

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ն Ե Գ Ի Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսեկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Մառնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Բ. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Մանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ. խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (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. Мар-
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора),
А. Б. Налбандян (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА НА ПОВЕРХНОСТЬ РЕАКТОРА, ПОКРЫТУЮ СОЛЯМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. К. АРЦРУНИ, М. А. БЕЙБУТЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 X 1983

Изучена реакция медленного окисления ацетальдегида в реакторе, обработанном LiI. Найдено, что не только поверхность влияет на процесс, но и процесс в свою очередь влияет на состояние поверхности. Методом ИКС установлено, что образующееся на поверхности вещество, стабилизирующее поверхность,—ацетат лития. Показано ингибирующее действие паров йода на процесс окисления ацетальдегида.

Рис. 3, библиограф. ссылки 9.

Изучению влияния обработки поверхности реактора различными веществами на скорость газофазного окисления ацетальдегида посвящено много работ [1—8]. Показано, что промывание реактора водными растворами KCl приводит к увеличению скорости процесса, уменьшению выхода надуксусной кислоты, а также к появлению холодного пламени при значительно более низкой температуре (393 К), чем в реакторе без солевой обработки (>473 К) [3, 4]. Аналогичное действие на реакцию окисления ацетальдегида оказывает поверхность, покрытая CsCl [7]. Показано, что в реакторах, покрытых хлоридами щелочных металлов, процесс окисления ацетальдегида ускоряется, убывая в ряду $\text{CsCl} > \text{KCl} > \text{LiCl}$ [7]. Установлено [6, 7], что скорость процесса зависит также от количества соли, нанесенной на единицу поверхности реактора. В работах [5—7] измерения проводились после многократной обработки каждой данной поверхности реактора идущей реакцией до получения воспроизводимых результатов—установления стабильности падения давления в ходе реакции. Эти факты говорят о том, что поверхность в процессе эксперимента меняется, т. е. не только она влияет на процесс, но и процесс в свою очередь влияет на нее, изменяя до какого-то конечного состояния.

В настоящей работе изучено влияние процесса окисления ацетальдегида на поверхность реактора, промытого 10% LiI.

Эксперимент проводился в статических условиях [6] на вакуумной установке в пирексовом реакторе ($l=0,3$ м, $d=0,042$ м) при температуре 443 К, $P_{\text{общ}}=40$ кПа, $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{O}_2=2:1$. Изменение давления в ходе реакции измерялось ртутным манометром. Реактор, промытый 10% LiI, в течение 4 опытов обрабатывался идущей реакцией, при этом изменение давления во времени менялось от опыта к опыту (кр. 1—4 рис. 1), а затем приняло стабильный характер (кр. 4 рис. 1). В подготов-

ленный таким образом реактор была помещена спрессованная из кристаллического порошка LiI таблетка размерами $26 \times 1 \times 8 \cdot 10^{-9}$ м³ и в тех же условиях проведена реакция. Падение давления в ходе реакции (кр. 5 рис. 1) существенно ускорилось относительно не только стабилизированного процесса, но и процесса, протекающего в свежееобработанном реакторе (кр. 1 рис. 1). В этих случаях анализы пробы на надуксусную кислоту при $\tau = 480$ с показывают ее полное отсутствие. Последующие опыты, однако, приводят к постепенному замедлению процесса от опыта к опыту (кр. 6—8, а затем 1—4 рис. 1). Интересно отметить, что внесение таблетки LiI в реактор интенсифицирует процесс значительно сильнее (кр. 5 рис. 1), чем свежееобработанная 10% раствором LiI поверхность реактора (кр. 1 рис. 1), но слабее, чем та же поверхность при ее обработке 50% раствором LiI (кр. 9 рис. 1).

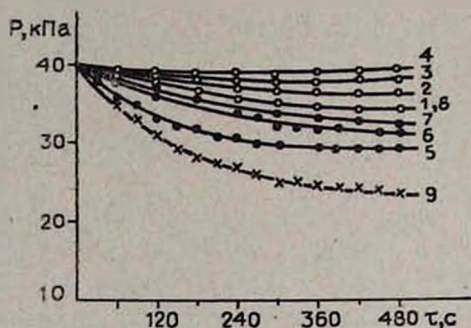


Рис. 1. Зависимость изменения давления от времени в ходе реакции окисления ацетальдегида, $t = 443$ К: 1 — в свежееобработанном 10% раствором LiI реакторе, 2, 3, 4 — при проведении опытов 2, 3, 4 в реакторе, обработанном 10% раствором LiI, 4 — в условиях воспроизводимости в реакторе, обработанном 10% LiI, 5 — при внесении таблетки в реактор со стабилизированной поверхностью LiI, 6, 7, 8 — при проведении опытов 6, 7, 8 в реакторе с таблеткой LiI, 9 — в свежееобработанном 50% раствором LiI реакторе.

Замечено, что при проведении реакции в свежееобработанном реакторе или при внесении таблетки LiI в уже обработанный реакционный сосуд с первого же опыта поверхность реактора и содержимое ловушки, ведущей к насосу и охлаждаемой жидким азотом, окрашиваются в желто-коричневый цвет, который при повторных опытах становится все интенсивнее. Добавление к содержимому ловушки крахмала (специфического индикатора на свободный йод) окрашивает его в синий цвет, что свидетельствует о наличии свободного йода, вытесняемого с поверхности и наблюдаемого также визуальнo в объеме реактора в ходе опыта. В холостых опытах (при подаче в реактор паров ацетальдегида до $P \approx 27$ кПа или воздуха до ≈ 90 кПа) при той же температуре выделения йода практически не наблюдалось. Это непосредственно доказывает воздействие процесса на поверхность реактора. Из этих опытов следует, что причина первоначальной невоспроизводимости в свежееобработанном LiI реакторе, а также после внесения таблетки LiI связана с постепенным вытеснением йода с поверхностного слоя. Большая скорость

процесса в первых опытах может быть вызвана двумя причинами. Одной из них может являться ускоряющее действие йода, выделяющегося в ходе реакции. Однако прямые экспериментальные данные по добавкам паров йода в реакционную смесь в реактор со стабилизированной поверхностью показали, что он не только не ускоряет процесс, но и, наоборот, ингибирует его. Другой возможной причиной может быть образование большого числа новых активных центров вследствие вытеснения йода с поверхности под действием реакции. На этих центрах идет распад надкислоты, сопровождающийся образованием вещества (или комплекса веществ), стабилизирующего поверхность. По мере дальнейшего вытеснения йода с поверхности и накопления на ней этого вещества происходит замедление процесса (кр. 1—3, 5—8 рис. 1). Достижение воспроизводимости процесса (кр. 4 рис. 1) можно объяснить полным вытеснением йода с поверхности LiI и образованием слоя вещества на ней.

С целью выявления этого вещества с поверхности реактора в месте расплавленной таблетки был сделан сооскоб с нее и в матрице КВг снят ИК спектр в области $900\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре UR-20 (рис. 2а). В спектре соединения обнаруживаются две полосы поглощения в области $1575\text{--}1615$ и $1370\text{--}1430\text{ см}^{-1}$, соответствующие симметричным и антисимметричным колебаниям COO^- группы. Наряду с этим был снят ИК спектр ацетата лития (рис. 2б). Последний идентичен спектру исследуемого вещества. Следует отметить, что данные рентгенофазового анализа поверхности пирекса, покрытого NaCl, использованного в реакции распада надуксусной кислоты, позволили предположить образование ацетата натрия [9].

Таким образом, одним из веществ, образующихся при многократном проведении реакции, является ацетат лития, способствующий стабилизации поверхности и достижению воспроизводимости эксперимента. Если это верно, то следовало ожидать, что обработка поверхности реактора этим веществом позволит получить воспроизводимые данные после первого же опыта. С целью проверки была проведена серия опытов в реакторах, обработанных 10 и 1% растворами $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$. Для обеих концентраций наблюдалось достижение воспроизводимости практически с первого же опыта. На рис. 3 (жр. 1) приведена кривая давление—время контакта для одного из случаев—10% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$. Реакция проводилась 8 раз и каждый раз кривые падения давления ложились в непосредственной близости от приведенной кривой. Неизменными оставались и концентрации промежуточных и конечных продуктов. Аналогичная картина наблюдалась и в реакторе, обработанном 1% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$. Полученные результаты указывают на то, что стабилизирующим поверхность веществом является $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$. Однако, как видим, скорость процес-

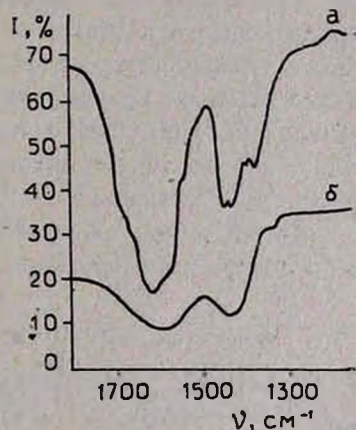


Рис. 2. ИК спектры идентифицируемого вещества (а), ацетата лития (б).

са в реакторе, покрытом $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ (кр. 1 рис. 3), больше, чем в реакторе, обработанном 10% LiI (рис. 3 кр. 2). Это, по-видимому, связано с возможным ингибирующим влиянием частично адсорбированного на поверхности реактора йода, в пользу чего говорит коричневый цвет реактора, а также с различным влиянием подложки на ацетат лития. Для реактора, покрытого ацетатом лития, подложкой является пирексовое стекло, а для реактора, обработанного LiI и реакцией, — LiI -пирексовое стекло.

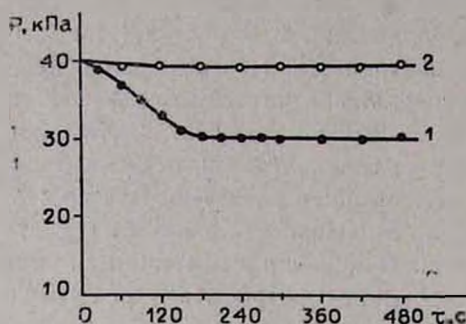


Рис. 3. Зависимость изменения давления от времени в ходе реакции окисления ацетальдегида, $t=443\text{ K}$: 1 — в реакторе, обработанном 10% раствором ацетата лития, 2 — в реакторе, обработанном 10% LiI в условиях воспроизводимости эксперимента.

Таким образом, установлено, что поверхность реакционного сосуда и протекающий в нем процесс находятся во взаимодействии, в результате чего с поверхностного слоя LiI вытесняется свободный йод, освобождая новые активные центры, природа которых определяется литием. На этих центрах идет интенсивный распад надуксусной кислоты, сопровождающийся образованием тонкого слоя ацетата лития, стабилизирующего поверхность и приводящего к достижению воспроизводимых результатов.

Авторы выражают благодарность Мушегяну А. В. (ЕГУ) за помощь в проведении опектрального анализа.

ԱՅՆՏԱԼԴԵԶԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱԼՆԵՐԻ ԱՂԵՐՈՎ ԾԱԾԿԱՆ ՌԵԱԿՏՈՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՎՐԱ

Դ. Կ. ԱՐՏՐՈՒՆԻ, Մ. Հ. ԲԵՅԲՈՒԹԻԱՆ, Պ. Ս. ԳՈՒԿԱՍՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Որոշվել է, որ ռեակցիայի անոթի մակերևույթն ու նրանում ընթացող պրոցեսը գտնվում են փոխազդեցության մեջ, որի հետևանքով LiI -ի մակերևութային շերտից արտամղվում է ազատ յոդը ազատելով լիթիումի ակտիվ կենտրոնները։ Այդ կենտրոնների վրա ընթանում է գերքացախաթթվի ինտենսիվ տրոհումը, որն ուղեկցվում է լիթիումի ացետատի բարակ շերտի գոյացմամբ, իսկ վերջինս կայունացնում է մակերևույթը և հանգեցնում է վերարտադրելի արդյունքների։

THE INFLUENCE OF THE OXIDATION REACTION OF ACETALDEHYDE ON THE SURFACE OF THE REACTION VESSEL COATED WITH ALKALI METAL SALTS

G. K. ARTSRUNI, M. A. BEYBUTIAN, P. S. GOUKASSIAN
and A. B. NALBANDIAN

It has been determined that the inner surface of the reactor and the process occurring on it are in an interaction with each other, as a result

of which free iodine is evolved from the LiI layer forming free active centres of lithium. An intensive peracetic acid decomposition takes place on these centres along with the formation of a lithium acetate thin layer which stabilizes the surface leading to reproducible results.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 55, 2753 (1933).
2. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 21, 406 (1973).
3. D. J. Bell, G. Skirrow, C. F. Tipper, Combust. Flame, 12, 557 (1968).
4. Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутия, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 30, 203 (1977).
5. А. Б. Налбандян, Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутия, Тр. IV Междун. конф. по гетер. катализу, Болгария, 1979, стр. 373.
6. A. B. Nalbanyan, G. K. Artsruni, M. A. Beybutyan, Oxid. Commun., 1, 39 (1979).
7. Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутия, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 36, 3 (1981).
8. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 17, 165 (1976).
9. Е. Г. Гарибян, Канд. дисс., Изд. АН Арм. ССР, Инст. хим. физ., 1983, стр. 85.

Армянский химический журнал, т. 37, № 5, стр. 281—286 (1984 г.)

УДК 53.082.7 : 547.024—458

АНАЛИЗ СПЕКТРА ЭПР ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЕКСТРАНА С АТОМАМИ ДЕЙТЕРИЯ В ЗАМОРОЖЕННЫХ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Г. В. АБАГЯН и А. С. АПРЕСЯН

Институт физических исследований АН Армянской ССР, Аштарак

Поступило 14 IV 1983

С помощью ЭВМ проанализирован спектр ЭПР продуктов взаимодействия декстрана с атомами дейтерия в замороженных растворах серной кислоты. Идентифицировано несколько типов свободных радикалов, образующихся в результате протекания при 120 К процессов дегидратации и распада первичных радикалов.

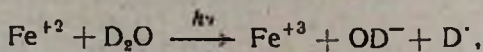
Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 14.

Несмотря на большое число работ, выполненных методом ЭПР [1—4] по исследованию парамагнитных центров, возникающих при радиолизе декстрана, механизм его радиационного поражения не установлен. Объясняется это как сложностью самого объекта исследования, так и спектров ЭПР, соответствующих сумме нескольких сигналов от различных типов парамагнитных центров. В предыдущей публикации [5] методом анализа конформаций были исследованы спектры ЭПР свободных радикалов, образующихся при взаимодействии атомов водорода с декстраном и другими полисахаридами. В настоящей работе проведено более детальное исследование лучше разрушенного, чем в случае взаимодействия с атомами водорода, спектра ЭПР продуктов взаимодействия декстрана с атомами дейтерия в растворе серной кислоты (120 К). Необходимость постановки данной работы обусловлена ролью, которую играют в организме биополимеры, в частности, декстран [6].

Методика эксперимента

Исследованы коммерческие препараты декстрана фирмы «Сіесн» (Польша) с молекулярным весом 40000 и 110000, без дополнительной очистки.

Взаимодействие с атомами дейтерия осуществляли по методике, предложенной в работе [7]. Источником атомов дейтерия в замороженных растворах серной кислоты (77 К) являлась фотохимическая реакция



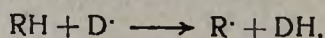
характеризующаяся большим квантовым выходом. Атомы дейтерия в данной матрице устойчивы при 77К. Диффузия становится возможной при 100 К, а при 120 К и выше идет бурная реакция атомов дейтерия с растворенным веществом. Применяли 5,6М раствор D_2SO_4 . Концентрация исследуемого вещества в растворе составляла 1—2%. Более подробно эта методика приведена в [5].

Спектры ЭПР регистрировали радиоспектрометром РЭ-1306, 3 см диапазона при 77К. Термоотжиг растворов проводили в термостатирующих смесях; выдержка при каждой температуре 10 мин.

