением температуры (до 100, 120, 140, 160, 200, 250° в течение 2, 3, 3, 4, 4, 4 ч, соответственно).

Удельные поверхности полученных образцов Na_2SO_4 и CuSO_4 , измеренные методом [8], составляли соответственно 0,42 и 0,19 м²/г.

Газохроматографические исследования проводились на приборе «Цвет-3» с пламенно-ионизационным детектором. Колонки наполняли солью фракции 0,25—0,4 мм ($l = 1$ м, $d_{\text{внутр}} = 3$ мм), температура колонки 80—200°. Газ-носитель—азот (предварительно осушенный свежепрокаленным цеолитом) с объемной скоростью $W_{\text{N}_2} = 40$ мл/мин.

Термостатирование колонок при 250°— Na_2SO_4 и при 200°— CuSO_4 в течение 2 ч.

Результаты и их обсуждение

С целью выявления специфического межмолекулярного взаимодействия поверхностей Na_2SO_4 и CuSO_4 с ароматическими углеводородами

были определены начальные, дифференциальные теплоты адсорбции нормальных и ароматических углеводородов с помощью прямолинейных зависимостей $\lg V_R/T$ от $1/T$ (рис. 1). С помощью прямых линий методом [1] оценены вклады энергии специфического межмолекулярного взаимодействия ароматических углеводородов в общую теплоту адсорбции $\Delta q_{\text{спецф}}$:

$$\Delta q_{\text{спецф}} = q_{1, \text{ст. C}_6\text{H}_6} - q_{1, \text{ст. н-алк}}$$

Определенные таким способом $\Delta q_{\text{спецф}} = 5,86 \text{ кДж/моль}$ для Na_2SO_4 и $17,57 \text{ кДж/моль}$ для CuSO_4 .

Такое различие специфического взаимодействия Na_2SO_4 и CuSO_4 с ароматическими углеводородами по всей вероятности, определяется как выходящими на поверхность сконцентрированными положительными зарядами [9], так и остаточным количеством кристалловодной воды на поверхности CuSO_4^* .

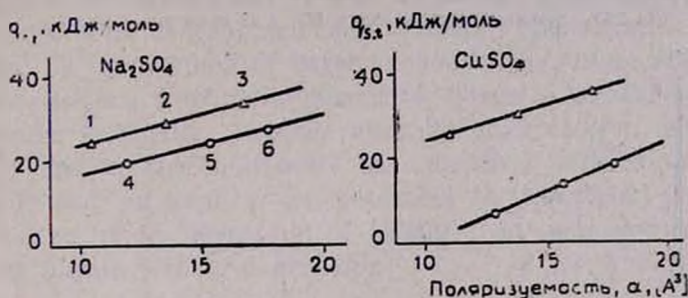


Рис. 1. Зависимость начальных теплот адсорбции ($q_{\text{ст. 1}}$, кДж/моль) от общей поляризации молекул (α , \AA^3) на Na_2SO_4 и CuSO_4 . Δ — ароматические, \circ — предельные углеводороды. 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — этилбензол, 4 — гексан, 5 — гептан, 6 — октан.

Na_2SO_4 и CuSO_4 с различными специфическими поверхностями испытывались в аналитической газовой хроматографии для выявления их способности разделять газовые смеси.

Хроматографические пики на CuSO_4 (рис. 2а), по сравнению с пиками на Na_2SO_4 (рис. 2б), размыты (асимметричны), и смесь ароматических углеводородов разделяется сравнительно в большем промежутке времени (за 7 мин), в то время как на Na_2SO_4 эта же смесь разделяется за 3 мин. Одновременно показано, что сульфат натрия обладает большей эффективностью разделения веществ при мало отличающихся значениях относительных времен удерживания, что подтверждено хроматографированием смеси биологически активных бромпроизводных насыщенных углеводородов, которые элюируются по мере возрастания температуры кипения анализируемых компонентов (рис. 3).

Из приведенных данных можно заключить, что сульфат натрия можно применять для разделения бромпроизводных насыщенных и ароматических углеводородов в газоадсорбционном варианте элюирования.

* Термообработка при более высокой температуре не производилась, т. к. при этом возникает опасность превращения сульфата меди в окись меди.

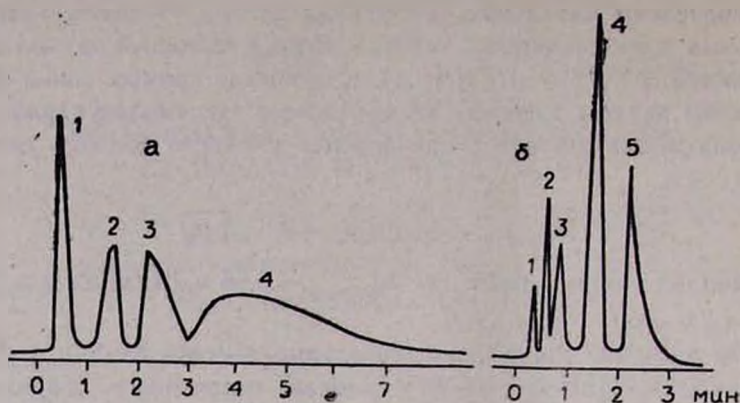


Рис. 2. Хроматограммы разделения ароматических углеводородов: а. 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — этилбензол, 4 — изопропилбензол; б. 1 — бензол, 2 — хлорбензол, 3 — толуол, 4 — этилбензол, 5 — изопропилбензол, а — на CuSO_4 , температура колонки 100° , б — на Na_2SO_4 , температура колонки 80° . Газ-носитель — азот.

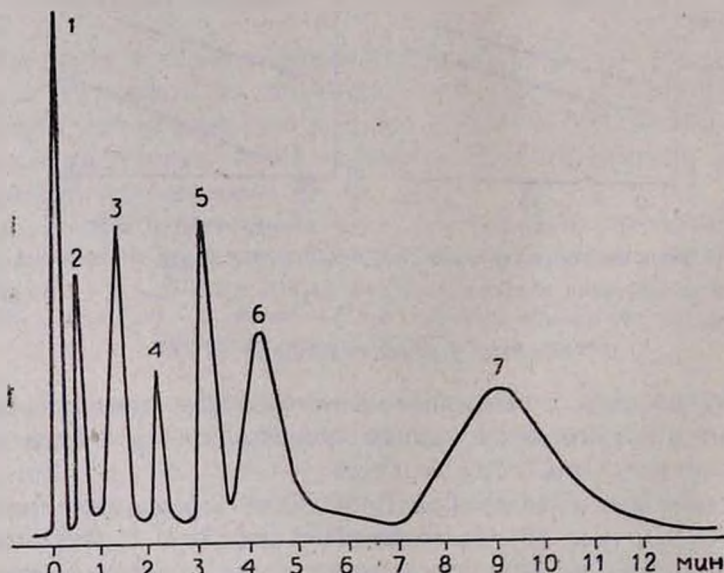


Рис. 3. Хроматограмма разделения смеси ряда бромпроизводных насыщенных углеводородов (1 — этилбромид, 2 — пропилбромид, 3 — изобутилбромид, 4 — бутилбромид, 5 — изопентилбромид, 6 — пентилбромид, 7 — гептилбромид) на Na_2SO_4 . Температура колонки 180° , газ-носитель — азот.

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԵՎ ՊՂՆՁԻ ՍՈՒԼՖԱՏՆԵՐԻ ԳԱՋԱՅԻՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Մ. ԿԱԼԱՎՅԱՆ, Հ. Ժ. ԿՈՍՈՅԱՆ և Ա. Ա. ՔԱՆԿՈՍՅԱՆ

Գաղալին քրոմատոգրաֆիական անալիզի մեթոդով հետազոտված են նատրիումի և պղնձի սուլֆատների աղսորդքիոն հատկությունները: Այդ աղերի մակերեսների առանձնահատկությունը բացահայտելու համար փոքր զրոյա-

կան լցումների տակ Բարերի մեթոդով որոշվել են սահմանային և արոմատիկ ածխաջրածինների ադսորբցիայի դիֆերենցիալ ջերմությունները: Պարզվել է, որ նատրիումի սուլֆատը պղնձի սուլֆատի համեմատությամբ օժտված է արոմատիկ ածխաջրածինների հետ միջմոլեկուլային փոքր առանձնահատուկ փոխազդեցությամբ, մակերեսի մեծ ընտրողականությամբ և համասեռությամբ, և կարող է օգտագործվել որպես ադսորբենտ զազային քրոմատոգրաֆիայում մոտ ֆիզիկաքիմիական հատկություններով որոշ նյութերի խառնուրդները բաժանելու համար:

THE GAS CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF SODIUM AND COPPER SULPHATES

A. M. KALPAKIAN, A. Zh. KOSSOYAN and A. A. TATEVOSSIAN

The adsorption properties of sodium and copper sulphates have been studied by the method of gas chromatography. The differential heats of adsorption of saturated and aromatic hydrocarbons have been determined by the method of Barer to reveal the surface specificities of these salts. Sodium sulphate appeared to possess a smaller specificity of intermolecular interaction between aromatic hydrocarbons and a greater selectivity and surface uniformity as compared with copper sulphate and thus it can be used as an adsorbent in analytical gas chromatography for the rapid separation of mixtures of such substances which have close physico-chemical properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. M. Barrer, J. Colloid Interface Sci., 21, 415 (1966).
2. L. D. Belyakova, A. V. Kiselev, G. A. Soloyan, Chromatographia, 3, 254 (1970).
3. L. D. Belyakova, A. M. Kalpakian, A. V. Kiselev, Chromatographia, 7, 14 (1974).
4. L. D. Belyakova, A. M. Kalpakian, J. of Chromatography, 91, 699 (1974).
5. А. В. Киселев, В. Н. Древинг, Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, Изд. МГУ, 1973.
6. А. М. Калпакян, Л. А. Мартиросян, А. С. Оганесян, Г. А. Солоян, А. К. Тароян, Арм. хим. ж., 34, 460 (1981).
7. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, II изд. Л., 1961.
8. В. М. Самойлов, А. Н. Рябов, Кин. и кат., 19, вып. 1, 250 (1978).
9. А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Газоадсорбционная хроматография, Изд. «Наука», М., 1967.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XIV. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОЛЬМОМЕРКУРИРОВАНИЯ-ДЕМЕРКУРИРОВАНИЯ ВИНИЛ- И ПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВ

Ж. А. ЧОБАНЯН, С. Ж. ДАВТЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

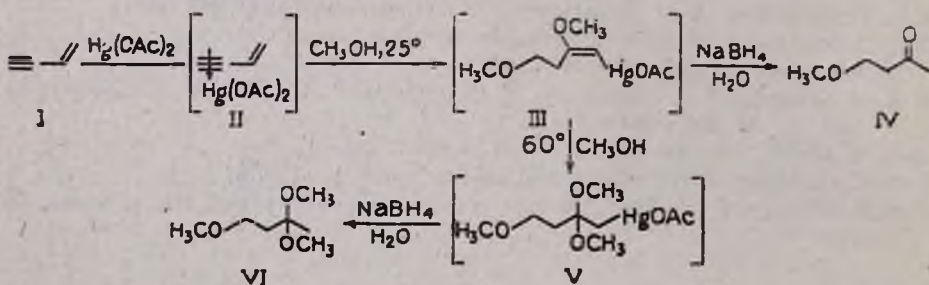
Поступило 16 III 1982

Установлено, что ацтиомеркурирование-демеркурирование пропенил- и винилацетиленов протекает региоспецифично по двойной связи, в то время как оксимеркурирование последнего—по тройной связи.

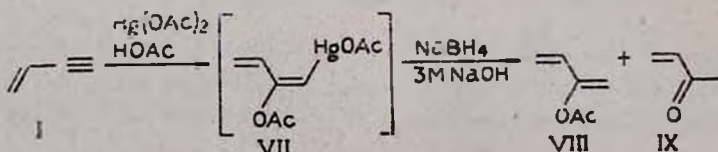
Табл. 3, библи. ссылок 20.

Известно, что дизамещенные терминальные олефины по отношению к сопряженному меркурированию более реакционноспособны, чем их монозамещенные аналоги, причем как они, так и некоторые диены реагируют региоселективно [1]. Изопропенил- и циклотексентилацетилены вступают в реакцию сопряженного меркурирования в OH и NH кислотах по тройной связи, лишь в случае изопропенилацетилена наблюдается частичное присоединение амина по двойной связи. В настоящей работе изучено сопряженное меркурирование-демеркурирование винилацетилена и ряда его производных в присутствии спиртов, кислот и аминов.

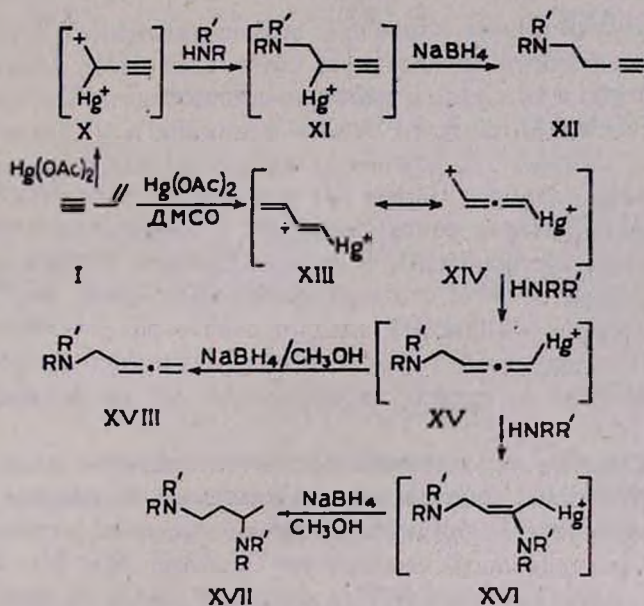
Наши исследования показали, что при 25—30° метоксимеркурирование винилацетилена и его демеркурирование натрийборгидридом (НБГ) в водно-щелочной среде приводят к кетозфиру IV, а при 60° кроме IV, выделен 2,2,4-триметоксипутан (VI).



Реакция ацтиооксимеркурирования-демеркурирования винилацетилена в уксусной кислоте также протекает по тройной связи, причем региоселективно, с образованием 2-ацетокси-1,3-бутадиена (VIII) и продукта его гидролиза—метилвинилкетона (IX).



Далее оказалось, что координированные комплексы вторичных алифатических аминов с ацетатом ртути с винилацетиленом взаимодействуют при 25—30°. Обработка реакционной смеси порошкообразным БГН в безводной среде приводит к смеси алкиниламинов XII и диаминов XVII. При увеличении времени реакции, повышении температуры до 50°, а также при употреблении избытка вторичных аминов (винилацетилен: амин, 1:5) получаются в основном диамины XVII. При проведении реакции с диметил- и диэтиламинами выделяются также аллениламины XVIII с низкими выходами. Как и ожидалось, гидрогенолиз реакционной смеси в водно-щелочной среде приводит к аминоспиртам XXIII. Отдельным опытом было показано, что алкиниламины XII также легко подвергаются аминимеркурированию-демеркурированию с образованием диаминов XVII. Все сказанное указывает на то, что в изучаемой реакции, в отличие от изопропенил- и циклогексенилацетиленов [2—4], амины в первую очередь ориентируются на двойную связь винилацетилена.