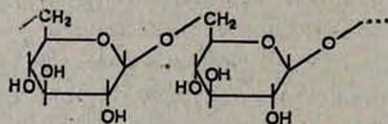
Результаты эксперимента и обсуждение

Спектр ЭПР продуктов взаимодействия атомов дейтерия с декстраном и его превращения при термоотжиге образца приведены на рис. 1. Исходный спектр—результат взаимодействия с атомами дейтерия при 120 К, почти симметричный, состоит из семи компонент сверхтонкой структуры (СТС). Термоотжиг, а также регистрация спектра при различных мощностях СВЧ показали, что исходный спектр соответствует сумме спектров ЭПР от нескольких различных типов парамагнитных центров.

Взаимодействие атомов дейтерия с декстраном (RH) согласно реакции



сопровождается разрывом C—H связей. Исходя из возможных путей реакции атома D с молекулой декстрана



можно предположить, что наиболее вероятно образование радикалов, в которых неспаренный электрон взаимодействует с одним β -протоном, с одним α -протоном, с двумя эквивалентными β -протонами, с двумя неэквивалентными β -протонами, с одним α -протоном и одним β -протоном. Этим радикалам могут соответствовать дублетный спектр ЭПР, триплет с соотношением интенсивностей 1:2:1 или квадруплет 1:1:1:1 с различными параметрами расщепления.

Нами были рассмотрены все возможные сочетания из вышеуказанных спектров, которые в сумме дают спектр, состоящий из семи компонент СТС с общей шириной в 6,4 мТ. Во всех сочетаниях в качестве объяснительных компонент рассматривали квадруплет 1 : 1 : 1 : 1, крайние компоненты которого отчетливо проявляются в исходном спектре, и дублет — конечный результат термоотжига (рис. 1).

Дальнейшая расшифровка спектра заключалась в сопоставлении экспериментального спектра с теоретически рассчитанным. Анализ крайней высокополевой разрешенной компоненты экспериментального спектра показал, что первая производная линии поглощения хорошо аппроксимируется уравнением формы линии Лоренца с $\Delta H \sim 1,0$ мТ [8]. После этого с помощью ЭВМ, задавая интенсивность, ширину и форму индивидуальной линии, рассчитывали теоретический спектр в виде суперпозиции отдельных линий СТС. Путем варьирования параметров расщепления СТС, а также интенсивностей отдельных компонент находились значения, наиболее соответствующие экспериментальному спектру ЭПР.

Хорошее совпадение с экспериментальным спектром ЭПР получилось для случая, соответствующего сумме квадруплета, триплета, дублета и одиночной линии со спектральными характеристиками, приведенными в таблице. Спектр этот (одна половина) показан на рис. 2. Остальные варианты удовлетворительного совпадения с экспериментом не дали. Изменяя интенсивность отдельных линий исходного (теоретического) спектра, можно получить хорошее совпадение со всеми спектрами ЭПР, регистрируемыми при превращениях экспериментального спектра во время термоотжига. Например, на рис. 3 приведен теоретически рассчитанный спектр, который дает хорошее совпадение со спектром, полученным после повышения температуры образца до 148 К (рис. 1 с). Тем самым для каждого отдельного случая возможно оценить вклад спектра, соответствующего данному типу радикала, в суммарный. Относительная устойчивость различных типов радикалов при повышении температуры образца приведена на рис. 4.

Радикалы типа I со спектром ЭПР в 6,4 мТ могут возникать в случае взаимодействия неспаренного электрона с двумя неэквивалентными β -протонами или же с одним α - и одним β -протоном. В данном случае, скорее всего, реализуется второй вариант, т. к. анизотропия низкополевой линии в спектре ЭПР (рис. 1а), согласно [9], указывает на наличие

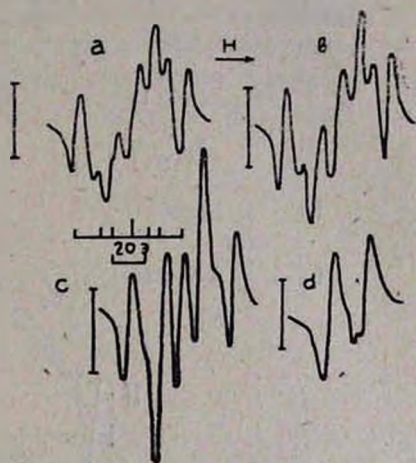


Рис. 1. Спектр ЭПР продуктов взаимодействия атомов дейтерия с декстраном при 120 К (а) и его превращения при повышении температуры до 138 — б, 148 — с, 158 — д. Слева от спектров — интенсивность линии эталона.

Таблица

Характеристики спектров ЭПР радикалов, идентифицированных в продуктах взаимодействия декстрана с атомами дейтерия при 120 К

Тип радикала	СТС	$\Delta H, \text{ мТ} \pm 0,1$ расщепление	g -фактор $\Delta g = 0,0002$	Вклад в суммарный спектр, %
I	квадруплет 1:1:1:1	$\Delta H_1 = 1,9$ $\Delta H_2 = 4,4$	2,0032	36
II	триплет 1:2:1	1,71	2,0021	26
III	дублет 1:1	1,8	2,0025	18
IV	синглет	1,0	2,0018	20

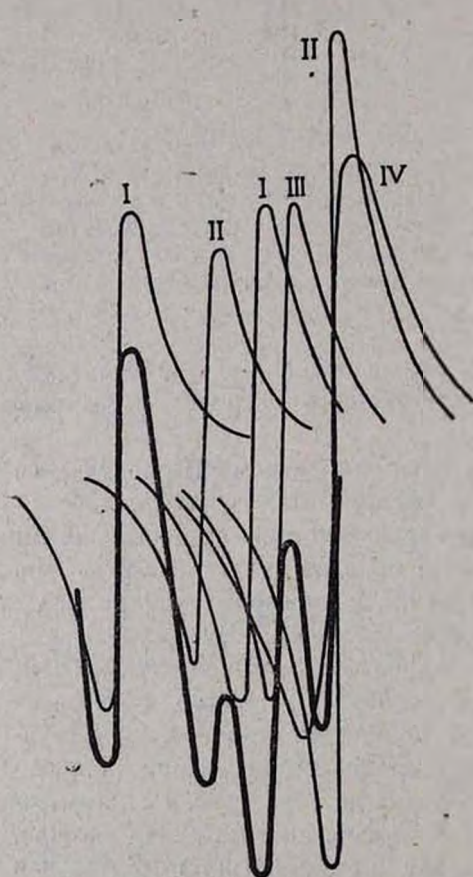


Рис. 2. Теоретический спектр (жирная линия) — результат сложения отдельных линий СТС (нежирные линии), соответствующих радикалам с характеристиками, приведенными в таблице.

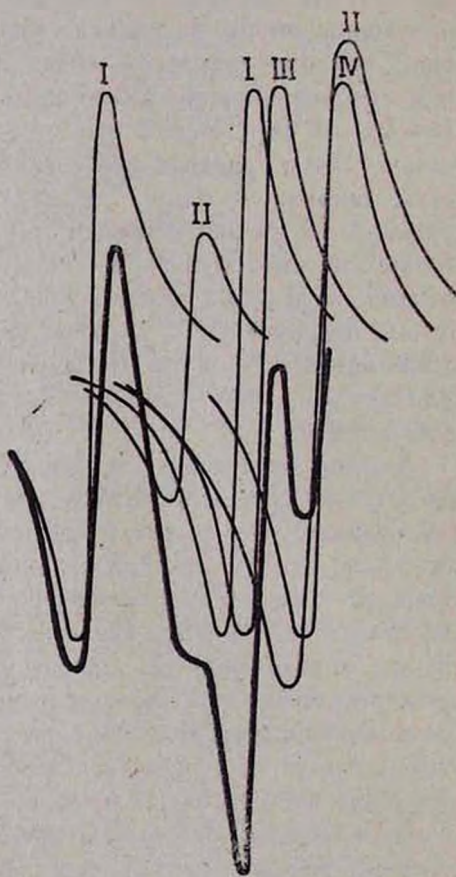


Рис. 3. Теоретический спектр (жирная линия) — результат сложения отдельных линий СТС (нежирные линии). Относительная интенсивность линий, соответствующих радикалу типа II, уменьшена.

α -протона в структуре радикала. Более того, по своим спектральным характеристикам этот радикал близок к радикалам дегидратации, наблюдаемым в углеводах [10, 11]. Не исключено, что в условиях эксперимента даже при 120 К возможны вторичные процессы дегидратации и распада. Вторичные процессы дегидратации при взаимодействии атомов водорода с этиленгликолем (90°К) в аналогичных экспериментальных условиях наблюдали в [12]. Согласно [13, 14], дегидратацией также объясняется образование радикала типа III с $\Delta H = 1,8 \pm 0,1$ мТ.

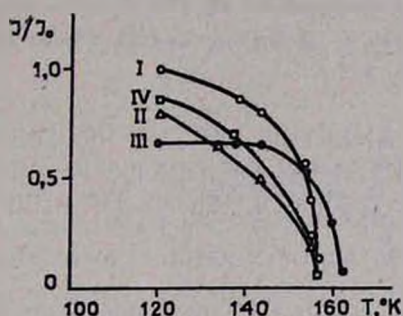
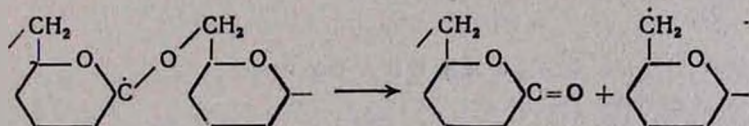


Рис. 2. Изменение относительных интенсивностей в спектрах ЭПР; соответствующих различным типам радикалов.

Распад первичного радикала по схеме



с последующей локализацией неспаренного электрона на фрагменте $-\text{CH}_2-$ — наиболее вероятный путь образования радикала, соответствующего спектру ЭПР, типа II.

Радикалы, соответствующие синглетному спектру ЭПР, можно причислить как к первичным, возникающим в результате разрыва глюкозидных связей, так и ко вторичным продуктам окисления. К сожалению, данных, позволяющих однозначно идентифицировать их, пока не имеется.

Таким образом, в продуктах взаимодействия атомов дейтерия с декстраном при 120 К зарегистрированы, в основном, вторичные свободные радикалы, возникающие в результате реакции распада и дегидратации первичных α -гидроксильных радикалов.

Объясняется это тем, что у атомов дейтерия, возникающих в результате фотолиза при 77 К, отсутствует подвижность, и для размораживания диффузии необходимо повышение температуры до 120 К и выше, при котором не только атомы дейтерия реагируют с достаточной скоростью с растворенными молекулами, но и частично распадаются и депидратируются возникающие α -гидроксильные радикалы.

ՍԱՌԵՑՎԱԾ ԾԵՄԲԱԹՔՎԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԴԵԿԱՏՐԱՆԻ ՀԵՏ
ԴԵՅՏՆԵՐՈՒՄԻ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ՓՈԽԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ՍՏԱՑՎԱԾ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԷՊԻ ՍՊԵԿՏՐԻ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Վ. ԱԲԱԳՅԱՆ և Ա. Ս. ԱՊՐԵՍՅԱՆ

ԷՄՐ-ի միջոցով վերլուծված է սառեցված ծծմբաթթվի լուծույթներում
դեկստրանի հետ դեյտերիումի ատոմների փոխազդեցությամբ ստացված միա-
ցությունների էՊՈ սպեկտրը: Իդենտիֆիկացված են ազատ ռադիկալների մի
քանի տեսակներ, որոնք առաջանում են 120 K-ում տեղի ունեցող առաջնային
ռադիկալների քայքայման և դեհիդրատացման հետևանքով:

ESR SPECTRUM ANALYSIS OF THE PRODUCTS RESULTING
FROM THE INTERACTION OF DEXTRANE WITH DEUTERIUM
ATOMS IN FROZEN SOLUTIONS OF SULPHURIC ACID

G. V. ABAGIAN and A. S. APRESSIAN

An ESR spectrum analysis of the products resulting from the inter-
action of dextrane with deuterium atoms in frozen solutions of sulphuric
acid has been performed by electronic computers. Several types of free
radicals originated due to dehydration and decay processes of the pri-
mary radicals at 120° K have been identified.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P.-O. Kinell, A. Lund, T. Vanngard, ARKIV FÖR KEMI, 23, № 18, 193 (1965).
2. С. И. Гольдин, В. А. Шарпатый, С. В. Маркевич, ДАН СССР, 201, 133 (1971).
3. В. А. Шарпатый, С. И. Гольдин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1367.
4. К. А. Коротченко, М. А. Наджафова, В. А. Шарпатый, Радиобиол., 18, 661 (1978).
5. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, Арм. хим. ж., 32, 850 (1979).
6. И. Р. Петров, А. Н. Филатов, Плазмозамещающие растворы, Медгиз, Л., 1963.
7. Б. Н. Шалимов, Н. Н. Бубнов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, ДАН СССР, 134, 145 (1960).
8. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
9. R. Lefebvre, J. Maruani, J. Chem. Phys., 42, 1480 (1965).
10. A. Graslund, G. Löfroth, Acta Chem. Scand., 29B, 475 (1975).
11. И. В. Никитин, И. В. Мирошников, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 208, 880 (1972).
12. Н. М. Бажин, Э. В. Кузнецов, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Кин. и кат., 7, 732 (1966).
13. L. Steller, C. von Sonntag, D. Schulte-Frohlinde, Int. J. Radiat. Biol., 29, 255 (1976).
14. M. Dizdaroglu, D. Henneberg, K. Neuwald, G. Schomburg, C. von Sonntag, Z. Naturf. Teil B, 32, 213 (1977).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В γ -ОБЛУЧЕННОЙ β -D-ГЛЮКОЗЕ МЕТОДОМ ЭПР

Г. В. АБАГЯН

Институт физических исследований АН Армянской ССР, Аштарак

Поступило 5 V 1983

Методом ЭПР исследована структура парамагнитных центров в γ -облученной при 77 К β -глюкозе в широком интервале температур—77—420 К. Идентифицировано несколько типов свободных радикалов.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 10.

Несмотря на большой интерес к исследованию свободно-радикальных состояний, возникающих при радиолизе углеводов, природа радиационных парамагнитных центров в β -глюкозе к настоящему времени мало изучена [1, 2]. Известно лишь, что природа свободных радикалов, образующихся при 300 К в образцах α - и β -глюкозы, различна [1].

В данной работе проведено детальное исследование спектров ЭПР парамагнитных центров γ -облученной при 77 К β -глюкозы в широком интервале температур—77—420 К.

Методика эксперимента

β -Глюкозу получали по методике, предложенной в [3], из коммерческого препарата безводной α -глюкозы, удельное вращение водного раствора которого равнялось $+106^\circ$ (α -форма). Удельное вращение водного раствора вещества, полученного по этой методике, составило $+34^\circ$, что соответствует содержанию в растворе β -формы не менее 80%.

Перед облучением проводили тщательное обезвоживание препарата в условиях вакуума (10^{-3} тор). Облучали γ от Co^{60} интегральной дозой 4 Мрад при 77 и 300 К. Термоотжиг образца проводили в термостатирующих смесях, выдержка при каждой температуре 10 мин. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 3 см диапазона при 77 и 300 К, а также на радиоспектрометре РЭ-1308 8 мм диапазона при 300 К. В качестве эталона ширины использовали поликристаллический образец парамагнитных ионов Mn^{2+} в кубической решетке MgO , спектр ЭПР которого состоит из шести компонент сверхтонкой структуры с шириной отдельной компоненты около 0,2 мТ и расстоянием между третьей и четвертой компонентами СТС—8,74 мТ. g-Фактор центра секстета 2,0071.

Результаты эксперимента

Спектр ЭПР γ -облученной при 77 К обезвоженной β -глюкозы и его дальнейшие превращения в зависимости от температуры приведены на рис. 1. При 77 К в спектре можно выделить линии квадруплета с отно-

шением интенсивностей 1:1:1:1, более отчетливо проявляющиеся при размораживании (рис. 1 б, в), и дублета, характерного для α -глюкозы (рис. 4 а). Возможно, при 77 К в спектр вносит вклад также одиночная линия, соответствующая радикалу R_5 .