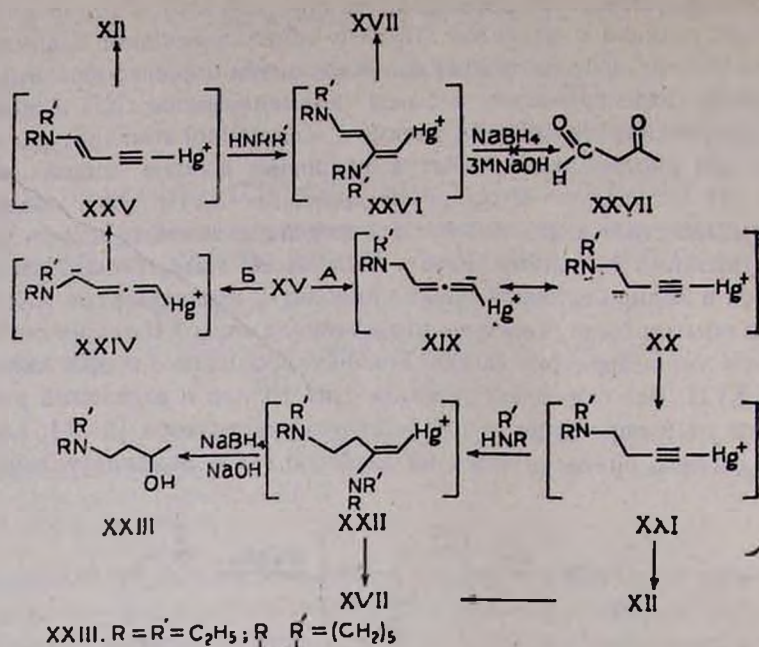
XII. R=R'=CH₃; C₂H₅; R, R'=(CH₂)₅, (CH₂)₂O(CH₂)₂

XVII. R=R'=CH₃; R, R'=(CH₂)₅, (CH₂)₂O(CH₂)₂

XVIII. R=R'=CH₃, C₂H₅

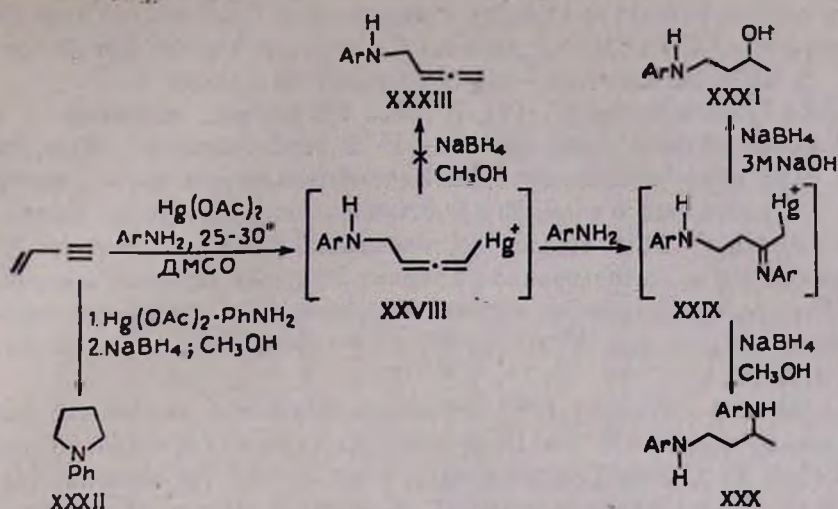
По всей вероятности, в начальном акте аминные комплексы ацетата ртути присоединяются к винилацетилену по положениям 1,2 или 1,4, однако наличие аллениламинов* XVIII в виде смеси с алкиниламинами в случае диметил- (33,5%) и диэтиламинов (8%), а также тот факт, что метилвинилацетилен не вступает в реакцию аминимеркурирования-демеркурирования с алифатическими вторичными аминами позволяют отдать предпочтение 1,4-присоединению.

* Идентифицировано с известными образцами, синтезировано по методу [16].

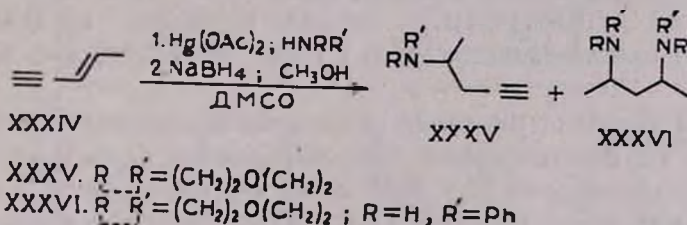


Образование алкиниламинов XII в полярных и их отсутствие в неполярных растворителях свидетельствуют о протекании реакции через промежуточные соединения XV с их последующей прототропией в XXI или XXV. Исходя из того, что независимо от условий восстановления получают алкиниламины XII, следует отдать предпочтение образованию конечных продуктов по пути А, т. к. в случае восстановления в водно-щелочной среде по пути Б алкиниламины XII не должны были образоваться.

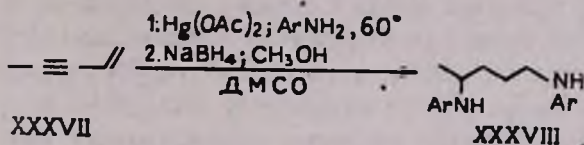
В продолжение исследований было выяснено, что в аналогичных условиях сопряженное присоединение ароматических аминов к винилацетилену протекает экзотермично. Для обеспечения хороших выходов необходимо поддерживать температуру реакции при 25—30°. Восстановление реакционной смеси БГН в неводных средах приводит только к диаминам XXX независимо от полярности растворителя, а в водно-щелочных средах—к аминоспиртам XXXI. Отсутствие при этом моноаминов XXXIII, по всей вероятности, объясняется тем, что промежуточное ртутьорганическое соединение XXVIII сравнительно быстрее вступает в реакцию аминотропирования-демеркурирования, чем исходный винилацетилен. Отметим, что при проведении реакции аминотропирования-демеркурирования винилацетилена с анилином при эквимолекулярных количествах реагентов в отличие от изопропенилацетилена получают N-фенилпирролидин (XXXII) и диамин XXX. Образование N-фенилпирролидина дает возможность предполагать, что ароматические амины также присоединяются в 1,4-положения с образованием промежуточного соединения XXVIII, которое далее переходит в N-фенилпирролидин.



Поведение пропенилацетилен в реакции аминмеркурирования-демеркурирования резко отличается от поведения изопренилацетилен. Он реагирует аналогично винилацетилену и приводит к образованию алкиниламинов XXXV и диаминов XXXVI в случае вторичных аминов, и только диаминов XXXVI в случае ароматических аминов.



Необходимо отметить, что метилвинилацетилен вступает в реакцию аминмеркурирования-демеркурирования с ароматическими аминами лишь при 60° , приводя с низким выходом к 1,4-дианилинопентану (XXXVIII).



Полученные результаты по сольвомеркурированию-демеркурированию винил-, метилвинил- и пропенилацетиленов, а также ранее проведенные нами исследования [2—5] позволяют заключить, что региохимия и реакционная способность енинов по отношению к сольвомеркурированию в основном определяются их углеродным скелетом.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт—ГМДС). ИК спектры получе-

ны на спектрофотометре «UR-20» в тонком слое. ГЖХ анализ проводили на приборе «ЛХМ-8МД»—3, колонка 1,2 м×3 мм, 5% «SE-30» на хроматоне «N-AW», газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин.

2,2,4-Триметоксибутан (VI). В смесь 100 мл абс. метанола и 16 г (0,05 моля) ацетата ртути при 30—35° и перемешивании пропускали 2,6 г (0,05 моля) винилацетилена. Перемешивали при той же температуре 2 ч, затем еще 4 ч при 60°. Восстанавливали 1,8 г (0,047 моля) порошкообразного БГН. После восстановления реакционную смесь перемешивали 2 ч и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали водой и сушили сульфатом натрия. Получили 1,8 г (35%) 4-метокси-2-бутанона (IV) с т. кип. 50°/17 мм [6] и 3,7 г (50%) VI с т. кип. 63°/20 мм, n_D^{20} 1,4100 [7, 8].

4-Метокси-2-бутанон (IV). Реакцию проводили аналогично вышеописанному при 30—35° 4 ч. Получили 2,3 г (45%) IV с т. кип. 50°/17 мм, n_D^{20} 1,4050, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 83—85° (из этанола) [6].

2-Ацетокси-1,3-бутадиен (VIII). В смесь 30 мл уксусной кислоты и 16 г (0,05 моля) ацетата ртути при 30—35° и перемешивании пропускали 2,6 г (0,05 моля) винилацетилена. Через 1 ч температуру реакционной смеси поднимали до 60° и перемешивали еще 1 ч. Восстанавливали 1,8 г (0,047 моля) БГН в 50 мл 3 М раствора едкого натра, затем перемешивали 30 мин и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали 10% раствором поташа, затем водой и сушили сульфатом натрия. Получили 1,1 г (19,6%) VIII с т. кип. 64—66°/50 мм, n_D^{20} 1,4520 [9] и 0,9 г (26%) метилвинилкетона (IX) с т. кип. 76—77°/680 мм, n_D^{20} 1,4130 [10].

Общая методика аминомеркурирования-демеркурирования винилацетилена. а) *Восстановление порошкообразным боргидридом натрия.* В смесь, полученную из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 0,15 моля вторичного амина (табл. 1, 2) в 30 мл ДМСО, при 30—35° и перемешивании пропускали 2,6 г (0,05 моля) винилацетилена. Перемешивали при той же температуре 4 ч и небольшими порциями добавляли 1,8 г (0,047 моля) порошкообразного БГН. Перемешивание продолжали 3 ч, прикапали 50 мл абс. метанола, через 3 ч добавили 50 мл эфира, затем 50 мл воды. Эфирный слой отделили, водный дважды экстрагировали эфиром (по 50 мл). Эфирные экстракты объединяли и подкисляли 18% соляной кислотой. Эфирный слой промывали водой и сушили сульфатом натрия. После отгонки эфира остатка не осталось. Водный раствор органических оснований нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промывали водой и сушили сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Физико-химические константы полученных ацетиленовых аминов XII и диаминов XVIII приведены в табл. 1, 2. Во всех случаях после отгонки в колбе оставалось от 2 до 4,3 г азотодержавшего неперегоняющегося вещества.

б) *Восстановление боргидридом натрия в 3 М растворе едкого натра.* Восстановлением реакционной смеси 1,8 г (0,047 моля) БГН в 3 М растворе едкого натра, полученной по вышеприведенной методике, получают аминокспирты XXIII, физико-химические константы которых приведены в табл. 3.

Таблица 1

Алкиниламины XII

| R | R' | Выход, % | Т. кип., °C/мм | n_D^{20} | ИКС. $см^{-1}$ ($\equiv CH$) | Спектр ПМР (δ , м. д., J, Гц) | Лит-ра |
|---------------------|----------|-------------|-------------------|------------|-----------------------------------|--|--------|
| $(CH_3)_3O(CH_2)_2$ | | 30 | 63/3 | 1,4763 | 2130, 3300 | 1,9 т ($\equiv CH$, 1H, J=2,2), 2,1—2,7 мм $[(CH_3)_3N$, $\equiv CCH_2$, 8H], 3,4—3,8 мм (β,β -CH ₂ -морфолина, 4H) | 13 |
| C_2H_5 | C_2H_5 | 29 | 78/60 | 1,4400 | 2130, 3320 | 0,91 т $[2(CH_2CH_2)_2$, 6H, J=7,5], 1,75 т ($\equiv CH$, 1H, J=2,2), 2,00—2,70 м $[(CH_2)_2NCH_2CH_2$, 8H] | 14 |
| $(CH_2)_5$ | | 19 | 82/15 | 1,4750 | 2130, 3320 | 1,3—1,6 мм (β,β,γ -CH ₂ -пиперидина, 6H), 1,75 т ($\equiv CH$, 1H, J=2,2), 2,10—2,50 мм $[NCH_2$, α,α -CH ₂ -пиперидина, $\equiv CCH_2$, 8H] | 15 |
| CH_3 | CH_3 | 10 | *78—84/680 | — | 2130, 3320, 1965 | XVIII) 2,18 с $[N(CH_3)_2$, 6H], 2,93 д. т. (NCH_3 , 2H), 4,6—5,3 м ($\equiv CH$, 3H) XII) 1,82 т ($\equiv CH$, 1H), 2,18 с $[N(CH_3)_2$, 6H], 2,12—2,5 м (CH_2CH_2 , 4H) | 16 |

* Температура перегонки смеси XVIII и XII (1:2, по ГЖХ).

Диамины XVII

| R | R' | Выход, % | Т. кип., °C/мм | n_D^{20} | Спектр ПМР (δ , м. д., J, Гц) | Лит-ра |
|-----------------------------------|---------------------------------|-------------|-------------------|------------|--|--------|
| (CH ₂) ₂ O | (CH ₂) ₂ | 20 | 128/2 | 1,4870 | 0,09 д (CHCH ₃ , 3H, J=6,2), 1,2—1,7 м (CH ₂ CH ₂ CH, 2H), 2,1—2,6 мм [2(α , α -CH ₂ -морфолина), NCH, NCH ₂ , 11H], 3,53 м (β , β -CH ₂ -морфолина, 8H) | 17 |
| CH ₃ | CH ₃ | 14 | 70/40 | 1,4320 | 0,9 д (CHCH ₃ , 3H, J=6,2), 1,3—1,6 м (CH ₂ CH ₂ CH, 2H), 2,12 и 2,14 два с [2(NCH ₃) ₂ , 12H], 2,2—2,9 м (NCH ₂ , NCH, 3H) | 18 |
| (CH ₂) ₃ | | 26 | 131/5 | 1,4880 | 0,90 д (CHCH ₃ , 3H, J=6,2), 1,3—1,7 мм [2(β , β , γ -CH ₂ -пиперидина, CH ₂ CH ₂ CH, 14H], 2,1—2,7 мм [NCH ₂ , NCH, 2(α , α -CH ₂ -пиперидина, 11H)] | |

Таблица 3

Аминоспирты XXIII

| R | R' | Выход XXIII, % | Выход XII, % | Т. кип., °C/мм | n_D^{20} | Спектр ПМР (δ , м. д.; J, Гц) | Лит-ра |
|---------------------------------|----|----------------------|--------------------|-------------------|------------|---|--------|
| C ₂ H ₅ | | 28 | 8 | 70/10 | 1,4420 | 0,88 т [2(NCH ₂ CH ₃), 6H, J=7,5], 0,92 д (CHCH ₃ , 3H, J=6,6), 1,10—1,50 м (CH ₂ CH ₂ CH, 2H), 2,00—2,70 м [N(CH ₂) ₃ , 6H], 3,67 секст. (CH ₂ CHCH ₃ , 1H, J=6,6), 4,65 ш (OH, 1H) | 19 |
| (CH ₂) ₃ | | 30 | 7 | 95/12 | 1,4720 | 1,05 д (CHCH ₃ , 3H, J=6,2), 1,3—1,8 м (β , β , γ -CH ₂ -пиперидина, CH ₂ , 8H), 2,05—2,80 мм [N(CH ₂) ₃ , 6H], 3,82 секст. (CHCH ₃ , 1H, J=6,2), 5,25 ш (OH, 1H) | 20 |
| C ₆ H ₅ | H | 72 | — | 125/2 | 1,5610 | 1,13 д (CHCH ₃ , 3H, J=6,1), 1,65 м (CH ₂ CH ₂ CH, 2H), 3,08 т (NCH ₂ CH ₂ , 2H, J=6,8), 3,6 ш (OH, NH, 2H), 3,8 м (CH ₂ CHCH ₃ , 1H), 6,4—7,2 м (C ₆ H ₅ , 5H) | |

1,3-Диморфолинобутан (XVII). Восстановлением реакционной смеси, полученной по вышеприведенному методу (а) при соотношении реагентов ацетат ртути: винилацетилен: морфолин 1:1:5, порошкообразным БГН получено 4,5 г (39,5%) XVII.

1,3-Диморфолинобутан. Восстановлением реакционной смеси, полученной по вышеописанному методу (а), при 40—45° из 7,4 г (0,023 моля) ацетата ртути, 6 г (0,069 моля) морфолина, 3,2 г (0,023 моля) 4-морфолино-1-бутина, 0,87 г (0,023 моля) порошкообразного БГН получено 1,6 г (31%) XVII. Обратно было выделено также 1,4 г (43,7%) 4-морфолино-1-бутин.

1,3-Дианилинобутан (XXX) получен по методике (а) из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 14 г (0,15 моля) анилина, 2,6 г (0,05 моля) винилацетилена в 30 мл ДМСО. Выход 9 г (75%), т. кип. 182°/3 мм, n_D^{20} 1,6070 [11]. Спектр ПМР в CCl_4 (δ , м. д.): 1,05 д ($CHCH_3$, 3H, $J=6,5$ Гц), 1,56 квд (CH_2CH_2CH , 2H, $J=6,5$ Гц), 3,04 т (NCH_2 , 2H, $J=6,5$ Гц), 3,30 ш [2(NH), 2H], 3,46 секст. (NCH, 1H, $J=6,5$ Гц), 6,3—7,2 м [2(C_6H_5), 10H].

1-Анилино-3-бутанол (XXXI) получен восстановлением реакционной смеси, полученной по вышеописанному методу, 1,8 г (0,047 моля) БГН в 50 мл 3 М раствора едкого натра (табл. 3).

N-Фенилпирролидин (XXXII). Из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 4,7 г (0,05 моля) анилина, 2,6 г (0,05 моля) винилацетилена в 30 мл ДМСО получено 1,2 г (16,3%) N-фенилпирролидина (XXXII) с т. кип. 104°/4 мм, n_D^{20} 1,5860 [12] и 1,8 г (15%) 1,3-дианилинобутана с т. кип. 182°/3 мм, n_D^{20} 1,6060.

1,3-Ди-м-толуидинобутан (XXX). Аналогично проведено присоединение м-толуидина к винилацетилену. Выход 1,3-ди-м-толуидинобутана 7,9 г (59%), т. кип. 201°/5 мм, n_D^{20} 1,5930. Найдено %: N 10,67. $C_{18}H_{24}N_2$. Вычислено %: N 10,45. Спектр ПМР в CCl_4 (δ , м. д.): 1,03 д ($CHCH_3$, 3H, $J=6,5$ Гц), 1,55 квд (CH_2CH_2CH , 2H, $J=6,5$ Гц), 2,12 с [2($CH_2C_6H_4$), 6H], 3,02 т (NCH_2 , 2H, $J=6,5$ Гц), 3,30 ш [2(NH), 2H], 3,35 секст. ($CHCH_3$, 1H, $J=6,5$ Гц), 6,1—7,0 м [2($CH_2C_6H_4$), 8H].