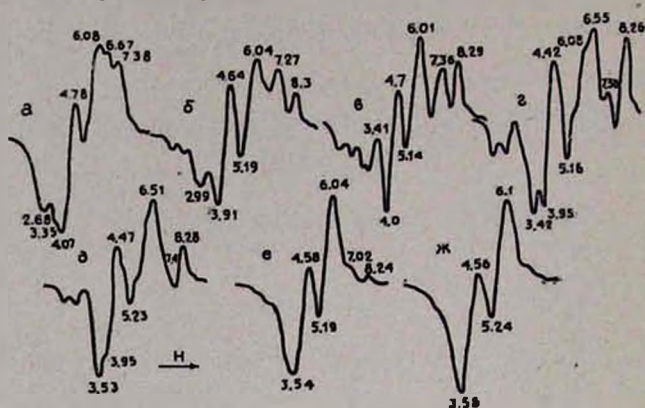


Рис. 1. Спектр γ -облученной при 77 К обезвоженной β -Д-глюкозы (а) и его превращения: б — при 173, в — 238, г — 257, д — 273, е — 323, ж — 353 К.

При повышении температуры до 138 К вид спектра и суммарная интенсивность почти не меняются. При 138 К интегральная интенсивность спектра падает (рис. 2), и наблюдается перестройка линий СТС. Для того, чтобы следить за перестройкой, пики соответствующих линий СТС отмечены цифрами, указывающими расстояние в мТ от третьей линии стандарта Mn^{2+} . В интервале 138—238 К интегральная интенсивность спектра мало меняется. Начиная с 138 К линии, соответствующие дублету ($\Delta H_p = 2,3$ мТ), R_1 постепенно исчезают и в спектре одновременно возникают линии, соответствующие квадруплету с отношением интенсивностей 1:1:1:1 (крайние компоненты в спектре, рис. 1 б, в, г, д). Эта перестройка полностью завершается при 238 К (рис. 3). Спектр ЭПР при этой температуре (рис. 1 в) состоит из суммы двух квадруплетов с соотношением интенсивностей 1:1:1:1, с различными расщеплениями компонент СТС. Дальнейший термоотжиг образца сопровождается еще одной перестройкой в спектре: в интервале 238—293 К исчезают линии квадруплета, соответствующие радикалу R_2 , и одновременно возникают линии, соответствующие радикалу R_4 —дублет с $\Delta H_p = 1,6$ мТ. Дальнейшее повышение температуры сопровождается падением суммарной интенсивности в спектре и уменьшением интенсивностей линий, соответствующих радикалу R_3 (рис. 3). При 330 К спектр состоит, в основном, из дублета, линии которого наблюдаются в спектре вплоть до температуры плавления образца (420 К). Спектр этого радикала, зарегистрированный на радиоспектрометре 8 м диапазона при 300 К, приведен на рис. 4 в. Изменения относительных концентраций, соответствующих различным радикалам, при повышении температуры образца даны на рис. 3.

Спектры ЭПР β -глюкозы, γ -облученной при 300 К (рис. 3б) и при 77 К с последующим термоотжигом до 300 К, идентичны. Спектраль-

ные характеристики идентифицированных радикалов приведены в таблице.

Обсуждение результатов

Спектры ЭПР облученных при 77 К сухих препаратов α - и β -глюкозы различны (рис. 4а и 1а). Радиационное поражение α -глюкозы селективно и в спектре ЭПР преобладает дублетный сигнал с расстоянием между компонентами 2,3 мТ (рис. 4а), которому, согласно нашим данным [4] и данным других авторов [5], соответствует радикал R_1 с локализацией неспаренного электрона на С(1) атоме углерода. Это один из наиболее достоверно идентифицированных первичных радикалов в углеводах [6].

Таблица

Характеристики спектров ЭПР радикалов, идентифицированных в γ -облученной β -глюкозе

Радикалы, предполагаемое место локализации св. валентности	СТС	Расщепление ΔH , мТ $\pm 0,1$	g -фактор $\Delta g = \pm 0,0003$	Температурная область регистрации, °К
$R_1(C_1)$	дублет 1:1	2,3	2,0036	77—239 $R_1 \rightarrow R_3$
$R_2(C_2)$	квадруплет 1:1:1:1	$\Delta H_1=2,7$ $\Delta H_2=1,6$	2,0034	77—239 $R_2 \rightarrow R_4$
$R_3(RO^\cdot)$ или $e_{ст}^-$	синглет	2,0	2,0049	77—160
$R_3 \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -C-\dot{C}-C- \\ \quad \quad \\ O \quad H \quad OH \end{array} \right)$	квадруплет 1:1:1:1	$\Delta H_1=3,8$ $\Delta H_2=1,7$	2,0042	138—350
$R_4 \left(\begin{array}{c} -C-\dot{C}- \\ \quad \\ O \quad H \end{array} \right)$	дублет 1:1	1,6	2,0045	250—410

В β -глюкозе наряду с этим сигналом в спектр ЭПР существенный вклад (более 50%) вносят радикалы другой структуры (рис. 1а), т. е. поражение молекулы не столь селективно, как в случае α -глюкозы, и разрыв С(1)—Н связи сопровождается разрывом других связей.

При повышении температуры наблюдаются превращения и гибель свободных радикалов. Кривая изменения относительной концентрации радикалов показана на рис. 2. Небольшое падение концентрации радикалов, обычно сопровождающее перестройку их структуры с перемещением свободной валентности в пределах молекулы, наблюдается в интервале 138—293 К. В этом диапазоне начинается и завершается перестройка первичных радикалов, и выше 293 К их линии в спектре ЭПР уже не наблюдаются. В этом температурном интервале образуются свободные радикалы, характеризующиеся оравнительно широким спектром ЭПР с расстоянием между крайними компонентами 6,5 мТ. Низкополевая линия спектра анизотропна, что указывает на наличие α -протона в

структуре радикала [7] (рис. 1 б, в, г). Образующийся квадруплет с константами СТС $\Delta H_\alpha = 1,7$ и $\Delta H_\beta = 3,8$ мТ соответствует радикалам дегидратации— $\text{CH}(\text{OH})\text{CHSO}$ —со свободной валентностью, локализованной на одном из трех атомов углерода: С(2), С(3) или С(4). Соответствующая кривая на рис. 3 отражает изменение концентрации этого радикала при повышении температуры. Дегидратация начинается при 138 К и достигает максимума при 239 К. Дальнейшее повышение температуры приводит к гибели радикала R_3 , которая завершается при 350 К.

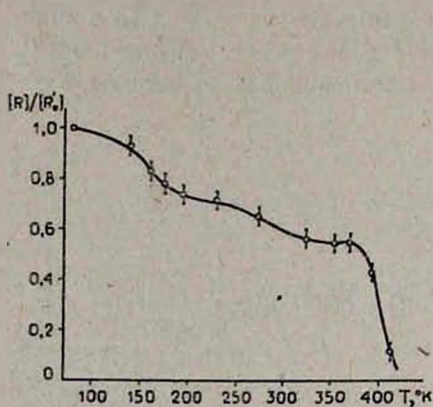


Рис. 2. Изменение относительной концентрации парамагнитных центров в γ -облученной при 77 К β -глюкозе.

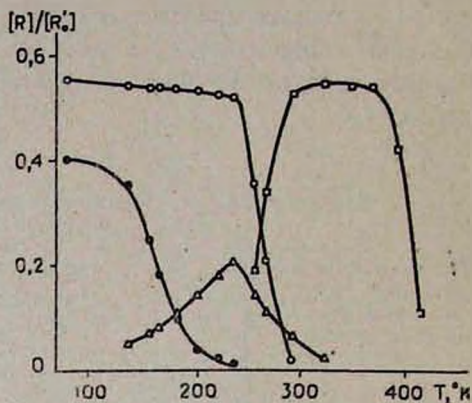
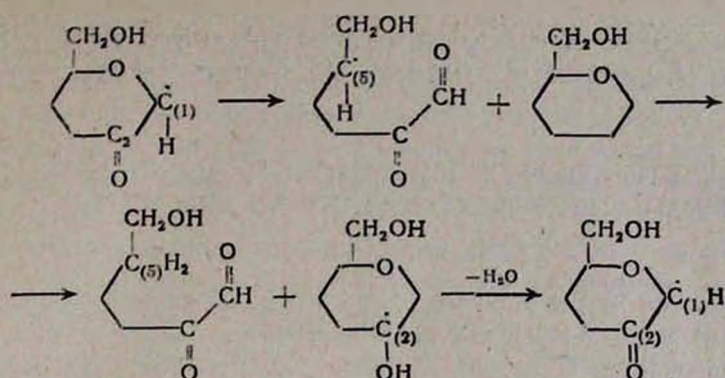


Рис. 3. Изменение относительных концентраций радикалов, идентифицированных в β -глюкозе при повышении температуры. Оценка проводилась по амплитудам соответствующих компонент спектра, умноженных на пересчетный коэффициент, вычисленный из кривой рис. 2. ● — R_1 , ○ — R_2 , △ — R_3 , □ — R_4 .

Спектр ЭПР радикалов, устойчивых в интервале 293—370 К, показан на рис. 4б. Спектр этих радикалов при регистрации на радиоспектрометре 8 м диапазона приведен на рис. 4в. Общая ширина этого спектра по сравнению со спектром, зарегистрированным на радиоспектрометре 3 см диапазона, не изменилась, но дублет на радиоспектрометре 8 м диапазона разрешен значительно хуже. Так как g -фактор близок к изотропному, то, согласно [8], наблюдаемое ухудшение разрешения указывает на соответствие этого спектра радикалу— COC_1HO —, образующемуся в результате дегидратации радикала— $\text{C}_2(\text{OH})\text{C}_1\text{H}(\text{OH})\text{O}$ —... Во всяком случае, это наименее активный в реакциях передачи атома водорода радикал. Гибель этих радикалов при 400 К, как было установлено в специальной серии опытов, сопровождается выделением значительного количества воды, более 10 молекул на каждый погибший радикал $G_{\text{H}_2\text{O}} \approx 40$. Это указывает на развитие цепной реакции, в результате которой и происходит миграция свободной валентности.

Так как радикал— $\text{CO}-\text{C}_1\text{H}-\text{O}$ —малоактивен в реакциях передачи свободной валентности, то можно предполагать, что цепные превращения инициирует реакция распада.



Радикал C_5 поражает соседнюю молекулу, возникший радикал дегидратируется и т. д.

В α -глюкозе, где высока селективность поражения C_1-H связи, а исходный радикал устойчив практически до 273 К, гибель вторичных радикалов также происходит вблизи 40 К и, как в β -глюкозе, представляет собой цепную реакцию, сопровождающуюся выделением воды.

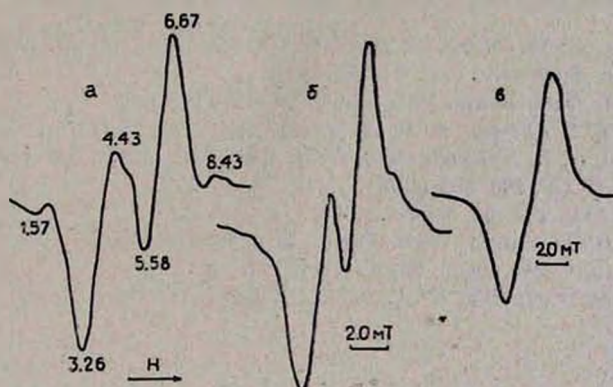


Рис. 4. Спектры ЭПР γ -облученных обезвоженных образцов α -глюкозы (а) и β -глюкозы (б, в): а — при 77, б, в — при 300 К. Спектр (в) — зарегистрирован на радиоспектрометре 8 мм диапазона.

Таким образом, различие в спектрах ЭПР облученных при 300 К α - и β -глюкозы объясняется разной структурой первичных свободных радикалов, которая, в свою очередь обусловлена, вероятно, различиями в электронной структуре пиранозных (α - и β -) моносахаридов в окрестности атома кислорода кольца и аномерного атома углерода [9].

ԴՆԱՌԱԳԱՅԹՎԱՆ Բ-D-ԳԼՅՈՒԿՈՉԱՅՈՒՄ ՊԱՐԱՄԱՆԵՏԻԿ ԿԵՆՏՐՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԷՊՈ ՄԵԹՈԴՈՎ

Հ. Վ. ԱՐԱՂՅԱՆ

Զերմաստիճանների լայն ինտերվալում 77—420 К էՊՈ մեթոդով հետազոտված է 77 К-ում γ -ճառագայթված գլյուկոզայի պարամագնետիկ կենտրոնների կառուցվածքը:

α -և β -գլյուկոզաների էՊՈ սպեկտրների տարբերությունը բացատրվում է առաջնային ազատ ռադիկալների կառուցվածքների տարբերությամբ, որը հա-

վանաբար պայմանավորված է α -և β -պիրանոզ մոնոսախարիդների ածխածնի անոմեր ատոմի շրջակայքում էլեկտրոնային կառուցվածքների տարբերությամբ:

INVESTIGATION OF PARAMAGNETIC CENTERS IN γ -IRRADIATED β -D-GLUCOSE BY AN EPR METHOD

G. V. ABAGIAN

Investigation of the structure of paramagnetic centers produced during γ -irradiation of β -D-glucose has been carried out in a wide range of temperatures from 77 to 420 °K by an EPR method. Transformation and decay of free radicals have been observed as the temperature was raised. Radical decay at 400 °K was accompanied by a development of chain reactions, as a result of which migration of free valency occurred.

Several types of "primary" and "secondary" free radicals have been identified.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Ehrenberg, L. Ehrenberg, G. Lofroth, Riso Report, n. 14. 25 (1960).
2. H. Neubacher, Biophysik, 6, n. 2, 161 (1969).
3. C. Hudson, J. Dale, J. Am. Chem. Soc., 39. 320 (1917),
4. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, А. М. Дубинская, ЖФХ, 50, 28 (1976).
5. И. В. Никитин, И. В. Мирошникенко, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 206, 880 (1972).
6. Г. В. Абагян, Арм. хим. ж., 35, 491 (1982).
7. R. Lefebvre, J. Marquand, J. Chem. Phys., 42, n. 5, 1480 (1965).
8. R. Lefebvre, J. Chem. Phys., 33, n. 6, 1826 (1960).
9. H. M. Berman, S. S. Chu, G. A. Jeffrey, Science, 157, 74 (1967).

Армянский химический журнал, т. 37, № 5, стр. 292—296 (1984 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.47+541.8 : 546.41

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДА ЦИНКА С КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Г. А. АРУТЮНЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 V 1983

Изучено взаимодействие хлорида цинка с карбонатом кальция в водной среде.

Установлены оптимальные условия процесса: соотношение $ZnCl_2 : CaCO_3 = 1 : 1,2$, концентрация иона цинка в растворе 48—50 г/л, температура 90°, продолжительность процесса 60 мин.

ИК спектроскопическим, рентгенографическим, кристаллооптическим, термографическим и химическим методами анализов подтверждено образование основного карбоната цинка состава $Zn_6(CO_3)_2(OH)_6$.

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

Целью данной работы является получение основного карбоната цинка взаимодействием хлорида цинка с карбонатом кальция. Основной карбонат цинка может быть применен в качестве ускорителя при вулканизации каучука и наполнителя в производстве красок [1].

Исходным сырьем для данного процесса служат хлорид или сульфат цинка, получаемые при различных гидрометаллургических операциях [2—4].

При использовании сульфата цинка рекомендуется перевести его в хлорид цинка и двугидрат сульфата кальция по аналогии с переработкой сульфата кальция в хлорид магния [5].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Опыты проводили в термостатированном реакторе с мешалкой. Для исключения влияния фактора перемешивания на процесс все эксперименты проводились с высокой скоростью перемешивания ($Re \sim 1,5 \cdot 10^4$).

С целью же исключения мути в растворе—осаждения продуктов гидролиза—готовили раствор хлорида цинка с концентрацией 340—350 г/л, из которого для опыта отбирали определенное расчетное количество и разбавляли до нужной концентрации.