1,4-Дианилинопентан (XXXVIII) получен аналогично методике, приведенной выше для винилацетилена, из 8 г (0,025 моля) ацетата ртути, 7 г (0,075 моля) анилина, 1,7 г (0,025 моля) метилвинилацетилена в 15 мл ДМСО при 50—60° в течение 4 ч. Выход 1 г (15,7%), т. кип. 171—173°/3 мм, n_D^{20} 1,5950. Найдено %: N 10,96. $C_{17}H_{22}N_2$. Вычислено %: N 11,02. Спектр ПМР в CCl_4 (δ , м. д.): 1,10 д ($CHCH_3$, 3H, $J=6,5$ Гц), 1,4—1,9 м (CH_2CH_2 , 4H), 3,11 т (NCH_2 , 2H, $J=6,5$ Гц), 3,45 м [2(NH), 2H], 3,3—4,0 м (NCH, 1H), 6,3—7,2 м [2(C_6H_5), 10H].

Аминомеркурирование-демеркурирование пропенилацетилена. К смеси 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 13 г (0,15 моля) морфолина в 30 мл ДМСО при 30—35° прикапывали 3,3 г (0,05 моля) пропенилацетилена. Перемешивали 4 ч и восстанавливали 1,8 г (0,047 моля) порошкообразного БГН. Дальнейшую обработку и выделение продуктов реакции проводили аналогично указанным выше. Получили 2,1 г (27,4%) 4-морфолино-1-пентина, т. кип. 71°/3 мм, n_D^{20} 1,4775, d_4^{20} 0,9836. Найдено %: N 9,13. $C_9H_{13}NO$. Вычислено %: N 9,15. Спектр ПМР в CCl_4 (δ , м. д.): 1,13 д ($CHCH_3$, 3H, $J=6,5$ Гц), 1,9 т ($\equiv CH$, 1H, $J=2,4$ Гц), 2,2—2,9 м [$(CH_2)_2NCHCH_2$, 3H], 2,47 м [$N(CH_2)_2$, 4H], 3,60 м (β, β - CH_2 -морфолина, 4H) и 2,4 г (19%) 2,4-диморфолинопентана, т. кип. 125—126°/3 мм,

n_D^{20} 1,4900. d_4^{20} 1,016. Найдено %: N 11,27. $C_{13}H_{18}N_2O_2$. Вычислено %: N 11,57. Спектр ПМР в CCl_4 (δ , м. д.): 0,93 д [$2(CHCH_3)$, 6H, $J=6,5$ Гц], 1,5—1,9 м ($CHCH_2CH$, 2H), 2,48 м [$4(NCH_2)$, 8H], 2,62 секст. [$2(NCH)$, 2H, $J=6,5$ Гц], 3,60 м (β,β - CH_2 -морфолина, 8H). В колбе остался 1 г азотсодержащей неперегоняющейся массы.

2,4-Дианилинопектан (XXXVI). Аналогично вышеприведенной методике из 8 г (0,025 моля) ацетата ртути, 7 г (0,075 моля) алилина, 1,7 г (0,025 моля) пропенилацетилен в 15 мл ДМСО получено 3 г (47%) XXXVI, т. кип. $161^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,5950. Найдено %: N 10,80. $C_{17}H_{22}N_2$. Вычислено %: N 11,02. Спектр ПМР в CCl_4 (δ , м. д.): 1,12 д [$2(CHCH_3)$, 6H, $J=6,5$ Гц], 1,4—1,7 м ($CHCH_2CH$, 2H), 3,20 ш [$2(NH)$, 2H], 3,55 м [$2(CHCH_2)$, 2H], 6,3—7,2 м [$2(C_6H_5)$, 10H].

ՀԱՊԵՑԱԾ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XCIV. ՎԻՆԻԼ- եւ ՎՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆՆԵՐԻ ՍՈԼՎՈՄԵՐԿՈՐԱԾՄԱՆ-ԴԵՄԵՐԿՈՐԱԾՄԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՌԱՋՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆԻԱՆ, Ս. Ժ. ԴԱՎԹԻԱՆ Լ Ե. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ պրոպենիլ- եւ վինիլացետիլենների ամինոմերկուրացում-դեմերկուրացումն ընթանում է ռեգիոսպեցիֆիկ կրկնակի կապի, իսկ օքսիմերկուրացումը՝ եռակի կապի մոտ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XCIV. SOME FEATURES OF SOLVOMERCURATION-DEMERCURATION OF VINYL AND PROPENYL ACETYLENES

Zh. A. CHOBANIAN, S. Zh. DAVTIAN and Sh. O. BADANIAN

It has been established that aminomercuration-demercuration of propenyl and vinyl acetylenes proceeds regiospecifically at the double bond, while oxymercuration occurs at the triple bond.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Larock, Angew. Chem., 90, 1, 28 (1978).
2. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 1003 (1980).
3. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 34, 854 (1981).
4. С. Ж. Давтян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 527 (1982).
5. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 589 (1980).
6. С. Г. Мацоян, Г. А. Чухаджян, С. А. Варганян, ЖОХ, 29, 451 (1959).
7. L. I. Dolby, K. S. Marshal, Org. Prep. and Procedures, 1, 229 (1969); РЖХ, 1970, № 14, Ж160.
8. D. B. Killan, G. F. Hennlon, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 56, 1786 (1934); 58, 892 (1936).
9. Ю. А. Горин, Т. Г. Арефьева, Авт. свид. СССР, кл. 12о, 19/03/CO7с/ № 236458.
10. А. Н. Чурбаков, В. Н. Рязанцев, ЖПХ, 13, 1464 (1940).
11. I. K. Lewis, G. B. Russell, R. D. Topson, I. Vaughan, J. Org. Chem., 29, 1183 (1964).
12. Ю. К. Юрьев, Г. А. Минкина, ЖОХ, 7, 2945 (1937).

13. К. Hideo, A. Jkuo, K. Ryonosuke, H. Katum, J. Med. Chem., 10, 411 (1967).
14. В. А. Корнер, А. А. Петров, ЖОХ, 30, 1, 918 (1960).
15. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмязян, Э. С. Ананян, Г. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 19, 366 (1966).
16. С. А. Вартамян, Ш. О. Бадамян, Изв. АН Арм.ССР, 15, 231 (1962).
17. М. Е. Вренпал, Р. Н. Moss, H. Schutze, E. L. Yeukey, Фр. пат. № 2313378 (1977); РЖХ, 1978, № 7, 0181П.
18. Е. Т. Головин, Ю. И. Семенова, М. А. Передрева, В. М. Быстров, Изв. вузов, Химия и хим. технология, 10, 888 (1967).
19. К. Tuda, S. Hukusima, A. Oguri, J. Pharm. Soc. Japan, 61, 69 (1941); С. А. 36, 3154³ (1942).
20. С. Mannich, W. Hof, Arch. Pharm., 265, 589 (1927); С. А. 22 (1), 590³ (1928).

Армянский химический журнал, т. 36, № 7, стр. 451—456 (1983 г.)

УДК 547—471.1

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

XVIII. СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ 3-[2-ГИДРОКСИ-4(ИЛИ 5)-МЕТИЛФЕНИЛ]-3-ФЕНИЛ-Н- (АРИЛАЛКИЛ) ПРОПИЛАМИНОВ

Р. С. БАЛАЯН, М. Г. АКОПЯН, А. А. КАЛТРИКЯН, О. М. АВАКЯН и
Э. А. МАРКАРЯН

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

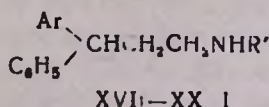
Поступило 16 IV 1982

Конденсацией метилового эфира коричной кислоты с *мета*- или *пара*-крезолами получены 6-(или 7)-метил-4-фенил-3,4-дигидрокумарины. Взаимодействием последних с арилалкиламинами выделены соответствующие амиды, восстановленные до вторичных аминов.

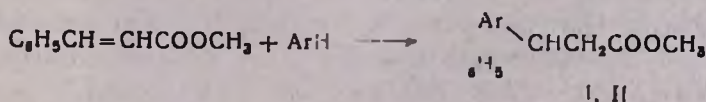
Табл. 2, библи. ссылок 9.

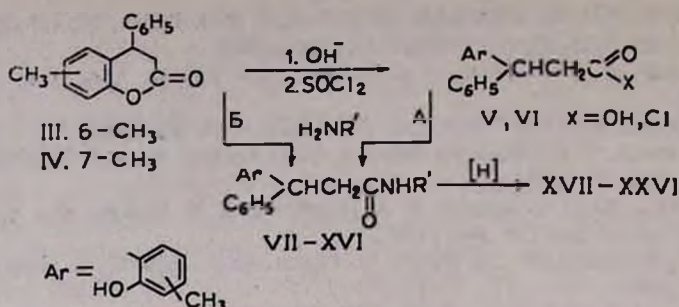
В ранее опубликованных работах [1—5] сообщалось о высокой биологической активности замещенных диарилпропиламинов, содержащих в одном из бензольных колец метильную или гидроксильную группы [1, 2].

Целью настоящей работы явился синтез соединений XVII—XXVI, сочетающих обе указанные группы.



Амины XVII—XXVI получены по следующей схеме:





Взаимодействием эфира коричной кислоты с *m*- или *p*-крезолами в присутствии треххлористого алюминия получены 6 (или 7)-метил-4-фенил-3,4-дигидрокумарины (III, IV), что подтверждает орто-ориентацию в реакции арилирования [4, 6].

В ИК спектрах перегнанных продуктов III, IV, помимо поглощения лактонного карбонила в области $1740\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, обнаружена широкая полоса поглощения в области $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, характерная для ассоциированной гидроксильной группы. В ПМР спектрах, помимо сигналов, характерных для кумаринов III, IV, присутствуют также сигналы протонов для эфирной группы при 3,40 м. д. (C-3H) и гидроксильной при 6,45 м. д. (C-1H), что свидетельствует о наличии наряду с кумаринами III, IV эфиров I, II, которые образуются в ходе реакции и циклизуются при перегонке в III, IV, оставаясь в виде незначительной примеси. Освободиться от I, II можно как обработкой смеси 10% раствором гидроксида натрия, так и перекристаллизацией.

Эфиры I и II, синтезированные из кислот V, VI, идентичны примесям в III и IV (R_f , 0,5; R_f , 0,7).

У очищенных кумаринов III, IV в ИК и ПМР спектрах отсутствуют сигналы протонов и полосы поглощения, характерные для эфирной и гидроксильной групп. Строение III, IV подтверждено как данными масс-спектров ($M^+ = 238$), так и сравнением с известными образцами [7]. Кумарины III, IV щелочным омылением переведены в гидроксикислоты V, VI, имеющие в ИК спектрах поглощение в области $2600\text{--}2750\text{ см}^{-1}$, характерное для внутримолекулярной водородной связи в оксикислотах [8]. Амиды VII—XVI получены двумя путями: непосредственной конденсацией кумаринов III, IV с арилалкиламинами и взаимодействием последних с хлорангидридами кислот V, VI ($X = \text{Cl}$). Строение амидов VII—XVI установлено физико-химическими методами. Следует отметить, что путь «А» предпочтительнее из-за более высоких выходов продуктов, сокращения числа стадий синтеза и выделения в основном кристаллических продуктов. Восстановлением амидов VII—XVI алюмогидридом лития получены соответствующие вторичные амины XVII—XXVI. Чистота амидов VII—XVI и аминов XVII—XXVI проверена ТСХ, а строение подтверждено ИК спектрами. В спектрах VII—XVI имеются поглощения в областях $1620\text{--}1635\text{ (C=O)}$ и $3100\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ (NH—OH ассоц.), а XVII—XXVI — $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ (NH—OH ассоц.).

Изучали действие гидрохлоридов XVII—XXVI на α -адренорецепторы и проведение возбуждения через постганглионарные симпатические нервы семявыносящего протока по методу [9]. Препараты испытывались в конечной концентрации 0,05 м. Установлено, что все соединения обладают выраженным α -адреноблокирующим действием, которое наиболее ярко выражено у 3-[2-гидрокси-4 (или 5)-метилфенил]-3-фенил-N-[2-(3,4-диметоксифенил)этил]пропиламинов (XVIII, XXIII), следовательно, активность не зависит от положения метильного заместителя. В то же время XVII—XXVI несколько уступают по активности моногидроксипроизводным [1—5], т. е. введение дополнительной метильной группы в сочетании с гидроксильной на активности существенно не отразилось.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, ПМР—на «Вариан Т-60», ТСХ XVII—XXVI проводилась на закрепленном слое КСК, I—VI и VII—XVI—на силиколовых пластинках.

6 (или 7)-Метил-4-фенил-3,4-дигидрокумарины III, IV. К 20 г (0,15 моля) треххлористого алюминия в 200 мл нитробензола прибавляют 13 г (0,12 моля) соответственно *м*- или *п*-крезола, а через 30 мин 20 г (0,12 моля) метилового эфира коричной кислоты при 15—20°. Смесь нагревают 10—12 ч при 70—75°, охлаждают. Разлагают 50 г толченого льда, перемешивают 30 мин и добавляют разбавленную (1:1) соляную кислоту (170—200 мл) до растворения образовавшегося осадка. Экстрагируют эфиром, отгоняют растворитель, остаток перепоняют в вакууме. ТСХ, подвижная фаза бензол-ацетон (4:1).

III (6-CH₃). Выход 17,40 г (59,4%), т. перегонки 170—190°/3—4 мм, т. пл. 80—82° (из метанола) [7]. R_f 0,7*.

IV (7-CH₃). Выход 15,7 г (53,4%), т. перегонки 190—210°/3—мм, т. пл. 120—123° (из метанола) [7]. R_f 0,7*.

3-[2-Гидрокси-4 (или 5)-метилфенил]-3-фенилпропионовые кислоты V, VI. К 12 г (0,05 моля) кумарина III или IV прибавляют 3 г (0,75 моля) гидроокиси натрия в 17 мл воды. Смесь кипятят 9—10 ч до получения однородной массы, затем охлаждают, разбавляют водой, экстрагируют эфиром и из водного слоя осаждают кислоту разбавленной соляной кислотой (1:1). Кислоты V, VI очищены перекристаллизацией из смеси спирт-вода (1:1). ТСХ, подвижная фаза бензол-ацетон (7:3). V (4-CH₃). Выход 10 г (77,5%), т. пл. 135—137°. Найдено %: С 75,30; Н 6,00. C₁₆H₁₆O₃. Вычислено %: С 75,00; Н 6,25, R_f 0,8. VI (5-CH₃). Выход 10,8 г (83,7%), т. пл. 105—107°. Найдено %: С 75,37; Н 6,05. C₁₆H₁₆O₃. Вычислено %: С 75,00; Н 6,25. R_f 0,6.

N-Арилалкиламиды 3-[2-гидрокси-4 (или 5)-метилфенил]-3-фенилпропионовых кислот VII—XVI. а) Смесь 8 г (0,031 моля) кислоты V или VI и 5 мл хлористого тионила в 200 мл абс. бензола кипятят 6—7 ч. После отгонки растворителя и избытка хлористого тионила к оставшие-

* После перекристаллизации.

мусья хлорангидриду в 100 мл абс. бензола прибавляют по 0,031 моля амина и пиридина. Смесь кипятят 7—8 ч, после охлаждения добавляют воду, экстрагируют водный слой бензолом, а экстракт промывают 5% соляной кислотой до кислой реакции, затем водой. После отгонки растворителя маслообразный остаток кристаллизуют из эфира.

б) Смесь 0,009 моля кумарина III и IV и 0,009 моля соответствующего амина кипятят в бензоле 5—6 ч, отгоняют растворитель и из остатка осаждают амид VII—XVI (табл. 1), который на фильтре промывают эфиром. ТСХ, подвижная фаза бензол-ацетон (4 : 3). R_f 0,6—0,7.

Таблица 1

N-Арилалкиламиды 3-[2-гидрокси-4 (или 5)-метилфенил]-3-фенилпропионовых кислот VII—XVI

| № | Пол. CH ₃ | R' | Выход, % | Т. пл., °C | Найдено, % | | | Вычислено, % | | |
|------|-------------------------|--|----------|---------------|------------|------|------|--------------|------|------|
| | | | | | С | Н | N | С | Н | N |
| VII | 4-CH ₃ | CHCH ₂ C ₆ H ₅ CH ₃ | 91 | 152—155 | 80,01 | 7,49 | 4,04 | 80,32 | 7,27 | 3,85 |
| VIII | 4-CH ₃ | CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ (OCH ₃) ₂ | 83 | 133—135 | 74,25 | 7,35 | 3,49 | 74,40 | 6,96 | 3,34 |
| IX | 4-CH ₃ | CHCH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ CH ₃ | 80 | 120—123 | 80,26 | 7,54 | 3,86 | 80,59 | 7,49 | 3,60 |
| X | 4-CH ₃ | CH ₂ CH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂ | 73 | 101—102 | 83,28 | 6,92 | 3,55 | 82,82 | 6,84 | 3,11 |
| XI | 4-CH ₃ | CHCH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂ CH ₃ | 84 | 113—115 | 78,09 | 7,12 | 3,17 | 77,76 | 7,12 | 3,02 |
| XII | 5-CH ₃ | CHCH ₂ C ₆ H ₅ CH ₃ | 66 | 142—143 | 80,20 | 7,04 | 3,88 | 80,32 | 7,27 | 3,85 |
| XIII | 5-CH ₃ | CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ (OCH ₃) ₂ | 81 | 82—83 | 74,51 | 6,96 | 3,69 | 74,40 | 6,96 | 3,34 |
| XIV | 5-CH ₃ | CHCH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ CH ₃ | 72 | 102—104 | 80,28 | 7,60 | 3,77 | 80,54 | 7,49 | 3,60 |
| XV | 5-CH ₃ | CH ₂ CH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂ | 87 | 186—188 | 82,78 | 6,74 | 3,25 | 82,82 | 6,94 | 3,11 |
| XVI | 5-CH ₃ | CHCH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂ CH ₃ | 63 | маслообр. | 77,54 | 7,32 | 2,88 | 77,76 | 7,12 | 3,02 |

Гидрохлориды 3-[2-гидрокси-4 (или 5)-метилфенил]-3-фенил-N-(арилалкил) пропиламинов XVII—XXVI. К раствору 0,03 моля АГЛ в 100 мл абс. эфира прибавляют раствор 0,01 моля амида VII—XVI в абс. эфире. Смесь нагревают 10—12 ч, а затем при охлаждении разлагают 10—15 мл воды. Осадок на фильтре промывают эфиром, а остаток после отгонки растворителя переводят в гидрохлорид (табл. 2). Гидрохлориды перекристаллизуют из ацетона. ТСХ, подвижная фаза бензол-ацетон (7 : 4), пары аммиака. R_f 0,6—0,7.

Гидрохлориды 3-[2-гидрокси-4(или 5)-метилфенил]-3-фенил-N(арилалкил)-пропиламинов XVII—XXVI

| № | Пол. CH ₃ | R' | Выход, % | Т. пл., °C | Вычислено, % | | Найдено, % | |
|-------|-------------------------|--|----------|---------------|-----------------|------|---------------|------|
| | | | | | Cl | N | Cl | N |
| XVII | 4-CH ₃ | CHCH ₂ C ₆ H ₅ | 74 | 246—249 | 8,93 | 3,53 | 8,62 | 3,01 |
| XVIII | 4-CH ₃ | CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂ | 80 | 136—137 | 8,03 | 3,16 | 8,30 | 2,92 |
| XIX | 4-CH ₃ | CHCH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ | 86 | 168—170 | 8,65 | 3,41 | 8,55 | 3,70 |
| | | CH ₂ | | | | | | |
| XX | 4-CH ₃ | CH ₂ CH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂ | 49 | 160—165 | 7,52 | 2,96 | 7,04 | 3,3 |
| XXI | 4-CH ₃ | CHCH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂ | 52 | 160—163 | 7,30 | 2,88 | 7,60 | 2,76 |
| | | CH ₂ | | | | | | |
| XXII | 5-CH ₃ | CHCH ₂ C ₆ H ₅ | 80 | 246—248 | 9,00 | 3,58 | 8,93 | 3,53 |
| | | CH ₂ | | | | | | |
| XXIII | 5-CH ₃ | CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂ | 79 | 165—167 | 8,03 | 3,16 | 7,77 | 3,32 |
| XXIV | 5-CH ₃ | CHCH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ | 56 | 176—178 | 8,65 | 3,41 | 8,95 | 3,65 |
| | | CH ₂ | | | | | | |
| XXV | 5-CH ₃ | CH ₂ CH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂ | 56 | 167—168 | 7,52 | 2,96 | 7,23 | 2,66 |
| XXVI | 5-CH ₃ | CHCH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂ | 64 | 172—175 | 7,30 | 2,88 | 7,15 | 2,40 |
| | | CH ₂ | | | | | | |

ԱՐԻԼԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XVIII. ՄԻ ՔԱՆԻ 3-[2-ՕՔՍԻ-4 (ԿԱՄ 5)-ՄԵՔԻԼՖԵՆԻԼ]-3-ՖԵՆԻԼ-N-(ԱՐԻԼԱԿԻԼ)-ՊՐՈՊԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՁԱՐՄԱԿՈՐԳԻԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ռ. Ս. ԲԱԼԱՅԱՆ, Մ. Գ. ՀԱԿՈՐԱՅԱՆ, Ա. Ա. ԿԱԼՏՐԻԿԱՆ,
Հ. Մ. ԱՎԱԿԱՆ Ե Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ

Դարչնաթթվի մեթիլային էսթերի և մետա- կամ պարա- կրեզոլների կոնդենսմամբ ստացված են 6- (կամ 7)- մեթիլ-4-ֆենիլ-3,4-դիհիդրոկոմարիններ, որոնց փոխազդմամբ արիլալկիլամինների հետ ստացված են համապատասխան ամիդներ և վերականգնված են մինչև երկրորդային ամիններ:

ARYLALKYLAMINE DERIVATIVES

XVIII. SYNTHESIS AND PHARMACOLOGICAL ACTIVITY OF SOME 3-[2-HYDROXY-4(OR-5)METHYLPHENYL]-3-PHENYL-N-(ARYLALKYL)-PROPYLAMINES

R. S. BALAYAN, M. G. AKOPIAN, A. A. KALTRIKIAN,
O. M. AVAKIAN and E. A. MARKARIAN

6-(or 7)-Methyl-4-phenyl-3,4-dihydrocoumarines have been synthesized by the condensation of methyl cinnamate with meta or para-cresols.

soles. The coumarine derivatives thus obtained have been further converted to amides by the interaction with arylalkylamines. These amides were then reduced to the corresponding secondary amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, А. В. Казарян, Арм. хим. ж., 22, 325 (1969).
2. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. А. Калтрикян, Англ. пат. № 1541197 (1979).
3. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. А. Калтрикян, Авт. свид. СССР № 696009 (1979), Бюлл. изобр. № 41 (1979).
4. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, Арм. хим. ж., 32, 673 (1979).
5. О. М. Авакян, А. А. Калтрикян, Биол. ж. Армении, 32, 142 (1978).
6. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, Авт. свид. СССР № 572045 (1977), Бюлл. изобр. № 4 (1979).
7. I. D. Simpson, M. Stephen, J. Chem. Soc., 53, 1382 (1956).
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М., 1957.
9. О. М. Авакян, Биол. ж. Армении, 21, 6 (1968).

Армянский химический журнал, т. 36, № 7, стр. 456—463 (1983 г.)

УДК 541.124+547.314+661.185.23.3.

О СИНТЕЗЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ АДДУКТА ТРИБУТИЛФОСФИНА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ

Г. Ц. ГАСПАРЯН, Г. Г. МИНАСЯН, А. М. ТОРГОМЯН,
М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 III 1982

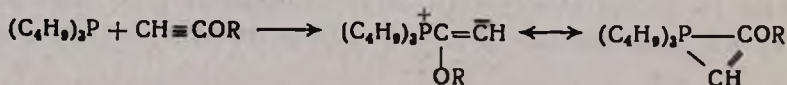
Установлено, что трибутилфосфин реагирует с фенилацетиленом при 120° с образованием окрашенного аддукта, которому приписана структура либо фосфобетайна с отрицательным зарядом на β-углеродном атоме, либо его мезомерной формы—трехчленного гетероцикла с пятиковалентным атомом фосфора.

Осуществлены реакции аддукта с некоторыми электрофилами—бромистоводородной кислотой, бромистыми метилом, аллилом, кротилом и хлористым ацетилом.

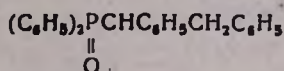
Показано, что во всех случаях образуются два продукта, соответствующие двум бетайновым структурам с фенильным заместителем в α- или β-положении. Полученные данные свидетельствуют либо об образовании двух изомерных бетайнов, либо о том, что мы имеем дело не с биполярными соединениями, а с трехчленным гетероциклом фосфорановой структуры, разрывающимся электрофилами по двум направлениям.

Библ. ссылок 7.

Ранее нами было установлено, что трибутилфосфин с саморазогреванием реагирует с алкоксиацетиленами с образованием окрашенных аддуктов, которым было приписано строение либо фосфобетайнов с отрицательным зарядом на β-углеродном атоме, либо их более стабильных изомеров с пятиковалентным атомом фосфора в трехчленном гетероцикле [1, 2].

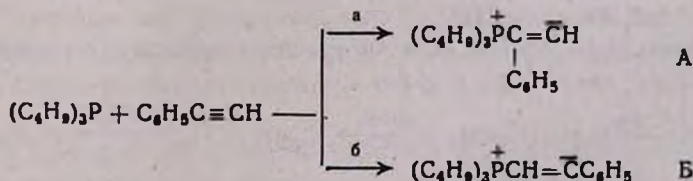


В литературе имеются работы, посвященные изучению взаимодействия трифенилфосфина с фенилацетиленом в присутствии воды. Аллен и Тебби [3, 4] из продуктов этой реакции выделили окись фосфина строения:

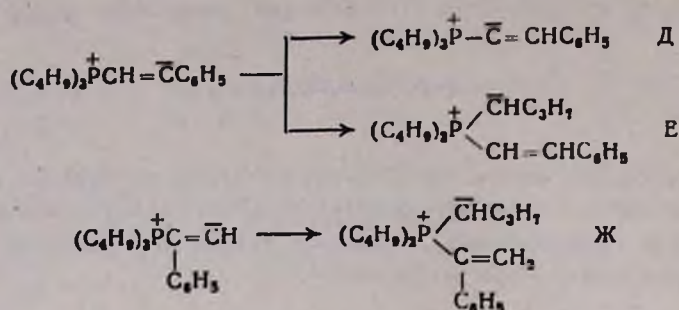

$$\begin{array}{c}
 (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH} \longrightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{P}}\text{CH}=\bar{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_5 \\
 \qquad\qquad\qquad \downarrow \text{H}_2\text{O} \qquad\qquad\qquad \text{A} \\
 (\text{C}_6\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{P}}\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5 \xleftarrow{\text{H}_2\text{O}} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{P}}(\text{OH})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5 \\
 \qquad\qquad\qquad \downarrow -\text{H}_2\text{O} \\
 (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^+(\text{O})(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_2 \longrightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(=\text{O})(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_2
 \end{array}$$

Как показали наши опыты, трибутилфосфин реагирует с фенилацетиленом при высокой температуре ($\sim 120^\circ$) с образованием окрашенного 1:1 аддукта, которому, как и в случае алкоксиацетиленов, может быть приписано строение либо фосфобстаина с отрицательным зарядом на β -углеродном атоме, либо его изомера с пятиковалентным атомом фосфора.

Для реакции трибутилфосфина с фенилацетиленом теоретически возможны два направления (а, б) с атакой фосфина по α - или β -углеродному атому этинильной группы с образованием изомерных бетаинов А или Б.

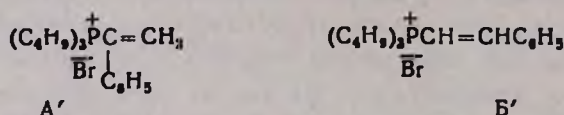

$$\begin{array}{ccccc} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{C}^-\text{H} & & & & (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}=\text{C}^-\text{C}_6\text{H}_5 \\ | & \longleftrightarrow & & \longleftrightarrow & \\ \text{C}_6\text{H}_5 & & (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{C}^-\text{C}_6\text{H}_5 & & \\ & & | & & \\ & & \text{CH} & & \end{array}$$

Не исключена возможность и вторичной реакции переанионизирования с образованием илидов Д, Е или Ж по меж- или внутримолекулярному механизму.



Против последнего предположения свидетельствует неспособность аддукта вступать в реакцию Виттига. После нагревания с ацетофеноном в условиях реакции Виттига аддукт без изменений вернулся обратно.

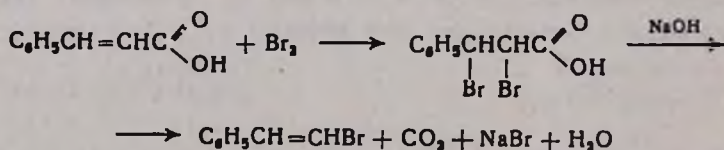
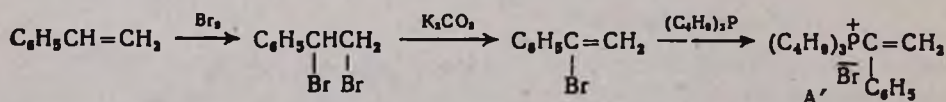
Проведенные исследования показали, что при добавлении к выше-названному 1:1 аддукту водного раствора бромистоводородной кислоты окрашивание полностью исчезает, приводя к продукту, соответствующему, по данным элементного анализа, четвертичным фосфониевым солям А' или Б', могущим образоваться из бетанов А и Б.

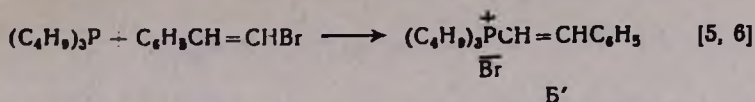


В ИК спектре продукта имеются поглощения при 1580, 3035, 3065 см^{-1} , характерные для бензольного кольца, и 1600, 1620 см^{-1} — для α,β -непредельных связей фосфониевого комплекса.

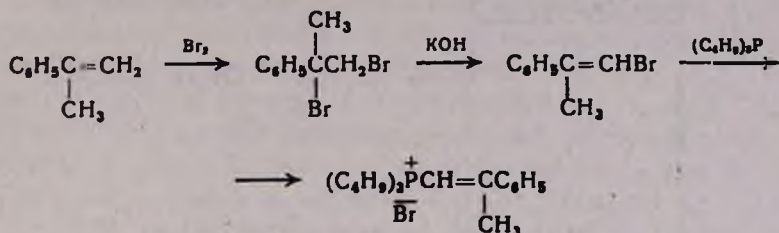
Данные тонкослойной хроматографии показали, что образующийся под действием бромистоводородной кислоты продукт является смесью двух соединений, одно из которых было идентифицировано как бромистый трибутил- α -фенилвинилфосфоний (А'), соответствующий бетанину А, а другое — как бромистый трибутил- β -фенилвинилфосфоний (Б'), соответствующий бетанину Б.

Идентификация проводилась встречным синтезом по схемам:



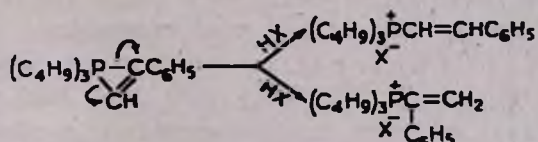


Смесь двух соединений была получена и при взаимодействии аддукта с бромистым метилом. Эту смесь нам удалось количественно разделить на колонке с использованием силикагеля марки Л 100/160. После разделения был выделен бромистый трибутил-β-метил-β-фенилвинилфосфоний, соответствующий бетайну Б. Последний был идентифицирован встречным синтезом [7] по схеме:



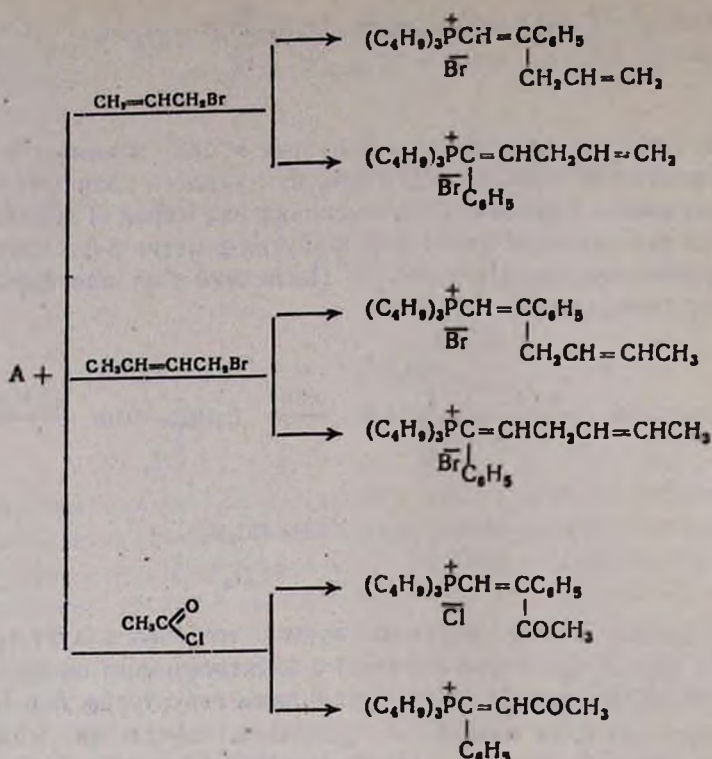
Полученные данные свидетельствуют о том, что аддукт трибутилфосфина с фенилацетиленом образует с электрофилами смесь двух соединений, соответствующих обеим бетайновым структурам А и Б.