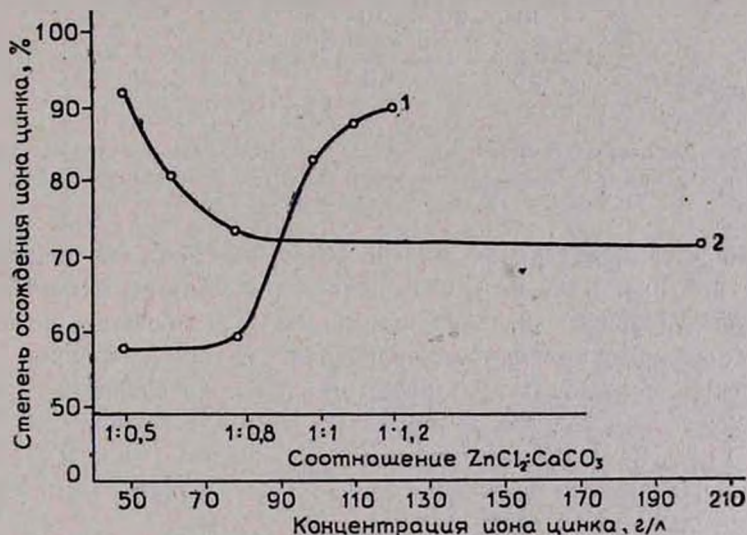


Рис. 1. Зависимость степени осаждения иона цинка из раствора карбонатом кальция от концентрации исходного раствора (1) и соотношения $ZnCl_2:CaCO_3$ (2).

Влияние соотношения $ZnCl_2:CaCO_3$ на степень осаждения иона цинка изучали при 80° и продолжительности 60 мин (рис. 1, кр. 1). Показано, что при соотношении $ZnCl_2:CaCO_3 = 1:1,2$ степень осаждения иона цинка достигает 89%. Дальнейшее повышение количества карбоната кальция не приводит к увеличению степени осаждения иона цинка, а лишь увеличивает содержание $CaCO_3$ в конечном продукте.

Зависимость степени осаждения иона цинка от концентрации хлорида цинка показана на рис. 1, кр. 2. Концентрацию варьировали в пределах 50—210 г/л (по иону цинка). Из рисунка видно, что максимальная

степень осаждения иона цинка (91—92%) соответствует концентрации исходного раствора ZnCl_2 50 г/л, с повышением которой степень осаждения понижается и достигает 72% при концентрации ~80 г/л. Дальнейшее же ее повышение практически не изменяет степени осаждения, что объясняется повышением роли диффузионных факторов.

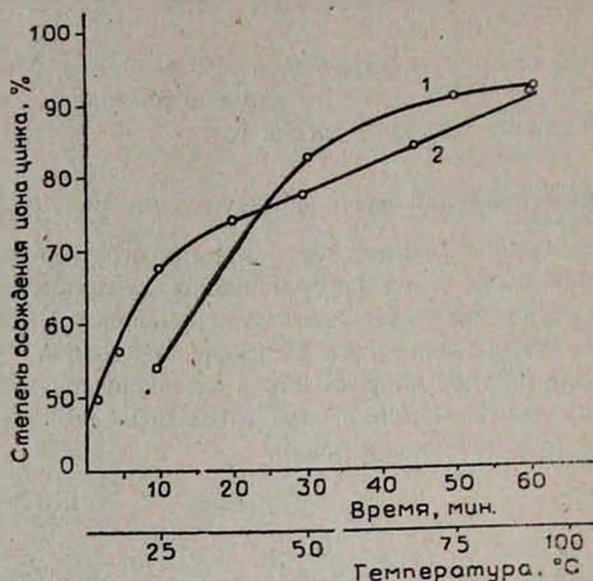


Рис. 2. Зависимость степени осаждения иона цинка из раствора карбоната кальция от продолжительности (1) и температуры опыта (2).

Влияние температуры на степень осаждения иона изучали в интервале 25—92° (рис. 2, кр. 1). С повышением температуры она растет, достигая максимального значения при 90—92°. Дальнейшее ее повышение практически не приводит к увеличению степени осаждения. Зависимость степени осаждения иона цинка от продолжительности перемешивания изучена при 90°, концентрации 48—50 г/л и соотношении $\text{ZnCl}_2 : \text{CaCO}_3 = 1 : 1,2$. Результаты исследований приведены на рис. 2 (кр. 2), где максимальная степень осаждения иона цинка составляет 91—92% при продолжительности 60 мин.

Проведенные исследования позволили установить оптимальные условия процесса: соотношение $\text{ZnCl}_2 : \text{CaCO}_3 = 1 : 1,2$, температура 90°, концентрация иона цинка в растворе 48—50 г/л, продолжительность процесса 60 мин.

Для идентификации продукта реакции использованы химический, кристаллооптический, рентгенографический, термографический, ИК опектроскопический методы анализов.

Химический состав полученного продукта (масс. %): ZnO —54,72; CaO —11,44; $\text{лпм} + \text{CO}_2$ —32,07; нерасств. ост.—1,27.

Кристаллооптический анализ полученного продукта показал, что образец состоит из двух фаз. Внешне они похожи друг на друга, зерна продолговатые, бесформенные, мелкие, размером 3—10 мк, часто агре-

гированы. Обе фазы имеют ясное двупреломление. Показатель преломления первой фазы $N_{\text{пр}} = 1,56-1,57$, второй— $1,61-1,62$.

На термограмме образца (рис. 3) имеются два эндотермических эффекта при 235 и 790° . Первый эндозффект обусловлен дегидратацией основного карбоната цинка. Потеря массы при этой температуре составляет $\sim 16\%$ от массы общей навески. Второй эндозффект соответствует диссоциации карбоната кальция, с потерей массы $\sim 16\%$.

На рентгенограмме полученного осадка (табл.) линии с $d/n-3,00$; $2,70$; $2,078$; $1,597$; $1,365$; $1,709$; $1,29$ Å соответствуют линиям основного карбоната цинка [6]. Слабо интенсивные линии с $d/n-1,70$; $1,59$; $1,36$; $1,17$; $1,03$ Å совпадают с линиями карбоната цинка [7] и линии с $d/n-2,47$; $2,70$; $1,70$; $1,36$; $1,23$; $1,17$; $1,03$ Å — с линиями карбоната кальция [7].

Таблица
Данные рентгенограммы осадка

J	d/n, Å	J	d/n, Å	J	d/n, Å
1	3,79	5	1,860	1	1,232
1	3,16	1	1,709	1	1,178
10	3,00	3	1,597	4	1,153
3	2,704	3	1,545	2	1,139
2	2,473	2	1,435	5	1,045
3	2,271	2	1,365	1	1,034
3	2,078	1	1,329	1	1,023
3	1,904	2	1,294		

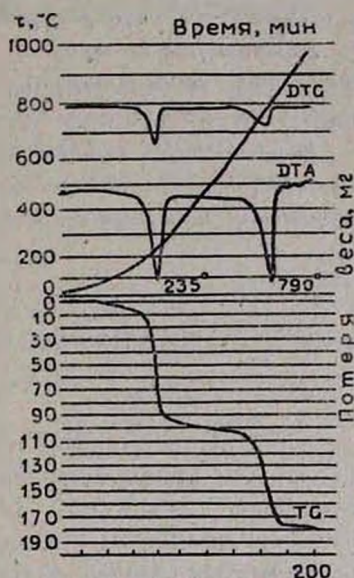


Рис. 3. Термограмма продукта взаимодействия хлорида цинка с карбонатом кальция.

Однако ИК спектр осадка (рис. 4), снятый на автоматическом спектрометре ИК-20 прессованием образца с КВг, имеет сложный характер по сравнению со спектрами чистых карбонатов [8] и характеризуется широкой полосой поглощения в области частот $1400-1600 \text{ см}^{-1}$.

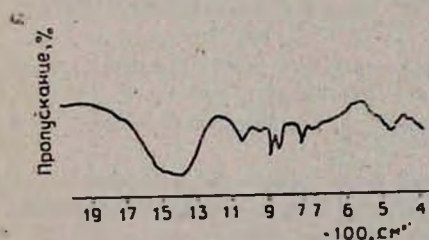


Рис. 4. ИК спектр полученного продукта.

960 и 1050 см^{-1} характерны для основного карбоната цинка состава $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4$.

Образование основного карбоната цинка объясняется взаимодействием гидролизованного хлорида цинка с неполностью разложившимся

Исследование ИК спектров ZnCO_3 , CaCO_3 и основного карбоната цинка [8] показало, что характерные для ZnCO_3 полосы 743 и 870 см^{-1} на спектре отсутствуют, тогда как полосы поглощения 712 и 877 см^{-1} , характерные для карбоната кальция, и 710 , 877 см^{-1} — основного карбоната цинка, четко видны. Полосы поглощения 720 , 738 , 895 ,

CaCO_3 . Не исключено также ионное замещение, в результате которого $\sim 80\%$ иона кальция переходит в раствор в виде хлорида кальция.

ՅԻՆԿԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԼՈՒՄԻՆՑԻԻ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲՈՆԱՏԻ ՓՈԽԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Գ. Չ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրային միջավայրում ցինկի քլորիդի և կալցիումի կարբոնատի փոխազդեցությունը:

Հաստատված են պրոցեսի օպտիմալ պայմանները, կոմպոնենտների ստի-
խիոմետրիկ հարաբերությունը՝ $\text{ZnCl}_2 : \text{CaCO}_3 = 1 : 1,2$, ZnCl_2 -ի կոնցենտ-
րացիան 48—50 գ/լ, պրոցեսի ջերմաստիճանը 90° և տևողությունը 60 րոպ.:

Ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպի, ռենտգենոգրաֆիկ, բյուրեղօպտիկ, թեր-
մոգրաֆիկ և քիմիական անալիզի եղանակով հաստատված է ցինկի հիմնային
կարբոնատի առաջացումը ըստ քիմիական ֆորմուլայի $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$.

INVESTIGATION OF THE INTERACTION BETWEEN ZINC CHLORIDE SOLUTIONS AND CALCIUM CARBONATE

G. A. ARUTYUNIAN and G. O. GRIGORIAN

The interaction between zinc chloride and calcium carbonate has been studied in aqueous media and the optimum parameters of the process have been established ($\text{ZnCl}_2 : \text{CaCO}_3 = 1 : 1,2$, $C_{\text{ZnCl}_2} = 48-50 \text{ g/l}$, $t = 90^\circ\text{C}$, duration of the process = 60 minutes). The formation of basic zinc carbonate with chemical formula $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ has been confirmed by IR spectroscopy, roentgenography and by crystallooptical thermo-graphical and chemical methods of analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Яп. пат. 45—36211. Способ получения цинковых белил, обладающих повышенной реакционной способностью, Оpubл. в Бюлл. патент. заявок по материалам сборного патентного ведомства Японии «Токке Кохо», 1970 г., вып. II.
2. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, ч. I, изд. 4-е, испр., Л., Изд. «Химия», 1974, стр. 720.
3. Н. С. Филатова, Б. А. Черток и др., Реф. инф. ин-та НИУИФ «Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты», М., НИИТЭХИМ, вып. 8, 17.
4. Охрана окружающей среды в химической технологии, Тр. Моск. химико-техн. ин-та им. Менделеева, 1979, вып. 109, стр. 22.
5. Утилизация слабоконцентрированных сернистых газов мокрыми методами, серия: Охрана окружающей природной среды и рац. использования природных ресурсов напред. приятиях цветной металлургии, Обз. информ., 1980 г., вып. 6, стр. 21.
6. Powder diffraction file. Search Manual Hanawalt method inorg. compounds, JCPDS, USA, 1973.
7. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Госгеолтехиздат, М., 1957.
8. Mineralspectren, I, II. Bearbeitet von Dr. rer. nat. habil. Horst Moenke Akad. verlag Berlin, 1966.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.23+547.233/223

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXXVI. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БРОМА И ЙОДА С 1,4-бис-
АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ 2,3-НЕПРЕДЕЛЬНУЮ
ОБЩУЮ ГРУППУ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН, Т. А. СААКЯН, Ф. С. КИНОЯН,
И. А. ГАРБУЗОВА, **В. Т. АЛЕКСАНИЯ** и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VI 1983

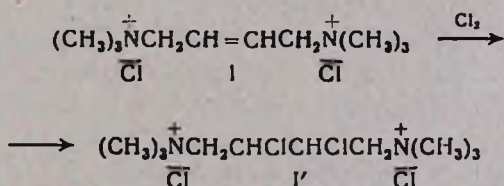
Показано, что 1,4-диаммониевые соли, содержащие двойную связь в 2,3-положении общей группы, независимо от степени алкилирования аммониевого азота (третичный, четвертичный) образуют с хлором продукты присоединения, а с бромом и йодом — молекулярные комплексы.

С помощью ИК, УФ и КР спектроскопии установлено, что последние являются не π -комплексам, как это предполагалось ранее, а комплексами типа «полигалогенидов аммония», где анион Hal_2^- дополнительно координирован с двойной связью общей группы.

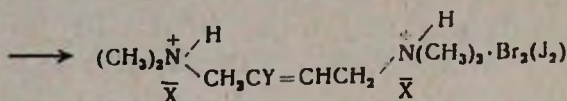
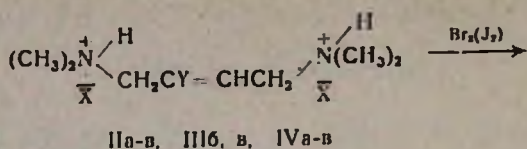
Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Ранее было показано, что дигидрохлорид 1,4-бис(диметиламино)-2-бутена гладко хлорируется с образованием дигидрохлорида 1,4-бис(диметиламино)-2,3-дихлорбутана [1]. В отличие от этого 1,4-бис-четвертичные аммониевые соли, содержащие 2,3-непределную общую группу, с бромом и йодом образуют не продукты присоединения, а молекулярные комплексы [2, 3].

В настоящей работе показано, что это различие обусловлено природой галогена и не связано со степенью алкилирования аммониевого азота. Так, например, 1,4-бис(триметиламмоний)-2-бутендихлорид (I) гладко хлорируется с образованием 1,4-бис-(триметиламмоний)-2,3-дихлорбутандихлорида (I').

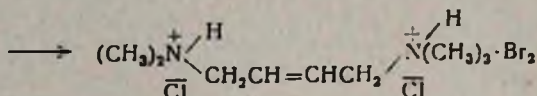
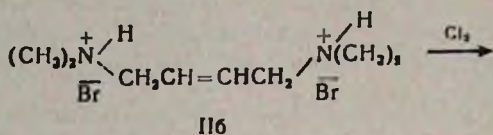


а 1,4-бис-третичные соли II—IV, подобно их 1,4-дичетвертичным аналогам с бромом и йодом, образуют устойчивые молекулярные комплексы состава соль—галоген (1:1).



IIa. Y=H, X=Cl; IIб. Y=H, X=Br; IIв. Y=H, X=J; IIIб. Y=CH₃, X=Br;
 IIIв. Y=CH₃, X=J; IVa. X=Y=Cl; IVб. Y=Cl, X=Br; IVв. Y=Cl, X=J.

При нагревании растворов комплексов в ацетоне или ацетонитриле до 40—50° или при стоянии этих растворов при 20—25° происходит распад комплексов с выпадением в осадок исходных солей. При взаимодействии дигидробромида 1,4-бис(диметиламино)-2-бутена (IIб) с хлором в результате окислительно-восстановительной реакции образуется комплекс брома с дигидрохлоридом 1,4-бис(диметиламино)-2-бутена (IIa).



К сожалению, ранее [2], исходя из данных только ИК и УФ спектров, комплексам галогенов с 1,4-бис-четвертичными солями было приписано строение π-комплексов. Дальнейшие исследования как вышеупомянутых комплексов, так и комплексов брома с дигидрогалогенидами 1,4-бис-(диметиламино)-2-бутена показали, что в спектрах КР имеются интенсивные полосы поглощения в области 145—220 см⁻¹, характерные для анионов типа Hal₃⁻ [4]. В КР и ИК спектрах исследованных комплексов колебания, характерные для двойных связей исходных соединений в области 1645—1680 см⁻¹, не проявляются или проявляются очень слабо. Этот факт, по-видимому, можно объяснить дополнительной координацией анионов Hal₃⁻ с двойной связью общей непредельной группы [5, 6], что и придает комплексам особую устойчивость.