Образование двух изомерных продуктов замещения может быть объяснено либо тем, что при взаимодействии трибутилфосфина с фенилацетиленом в результате двух конкурентных реакций присоединения образуются два изомерных бетайна А и Б, либо тем, что мы имеем дело не с биполярными соединениями, а с трехчленным тетероциклом фосфорановой структуры, который может разрываться электрофилами по двум направлениям с разрывом различных С-Р связей.



Аддукт трибутилфосфина с фенилацетиленом введен в реакции замещения с такими электрофилами, как бромистые аллил и кротил и хлористый ацетил. Во всех случаях получены продукты нуклеофильного замещения, представляющие собой, по данным ТСХ, смесь изомерных соединений.

В ИК спектрах обнаружены полосы поглощения, характерные для бензольного кольца, α,β-ненасыщенной группы фосфониевого комплекса, а в случае дважды ненасыщенных соединений—для аллильной и кротильной групп (1580, 1605, 1620, 1635, 1670, 3035 и 3065 см⁻¹).



Экспериментальная часть

Взаимодействие трибутилфосфина с фенилацетиленом. Смесь 12,4 г (0,061 моля) трибутилфосфина и 6,2 г (0,061 моля) фенилацетилена нагревали 48 ч при температуре реакционной смеси 120°. После отгонки в вакууме (1 мм) непрореагировавших трибутилфосфина и фенилацетилена получено 11,6 г (60,7%) 1 : 1 аддукта трибутилфосфина с фенилацетиленом. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1605, 1635, 3030, 3075, 3090, 970.

Взаимодействие аддукта трибутилфосфина и фенилацетилена с электрофилами. С бромистоводородной кислотой. К раствору 6,2 г (0,02 моля) аддукта, полученного из трибутилфосфина и фенилацетилена, в 20 мл сухого эфира добавляли по каплям 2,9 мл 40% раствора бромистоводородной кислоты. Водный слой отделяли, экстрагировали хлороформом. Хлороформный слой сушили над сернокислым магнием и перепоняли. После удаления растворителя остаток тщательно промывали сухим эфиром, сушили в вакууме. Получили 2,6 г (33,8%) смеси бромистых солей трибутил(1-фенилвинил)- и трибутил(2-фенилвинил)фосфония с R_f 0,9 и 0,75, соответственно, в системе изобутиловый спирт: вода: уксусная кислота—4 : 1 : 2. R_f бромистого трибутил(1-фенилвинил)фосфония, полученного из трибутилфосфина и α -бромстирола [5], равен 0,9, а R_f бромистого трибутил(2-фенилвинил)фосфония, полученного из трибутилфосфина и β -стирола [6]—0,75 в системе изобутиловый спирт: вода: уксусная кислота—4 : 1 : 2. Найдено %: С 61,94; Н 9,03; Br 21,69.

$C_{20}H_{34}PBr$. Вычислено %: С 62,34; Н 8,83; Br 20,78. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580, 1600, 1620, 3035, 3065.

С бромистым метилом. Через раствор 13,5 г (0,044 моля) аддукта, полученного из трибутилфосфина и фенилацетилен, в 40 мл сухого эфира пропускали 9,6 г (1,01 моля) бромистого метила. Выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали сухим эфиром, сушили в вакууме. Получили 7,2 г (41,00%) смеси бромистых солей трибутил (2-фенил-1-пропенил)- и трибутил (1-фенил-1-пропенил) фосфония с R_f 0,68 и 0,72, соответственно, в системе бутиловый спирт: вода: уксусная кислота—4:1:2. Соли разделяли на колонке диаметром 40 мм, наполненной силикагелем марки Л 100/160, элюент—изобутиловый спирт: вода: уксусная кислота—4:1:2. Из 0,8 г смеси солей выделили 0,2 г (25%) бромистого трибутил (1-фенил-1-пропенил) фосфония с R_f 0,72 и 0,4 г (50%) бромистого трибутил (2-фенил-1-пропенил) фосфония с R_f 0,68. R_f бромистого трибутил (2-фенил-1-пропенил) фосфония, полученного из трибутилфосфина и 1-бром-2-фенил-1-пропена, равен 0,68 в системе бутиловый спирт: вода: уксусная кислота—4:1:2. Найдено %: С 63,39; Н 8,71; Br 19,91. $C_{21}H_{36}PBr$. Вычислено %: С 63,16; Н 9,09; Br 20,06. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580, 1605, 1620, 3030, 3060.

С бромистым аллилом. К раствору 11,7 г (0,038 моля) аддукта, полученного из трибутилфосфина и фенилацетилен, в 35 мл сухого эфира добавляли по каплям 5,1 г (0,042 моля) бромистого аллила. Выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали сухим эфиром, сушили в вакууме. Получили 6,8 г (42,1%) смеси бромистых солей трибутил (2-фенил-1,4-пентадиенил)- и трибутил (1-фенил-1,4-пентадиенил)-фосфония с R_f 0,67 и 0,83 в системе изобутиловый спирт: вода: уксусная кислота—4:1:2. Найдено %: С 65,26; Н 9,76; Br 17,93. $C_{23}H_{38}PBr$. Вычислено %: С 64,94; Н 8,94; Br 18,82. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580, 1605, 1625, 1635, 3035, 3065.

С бромистым кротилом. К раствору 17,6 г (0,025 моля) аддукта, полученного из трибутилфосфина и фенилацетилен, в 30 мл сухого эфира добавляли по каплям 3,4 г (0,025 моля) бромистого кротила. Эфирный раствор нагревали 8 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали сухим эфиром, сушили в вакууме. Получили 6,9 г (62,8%) смеси бромистых солей трибутил (2-фенил-1,4-гексадиенил)- и трибутил (1-фенил-1,4-гексадиенил) фосфония с R_f 0,64 и 0,81 в системе изобутиловый спирт: вода: уксусная кислота—4:1:2. Найдено %: С 65,77; Н 9,44; Br 6,50; Br 18,98. $C_{24}H_{40}PBr$. Вычислено %: С 65,60; Н 9,11; Br 7,06; Br 18,22. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580, 1605, 1620, 1670, 3035, 3065.

С хлористым ацетилом. К раствору 13,9 г (0,046 моля) аддукта, полученного из трибутилфосфина и фенилацетилен, в 40 мл сухого эфира добавляли по каплям 4,9 г (0,062 моля) хлористого ацетила. Выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали сухим эфиром, высушили в вакууме. Получили 5,4 г (30,7%) смеси хлористых солей трибутил (2-фенил-2-ацетилвинил)- и трибутил (1-фенил-2-ацетилвинил) фосфония. Найдено %: Cl 9,25. $C_{22}H_{36}POCl$. Вычислено %: Cl 9,28. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1585, 1605, 1620, 1720, 1740, 3035, 3065.

ՏՐԻԲՈՒՏԻԼՖՈՍՖԻՆԻ ԵՎ ՖԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՓՈԽԱՋԴՄԱՄԲ ՍՏԱՑՎԱԾ
ԱՒՈՒԿՅՈՒՄԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Գ. Մ. ԳԱՍՊԱՐԻԱՆ, Գ. Հ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄԻԱՆ,
Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ տրիբուտիլֆոսֆինը ֆենիլացետիլենի հետ 120° -ում փոխազդելիս առաջացնում է գունավորված ադուկտ, որի կառուցվածքը պատկերացվում է կամ ֆոսֆորետաինի տեսքով՝ բացասական լիցքավորված β -ածխածնի ատոմով, կամ նրա մեզոմեր ձևով՝ հնգակովալենտ ֆոսֆորի ատոմ պարունակող եռանդամանի հետերոցիկլի տեսքով:

Ուսումնասիրված են ստացված ադուկտի փոխազդեցության ռեակցիաները մի շարք էլեկտրոֆիլների՝ բրոմջրածնական թթվի, ացետիլբրոմիդի, մեթիլ-, ալիլ և կրոտիլբրոմիդների հետ: Ցույց է տրված, որ բոլոր դեպքերում առաջացնում են α - և β -դիրքերում ֆենիլ խումբ պարունակող արգասիքներ, որոնք համապատասխանում են ֆոսֆորետաինների կառուցվածքին: Ստացված սվլյալները վկայում են այն մասին, որ կամ միացման ժամանակ ստացվում են երկու իզոմեր բետաիններ, կամ առկա է ոչ թե երկբևեռ միացություն, այլ ֆոսֆորանային կառուցվածքով եռանդամանի հետերոցիկլ, որը փոխազդելով էլեկտրոֆիլների հետ բացվում է երկու ուղղություններով:

ABOUT THE SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF THE
ADDUCT OF TRIBUTYLPHOSPHINE WITH PHENYLACETYLENE

G. Ts. GASPARIAN, G. G. MINASSIAN, A. M. TORGOMIAN,
M. Sh. OVAKIMIAN and M. G. INJIKIAN

It has been established that coloured adducts are formed which represent either phosphobetaine with a negative charge on the β -carbon atom or its mesomer in the form a three-membered heterocycle containing a five-covalent phosphorus atom as a result of tributylphosphine interaction with phenylacetylene at 120° . Certain reactions of these adducts have been realized with some electrophilic reagents as hydrobromic acid, methyl bromide, allyl bromide, crotyl bromide and acetyl chloride.

It has been shown that in all these cases two products are formed which correspond to two betaine structures with phenyl groups in α - or β -positions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. M. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 288 (1979).
2. A. M. Торгомян, А. С. Погосян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 33, 408 (1980).
3. D. Allen, J. C. Tebby, Tetrah. Lett., 1965, 2361.
4. D. Allen, J. C. Tebby, Tetrah., 23, 2795 (1967).
5. W. Taylor, J. Chem. Soc., 1937, 343.
6. E. Grovenstein, J. R. Donald, Donald E. Lee, J. Am. Chem. Soc., 75, 2,639 (1959).
7. G. Wittig, U. Schöllkopf, Chem. Ber., 87, 1318 (1954).

ЦИКЛИЗАЦИЯ АРИЛАМИДОВ 5-ОКСО-2-ПИРРОЛИН-4-УКСУСНЫХ КИСЛОТ

К. К. ЛУЛУКЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 III 1982

Осуществлена циклизация N-ариламидов 5-оксо-2-пирролин-4-уксусных кислот в производные пирролопирролов.

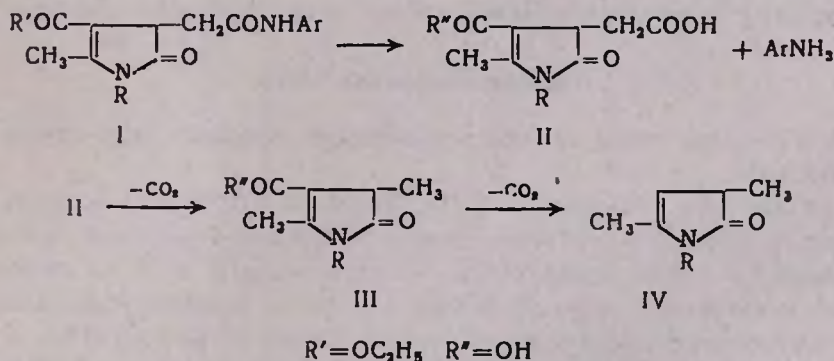
Табл. 1, библи. ссылок 8.

Бициклическая система пирроло(2,3-*b*)пиррола является фрагментом алкалоида эзерина, нашедшего применение в медицинской практике для лечения глаукомы и заболеваний центральной нервной системы [1].

С целью синтеза производных пирролопиррола нами изучена циклизация N-ариламидов 5-оксо-2-пирролин-4-уксусных кислот.

Установлено, что щелочной гидролиз ариламидов 5-оксо-2-пирролин-4-уксусных кислот в зависимости от природы щелочного реагента и условий реакции может привести к образованию либо продуктов гидролиза и декарбоксилирования II, III, IV, либо циклизации в производные пирролопиррола V.

Так, найдено, что при кипячении с 1 N раствором едкого кали или со спиртовым раствором гидразина происходит омыление в кислоты, которые далее декарбоксилируются с образованием 4-метилпроизводных 2-пирролинона-5.

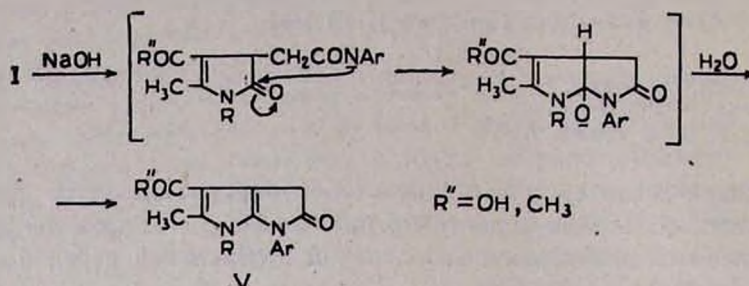


Образование III и IV было установлено на основании данных масс-спектров. Дикарбоновые кислоты II, хорошо растворимые в воде, выделить не удалось, однако были выделены и идентифицированы анилины, образующиеся одновременно с ними при гидролизе амидов I.

При умеренном нагревании I с 1 N раствором NaOH вместо продуктов гидролиза были, в основном, выделены производные пирролопиррола V. Было установлено, что зачастую реакция идет уже при комнатной

температуре, для завершения требуется кратковременное нагревание на водяной бане. В этих же условиях действие 1N KOH, как ни удивительно, приводит к образованию сложной смеси продуктов.

Учитывая возможность образования в щелочной среде амидат-аниона [2—8], можно полагать, что последний внутримолекулярно атакует карбонильный углеродный атом лактама, приводя в конечном итоге к образованию соответствующих пирролопирролов.



Структура образующихся пирролопирролов установлена на основании данных масс-спектрального анализа и УФ спектроскопии. Убедительным аргументом в пользу образования пирролопирролов является появление полосы поглощения при 355—370 нм, не содержащейся в спектрах исходных продуктов [4].

Рассмотрение экспериментального материала убеждает в том, что описанная реакция является общей для N-ариламидов I.

Исключение составляет N-*p*-нитрофениламид, который не вовлекается в реакцию циклизации, поскольку в условиях опыта гидролизует до кислоты и *p*-нитрофениланилина.

Синтезированные пирроло(2,3-*b*)пирролы, согласно данным предварительных испытаний, обладают слабым аналгетическим эффектом.

Экспериментальная часть

УФ спектры сняты на спектрофотометре «Specord», масс-спектры — на MX-1303.

2,4-Диметил-2-пирролинон-5 (IV, R=H). К 3,02 г (0,01 моля) N-фениламида 2-метил-3-карбэтокси-5-оксо-2-пирролин-4-уксусной кислоты добавили 1,5 г (0,03 моля) 99,5% гидразингидрата в 15 мл этилового спирта и нагревали на водяной бане 4 ч. Затем растворитель удалили, остаток перекристаллизовали из ацетона. Выход IV 0,57 г (52%), т. пл. 236°. Найдено %: C 64,58; H 8,44; N 12,85. $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$. Вычислено %: C 64,86; H 8,16; N 12,60 *m/e* 111, выч. 111.

1,2,4-Триметил-2-пирролинон-5 (IV, R=CH₃). получили аналогично из N-фениламида 1,2-диметил-3-карбэтокси-5-оксо-2-пирролин-4-уксусной кислоты. Выход 0,72 г (58%), т. пл. 146—148° (ацетон). Найдено %: C 66,92; H 8,67; N 11,45. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$. Вычислено %: C 67,14; H 8,85; N 11,18. *m/e* 125, выч. 125.

1-Фенил-2,4-диметил-3-карбокси-2-пирролинон-5 (III, R=C₆H₅). К 4,08 г (0,01 моля) N-(*p*-метоксифенил)амида 1-фенил-2-метил-3-карб-

Таблица

Замещенные пирролы (2,3-б)пирролы V

| R' | R | Ar | Выход, % | Т. пл., (растворитель) | Найдено, % | | | Вычислено, % | | | λ_{max} , н.м | m/ϵ |
|-----------------|---|--|----------|---|------------|------|-------|--------------|------|-------|------------------------------|--------------|
| | | | | | C | H | N | C | H | N | | |
| ОН | CH ₃ | C ₆ H ₅ | 55 | 221—223 (спирт) | 66,54 | 5,26 | 10,24 | 66,67 | 5,22 | 10,36 | 210, 242, 362 | 270 |
| ОН | CH ₂ C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 60 | 185—187 (бензол—петр. эфир) | 72,71 | 5,58 | 8,17 | 72,80 | 5,23 | 8,08 | 205, 245, 368 | 346 |
| CH ₃ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 45 | 140—142 (вода) | 76,47 | 5,54 | 8,25 | 76,35 | 5,49 | 8,47 | 203, 245, 308 | 330 |
| ОН | H | <i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ | 58 | 183—184 (хлороформ—сухой эфир) | 62,81 | 4,57 | 9,38 | 62,92 | 4,37 | 9,77 | 205, 253, 355 | 289 |
| ОН | CH ₃ | <i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ | 70 | 165—166 (вода) | 63,82 | 5,46 | 9,15 | 63,97 | 5,37 | 9,32 | 203, 246, 375 | 300 |
| ОН | CH ₂ C ₆ H ₅ | <i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ | 47 | 144—145 (метилен хлористый—сухой эфир) | 70,35 | 5,59 | 7,71 | 70,19 | 5,35 | 7,43 | 205, 246, 372 | — |
| ОН | H | <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ | 60 | 123—125 (вода) | 66,32 | 5,28 | 10,12 | 66,65 | 5,22 | 10,35 | 205, 250, 370 | — |
| ОН | CH ₃ | <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ | 77 | 176—178 (бензол—петр. эфир) | 67,38 | 5,41 | 9,96 | 67,59 | 5,67 | 9,84 | 203, 245, 365 | 284 |

этоксн-5-оксо-2-пирролин-4-уксусной кислоты добавили 100 мл 1N раствора КОН и оставили при комнатной температуре на сутки. Для полного растворения осадка кипятили несколько минут. Подкислили разбавленной соляной кислотой, образовавшиеся желтые кристаллы отфильтровали и промыли водой, высушили. Выход 1,33 г (57,7%), т. пл. 120°. Найдено %: С 67,18; Н 5,29; N 6,22. $C_{13}H_{13}NO_3$. Вычислено %: С 67,53; Н 5,66; N 6,05.