В УФ спектрах исследованных комплексов появляются максимумы в области 250—270 (комплексы с бромом), 290 и 360 нм (комплексы с йодом), характерные для комплексов с переносом заряда (КПЗ) [7].

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20 в вазелиновом масле или брикеты с КВг, УФ спектры—на приборе «Specord UV-Vis». Растворитель для исходных дигалогенгидратов—вода, для комплексов—ацетонитрил. КР спектры получены от линии 5415 Å⁰ Ar⁺ лазера.

Комплексы дигидрогалогенидов 1,4-бис(диметиламино)-2-бутинов, -2-метил-2-бутинов и -2-хлор-2-бутинов с галогенами

Исходные соединения			Галоген комп- лексо- образо- вания	К о м п л е к с							
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CY} - \text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ X^-	УФ спектр. н.м	ИК спектр, см^{-1} , (КР спектр, см^{-1})		выход, %	т. пл., $^{\circ}\text{C}$	N, %		Br, %		УФ спектр. н.м	ИК спектр, см^{-1} , (КР спектр, см^{-1})
						най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено		
IIa	205	950, 965, 3020 (1680)	Br_2	85	182—183	7,14	7,45			270	950, 965, 3030 (144, 203, 221, 227)
IIa	205	950, 965, 3020 (1680)	I_2	75	109—110	5,90	5,97			295, 360	930, 945, 975, 3020
IIб	205	950, 965, 3020 (1682)	Br_2	80	171—172	5,78	6,01	68,60	68,96	275	930, 945, 960, 985, 3025 (155, 167, 200, 208, 230)
IIб	205	950, 965, 3020	I_2	85	121—122	4,68	5,02			295, 360	930, 945, 975, 985, 3020
IIв	205	950, 965, 3020	I_2	88	104—105	4,10	4,29			290, 355	930, 945, 985, 3020
IIIб	205	880, 950, 970, 1670, 3020	Br_2	90	71—72	6,02	5,86	67,21	66,95	252, 260, 275	935, 945, 960, 890, 3030
IIIв	205	880, 950, 975, 1670, 3020	I_2	81	50—51	4,01	4,20			290, 360	885, 935, 3020
IVa	205	940, 955, 975, 1665, 3020	I_2	90	123—124	5,78	5,55			290, 360	945, 975, 3020, 1665 (оч. слаб.)
IVб	205	940, 955, 975, 1665, 3020 (1668)	Br_2	85	84—85	5,65	5,60			275	945, 970, 3020, 1665 (оч. слаб.) (148, 218, 228)
IVв	205	940, 955, 975, 1665, 3020	I_2	75	119—120	4,35	4,08			295, 360	945, 970, 3015, 1665 (оч. слаб.)

Хлорирование 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендихлорида (I). В раствор 4,86 г (0,02 моля) соли I в 10 мл воды при 20—25° пропускался ток хлора. Через час было поглощено 1,42 г (0,02 моля) хлора. После отгонки воды и промывки соли абс. эфиром получено 6,15 г (98%) 1,4-бис-триметиламмоний-2,3-дихлорбутандихлорида (I') с т. пл. 84—85°. Найдено %: N 9,00; Cl⁻ 22,53; M (найдено) 315. C₁₀H₂₄N₂Cl₄. Вычислено %: N 8,91; Cl⁻ 22,61; M 314.

Общее описание получения комплексов дигидрогалогенидов 1,4-бис-(диметиламино)-2-бутена (II), -2-метил-2-бутена (III) и -2-хлор-2-бутена (IV) с бромом и йодом. К водному раствору 0,01 моля дигидрогалогенида диамина при комнатной температуре и перемешивании добавляли по каплям эквимолярное количество брома или 5% спиртового раствора йода. Наблюдалось выпадение красно-кирпичных кристаллов (в случае комплексов йода—темно-фиолетовых). Осевший комплекс фильтровался, промывался водой и сушился. Данные приведены в таблице.

Взаимодействие дигидробромида 1,4-бис-(диметиламино)-2-бутена (IIIb) с хлором. Через раствор 3,0 г (0,01 моля) IIb в 10 мл воды пропускался ток хлора. Через несколько минут наблюдалось обильное выпадение красно-кирпичных кристаллов. Пропускание хлора продолжалось еще 0,5 ч, после чего полученный комплекс фильтровался и сушился. Получено 3,5 г (93%) комплекса дигидрохлорид 1,4-бис-(диметиламино)-2-бутен-бром (1/1) с т. пл. 182°.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXVI. ԲՐՈՄԻ ԵՎ ՅՈՒԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՐ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ 2,3-ԱՆԳԵՑԱՄ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ 1,4-ԲԻՍ-ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Խ. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐԻԱՆ, Ե. Ղ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ, Տ. Ա. ՍԱԿԻԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ,

Ի. Ա. ԳԱՐԲՈՒԶՈՎԱ, **Վ. Տ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ** և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ընդհանուր խմբի 2,3-դիրքում կրկնակի կապ պարունակող 1,3-բիս-ամոնիումային աղերը անկախ ամոնիումային ազոտի ալկիլացման աստիճանից (ձրորոգային, չորրորդային) քլորի հետ առաջացնում են միացման արգասիքներ, իսկ բրոմի և յոդի հետ մալեկուլյար կոմպլեքսներ, վերջիններում առաջացած Hal₃⁻ անիոնները կոորդինացված են նաև ընդհանուր խմբի կրկնակի կապի հետ, որը և տալիս է կոմպլեքսներին առանձնահատուկ կալունություն:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXVI. MOLECULAR COMPLEXES OF BROMINE AND IODINE WITH 1,4-bis-AMMONIUM SALTS CONTAINING 2,3-UNSATURATED COMMON GROUPS

A. Kh. GYULNAZARIAN, N. Gh. KHACHATRIAN, T. A. SAKIAN, F. S. KINOYAN, I. A. GARBUSOVA, **V. T. ALEXANIAN** and A. T. BABAYAN

It has been shown that 1,4-bis-ammonium salts containing 2,3-unsaturated common groups from addition products with chlorine and

molecular complexes with bromine and iodine, independent of the alkylation degree of the ammonium nitrogen (tertiary or quaternary). The anions formed in the latter complexes are also coordinated with the double bond in the common group, thus rendering the complexes especially stable.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, М. Ж. Овакимян, А. Т. Бабаян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 493 (1965).
2. А. Х. Гюльназарян, Ф. С. Киноян, Т. А. Спакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 35, 117 (1982).
3. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 76 (1981).
4. Л. В. Коновалов, О. С. Коноваленко, Н. И. Лобанов, ЖНХ, 19, 89 (1974); G. C. Hayward, P. I. Handro, Spectrochem. Acta, 23A, 2309 (1967).
5. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 159.
6. П. Эндрюс, Л. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 50.
7. О. В. Свердлова, Электронные спектры в органической химии, Изд. «Химия», Л., 1973, стр. 188.

Армянский химический журнал, т. 37, № 5, стр. 301—309 (1984 г.)

УДК 547.724

НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 3-МЕТИЛ-3-ФОРМИЛ- ТЕТРАГИДРОФУРАНА

А. А. ГЕВОРКЯН, П. И. КАЗАРЯН, Н. М. ХИЗАНЦЯН и Г. А. ПАНОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 IV 1983

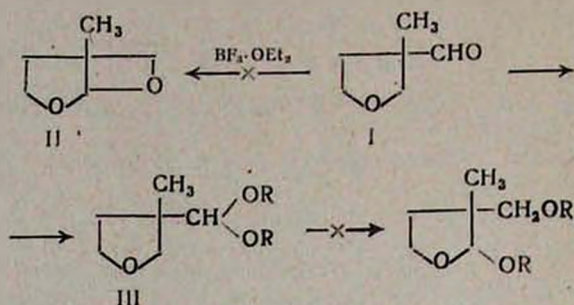
Исходя из 3-метил-3-формилтетрагидрофурана синтезирован ряд ацеталей, диоксоланов, вторичных спиртов и ацилалей.

Рис. 1, табл. 3, библи. ссылок 4.

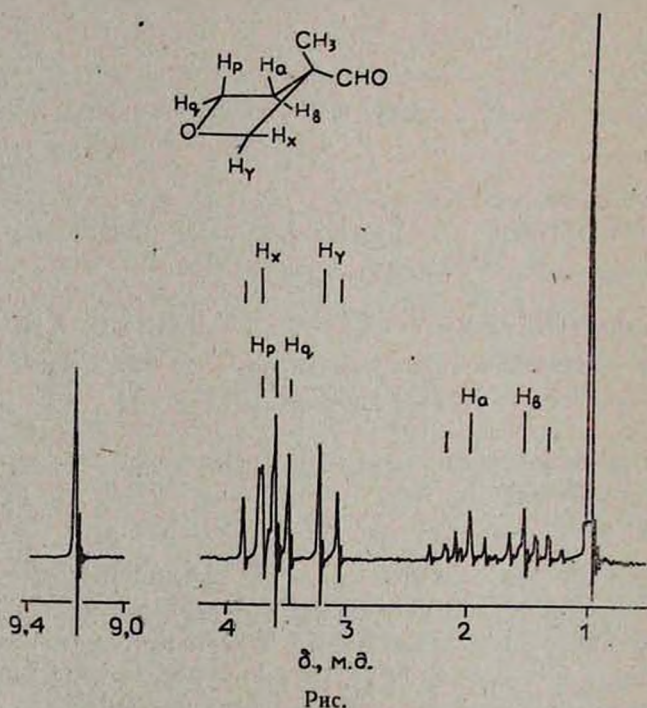
Недавно нами была осуществлена рециклизация 3,4-дигидрокси-4-метилтетрагидропирана в 3-метил-3-формилтетрагидрофуран (I) [1], который как функционализированный изопреноидный синтон может быть использован для введения C₅-фрагмента в различные молекулы. Наряду с этим интересно было выяснить, насколько альдегид I поведет себя аналогично его изомеру—2-метил-3-формилтетрагидрофурану, который под влиянием кислот исключительно легко с количественным выходом превращается в бициклический продукт [2]. По аналогии следовало ожидать образования продуктов превращения 1-метилбицикло[2, 3, 0]-4,6-диоксептана (II), а не альдегида I.

Исследования показали, что 3-метил-3-формилтетрагидрофуран (спектр ПМР, рис. и табл. 1) в условиях [2], так же как в условиях получения ацеталей (в том числе циклических), изомеризации не подвергается: в первом случае возвращается 85% исходного альдегида и образу-

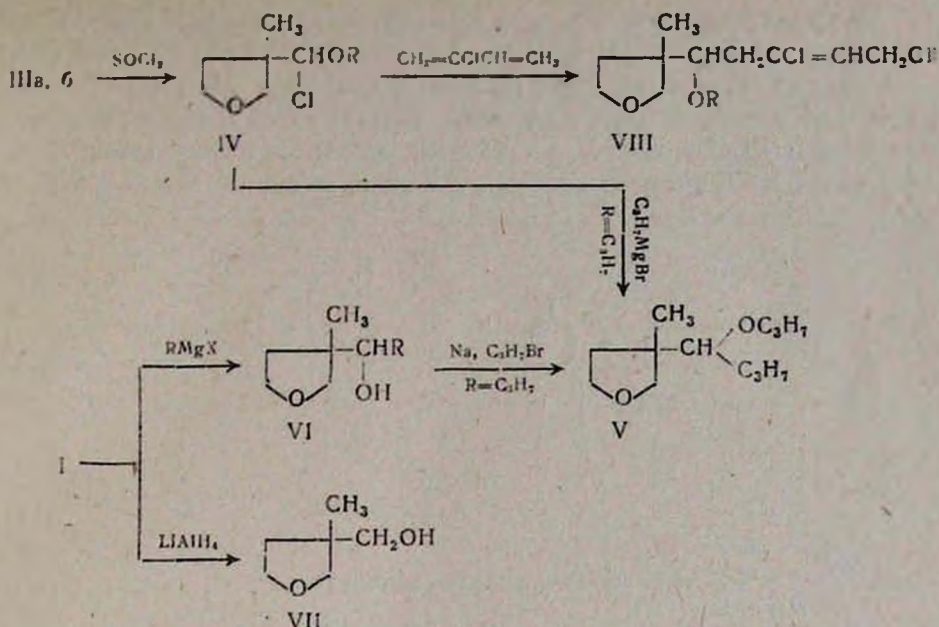
ется 15% высококипящего продукта (не идентифицированного нами), а во втором — наблюдается лишь некоторое увеличение (до 20—25%) доли последнего. Без изомеризации идет также реакция с уксусным ангидридом.



III, а. $\text{R} = \text{CH}_3$; б. $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$; в. $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$; г. $\text{R} = \text{изо-C}_4\text{H}_9$; д. $\text{R} + \text{R} = (\text{CH}_2)_2$;
е. $\text{R} + \text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$; ж. $\text{R} + \text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$; з. $\text{R} = \text{COCH}_3$



В присутствии кислотных катализаторов ацетали III, согласно спектрам ПМР, изомеризации не подвергаются. Подтверждением этому служит также тот факт, что при гидролизе соединения IIIб выделяется альдегид с выходом 85%, образующий динитрофенилгидразон, идентичный полученному из исходного альдегида. При действии на ацетали IIIа, б хлористым тионилом образуются α -хлорэфиры IVа, б с высокими выходами.



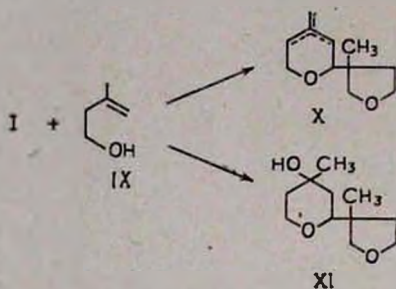
VI, R: а. CH_3 ; б. C_2H_5 ; в. C_3H_7 ; г. *изо*- C_3H_7 ; д. C_4H_9 ; е. *изо*- C_4H_9 ; ж. C_5H_{11} ; з. *изо*- C_5H_{11} ; и. C_6H_5 ; IV, VIII, R: а. CH_3 ; б. C_2H_5 .

Строение синтезированных хлорэфиров подтверждено данными ПМР, приведенными в табл. 1. Наличие в молекуле α -хлорэфиров IV двух асимметрических центров и двух диастереомерных форм также подтверждается спектрами ПМР. Хлорэфиры IV обладают пониженной реакционной способностью: при взаимодействии с хлоропреном даже в достаточно жестких условиях (без растворителя, количество катализатора до 7%) выход продуктов VIII не превышает 50%. Наблюдаемые в спектре ПМР соединения VIIIa два синглетных сигнала при $\delta=3,40$ и $3,42$ м. д. (OCH_3) приблизительно равной интенсивности и два триплета при $\delta=5,85$ и $5,90$ м. д. в соотношении $\sim 5:1$ свидетельствуют о наличии двух диастереоизомеров и двух стереоизомеров (табл. 1).

Для подтверждения строения синтезированных α -хлорэфиров осуществили также реакцию IVв с пропилмагнийбромидом, приведшую к 3-метил-3-(1-пропокси-1-бутил)тетрагидрофурану Vв. Это же соединение V (ГЖХ) получили встречным синтезом из (3-метил-3-тетрагидрофуранил)пропилкарбинола VIв и пропилмагнийбромида по Вильямсону. Помимо VIв, был синтезирован ряд карбинолов VIа-и взаимодействием альдегида I с реактивами Гриньяра. При этом выяснилось, что наряду с нормальными продуктами реакции—вторичными спиртами—образуется и продукт восстановления исходного альдегида I—3-метил-3-оксиметилтетрагидрофуран (VII). Соотношение полученных карбинолов VI и VII и некоторые их характеристики приведены в табл. 3.

Спирт VII получили также восстановлением альдегида I алюмогидридом лития. Поскольку спектры ПМР карбинолов VIа-и оказались очень сложными (отчасти в связи с наличием двух диастереоизомеров), в табл. приведены данные только для соединения VIи.

В продолжение работ по циклоалкилированию аллилкарбинолов альдепидами и кетонами [3] альдегид I вводили в реакцию с метилаллилкарбинолом IX. При проведении реакции в бензоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты с удалением воды образуется 85% изомерной смеси ди- и тетрагидропиранов X, а в условиях получения тетрагидропиранолов [4] получено 49% смеси *цис-транс*-изомеров пиранола XI и 20% смеси X.



Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц в CCl_4 (внутренний стандарт ГМДС).

Чистоту и идентичность синтезированных продуктов определяли на колонке (1=2 м, 3 м) с 5% SE-30 (10% ПЭГ) на хроматоне N-AW-HMDS; скорость газа-носителя (гелий) 40–60 мл/мин, температура 100–200°.

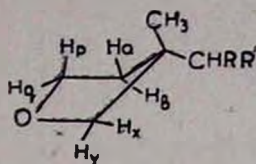
Получение соединений IIIa-и. а. В аппарат Сокслета, снабженный патроном с безводным сульфатом меди, помещают 11,4 г (0,1 моля) 3-метил-3-формилтетрагидрофурана, 0,2 моля юпирта или 0,1 моля диола, 0,1 г *n*-толуолсульфокислоты, 20 мл бензола и кипятят 10–12 ч. Удаляют бензол, остаток разгоняют в вакууме. Выходы и некоторые характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1 и 2.

б. При таком же соотношении реагентов берут 2 мл $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, наблюдается сильная экзотермичная реакция. После ее завершения кипятят реакционную смесь еще 2 ч, затем связывают катализатор 2 мл NEt_3 , отфильтровывают, отгоняют бензол и перегоняют в вакууме.

Получение хлорэфиров IV а, б. К смеси 7,4 г (0,062 моля) хлористого тионила и 0,01 мл пиридина при перемешивании прибавляют по каплям 0,062 моля ацетала IIIa или IIIб. Перемешивают 3 ч при 40°, после чего производят перегонку в вакууме. Для хлорэфира IVa выход 78%, т. кип. 81–82°/13 мм, n_D^{20} 1,4603, d_4^{20} 1,1115. Найдено %: С 51,1; Н 8,1; Cl 21,5. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClO}$, Вычислено %: С 51,1; Н 7,9; Cl 21,6. Хлорэфир IVб: выход 82%, т. кип. 124–126°/10 мм, n_D^{20} 1,4495, d_4^{20} 1,0422. Найдено %: С 56,2; Н 8,6; Cl 18,2. $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{ClO}_2$, Вычислено %: С 56,1; Н 8,8; Cl 18,4.

Получение аддуктов VIII а, б. К смеси 0,087 моля хлорэфира IVa, б и 1 г хлористого цинка при перемешивании прибавляют по каплям 7,7 г (0,087 моля) хлоропрена. Реакционную смесь перемешивают при 40° 15 ч. Обрабатывают поташом, экстрагируют эфиром, высушивают суль-

Параметры спектров ПМР производных тетрагидрофурана



Соединение	δ , м. д., J, Гц					
	CH ₃	CH	H _a , H _b	H _p , H _q	H _x , H _y	R, R'
1	2	3	4	5	6	7
IIIa	1,05 с	4,07 с	1,41 и 1,86 $J_{ab}=12,4$ $J_{ap}=J_{aq}=6,5$ $J_{bp}=J_{bq}=7,7$	3,67 д. д.	3,28 и 3,64 $J_{xy}=8,4$	3,48 с
IIIб	1,06 с	4,21 с	1,2÷2,2 м $J_{ap}=J_{aq}=7,2$ $J_{bp}=J_{bq}=7,2$	3,75 т	3,29 и 3,68 $J_{xy}=8,7$	0,94 м (CH ₃) 3,46 т (OCH ₂) ~1,5 м (CH ₂)
IIIв	1,05 с	4,17 с	~1,4 и 1,91 $J_{ab}=12,1$ $J_{ap}=J_{aq}=7,6$ $J_{bp}=J_{bq}=6,9$	3,72 д. д.	3,27 и 3,60 $J_{xy}=7,4$	0,92 м (CH ₃) 1,2÷1,7 (CH ₂ CH ₂ *) 3,60 т (OCH ₂)
IIIд	1,04 с	4,65 с	1,52 и 1,95 $J_{ab}=12,2$ $J_{ap}=J_{aq}=6,4$ $J_{bp}=J_{bq}=7,3$	3,74 д. д.	3,30 и 3,66 $J_{xy}=8,6$	3,75 с
IVa	1,24 с 1,24 с	5,36 с 5,38 с	1,60 и 1,94 1,64 и 1,94 $J_{ab}=13,0$ $J_{ap}=J_{aq}=6,8$ $J_{bp}=J_{bq}=7,6$	3,80 д. д. 3,82 д. д.	3,38 и 3,65 $J_{xy}=9,0$	5,52 с 3,52 с
VIa	0,83 с 0,85 с	4,35 с 4,35 с	1,35 и 2,05 1,18 и 1,80 $J_{ab}=12,0$ $J_{ap}=J_{aq}=6,0$ $J_{bp}=J_{bq}=7,5$	3,63 д. д. 3,63 д. д.	2,95 и 3,74 3,27 и 3,65 $J_{xy}=8,5$	7,18 (C ₆ H ₅)
VIIIa	1,05 ш	4,15 м	1,3—2,0 м	3,3—3,9		3,40 с, 3,42 (OCH ₃) ~2,5 м (C*CH ₂) 4,18 д (CH ₂ Cl, 7,5) 5,85т, 5,90 т** (=CH)
VIIIб	1,07 ш	4,2 м	1,3÷2,0 м	3,1—3,9		0,90 м (CH ₃ Pr) 1,57 м (CH ₃ Pr) 2,5 м (C*CH ₂) 4,21 д (CH ₂ Cl, 7,5) 5,86 т, 5,90 т** (=CH)

* Смесь диастереоизомеров. ** Смесь цис-транс-изомеров.

1	2	3	4	5	6	7
IVб	1,20 с 1,20 с	5,46 с 5,48 с	1,2÷2,2 м	3,2—4,2 м		0,92 м (CH ₃)
I	1,19 с	9,53 с	1,59—2,27 $J_{ab}=13,4$ $J_{ap}=J_{aq}=7,1$ $J_{bp}=8,3, J_{bq}=7,3$	3,84 д. д.	3,30 и 3,99 $J_{xy}=9,0$	—
VII	1,09 с	—	1,56 и 1,80 $J_{ab}=12,2$ $J_{ap}=J_{aq}=7,3$ $J_{bp}=J_{bq}=7,3$	3,84 т	3,32 и 3,67 $J_{xy}=8,0$	3,4 ¹⁾ с (CH ₂ OH) 4,26 м (OH)
IIIз	1,14 с	6,69 с	1,2÷1,8 м $J_{ap}=J_{aq}=7,0$ $J_{bp}=J_{bq}=7,0$	3,81 т	3,32 и 3,70 $J_{xy}=8,9$	2,04 с (OCOCH ₃)

Таблица 2

Соединения IIIа-з

Соедине- ние	Выход. %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
					С	Н	С	Н
а	15 (56,5)*	75—77/13	1,4340	0,9285	64,25	10,44	64,20	10,66
б	55,6 (70)*	116—117/12	1,4360	0,9416	66,57	11,28	66,66	11,11
в	74	139—142/12	1,4394	0,9251	68,37	11,20	68,85	11,47
г	71	127—128/12	1,4350	0,9173	68,58	11,86	68,85	11,47
д	89	86—88/10	1,4552	1,0830	60,00	8,51	60,78	8,86
е	75	107—109/11	1,4585	1,0270	65,60	10,05	66,00	10,00
ж	79	105—107/11	1,4520	0,9934	67,47	10,47	67,29	10,28
з	61	133—135/11	1,4450	1,1329	55,70	7,67	55,55	7,41

* В качестве катализатора применяли BF₃·OEt₂.

фатом натрия. Перегонкой в вакууме получено: VIIа, 34%, т. кип. 121—122°/2 мм, n_D^{20} 1,4920, d_4^{20} 1,1678. Найдено %: С 52,45; Н 7,20; Cl 28,47. C₁₁H₁₈Cl₂O₃. Вычислено %: С 52,17; Н 7,11; Cl 28,06. VIIб: 55%, т. кип. 177—179°/11 мм, n_D^{20} 1,4820, d_4^{20} 1,1053. Найдено %: С 55,84; Н 7,92; Cl 25,70. C₁₃H₂₂Cl₂O₂. Вычислено %: С 55,52; Н 7,83; Cl 25,27. ИК спектр, см⁻¹: 1650 (C=C). Спектры ПМР VIIа, б в табл. 1.

3-Метил-3-оксиметилтетрагидрофуран (VII). К эфирному раствору 1,14 г (0,03 моля) алюминогидрида лития прибавляют 11,4 г (0,1 моля) 3-метил-3-формилтетрагидрофурана с такой скоростью, чтобы реакционная смесь непрерывно кипела. Перемешивают еще 20 мин. Затем при 0° прибавляют 10 мл воды. Перемешивают 10 мин, выливают на 50 г

мелько раздробленного льда, обрабатывают 100 мл 10% серной кислоты, экстрагируют эфиром и сушат сульфатом меди. Перегонкой в вакууме выделено 9,3 г (80%) VII с т. кип. 94—95°/11 мм. n_D^{20} 1,4565, d_4^{20} 1,0305. Найдено %: С 62,41; Н 10,61. $C_8H_{12}O_2$. Вычислено %: С 62,07; Н 10,34.

Синтез карбинолов VI. К реактиву Гриньяра, полученному из 4 г (0,17 моля) магния и 0,15 моля алкилгалогенида в 100 мл эфира, охлажденному до—10°, прибавляют по каплям 11,4 г (0,1 моля) I в 20 мл эфира. Перемешивают реакционную смесь 1,5—2 ч, гидролизуют 20 г 30% раствора хлористого аммония. После удаления эфира перегонкой в вакууме выделяют карбинолы VIa-e, некоторые характеристики которых приведены в табл. 3. ИК спектр, cm^{-1} : 3200—3500 (ОН).

Таблица 3

Соединения VIa-и

Соединение	Выход VI, %	Выход VII, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
						С	Н	С	Н
а	47	—	92—94/12	1,4612	1,0209	64,00	10,56	64,61	10,77
б	74	—	96—98/14	1,4625	1,0032	66,27	11,48	66,66	11,11
в	47	11	115—117/12	1,4615	0,9878	68,20	11,27	68,35	11,39
г	46	11	113—115/15	1,4655	0,9939	11,51	68,35	68,35	11,39
д	38	60	108/5	1,4630	0,9700	69,98	11,62	69,77	11,63
е	24	35	90—92/3	1,4610	0,9659	69,76	11,51	69,77	11,63
ж	56	32	105/3	1,4630	0,9616	70,70	11,78	70,96	11,83
з	63	16	100—101/3	1,4625	0,9601	70,51	11,55	70,96	11,83
и	87	10	145—147/4	1,5450	1,0978	74,52	8,51	75,00	8,33

1-(3-Метил-3-тетрагидрофуранил)-1-пропоксибутан (V). а. К реактиву Гриньяра, полученному из 1 г (0,04 моля) магния и 4,9 г (0,04 моля) бромистого пропила в 50 мл эфира, охлажденному до—10°, прибавляют по каплям 5 г (0,026 моля) (3-метил-3-тетрагидрофуранил)пропоксикарбенилхлорида. Гидролизуют 6 г 30% раствора хлористого аммония. После удаления эфира перегонкой в вакууме выделяют 2,6 г (50%) V с т. кип. 154—156°/13 мм, n_D^{20} 1,4400, d_4^{20} 0,9010. Найдено %: С 72,30; Н 12,15. $C_{12}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 72,00; Н 12,00.

б. К смеси 6,5 г (0,04 моля) VIв и 15 мл толуола прибавляют 0,9 г (0,04 моля) натрия и перемешивают при 90—100° 20 ч. Затем при 20—25° прибавляют по каплям 4,9 г (0,04 моля) бромистого пропила. Перемешивают реакционную смесь 10 ч при 50°. Обрабатывают водой, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. Перегонкой в вакууме получено 2,4 г (30%) продукта, идентичного по константам и ГЖХ с образцом, полученным по вышеописанной схеме, и 3,5 г непрореагировавшего карбинола.

Смесь 4-метил-2-(3-метил-3-тетрагидрофуранил)-5,6-(3,6)-дигидро-2Н-пиранов и 4-метилен-2-(3-метил-3-тетрагидрофуранил)тетрагидро-

пирана (X). Смесь 5,7 г (0,05 моля) альдегида I, 4,3 г (0,05 моля) металлилкарбинола, 0,1 г *p*-толуолсульфокислоты и 25 мл бензола помещают в двухтубусную колбу, снабженную аппаратом Дина-Старка, и кипятят 20 ч. После удаления бензола перегонкой в вакууме выделено 7,7 г (85%) омеос X, кипящей при 109—112°/10 мм, n_D^{20} 1,4840, d_4^{20} 1,0149. Найдено %: С 72,61; Н 9,60. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 72,53; Н 9,89. ИК спектр, cm^{-1} : 1672, 1652 (C=C), 3070 (=CH₂).

4-Метил-2-(3-метил-3-тетрагидрофуранил)тетрагидропиран-4-ол (XI). Смесь 11,4 г (0,1 моля) I, 8,6 г (0,1 моля) металлилкарбинола и 2,4 г 20% серной кислоты помещают в трехтубусную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром, и перемешивают 6 ч при 40°. Затем реакционную смесь нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. После удаления эфира перегонкой в вакууме выделяют 9,6 г (50%) соединения XI с т. кип. 168—169°/17 мм, n_D^{20} 1,4850, d_4^{20} 1,0773, и 3,6 г (20%) омеос X. Найдено %: С 72,61; Н 9,60. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 72,53; Н 9,89.

Гидролиз IIб в альдегид I. Смесь 7,9 г (0,036 моля) ацетала IIб, 6 г 10% серной кислоты перемешивают при 60° в течение 19 ч, затем нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром и сушат сульфатом магния. Выделено 4 г (98%) I.

2,4-Динитрофенилгидразон альдегида I. а. Из 1 г (0,008) альдегида I и 2,4 г (0,012 моля) 2,4-динитрофенилгидразина получено 2,1 г (90%) 2,4-динитрофенилгидразона 3-метил-3-формилтетрагидрофурана, т. пл. 129°. Найдено %: N 18,80. $C_{12}H_{14}N_4O_6$. Вычислено: N 19,05 %. б. Из 1,6 г (0,008 моля) ацетала IIб получено 2,0 г (87%) продукта, идентичного (т. пл. 129°) с образцом, описанным выше.

Получение ациала IIIз. В колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой, обратным холодильником, помещают 5,7 г (0,05 моля) альдегида I, 10 мл бензола, 0,1 мл SnCl₄ и при перемешивании прибавляют по каплям 10,2 г (0,1 моля) уксусного ангидрида, затем нагревают при 50—55° 3 ч, охлаждают, прибавляют 0,1 мл триэтиламина, отфильтровывают, перегоняют (табл. 2). ИК спектр, cm^{-1} : 1757 (C=O).

3-ՄԵԹԻԼ-3-ՖՈՐՄԻԼՏԵԽԻԴՐՈՖՈՐԱՆԻ ՈՐՈՇ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Փ. Ի. ԴԱԶԱՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԽԻԶԱՆՏՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Ելնելով 3-մեթիլ-3-ֆորմիլտետրահիդրոֆորանի (I) սինթեզի և ագե-տալների, դիօքսալանների, երկրորդային սպիրտների շարք և ագիլալ

CERTAIN REACTIONS OF 3-METHYL-3-FORMYLTETRA-HYDROFURAN

A. A. GUEVORKIAN, P. I. KAZARIAN, N. M. KHIZANTSIAN
and G. A. PANOSSIAN

A series of acetals, dioxalanes, secondary alcohols and acylal has been synthesized starting from 3-methyl-3-formyltetrahydrofuran.

1. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, Н. М. Хизанцян, Арм. хим. ж., 34, 435 (1981).
2. H. Suzuki, H. Jashima, T. Hirose, M. Takahashi, J. Morn-Oka, T. Ikama, Tetrah. Lett., 21, 4927 (1980).
3. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 1033 (1976).
4. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, П. И. Казарян, ХГС, 1982, 1611.

Армянский химический журнал, т. 37, № 5, стр. 309—315 (1984 г.)

УДК 547.31+547.322

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СЛ. О РЕГИОХИМИИ ХЛОРАРИЛИРОВАНИЯ ТРЕТИЧНЫХ ВИНИЛЭТИНИЛОВЫХ КАРБИНОЛОВ И ИХ ЭФИРОВ

Л. М. ГЕВОРГЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН, В. О. БАБАЯН, А. Б. САРГСЯН,
Г. А. ПАНОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

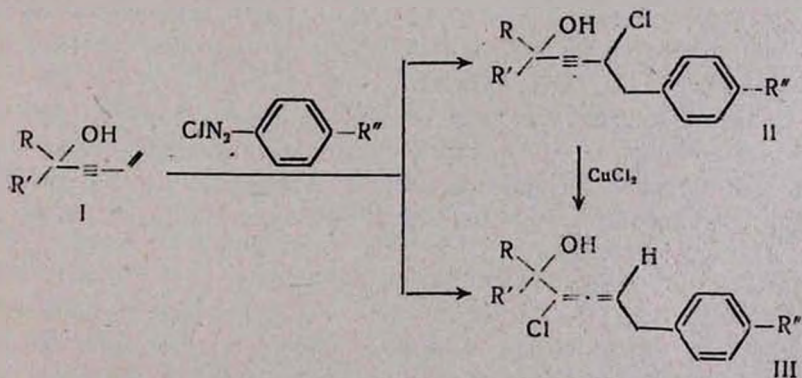
Институт органической химии АН Армянский ССР, Ереван

Исследована региохимия хлорариллирования эниновых спиртов и их эфиров. Установлено, что региоселективность процесса зависит от рН среды.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

Как уже отмечалось ранее, третичные и вторичные винилацетиленовые карбинолы в присутствии хлористой меди реагируют с фенилдиазоний хлоридом с образованием смеси хлорацетиленовых и хлоралленовых карбинолов [1, 2].

В настоящей статье рассмотрены реакции пара-замещенных арилдиазоний хлоридов с винилацетиленовыми третичными карбинолами I в широком интервале рН среды (рН 1—5). Проведенные исследования показали, что в кислых средах реакция в основном протекает по двойной связи эниновой системы и в смеси преобладает изомер II.



IIa, IIIa. R=CH₃, R'=C₂H₅, R''=H; IIb, IIIb. R=R'=пентаметилен, R''=H;

IIв, IIIв. R=R'=R''=CH₃; IIг, IIIг. R=R''=CH₃, R'=C₂H₅;

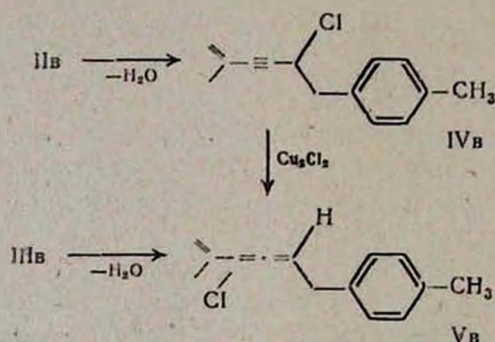
IIд, IIIд. R=R'=CH₃, R''=OCH₃; IIе, IIIе. R=CH₃, R'=C₂H₅, R''=OCH₃.

Состав полученных смесей подтвержден как данными ИК и ПМР спектров, так и некоторыми химическими превращениями. В ИК спектрах смесей имеются валентные колебания в области 2255 см^{-1} , характерные для тройной связи изомера II. Частота в области $3350\text{—}3340\text{ см}^{-1}$ характеризует гидроксильную группу, частота в области 1950 см^{-1} — алленовую группу в изомере III. Параметры спектров ПМР, приведенные в таблице, также подтверждают строения II и III.

Следует отметить, что смесь изомеров II и III (соотношение 4 : 1) при нагревании в присутствии хлористой меди превращается в новую смесь, где преобладающим является галогеналленовый карбинол (соотношение II : III = 1 : 3). В ПМР спектре смеси наблюдается триплетный сигнал протона при $\delta = 5,72\text{ м. д.}$, характерный для водорода при sp^2 гибридизированном углероде в соединениях III.

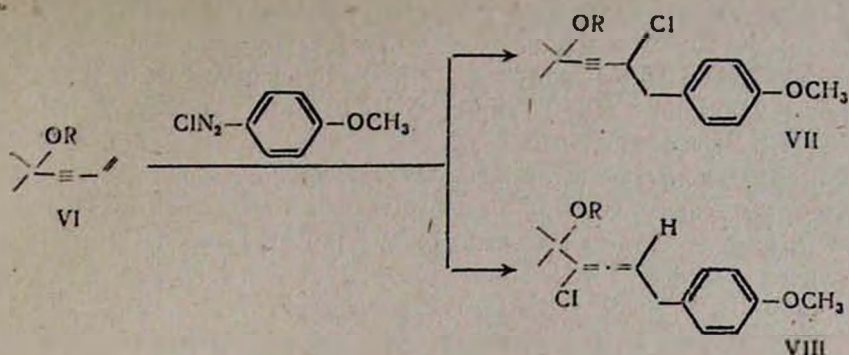
Далее было показано, что из смеси изомеров IIв и IIIв (соотношение 4 : 1) под действием серной кислоты легко отщепляется вода с образованием смеси IVв и Vв (соотношение 2,5 : 1).

При нагревании же смеси в присутствии солей одновалентной меди IV подвергается анионотропной перегруппировке с образованием еналлонового изомера V.



В спектре ПМР смеси IV и V имеются сигналы при $\delta = 1,82\text{ м. д.}$, характерные для протонов метильной группы при двойной связи $[\text{C}(\text{CH}_3)=]$, и сигналы при $\delta = 5,25\text{ м. д.}$, характеризующие терминальную винильную группу ($\text{C}=\text{CH}_2$). Сигналы протонов $=\text{CHCH}_2$ группировки V в спектрах ПМР появляются при $\delta = 3,40$ и $5,74\text{ м. д.}$

В продолжение исследований нами изучено хлортолунидирование и хлоранизидирование эфиров диметилвинилэтинилкарбинолов в разных средах. Выяснено, что при проведении реакций в кислых средах количество ацетиленового изомера VII в смеси преобладает (соотношение VII : VIII = 5,7 : 1).



VIIa, VIIla. R = CH₃; VIIb, VIIlb. R = C₂H₅;

VIIc, VIIlc. R = C₃H₇; VIId, VIIld. R = C₄H₉.

При хлорфенилировании эфиров в щелочной среде количество VII в смеси понижается, и соотношение VII : VIII уже составляет 1,7 : 1. Составы смесей полученных хлорацетиленовых и хлоралленовых эфиров VII и VIII подтверждены данными ИК и ПМР спектров. В ИК спектрах смеси VII и VIII ацетиленовую группу характеризуют валентные колебания в области 2250 см⁻¹, а алленовую группу—1950 и 1965 см⁻¹. Параметры спектров ПМР приведены в таблице. Следует отметить, что в спектрах ПМР смесей VII и VIII, полученных в щелочной среде, наблюдаются сигналы при $\delta = 3,18$ и 3,20 м. д., характеризующие протон гидроксильной группы, количество которого составляет 2—2,5%. Гидроксильная группа появляется, по-видимому, вследствие гидролиза эфирной группировки.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометрах ИК-10 и ИК-20, ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer-12B» (60 МГц). В качестве внутреннего стандарта используется ТМС. ГЖХ проводилось на приборе ЛХМ-8М, модель 5 с катарометром. V = 60 мл/мин (гелий), носитель—5% SE-30 на хроматоне N-AW 0,160—0,200 мм, обмытый кислотой, l = 1 м, d = 3 мм, температура 200°.

Хлорфенилирование метилэтилвинилэтинилкарбинола Ia. К смеси 200 мл ацетона, 30 мл воды, 1 г оксида кальция, 13,5 г хлористой меди, 14,8 г (0,12 моля) Ia при перемешивании постепенно прибавлен охлажденный раствор (4—5°) соли фенилдиазония, приготовленный из 35 г анилина, 85 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрита натрия, 75 мл воды и 50 г льда (рН среды 1—2). После прибавления 30—40 г раствора соли наблюдалось интенсивное выделение азота в оскуде Тищенко. Перемешивание продолжено до полного прекращения выделения азота. Полученный продукт экстрагирован эфиром, промыт раствором щелочи, водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 9,9 г (42%) смеси IIa и IIIa в соотношении 5,7 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 135—136°/1 мм. Найдено %: Cl 14,95. C₁₄H₁₇OCl. Вычислено %: Cl 15,01. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1955, 2240, 3350—3340.

Хлорфенилирование циклогексилвинилэтилкарбинола 1б. Аналогично предыдущему опыту из 18 г (0,12 моля) 1б и 9,3 г (0,1 моля) анилина (рН среды 2,5—3) получено 13,18 г (45%) смеси IIб и IIIб в соотношении 2,5 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 158—159°/1 мм. Найдено %: Cl 12,00. $C_{16}H_{19}OCl$. Вычислено %: Cl 13,50. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1940, 2260, 3350.

Хлортолуидирование диметилвинилэтилкарбинола 1в. а) Аналогично предыдущему из 13,32 г (0,12 моля) 1в и 10,7 г (0,1 моля) *p*-толуидина (рН среды 3,5—4) получено 14,32 г (50,1%) смеси IIв и IIIв в соотношении 2,5 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 133—134°/1 мм. Найдено %: Cl 15,93. $C_{14}H_{17}OCl$. Вычислено %: Cl 15,01. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1950, 2250, 3330.

б) Аналогично предыдущему из 13,32 г (0,12 моля) 1в и 10,7 г (0,1 моля) *p*-толуидина (рН среды 1—2) получено 15,7 г (55%) смеси IIв и IIIв в соотношении 4 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 133—134°/1 мм.

Хлортолуидирование метилэтилвинилэтилкарбинола 1а. Аналогично из 14,8 г (0,12 моля) 1а и 10,7 г (0,1 моля) *p*-толуидина (рН среды 2,5—3) получено 16,5 г (55%) смеси IIг и IIIг в соотношении 3 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 138°/1 мм. Найдено %: Cl 14,75. $C_{15}H_{19}OCl$. Вычислено %: Cl 14,16. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1950, 2255, 3355—3350.

Хлоранизидирование диметилвинилэтилкарбинола 1в. Аналогично из 13,32 г (0,12 моля) 1в и 12,1 г (0,1 моля) *p*-анизидина (рН среды 1—2) получено 19,5 г (55%) смеси IIд и IIIд в соотношении 4 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 150—151°/1 мм. Найдено %: Cl 14,56. $C_{14}H_{17}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 14,59. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1955, 2250, 3350—3340.

Хлоранизидирование метилэтилвинилэтилкарбинола 1а. Аналогично предыдущему из 14,8 г (0,12 моля) 1а и 12,1 г (0,1 моля) *p*-анизидина (рН среды 4,5—5) получено 18 г (56,5%) смеси IIе и IIIе в соотношении 1,5 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 156—157°/1 мм. Найдено %: Cl 13,81. $C_{15}H_{19}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 13,60. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1950, 2275, 3360—3345.

Хлоранизидирование метилового эфира диметилвинилэтилкарбинола VIа. Аналогично предыдущему из 14,8 г (0,12 моля) VIа и 12,1 г (0,1 моля) *p*-анизидина (рН среды 3—3,5) получено 16,41 г (51,4%) смеси VIIа и VIIIа в соотношении 2,5 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 133—134°/1 мм. Найдено %: Cl 12,90. $C_{15}H_{19}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 13,32. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1970, 2270, 3350—3340.

Хлоранизидирование этилового эфира диметилвинилэтилкарбинола VIб. а) Аналогично предыдущему из 15,12 г (0,12 моля) VIб и 12,1 г (0,1 моля) *p*-анизидина (рН среды 1—2) получено 21,4 г (51,2%) смеси VIIб и VIIIб в соотношении 4 : 1. Т. пер. 141—142°/1 мм. Найдено %: Cl 12,87. $C_{15}H_{21}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 12,65. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1960, 2250, 3385—3400.

б) Аналогично при рН среды 7 получено 19,6 г (71%) смеси изомеров VIIб и VIIIб в соотношении 2,5 : 1. Т. пер. 144°/1 мм. Найдено %: Cl 15,01. $C_{15}H_{21}OCl$. Вычислено %: Cl 14,58. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1960, 2255.

в) Аналогично при рН среды 8—9 получено 17,9 г (65%) смеси VIIб и VIIIб в соотношении 1,5 : 1. Т. пер. 145—146°/1 мм. Найдено %: Cl 15,13. $C_{15}H_{21}OCl$. Вычислено %: Cl 14,58. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1950, 2250.

Хлоранизидирование пропилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола VIв. Аналогично из 18,2 г (0,12 моля) VIв и 12,1 г (0,1 моля) *n*-анизидина (рН среды 2,5—3) получено 26,0 г (49%) смеси VIIв и VIIIв в соотношении 3 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 146°/1 мм. Найдено %: Cl 12,01. $C_{17}H_{23}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 12,50. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1975, 2265, 3350—3390.

Хлоранизидирование бутилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола VI г. Аналогично из 19,68 г (0,12 моля) VIг и 12,1 г (0,1 моля) *n*-анизидина (рН среды 1—2) получено 27,13 г (45%) смеси VIIг и VIIIг в соотношении 5,7 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 150°/1 мм. Найдено %: Cl 11,75. $C_{18}H_{25}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 11,50. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1955, 2265, 3440.

Изомеризация смеси 1-п-толуидил-2-хлор-5-окси-5-метил-3-гексина (IIв) и 1-п-толуидил-4-хлор-5-метил-2,3-гексадиена (IIIв). К смеси 1,41 г хлористого аммония, 1,25 г монохлорида меди, 0,80 г металлической меди, 2 мл конц. соляной кислоты по каплям добавлено 7,9 г (0,03 моля) смеси IIв и IIIв в соотношении 4 : 1. Реакционная смесь нагревалась при 90—95° 10 ч, экстрагировалась эфиром, промывалась водой и высушивалась над сульфатом магния. Перегонкой получено 4,4 г (62%) смеси IIг и IIIг в соотношении 1 : 3. Т. пер. 131°/1 мм. Найдено %: Cl 15,70. $C_{14}H_{17}OCl$. Вычислено %: Cl 15,01. Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,27 с [6H, $(CH_3)_2$], 2,28 с (3H, $PhCH_3$), 3,16 ш (1H, OH), 3,34 д (2H, $=CHCH_2$), 5,70 т (1H, $=CHCH_2$), 6,80 и 7,06 (4H, C_6H_4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1955, 3395.

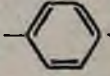
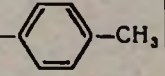
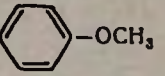
Изомеризация смеси 1-п-анизидил-2-хлор-5-окси-5-метил-3-гексина (IIд) и 1-п-анизидил-4-хлор-5-окси-2,3-гексадиена (IIIд). Аналогично предыдущему опыту 7,9 г (0,03 моля) смеси IIд и IIIд в соотношении 4 : 1 подвергли изомеризации. После перегонки получено 5 г (71%) смеси IIд и IIIд в соотношении 1 : 2,5. Т. пер. 150—151°/1 мм. Найдено %: Cl 14,01. $C_{13}H_{16}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 13,60. Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,91 т (3H, CH_3CH_2), 1,35 с (3H, CH_3), 1,47 к (2H, CH_2CH_2), 2,80 ш (1H, OH), 3,26 д (2H, $=CHCH_2$), 3,69 с (3H, OCH_3), 5,67 т (1H, $=CHCH_2$), 6,70 и 7,01 (4H, C_6H_4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1950, 3420.