*1,6-Замещенные 2-метил-3-карбокси-4,5-дигидро-5-оксопирроло(2,3-*b*)пирролы* (V , $R=OH$). 0,01 моля амида 5-оксо-2-пирролин-4-уксусной кислоты в 100 мл 1 N раствора NaOH оставили на несколько часов при комнатной температуре до растворения, в случае необходимости подогривали на водяной бане до полного растворения. Раствор отфильтровали, фильтрат подкислили разбавленной соляной кислотой, образовавшийся осадок тщательно промыли водой, высушили, полученные пирроло(2,3-*b*)пирролы перекристаллизовали из растворителей, указанных в таблице.

*1-Фенил-2-метил-3-ацетил-4,5-дигидро-5-оксо-6-фенилпирроло(2,3-*b*)пиррол* (V , $R=CH_3$). К 3,48 г (0,01 моля) N-фениламида 1-фенил-2-метил-3-ацетил-5-оксо-2-пирролин-4-уксусной кислоты добавили 120 мл 1 N NaOH и оставили на 6 дней при комнатной температуре, затем фильтрат подкислили разбавленной соляной кислотой и выделили конечный продукт как в предыдущем опыте.

5-ՕՔՍՈ-2-ՊԻՐՐՈԼԻՆ-4-ՔԱՑԱԽԱԲԹՎԻ ԱՐԻԼԱՄԻԴՆԵՐԻ ՑԻԿԼԱՑՈՒՄԸ

Կ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ և Ս. Գ. ԱԳՅԱԼՅԱՆ

Ցիկլը է տրված, որ 5-օքսո-2-պիրրոլին-4-քացախաթթվի N-արիլամիդները նախընտրելի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթի աղեղնոթյան տակ ցիկլանում են, գոյացնելով պիրրոլոպիրրոլի ածանցյալներ:

CYCLIZATION OF 5-OXO-2-PYRROLINE-4-ACETIC ACID ARYLAMIDES

K. K. LULUKIAN and S. G. AGBALIAN

It has been shown that N-arylamides of 5-oxo-2-pyrroline-4-acetic acid cyclize under the action of aqueous solutions of sodium hydroxide yielding pyrrolopyrrol derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. А. Преображенский, Э. И. Генкин, Химия органических лекарственных веществ, Госхимиздат, М.-Л., 1953, стр. 438.
2. Б. А. Геллер, Усп. хим., 47, 537 (1976).
3. И. Я. Александрова, Н. В. Хромова-Борисов, ЖОрХ, 14, 298 (1978).
4. D. De With Blanton, Jr., I. F. Whidby, F. H. Briggs, J. Org. Chem., 36, 3929 (1971).
5. E. D. Thorsett, E. E. Harris, A. A. Patchett, J. Org. Chem., 43, № 22, 4276 (1978).
6. J. B. P. A. Wijnberg, W. N. Speckamp, Tehrah., 34, 2399 (1978).
7. М. Nakagawa, T. Naruyama, K. Hirakoso, T. Hino, Tehrah. Lett., 21, 4839 (1980).
8. В. И. Кошелев, Е. С. Кошелева, Вал. Л. Плакидин, ЖОрХ, 15, 216 (1979).

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА В
ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Э. С. ВОСКАНЯН, Л. Э. ГАСПАРЯН и С. М. ГАСПАРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 21 IV 1982

Изучена свободно-радикальная полимеризация хлоропрена в органических растворителях. Показано, что в присутствии растворителей—телогенов полимеризация всегда приводит к сравнительно низкомолекулярным растворимым полимерам при полной конверсии мономера в полимер даже без применения регуляторов ММ. Установлено, что скорость полимеризации, а также ММ полимера зависят от типа растворителя, концентрации мономера в растворе и температуры. Определены эффективная энергия активации полимеризации хлоропрена в четыреххлористом углероде и ксилоле ($78,7 \pm 0,8$ кДж/моль) и порядок реакции по мономеру в этих растворителях.

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылок 12.

Осуществление свободно-радикальной полимеризации хлоропрена и других галогенсодержащих диенов, имеющих высокую скорость полимеризации в сравнении с изопреном или бутадиеном [1], в органических растворителях при полной конверсии мономера в полимер и изучение закономерностей процесса представляют большой практический и теоретический интерес. Это особенно важно, если иметь в виду возможность непосредственного использования растворов полученных полимеров для дальнейшей модификации и приготовления различных композиционных материалов на их основе.

В отличие от низкомолекулярных полибутадиенов и полиизопренов [2—4] синтез и свойства низкомолекулярных полимеров хлоропрена в литературе мало освещены [3, 5—7].

В настоящей работе приведены результаты полимеризации хлоропрена в растворителях, растворяющих как мономер, так и полимер, и исследовано влияние некоторых факторов на процесс.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Хлоропрен (ХП) использовался в свежеперегнанном виде, чистота проверялась хроматографически. Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) очищали перекристаллизацией из абс. метанола, растворители—известными методами и имели чистоту не менее 99,9% (по РЖХ).

Кинетические измерения полимеризации ХП проводились в атмосфере воздуха. Температура поддерживалась с точностью $0,1^\circ$. Глубину полимеризации определяли по весу полимеров, переосажденных из растворов в метанол и высушенных при $50-60^\circ/5-15$ мм. По окончании полимеризации к раствору добавляли 1—2% от веса полимера стабилизатора НГ 22—46, высаживали полимер этанолом, переосаждали из бензольного раствора и сушили.

Концентрацию мономера в растворе варьировали от 0,2 до 8 моль/л (10—70 масс. %), а температуру—от 30 до 60°. Характеристическую вяз-

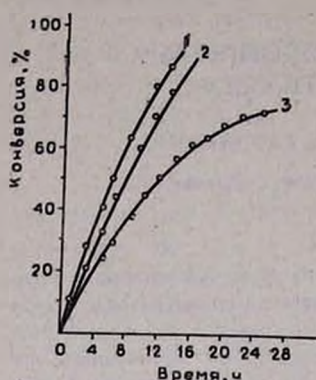


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ХП в различных растворителях при 55° в присутствии ДАК и трет-додecilмеркаптана (по 2 масс. %): 1 — ЧХУ, 2 — п-ксилол, 3 — этилацетат.

кость полихлоропренов определяли в растворе бензола при 20°. ММ полученных полихлоропренов рассчитаны по формуле $[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot [M]^{0,73}$ [8].

Как видно из рис. 1, наибольшая скорость полимеризации наблюдается в четыреххлористом углероде (ЧХУ). Как известно, скорость распада ДАК мало зависит от типа растворителя [9]. Во всех случаях в присутствии растворителей наблюдается уменьшение скорости полимеризации по сравнению с полимеризацией в массе или эмульсии, а также снижение ММ образующихся полимеров. Характер полученных кривых свидетельствует об отсутствии индукционного периода, скорость реакции падает по мере расходования мономера.

Для количественной оценки влияния типа растворителя на процесс определены константы передачи цепи через растворитель для ЧХУ и бензола, равные $1,22 \cdot 10^{-4}$ и $5,6 \cdot 10^{-4}$, соответственно (рис. 2), т. е. при полимеризации ХП активность бензола как передатчика цепи намного превышает активность ЧХУ. Как известно, при полимеризации виниловых мономеров весьма высокую активность проявляет ЧХУ (исключение составляет лишь акрилонитрил) [1].

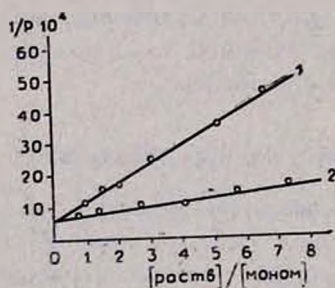


Рис. 2. Полимеризация ХП в бензоле (1) и ЧХУ (2) при 55° в присутствии 2 масс. % ДАК.

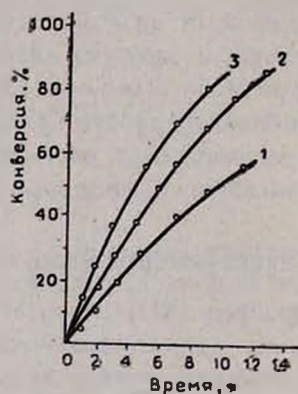


Рис. 3. Влияние концентрации ХП в растворе на скорость полимеризации в ЧХУ при 55°. [ХП] (моль/л): 1 — 5,69, 2 — 6,76, 3 — 7,74.

Изучение влияния концентрации мономера на скорость полимеризации и на ММ полимера проводилось в ЧХУ и ксилоле. Как видно из рис. 3, с увеличением концентрации мономера в растворе скорость поли-

меризации закономерно растет. Одновременно наблюдается и повышение ММ полученных полимеров (табл.), что также подтверждает участие растворителя в реакции передачи цепи.

Таблица

Влияние концентрации ХП в растворе на характеристическую вязкость полихлоропрена ($[ДАК] = [трет-додецилмеркаптан] = 2$ масс. %, 55° , конверсия — 85%)

| | ЧХУ | | | | Ксилол | | |
|-------------------------------|------|------|-------|------|--------|-------|-------|
| Конц. ХП, моль/л | 3 | 5,69 | 6,76 | 7,74 | 3,58 | 5,13 | 6,22 |
| $[\eta]$, дм ² /г | 0,23 | 0,30 | 0,335 | 0,36 | 0,186 | 0,225 | 0,310 |

Необходимо отметить, что при полимеризации в разбавленных растворах (до 30 масс. %) наблюдается образование димеров и тримеров ХП ($\sim 1-2\%$), придающих полимеру неприятный резкий запах (их наличие особенно нежелательно при непосредственном использовании полученных растворов без промежуточного выделения полимера). Увеличение концентрации мономера в растворе и скорости полимеризации приводят к резкому снижению образования димеров.

Кинетический порядок реакции по мономеру, вычисленный из функциональной зависимости $\lg W_0 - \lg [M_0]$ (рис. 4), значительно отличается от единицы и при 55° в интервале концентрации 30—60 масс. % составляет 1,3 в ксилоле и 1,8 в ЧХУ.

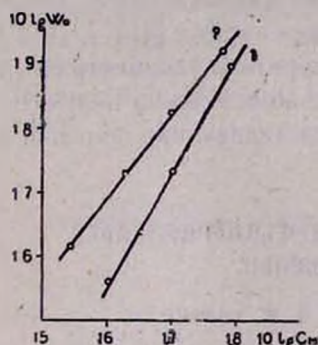


Рис. 4. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации ХП в ЧХУ (1) и ксилоле (2) при 55° и при $[ДАК] = 2$ масс. %.

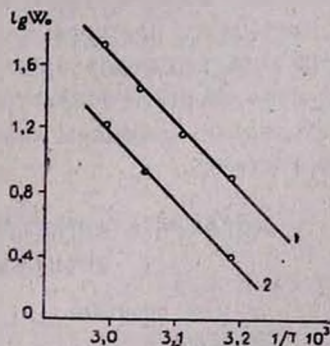


Рис. 5. Зависимость логарифма скорости полимеризации ХП от обратной величины температуры. 1 — ЧХУ, $[ХП] = 6,76$, $[ДАК] = 0,073$, $[меркаптан] = 0,059$ моль/л, 2 — п-ксилол, $[ХП] = 5,13$, $[ДАК] = 0,055$, $[трет-додецилмеркаптан] = 0,045$ моль/л.

С увеличением температуры скорость полимеризации растет (рис. 5). Эффективные энергии активации полимеризации ХП в ЧХУ и ксилоле, определенные из зависимости $\lg W_0 - 1/T_0$ в температурном интервале $40-60^\circ$, практически не отличаются между собой и равны

78,7±0,8 кДж/моль. Сравнение энергии активации полимеризации в этих условиях со значением, полученным при эмульсионной полимеризации (76,6 кДж/моль, [10]) или в присутствии комплексов переходных металлов (78,3 кДж/моль, [11]), показывает их близость. С повышением температуры одновременно наблюдается и понижение ММ полимера. Так, например, в ЧХУ полимеризация при 40° приводит к полимеру с характеристической вязкостью 0,36, а при 55° образуется продукт с характеристической вязкостью 0,22 дл/г.

Как известно, реакция обрыва цепи лимитируется диффузией. В связи с этим чувствительность $[\eta]$ к температуре обусловлена, по-видимому, увеличением проницаемости полимерного клубка в растворе при повышении температуры.

Полученные в органических растворителях полимеры ХП в основном имеют жидкую консистенцию, весьма стабильны и не изменяют своих свойств и растворимости в течение длительного времени (более 1 года, стабилизатор ИГ 22—46, 2 масс. %). В отличие от эмульсионного полихлоропрена, полученные в растворителях полимеры имеют низкую степень кристаллизации.

Полученные полимеры ХП могут быть использованы для получения галогенированных полихлоропренов (хлор- и бромнаириты), различных клеевых и лакокрасочных композиций, жидких прокладок, липких лент и др. В частности, на основе полихлоропрена в ЧХУ (без выделения полимера из раствора) разработан способ получения хлорированного полихлоропрена, который по своим свойствам не отличается от продукта, полученного из высокомолекулярного серийного наирита (после пластикации на вальцах и растворения в ЧХУ)—хлорнаирита [12].

Таким образом, варьируя типом растворителя, концентрацией мономера в растворе, температурой полимеризации, можно получить низкомолекулярные полимеры хлоропрена, представляющие большой практический интерес.

ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՌԵՍՈՒՐՍԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԼՈՒՄԻՉՆԵՐՈՒՄ

Է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Լ. Է. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ և Ս. Մ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քլորոպրենի ռադիկալային պոլիմերացումը օրգանական լուծիչներում: Յույց է տրված, որ պոլիմերացման արագությունը, ինչպես նաև պոլիմերի ՄՄ կախված են լուծիչի տեսակից, մոնոմերի կոնցենտրացիայից լուծույթում և ջերմաստիճանից: Որոշված է քլորոպրենի պոլիմերացման էֆֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան քսիլոլում և տետրաքլորածխածնում, ինչպես նաև ռեակցիայի կարգն ըստ մոնոմերի այդ լուծիչներում:

INVESTIGATION OF CHLOROPRENE POLYMERIZATION IN ORGANIC SOLUTIONS

E. S. VOSKANIAN, L. E. GASPARIAN and S. M. GASPARIAN

Free radical polymerization of chloroprene in organic solutions has been studied. It has been shown that the polymerization rate, as well as

the polymer MM depend upon the type of solution, the monomer concentration in solution and the temperature. The effective activation energy of chloroprene polymerization in xylene and tetrachloromethane and the reaction order according to the monomers in these solutions have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович, Химия и технология синтетического каучука, Изд. «Химия», Л., 1970.
2. Синтетический каучук, под. ред. И. В. Гармонова, Изд. «Химия», Л., 1976, стр. 411; Синтез и свойства уретановых эластомеров, под. ред. Н. П. Алухтиной, Изд. «Химия», Л., 1976; В. С. Шитов, Ю. Н. Пушкарёв, Низкомолекулярные полибутадиены и их применение, тематический обзор, серия «Промышленность СК», ЦНИИНефтехим, М., 1979.
3. Е. П. Марченко, Л. С. Куровская, Промышленность СК, № 2, 14 (1977).
4. Г. Н. Петров, Л. С. Кофман, Успехи в области синтеза олигомерных эластомеров и резины на их основе, материалы международной конференции по каучуку и резине, Киев, 1978; Синтез и применение олигомерных каучуков на основе диеновых углеводородов, Материалы научно-техн. конф., Ярославль, 1978.
5. S. F. Reed, Polymer Sci., 9, 2147 (1971); 11, 55 (1973).
6. Г. А. Чухаджян, Ж. Н. Абрамян, В. А. Матосян, Арм. хим. ж., 29, 713 (1976).
7. Пат. США 3886192, С. А. 83, 180754 (1975), 391928, РЖХ, 1976, 14С380П, 4018750, Изобр. за рубежом, 1977, вып. 25, № 15; Англ. пат. 1457984. Изобр. за рубежом, 1977, вып. 25, № 15; Яп. пат. № 51—21831, РЖХ, 1977, 4С416П, № 51—21676, РЖХ, 1977, 11С261П.
8. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
9. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966.
10. А. А. Оганесян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 24, 765 (1971).
11. Материалы межд. симп. по полимерам, 1967, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 30.
12. Э. С. Восканян, С. М. Гаспарян, В. А. Бададжян, Л. А. Амагуни, К. А. Горосян, Р. А. Мкртчян, Н. К. Мелконян, Авт. свид. СССР № 761480 (1978), Бюлл. изобр. № 33 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 7, стр. 471—476 (1983 г.)

УДК 541.64+678.763.2

ВЛИЯНИЕ ТИПА И КОЛИЧЕСТВА НЕКОТОРЫХ РАДИКАЛЬНЫХ ИНИЦИАТОРОВ И РЕГУЛЯТОРОВ ЦЕПИ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ХЛОРОПРЕНА В РАСТВОРИТЕЛЯХ

Э. С. ВОСКАНЯН и Л. Э. ГАСПАРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 21 IV 1982

Изучено влияние инициаторов—пероксида бензоила (ПБ), динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК) и гидропероксида изопропилбензола и регуляторов ММ—серы, трет- и *n*-додецилмеркаптанов и динизопропилксантогендисульфида (дипроксид) на полимеризацию хлоропрена в органических растворителях. Показано, что из изученных соединений наибольшую активность проявляют ДАК и дипроксид. Кинетический порядок по ДАК в четыреххлористом углероде и ксилоле равен 0,55 и 0,65, соответственно.

the polymer MM depend upon the type of solution, the monomer concentration in solution and the temperature. The effective activation energy of chloroprene polymerization in xylene and tetrachloromethane and the reaction order according to the monomers in these solutions have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович, Химия и технология синтетического каучука, Изд. «Химия», Л., 1970.
2. Синтетический каучук, под. ред. И. В. Гармонова, Изд. «Химия», Л., 1976, стр. 411; Синтез и свойства уретановых эластомеров, под. ред. Н. П. Алухтиной, Изд. «Химия», Л., 1976; В. С. Шитов, Ю. Н. Пушкарёв, Низкомолекулярные полибутадиены и их применение, тематический обзор, серия «Промышленность СК», ЦНИИНефтехим, М., 1979.
3. Е. П. Марченко, Л. С. Куровская, Промышленность СК, № 2, 14 (1977).
4. Г. Н. Петров, Л. С. Кофман, Успехи в области синтеза олигомерных эластомеров и резины на их основе, материалы международной конференции по каучуку и резине, Киев, 1978; Синтез и применение олигомерных каучуков на основе диеновых углеводородов, Материалы научно-техн. конф., Ярославль, 1978.
5. S. F. Reed, Polymer Sci., 9, 2147 (1971); 11, 55 (1973).
6. Г. А. Чухаджян, Ж. Н. Абрамян, В. А. Матосян, Арм. хим. ж., 29, 713 (1976).
7. Пат. США 3886192, С. А. 83, 180754 (1975), 391928, РЖХ, 1976, 14С380П, 4018750, Изобр. за рубежом, 1977, вып. 25, № 15; Англ. пат. 1457984. Изобр. за рубежом, 1977, вып. 25, № 15; Яп. пат. № 51—21831, РЖХ, 1977, 4С416П, № 51—21676, РЖХ, 1977, 11С261П.
8. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
9. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966.
10. А. А. Оганесян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 24, 765 (1971).
11. Материалы межд. симп. по полимерам, 1967, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 30.
12. Э. С. Восканян, С. М. Гаспарян, В. А. Бададжян, Л. А. Амагуни, К. А. Горосян, Р. А. Мкртчян, Н. К. Мелконян, Авт. свид. СССР № 761480 (1978), Бюлл. изобр. № 33 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 7, стр. 471—476 (1983 г.)

УДК 541.64+678.763.2

ВЛИЯНИЕ ТИПА И КОЛИЧЕСТВА НЕКОТОРЫХ РАДИКАЛЬНЫХ ИНИЦИАТОРОВ И РЕГУЛЯТОРОВ ЦЕПИ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ХЛОРОПРЕНА В РАСТВОРИТЕЛЯХ

Э. С. ВОСКАНЯН и Л. Э. ГАСПАРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 21 IV 1982

Изучено влияние инициаторов—пероксида бензоила (ПБ), динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК) и гидропероксида изопропилбензола и регуляторов ММ—серы, трет- и *n*-додецилмеркаптанов и динизопропилксантогендисульфида (дипроксид) на полимеризацию хлоропрена в органических растворителях. Показано, что из изученных соединений наибольшую активность проявляют ДАК и дипроксид. Кинетический порядок по ДАК в четыреххлористом углероде и ксилоле равен 0,55 и 0,65, соответственно.

Показано, что изменением количества и типа регуляторов ММ, наряду с типом растворителя, можно получить полимеры хлоропрена с характеристической вязкостью 0,08—0,60.

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

Низкомолекулярные полимеры и олигомеры диеновых мономеров в последние годы стали широко применяться в различных областях и их выпуск и потребление с каждым годом растут [1—3].

Высокая скорость полимеризации галогенсодержащих диеновых мономеров (хлоропрен, бромпрен, дихлорбутадиен и др.) по сравнению с бутадиеном или его алкилпроизводными [4] позволяет осуществлять их полимеризацию в органических растворителях с образованием низкомолекулярных растворимых полимеров при полной конверсии мономера в полимер в присутствии обычных радикальных инициаторов [5, 6].

В продолжение наших работ по изучению полимеризации хлоропрена и других галогендиенов в органических растворителях в настоящей работе изучено влияние типа и количества радикальных инициаторов и регуляторов цепи на полимеризацию хлоропрена.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Хлоропрен (ХП) использовался в свежеперегнанном виде (в токе азота), инициаторы, регуляторы и растворители очищены известными методами.

Кинетические измерения проводились по методике, описанной в [5]. Для получения воспроизводимых результатов полимеризацию ХП проводили многократно для каждого случая. Характеристическую вязкость полихлоропренов определяли в растворе бензола при 20°. ММ полученных полимеров рассчитаны по формуле.

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot [M]^{0,70} \quad [7]$$

В табл. 1 приведены результаты по влиянию различных, растворимых в органических растворителях инициаторов радикального характера—ПБ, ДАК и гидропероксида изопропилбензола—на выход полимера и его вязкость при полимеризации ХП в четыреххлористом углероде (ЧХУ).

Таблица 1

Влияние различных инициаторов на выход полихлоропрена в ЧХУ,
[ХП]=6,76 моль/л, [и-додecilмеркаптан]=0,059 моль/л, $t=55^\circ$

| Выход полимера, % и $[\eta]$, дЛ/г | Тип и количество инициатора, моль/л | | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------|-------|
| | ДАК | | | | | ПБ | | Гидропероксид изопропилбензола | |
| | 0,018 | 0,036 | 0,073 | 0,109 | 0,146 | 0,024 | 0,049 | 0,039 | 0,079 |
| за 4 ч | 26 | 37 | 46 | 52 | 59 | 25 | 39 | 25 | 38 |
| $[\eta]$ | 0,35 | 0,31 | 0,30 | 0,26 | 0,21 | 0,34 | 0,32 | 0,32 | 0,29 |
| за 8 ч | 54 | 64 | 75 | 82 | 86 | 42 | 56 | 44 | 55 |

Как видим, наибольшее влияние на полимеризацию ХП оказывает ДАК, поэтому более подробно изучено влияние этого инициатора. Повышенная скорость полимеризации при использовании ДАК объясняется большой скоростью его распада по сравнению со скоростями распада ИБ и гидропероксида изопропилбензола в интервале применяемых температур [8].

На рис. 1 приведена зависимость конверсии ХП от времени полимеризации при различных количествах ДАК в ЧХУ.

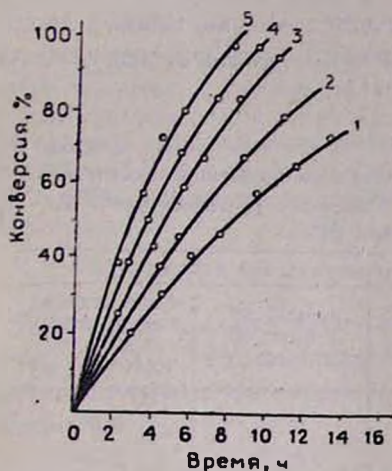


Рис. 1. Зависимость конверсии ХП в ЧХУ при 55° от концентрации ДАК (моль/л): 1 — 0,036, 2 — 0,073, 3 — 0,110, 4 — 0,147, 5 — 0,184. [ХП] = 6,76, [трет-додецилмеркаптан] = 0,059 моль/л.

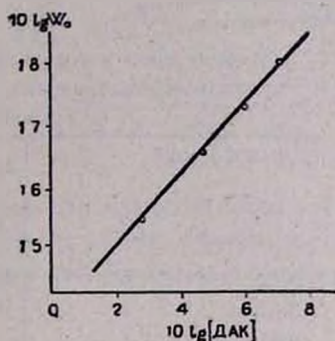


Рис. 2. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации ХП в ЧХУ от концентрации инициатора ДАК при 55°, [ХП] = 6,76 моль/л.

Наличие инициаторов в системе и увеличение их количества приводят к снижению ММ полученных полимеров (табл. 1). Так, например, увеличение количества ДАК от 0,039 до 0,183 моль/л приводит к снижению ММ полимера от $6,8 \cdot 10^4$ до $2,3 \cdot 10^4$.

Определение порядка реакции по инициатору ДАК (рис. 2) в ЧХУ и ксилоле показало, что он равен 0,55 и 0,65, соответственно.

Ранее нами было установлено [5], что скорость полимеризации ХП в ксилоле значительно ниже, чем в ЧХУ, при этом порядок реакции по мономеру понижается от 1,8 (ЧХУ) до 1,3 (ксилол), а порядок по инициатору увеличивается от 0,55 (ЧХУ) до 0,65 в ксилоле (что, по-видимому, связано с возможностью образования менее реакционноспособных радикалов в процессе передачи цепи через молекулы растворителя). Значение порядка по инициатору более 0,5 говорит о наличии, наряду с квадратичным, линейного обрыва цепи (обрывателем может являться и кислород).

Таким образом, с учетом данных работы [5] уравнение общей скорости полимеризации ХП в ксилоле и ЧХУ имеет вид:

$$W = K [J]^{0,65} \cdot [M]^{1,3} \quad (\text{ксилол})$$

$$W = K [J]^{0,55} \cdot [M]^{1,8} \quad (\text{ЧХУ})$$

Для эффективного регулирования ММ конечного продукта и получения сравнительно низкомолекулярных продуктов, кроме изменения типа и количества растворителя—телогена [5], нами изучено влияние различных регуляторов ММ, широко применяемых при эмульсионной полимеризации ХП. В связи с тем, что низкомолекулярные полимеры, полученные в растворе, желателно использовать непосредственно без выделения и сушки, полное превращение мономера в полимер с сохранением нужного значения ММ приобретает весьма важное практическое значение.

Изучение влияния серы, трет- и *n*-додецилмеркаптанов и дипроксидов в пределах 0,5—5 масс. % (на мономер) показало, что наибольшее влияние оказывает дипроксид (табл. 2).

Таблица 2

Влияние типа и количества регулятора на характеристическую вязкость полихлоропрена, [ХП]=5,69 моль/л, [ДАК]=3 масс. %, $t=60^\circ$, конверсия 80 %.

| Растворитель | Характеристическая вязкость, дл/г | | |
|---------------|-----------------------------------|------------------------------------|--|
| | без регулятора | дипроксид, 1 масс. % (0,36 мол. %) | трет-додецилмеркаптан, 1 масс. % (0,44 мол. %) |
| Бензол | 0,31 | 0,17 | 0,24 |
| ЧХУ | 0,61 | 0,25 | 0,35 |
| Этилацетат | 0,24 | 0,13 | 0,18 |
| Перхлорэтилен | 0,58 | 0,23 | 0,34 |
| Ксилол | 0,36 | 0,21 | 0,27 |

Интересно отметить, что в отличие от эмульсионной полимеризации при проведении процесса в органических растворителях увеличение количества регулятора (додецилмеркаптан) от 0,5 до 2 масс. % приводит к сравнительно малому изменению ММ. Одновременно менее ярко выражена разница между регулирующей способностью трет- и *n*-додецилмеркаптанов. Так, например, проведение полимеризации ХП в одинаковых условиях в присутствии 2 масс. % от мономера *n*- и трет-додецилмеркаптанов приводит к продуктам с характеристической вязкостью 0,298 ($\bar{M}_v=46880$) и 0,335 ($\bar{M}_v=55460$), соответственно, в то время как при эмульсионной полимеризации ХП ММ отличаются в 3—5 раза [9].

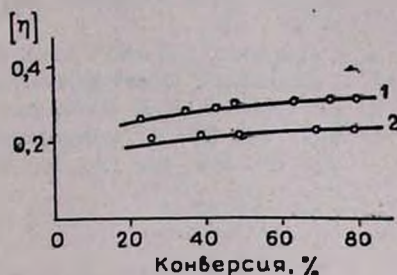
Изучение кинетики полимеризации ХП в присутствии одинаковых количеств трет-додецилмеркаптана и дипроксидов показало, что в присутствии меркаптана процесс протекает намного быстрее.

В отличие от эмульсионной полимеризации [9], ММ полихлоропрена, как видно из рис. 3, мало зависит от конверсии мономера, что является весьма важным технологическим фактором.

Характеристическая вязкость полученных полимеров лежит в пределах 0,08—0,60; они хорошо растворяются в обычных растворителях каучука с образованием растворов любой концентрации.

Сравнение ИК и ПМР спектров полученных полихлоропренов с эмульсионным (наирит П) показало, что они содержат в основном те же самые основные полосы поглощения и максимумы, т. е. микроструктура основной цепи полихлоропренов, полученных в органических растворителях с использованием радикальных инициаторов, принципиально не отличается от микроструктуры высокомолекулярного полихлоропрена — наирита. Лишь количество 1,2- и 3,4-звеньев соответственно в 1,4 и 2 раза больше, чем в наирите П (температура полимеризации 40°).

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости полимера от конверсии мономера при полимеризации ХП: 1 — в ЧХУ, $[ХП] = 6,76$, $[ДАК] = 0,073$, $[трет-додецилмеркаптан] = 0,059$ моль/л, 2 — в *n*-ксилоле $[ХП] = 5,13$, $[ДАК] = 0,055$, $[трет-додецилмеркаптан] = 0,045$ моль/л, 55°.



Таким образом, варьируя типом и количеством инициатора и регулятора, наряду с типом и количеством растворителя, можно получить низкомолекулярные полимеры и олигомеры хлоропрена с широким диапазоном ММ.

ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՐՈՒՑԻՉՆԵՐԻ ՈՒ ԿԱՐԳԱՎՈՐԻՉՆԵՐԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԼՈՒՄԻՉՆԵՐՈՒՄ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Լ. Է. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քլորոպրենի պոլիմերացումն օրգանական լուծիչներում: Ցույց է տրված, որ մի շարք հարուցիչներից ու կարգավորիչներից բարձր ակտիվություն են ցուցաբերում ազոիզոպրոպիլային դինիտրիլը, դիիզոպրոպիլքսանտոգեն դիսուլֆիդը: Պարզված է ռեակցիայի կարգն ըստ հարուցիչի քսիլոլում և տետրաքլորածծխածնում: Ցույց է տրված, որ կախված կարգավորիչի տեսակից ու քանակից կարելի է ստանալ քլորոպրենի լուծելի պոլիմերներ 0,08—0,60 բնութագրական մածուցիկությամբ:

THE INFLUENCE OF CERTAIN INITIATORS AND REGULATORS IN SOLVENTS ON CHLOROPRENE POLYMERIZATION

E. S. VOSKANIAN and L. E. GASPARIAN

The polymerization of chloroprene in organic solvents has been studied. It has been shown that certain initiators and regulators, such as azoisobutyric acid dinitrile and diisopropylxanthogen disulfide exhibit high activity. The kinetic order of the reaction according to the initiator in xylene and tetrachloromethane has been found. It has been shown that soluble chloroprene polymers with a characteristic viscosity in the range of 0.08—0.60 can be obtained depending on the type and quantity of the initiator.

1. Синтетический каучук, под ред. И. В. Гармонова, Изд. «Химия», Л., 1976, стр. 411.
2. Е. П. Марченко, Л. С. Куривская, Промышл. СК, № 2, 14 (1977).
3. В. С. Ицтов, Ю. Н. Пушкарев, Низкомолекулярные полибутадены и их применение, тематический обзор, серия «Промышл. СК», ЦНИИНефтехим, М., № 4, 1979.
4. П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович, Химия и технология синтетического каучука, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 127.
5. Э. С. Восканян, Л. Э. Гаспарян, С. М. Гаспарян, Арм. хим. ж., 36, 467 (1983).
6. Э. С. Восканян, С. М. Гаспарян, В. А. Бададзян, Л. А. Амагуни, К. А. Торосян, Р. А. Мкртчян, Н. К. Мелконян, Авт. свид. СССР № 761480 (1978), Бюлл. изобр. № 33 (1980).
7. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
8. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966.
9. А. Дж. Барсегян, Р. В. Багдасарян, Тр. ВНИИПолимер, Изд. «Айастан», вып. 1—2, 1974, стр. 136; Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Л. Г. Мелконян, там же, стр. 32; Арм. хим. ж., 20, 401 (1967).

Армянский химический журнал, т. 36, № 7, стр. 476—477 (1983 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91 : 547.365.1 : 541.183.12

ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ИСХОДНОЙ СМЕСИ ПРИ ЭТИНИЛИРОВАНИИ АЦЕТОНА В СРЕДЕ ЖИДКОГО АММИАКА В ПРИСУТСТВИИ АНИОНИТА АВ-17

М. А. ДЖРАГАЦПАНЯН, А. Г. МИРЗАХАНЫАН и Л. А. УСТЫНЮК

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 III 1982

При практическом осуществлении синтезов на основе ацетиленов требуется соблюдение жестких требований техники безопасности. Эти требования становятся еще более строгими, если речь идет об использовании ацетиленов под давлением. При этинировании ацетона дозировка ацетиленов [1] нами проведена с учетом этих требований. Она удобна в лабораторных условиях, однако не пригодна при укрупнении масштаба даже до опытных установок.

Нами выбран один из возможных вариантов промышленного приготовления ацетиленов: ацетон: аммиачной смеси, а именно, конденсационно-абсорбционный метод—ацетиленово-аммиачная смесь пропускается через холодильник с достаточно большой поверхностью, образующийся конденсат собирается в емкости, а несконденсировавшаяся паровая смесь улавливается в абсорбере, орошаемом охлажденным ацетоном.

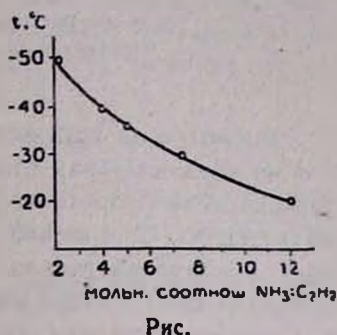
Состав равновесной системы определяли хроматографически или по номограмме Фрекеяка [2]. Доказано, что присутствие ацетона в системе при соотношении ацетон: ацетилен: аммиак=1: (1÷3) : (5÷25) не оказывает существенного влияния на равновесие системы ацетилен—ам-

миак. Экспериментальным путем показано, что при использовании 5-кратного избытка аммиака по отношению к ацетону процесс насыщения смеси ацетиленом (давление 0,5 ати) происходит при -42° , а при увеличении соотношения аммиака и ацетона до 25:1 (давление 0,4 ати) — при -25° . Температуру насыщения в зависимости от молярного состава «тройной» смеси удобно определять по графику (рис.), полученному нами для случая, когда соотношение смеси ацетон:ацетилен равно 1:2, или с точностью до $\pm 1,5\%$ с помощью выведенного нами уравнения:

$$T = -58,75 + 12,2 \sqrt{y - 2},$$

где T — температура, $^{\circ}\text{C}$; y — молярное соотношение аммиак:ацетилен.

Показано, что при сохранении давления и температуры такими же, как и при использовании гомогенных катализаторов [3], процесс этинилирования на анионите АВ-17 протекает значительно интенсивнее, а разбавление системы аммиаком способствует заметному повышению конверсии ацетона и выхода диметилэтинилкарбинола (табл.).



Таблица

Сравнительные данные о влиянии количества жидкого аммиака на конверсию ацетона и выход диметилэтинилкарбинола

| Молярное соотношение ацетон: C_2H_2 : NH_3 | $t, ^{\circ}\text{C}$ приготовления смеси | $t, ^{\circ}\text{C}$ реакции | Катализатор | Время реакции, мин | Конверсия, % | Выход, % |
|---|---|-------------------------------|-------------|--------------------|--------------|----------|
| 1:2:4,2 | -42 | 50 | КОН | 20 | 80 | 75 |
| 1:2:6 | -42 | 50 | КОН | 20 | 75 | 72 |
| 1:2:15 | -30 | 50 | АВ-17 | 10 | 90 | 93 |
| 1:2:25 | -25 | 50 | АВ-17 | 10 | 93 | 96 |

Таким образом, обоснован новый подход к решению проблемы приготовления ацетон:ацетилен:аммиачной смеси, обеспечивающей взрывобезопасность процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Джрагацпаян, Канд. дисс., МИТХТ им. Ломоносова, М., 1977.
2. M. Frequelless, Chem. et Ind., 46, 579 (1941).
3. А. И. Кузьмичев, Канд. дисс., ИОХ АН СССР им. Н. Д. Зелинского, М., 1977.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ Rh И Pd

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

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван
Ереванской политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 15 II 1983

Несмотря на трудности полимеризации галогенсодержащих мономеров на катализаторах типа Циглера-Натта, к настоящему времени описан ряд металлоорганических катализаторов их полимеризации. Соединения Ti, Ni, Sn с σ - или π -алильной связью M-C полимеризуют хлоропрен, 2,3-дихлорбутадиев, а также винилхлорид в среде ароматических, алифатических и хлорированных углеводородов [1, 2]. Однако эти катализаторы неустойчивы, применять их необходимо непосредственно после приготовления в углеводородной среде, в атмосфере инертных газов, поскольку они весьма чувствительны к действию кислорода и влаги. В последнее время в гомогенном катализе появились новые водорастворимые металлоорганические комплексы переходных металлов [3]. Они имеют высокую каталитическую активность и стереоспецифичность, что создает возможность осуществлять стереополимеризацию диенов и олефинов в водной среде.

В качестве диенового мономера нами был выбран хлоропрен, т. к. в ряду промышленных диеновых мономеров, в плане стереополимеризации он является самым «неподдающимся».

Экспериментальные данные показывают, что комплексы Rh и Pd с сульфированными фосфинами $\text{ClRh}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{—ClRh}(\text{dpm})_2$ и $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{—Cl}_2\text{Pd}(\text{dpm})_2$ (лигандом является $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ — dpm , дифенилфосфинбензол-*m*-сульфонат), устойчивые при хранении на воздухе, полимеризуют хлоропрен в водной среде при комнатной температуре, в атмосфере воздуха (табл.).

Таблица

Полимеризация хлоропрена в водной среде в присутствии водорастворимых комплексов Rh и Pd. Условия реакции; 10 г хлоропрена, 1 г эмульгатора Е-30, $t=40^\circ$, вода 10 мл

| Катализатор, г | Регулятор (RSH)*, мл | Время, ч | Конверсия, % | Растворимость полимера в C_2H_5 , CHCl_3 , CCl_4 |
|--|-------------------------|-------------|-----------------|--|
| $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{dpm})_2$ 0,05 | 1,0 | 0,5 | 90 | растворим |
| $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{dpm})_2$ 0,05 | 1,0 | 2 | 96 | растворим |
| $\text{ClRh}(\text{dpm})_2$ 0,01 | — | 2 | 100 | нерастворим |
| $\text{ClRh}(\text{dpm})_2$ 0,05 | 1,0 | 2 | 90 | растворим |

* $\text{R}=\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$.

Использование регулятора роста цепи позволило получить растворимые полимеры с молекулярной массой 150000—250000, содержание хлора 35%. Понижение содержания хлора в полимере (вместо теоретического 40%) обусловлено тем, что в структуру реального полимера включаются молекулы регулятора, одновременно не исключается возможность дегидрохлорирования. Характерные полосы ИК спектров полихлоропрена, см^{-1} : 1660 (валент. $\text{C}=\text{C}$), 1430—1440 (*транс*-гош конформ. CH_2), 825 (деформац. CH в плоскости $\perp \text{C}=\text{C}$), 780 (деформац. маятниковые CH_2), 650—670 (CCl) показывают, что полимер имеет *транс*-1,4-строение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. СССР № 471024, Бюлл. изобр. № 23 (1978).
2. И. Ш. Гузман, Э. Н. Зябдовская, Н. Н. Чигир, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопоск, ВМС, А-19 2793 (1977).
3. A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *Nouv. J. Chim.*, 2, 137 (1978).

Армянский химический журнал, т. 36, № 7, стр. 479—480 (1983 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

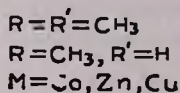
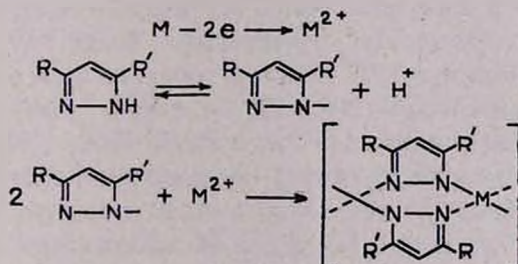
УДК 541.138.2.247

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПИРАЗОЛЬНЫХ ПОЛИХЕЛАТОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Ранее нами было показано, что электрохимическим методом можно синтезировать пиразольные полихелаты цинка и кобальта, а также 3(5)-метилпиразолат ановалентной меди в органических растворителях (метанол, этанол, ДМФА, ацетонитрил) [1, 2].

В настоящем сообщении приводятся данные электрохимического синтеза пиразольных полихелатов цинка, кобальта и меди в водной среде, что намного упрощает технологию процесса, исключает применение дорогих и токсичных органических соединений, сохраняя чистоту и количественные выходы конечных продуктов.

В ходе электролиза происходит анодное растворение металла с образованием катионов, входящих в реакцию с лигандом. В результате получают полихелаты.



В электролитической ячейке емкостью 100 мл электролизу подвергался водный раствор 3(5)-метилпиразола (0,36 моля), содержащий электролит (0,05% NaCl) при комнатной температуре.

Электродные пакеты были изготовлены из цинка, кобальта и меди. Оптимальная плотность тока составляла $1,0 \text{ А/дм}^2$. После включения постоянного электрического тока образовавшийся полихелат осаждался на дне ванны. Продукт отфильтровывался, промывался водой и высушивался при $50-55^\circ$ в вакууме 10 мм. Количество электричества $10,5 \text{ А} \cdot \text{ч}$. Выход по веществу 90—99%, по току 93—95%.

Элементный анализ: поли(бис-3(5)-метилпиразолата) Zn^{2+} . Найдено %: N 24,4; Zn 28,9. Вычислено %: N 24,6; Zn 28,72. Т. разл. 394° (начало).

Элементный анализ: поли(бис-3(5)-метилпиразолата) Co^{2+} . Найдено %: N 25,3; Co 26,6. Вычислено %: N 25,34; Co 26,65. Т. разл. 430° (начало).

Элементный анализ: поли(бис-3(5)-метилпиразолата) Cu^{2+} . Найдено %: N 24,4; Cu 28,0. Вычислено %: N 24,82; Cu 28,17. Т. разл. 222° (начало).

ИК спектры сняты на приборе UR-10. В ИК спектрах продуктов не обнаружено поглощения 3200 см^{-1} (NH), которое наблюдается в кольце исходного пиразола, обнаружены области поглощения 3120, 3140 (CH), 1490, 1500 см^{-1} (C=N) (вместо 1580 и 1538 см^{-1} исходного пиразола).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Аракелян, С. А. Папян, С. Е. Исабекян, Э. Г. Дарбинян, Арм. хим. ж., 35, 405 (1982).
2. Н. М. Аракелян, С. А. Папян, С. Е. Исабекян, Арм. хим. ж., 35, 202 (1982).

Н. М. АРАКЕЛЯН,
С. А. ПАПЯН,
С. Е. ИСАБЕКЯН,
Э. Г. ДАРБИНЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 X 1982

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Р. Л. ВАРДАНЯН и А. Г. ВАНЕСЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА»

В работе приведены результаты дифференциального термического анализа (ДТА) двухкомпонентных систем холестерических жидких кристаллов (ХЖК). В качестве объекта исследований были взяты холестерилпеларгонат (ХПел), капринат (ХК), капронат (ХКо), пропионат (ХПр), лаурат (ХЛ), миристат (ХМ) и их двухкомпонентные системы в различных процентных соотношениях. ДТА проводили на дериватографе марки «Паулик-Паулик-Эрдей». Учитывая, что результаты ДТА зависят от предыстории обработки, во всех опытах образцы приготавливались расплавлением в вакуум-ампулах с дальнейшим охлаждением при комнатной температуре. Помимо температур, были определены также теплоты фазовых переходов.

Эксперименты показали, что смеси некоторых ХЖК с ХЛ при нагреве образуют смектическую жидкокристаллическую (СЖК) фазу. Например, в смеси ХПел с ХЛ в интервале от 20 до 80 вес. % ХПел в ХЛ при нагреве и при охлаждении осуществляются следующие фазовые переходы:

КТ \rightleftharpoons СЖК \rightleftharpoons ХЖК \rightleftharpoons ИЖ, а при ХПел ≤ 10 вес. % переход
 ТК \rightarrow ХЖК \rightleftharpoons ИЖ, где ТК — твердый кристалл, ИЖ — изотропная
 $\swarrow \quad \uparrow$
 СЖК

жидкость.

Для всех использованных смесей на кривых ДТА, кроме основных пиков плавления, наблюдаются сильно или слабо выраженные пики, характеризующие поликристалличность системы. Они более отчетливо видны в образце, содержащем 20 вес. % ХПел в ХПр. Здесь вещество плавится соответственно при 48 и 89°. Установлено, что это связано с образованием в системе новых кристаллических модификаций, а не с механической смесью основных компонентов. По мере увеличения циклов нагрев—охлаждение—нагрев эти пики сливаются в один и вещество плавится уже при одной температуре. Например, если смесь ХЛ (98,25 вес. %) с ХПр плавится при 80 и 91°, то после 15-кратного цикла нагрев—охлаждение—нагрев на ДТА пик второго плавления исчезает, а первый пик (80°) увеличивается так, что суммарная теплота плавления практически остается постоянной. Однако не во всех случаях возможно этим способом получить смесь с одной точкой плавления. Например, смесь ХЛ-ХПр, содержащая 20 вес. % ХЛ, плавится при 58 и 86°. Форма пиков ДТА и температура плавления в этом случае не меняются при многократном циклическом испытании на нагрев—охлаждение—нагрев.

Таким образом, установлено, что для некоторых смесей не все существующие кристаллические модификации устойчивы и через несколько циклов нагрев—охлаждение—нагрев можно получить только одну модификацию. Это необходимо принимать во внимание при эксплуатации ХЖК термоиндикаторных материалов.

Рис. 1, табл. 4, библиографических ссылок 8.

Поступило 26 XII 1978

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 1679—83 Деп.

от 1 апреля 1983 г.

Исполнилось 75 лет члену-корреспонденту Академии наук Армянской ССР, заслуженному деятелю науки и техники, лауреату Государственной премии СССР, доктору технических наук, профессору Гаспаряну Арцруну Мартиросовичу.

С 1936 по 1949 г. А. М. Гаспарян был начальником технического отдела, затем главным инженером Ереванского химического завода им. Кирова. Разработанный им в эти годы адиабатический способ абсорбции хлористого водорода и получения соляной кислоты известен как «метод Гаспаряна».



С 1949 по 1966 г. А. М. Гаспарян являлся директором Института органической химии АН Арм. ССР, где одновременно руководил лабораторией процессов и аппаратов химической технологии. Результаты проведенных в его лаборатории фундаментальных исследований гидродинамики двухфазных потоков нашли широкое применение в производстве. Новый прогрессивный способ пневмотранспорта сыпучих материалов успешно внедрен на многих предприятиях Союза, в различных отраслях промышленности. А. М. Гаспаряном разработан также весьма эффективный, исключаящий испарение трубопроводов, способ гидротранспорта.

Исследовательскую работу А. М. Гаспарян сочетает с активной научно-организационной, педагогической и общественной деятельностью. С 1966 по 1980 г. А. М. Гаспарян был ректором Ереванского политехнического института им. К. Маркса, теперь возглавляет кафедру процессов и аппаратов химической технологии в том же институте.

А. М. Гаспарян был избран депутатом Верховного Совета Арм.ССР VII—VIII созывов. С 1971 по 1980 г. он был членом ЦК КП Армении, а в 1972—1975 гг. — председателем Верховного Совета Арм.ССР.

Заслуженный ученый-педагог, коммунист А. М. Гаспарян встречает свое 75-летие преисполненный желания и впредь обогащать отечественную науку.

Президиум и Отделение химических наук АН Арм.ССР, редакция «Армянского химического журнала» и вся химическая общественность республики поздравляют юбиляра и желают ему здоровья и новых творческих успехов.