Дегидратация смеси IIв и IIIв. а) В условиях перемешивания к 40 мл 50% серной кислоты прибавлено по каплям 9,4 г (0,04 моля) смеси IIв и IIIв в соотношении 4 : 1. Смесь нагревалась при 65—70° 6 ч, экстрагировалась эфиром, высушивалась над сульфатом магния. Перегонкой получено 3,6 г (60%) смеси IVв и Vв в соотношении 2,5 : 1. Т. пер. 110—111°/1 мм. Найдено %: Cl 16,01. $C_{14}H_{15}Cl$. Вычислено %: Cl 16,24. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,82 т (3H, $=CCH_3$), 2,29 с (3H, $PhCH_3$), 3,12 д (2H, $CHCH_2$), 4,66 т (1H, CH), 5,25 м (2H, $=CH_2$), 6,82 и 7,10 (4H, C_6H_4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620, 2235.

б) К 9,4 г (0,04 моля) смеси IIв и IIIв в соотношении 1 : 3 прибавлено 40 г 50% серной кислоты. Смесь нагревалась при 65—70° 6 ч, экстрагировалась эфиром, высушивалась над сульфатом магния. Перегонкой получено 5,17 г (58%) смеси IVв и Vв в соотношении 1 : 2. Т. пер. 117—118°/1 мм.

Таблица

Параметры спектров ПМР в CCl_4

Измер	R (CH_3)	R' (CH_2CH_3)	R'' ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ $\text{CH}_3\text{O}-$)	OH	CHCl	CH_3Ph			
IIa	1,37	1,50	—	3,18	4,60	3,12	7,12	—	—
IIIa	1,37	1,50	—	3,16	5,75	3,37	7,08	—	—
IIб	1,1	1,0	—	3,20	4,68	3,17	7,27	—	—
IIIб	1,1	2,0	—	3,20	5,70	3,41	7,27	—	—
IIв	1,40	1,41	2,28	3,16	4,58	3,09	7,10	—	—
IIIв	1,27	1,27	2,28	3,16	5,70	3,34	7,06	—	—
IIг	1,35	0,90	2,29	2,55	4,57	3,08	7,08	—	—
IIIг	1,35	0,80	2,29	2,55	5,71	3,33	7,03	—	—
IIд	1,35	0,90	3,69	2,60	5,74	3,38	7,08	—	—
IIIд	1,35	0,89	3,70	2,58	5,72	3,33	7,05	—	—
IIе	1,35	0,91	3,67	2,80	4,55	3,06	6,75	—	—
IIIе	1,35	0,90	3,69	2,80	5,67	3,29	7,07 "	—	—
							6,70		
							7,01 "		
VIIa	1,33	3,17	—	—	4,60	3,08	7,12	2,28	3,68
VIIIa	1,33	3,17	—	—	5,66	3,30	7,09	2,28	3,67
VIIб	1,34	1,10	—	—	4,59	3,09	7,14	2,29	3,72
VIIIб	1,34	3,44 (CH_3)	—	—	5,79	3,32	7,10	2,29	3,72

Химические сдвиги приведены в м. д. относительно внутреннего ТМС.

Изомеризация смеси 1-п-толуидил-2-хлор-5-метил-5-гексен-3-ина (IVв) и 1-п-толуидил-4-хлор-5-метил-2,3,5-гексатриена (Vв). 7 г (0,03 моля) смеси IVв и Vв в соотношении 3 : 1 прибавлено к смеси 0,45 г хлористого аммония, 0,65 г хлористой меди, 2 мл конц. соляной кислоты и 0,25 металлической меди. Смесь нагревалась при 90—95° 10 ч, экстрагировалась эфиром и высушивалась над сульфатом магния. Перегонкой получено 3,5 г (50%) смеси IVв и Vв в соотношении 1 : 4. Т. пер. 117—118°/1 мм. Найдено %: Cl 16,77. $C_{14}H_{15}Cl$. Вычислено %: Cl 16,24. Спектр ПМР. δ , м. д.: 1,75 т (3H, CH_3), 2,29 с (3H, $PhCH_3$), 3,42 д (2H, $=CH_2$), 5,15 м (2H, $=CHCH_2$), 5,74 т (1H, $=CHCH_2$), 6,75 и 7,08 (4H, C_6H_4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 885, 1950 и 1960.

ՉԶԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CL. ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՎԻՆԻԼԹԵՐԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԱՐԻԼԱՑՄԱՆ ՌԵԳԻՈԹԵՐԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Լ. Մ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Լ. Գ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Ն. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Բ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ,
Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Հետազոտված է ենինային սպիրտների և նրանց եթերների հալոգենարիլացման ռեգիոքիմիան: Պարզված է, որ պրոցեսի ռեգիոսելեկցիան հիմնականում պայմանավորված է միջավայրի pH-ով:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CL. THE REGIOCHEMISTRY OF THE HALOGENOARYLATION OF
TERTIARY VINYLACETYLENIC CARBINOLS AND THEIR ETHERS

L. M. GUEVORKIAN, L. G. GRIGORIAN, V. O. BABAYAN, A. B. SARGSIAN,
G. A. PANOSIAN and Sh. O. BADANIAN

The regiochemistry of the halogenoarylation of enynic carbinols and their ethers has been investigated. It has been shown that the regioselectivity of the process is mainly conditioned by the pH value of the medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Լ. Գ. Գրիգորյան, Լ. Մ. Գեւորգյան, Վ. Օ. Բաբայան, Ա. Բ. Տարգսյան, Գ. Ա. Փանոսյան, Շ. Օ. Բադանյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 35, 247 (1982).
2. Լ. Մ. Գեւորգյան, Լ. Գ. Գրիգորյան, Վ. Օ. Բաբայան, Ա. Բ. Տարգսյան, Գ. Ա. Փանոսյան, Շ. Օ. Բադանյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 35, 590 (1982).

ПОЛУЧЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЕНАМИНОВ КИСЛОРОД-, СЕРУ- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГИДРИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ 4-КЕТОНОВ

С. А. ВАРТАНЯН и Э. А. АБГАРЯН

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

Поступило 28 IV 1983

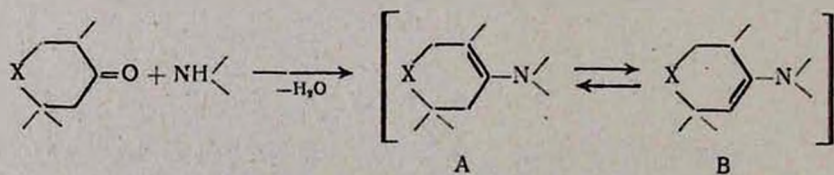
Получены пирролидиновые, морфолиновые и пиперидиновые енамины кислород-, серу- и азотсодержащих шестичленных гидрированных гетероциклических 4-кетон, восстановленные безводной муравьиной кислотой. Изучены коронарорасширяющие свойства солей восстановленных продуктов.

Табл. 2, библи. ссылок 9.

Известно большое число биологически активных соединений, содержащих пиперидиновые, морфолиновые, тетрагидропирановые или тетрагидротииопирановые юльца. Интересно было исследовать биологические свойства соединений, сочетающих в структуре два из указанных гетероциклов.

С этой целью по методу [1] получены енамины тетрагидропиран-4-она (IV, V), 2-метилтетрагидропиран-4-она (VI), 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (VII, VIII), 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-она (IX, X), тетрагидротииопиран-4-она (XI), 2,2-диметилтетрагидротииопиран-4-она (XII), 1-метилпиперидона-4 (XIII, XIV) [2], 1,2-диметилпиперидона-4 (XV) и 1,2,5-триметилпиперидона-4 (XVI, XVII).

В ИК спектрах полученных соединений видна интенсивная полоса поглощения в области $1680\text{--}1660\text{ см}^{-1}$, характерная для двойной связи в енаминовых системах [3]. В спектрах ПМР (в CDCl_3) в области поглощения олефиновых протонов (4—4,8 м. д.) наблюдаются триплетный и синглетный сигналы, относящиеся соответственно к А и В изомерам.



В обоих случаях компоненты сигналов слабо расщеплены или уширены за счет дальнего спин-спинового взаимодействия с протонами 3 (в изомере А) или 5-положений (в изомере В). Процентное содержание форм А и В было приблизительно оценено по интегральным интенсивностям сигналов олефиновых протонов двух изомеров. Расчеты показали, что в смеси енаминов во всех случаях преобладают изомеры А с двойной связью в 4,5^а-положении (65—80%), как и в случае енаминов 2- и 3-замещенных, а также 3,3-дизамещенных циклогексанонов [4].

Следует отметить, что пирролидиновые енамины почти во всех случаях получаются без применения катализатора, при температуре кипения бензола и небольшой продолжительности реакции. При получении морфолиновых и пиперидиновых енаминов требуется наличие катализатора—*п*-толуолсульфокислоты (ПТСК) и более высокая температура (в толуоле). Выходы морфолиновых енаминов выше пиперидиновых.

Полученные енамины неустойчивы, гидролизуются даже влагой воздуха, в связи с чем получение их солей для испытания биологической активности затруднено. Поэтому они были восстановлены и исследована активность их солей.

Для выбора оптимальной методики восстановления пирролидиновый енамин 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (I) [5] восстановлен тремя известными методами [6—8].

При восстановлении ацетата енамина боргидридом натрия [7] был получен насыщенный амин с выходом 50,1%, а перхлората алюмогидридом лития [6]—58,6%. Восстановление 98% муравьиной кислотой [8] протекало медленно, выход низкий. Напротив, при применении безводной муравьиной кислоты наблюдалась бурная реакция, выход 80,4%. На основании полученных данных восстановление всех енаминов осуществлялось безводной муравьиной кислотой.

В лаборатории фармакологии коронарной недостаточности ИТОХ АН Арм.ССР исследована коронарорасширяющая активность восстановленных продуктов по методу Моравитца и Цана [9]. Исследования показали, что гидрохлориды XIX и XXII обладают слабым коронарорасширяющим свойством, а гидрохлориды 2,2-диметил-4-(*N*-морфолил)- и 2-метил-2-этил-4-(*N*-морфолил)тетрагидропиранов в дозах 0,1, 1 и 3 мг/кг веса животного заметно уменьшают отток крови из коронарного синуса.

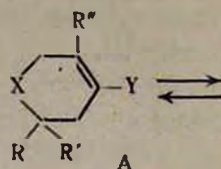
Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в тонком слое. Спектры ПМР получены на приборе «Varian» 60 МГц и CDCl_3 в присутствии ТМС. Чистота и индивидуальность проведены методом ГЖХ (стеклянная колонка $l=2$ м, $t_k=130^\circ$, 5% силикона ХЕ-60 на хроматоне *N-AW*, силанизированном ГМДС, на хроматографе «Хром-4») и ТСХ (проведена на окиси алюминия II степени активности по Брокману, подвижная фаза эфир-петрол, эфир-ацетон, 10 : 6 : 1).

Енамины IV—XVII получены по методу Герра и Хейли [1]. Константы приведены в табл. 1.

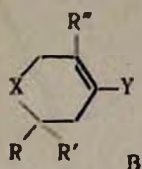
Восстановление пирролидинового енамина 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она

а) Восстановление перхлората енамина алюмогидридом лития. Эфирный раствор хлорной кислоты, полученный растворением 70% хлорной кислоты в эфире и дальнейшим высушиванием уксусным ангидридом, по каплям добавляют к перемешиваемому эфирному раствору енамина I [5] до кислой среды. Выпавшие кристаллы перхлората енамина фильтруют и перекристаллизовывают из абс. этанола. Т. пл. 180° . Найдено %: N 4,82. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{ClNO}_5$. Вычислено %: N 4,97.

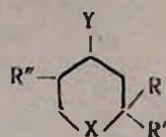


Соединение	X	Y	R	R'	R''	Т. кип. °C/мм (т. пл., °C)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Продолжительность реакции, ч	Растворитель катализатор
IV	O		H	H	H	86—88/3	1,5190	1,0200	3	бензол
V	O		H	H	H	103—110/4 (42—44)	—	—	3	бензол
VI	O		CH ₃	H	H	86—87/2	1,5062	0,9937	3	бензол
VII	O		CH ₃	CH ₃	H	133/2	1,4990	1,0310	4	толуол ПТСК
VIII	O		CH ₃	CH ₃	H	90—91/2	1,5010	0,9578	6	толуол ПТСК
IX	O		CH ₃	C ₂ H ₅	H	107—108/2	1,5002	1,0380	6	толуол ПТСК
X	O		CH ₃	C ₂ H ₅	H	106—107/3	1,4960	0,9464	8	толуол ПТСК
XI	S		H	H	H	128,4 (57—59)	—	—	4	бензол
XII	S		CH ₃	CH ₃	H	115—117/2	1,5380	—*	4	толуол ПТСК
XIII	N CH ₃		H	H	H	105—108/3	1,5131	1,0104	5	толуол ПТСК
XIV	N CH ₃		H	H	H	95—97/2	1,5149	0,9607	6	толуол ПТСК
XV	N CH ₃		CH ₃	H	H	102—103/3,5	1,5080	0,9188	3	бензол
XVI	N CH ₃		CH ₃	H	CH ₃	99—102/2	1,5048	0,9899	7	толуол ПТСК
XVII	N CH ₃		CH ₃	H	CH ₃	95—96/3	1,5051	0,9382	15	толуол ПТСК

* Густая маслянистая жидкость.



Брутто-формула	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$, см^{-1}	Найдено, %				Вычислено, %				Выход, %	$\delta_{\text{C}=\text{CH}}$, м. д.	
		C	H	N	S	C	H	N	S		A (%)	B (%)
$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$	1650	70,40	9,80	9,46	—	70,55	9,87	9,13	—	82	4,00	г —
$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$	1655	63,34	8,51	8,11	—	63,88	8,93	8,28	—	68	4,10	г —
$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$	1658	71,36	10,55	8,04	—	71,81	10,24	8,37	—	77	4,36 (63)	г 4,28 д. (37)
$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	1660	67,14	9,40	7,27	—	67,01	9,60	7,14	—	71	4,62 (75)	г 4,57 с (25)
$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}$	1680	73,71	10,26	7,60	—	73,85	10,77	7,18	—	71	4,48 (70)	г 4,37 с (30)
$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_2$	1660	68,53	10,37	6,83	—	68,21	10,01	6,62	—	45	4,47 (60)	г 4,30 с (40)
$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}$	1665	74,83	11,36	6,52	—	74,59	11,06	6,69	—	44	4,42 (62)	г 4,28 с (38)
$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NS}$	1663	63,76	9,01	7,77	18,82	63,85	8,93	8,21	18,93	52	4,27	г —
$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NOS}$	1657	61,06	8,47	6,38	15,36	61,93	8,97	6,57	15,03	51	4,47 (72)	г 4,53 с (28)
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$	1670	65,52	9,48	15,37	—	65,89	9,87	15,36	—	74	4,60	г —
$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2$	1655	73,61	11,40	15,78	—	73,28	11,18	15,53	—	69	4,53	г —
$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2$	1655	73,45	11,12	15,02	—	73,28	11,18	15,53	—	70	4,20 (60)	г 4,00 д. (40)
$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$	1667	68,77	10,80	12,90	—	68,57	10,48	13,33	—	52	— (30)	г 4,27 д. (70)
$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2$	1668	75,10	11,20	13,81	—	74,94	11,61	13,45	—	56	— (25)	г 4,22 д. (75)



Соединение	X	Y	R	R'	R''	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Брутто-формула
XVIII	O		H	H	H	92—93/12	1,4920	0,9895	$C_9H_{17}NO$
XIX	O		H	H	H	—	—	—	$C_9H_{17}NO_2$
XX	O		CH ₃	H	H	99—100/11	1,4760	0,9582	$C_{10}H_{19}NO$
XXI	O		CH ₃	CH ₃	H	132—133/11	1,4875	1,0323	$C_{11}H_{21}NO_2$
XXII	O		CH ₃	CH ₃	H	125—126/13	1,4812	0,9427	$C_{12}H_{23}NO$
XXIII	O		CH ₃	C ₂ H ₅	H	98/2	1,4835	0,9927	$C_{12}H_{23}NO_2$
XXIV	O		CH ₃	C ₂ H ₅	H	109—110/2,5	1,4808	0,9388	$C_{13}H_{25}NO$
XXV	S		CH ₃	CH ₃	H	94—95/2	1,5152	0,9837	$C_{11}H_{21}NS$
XXVI	S		CH ₃	CH ₃	H	158—159/13	1,5190	1,039	$C_{11}H_{21}NOS$
XXVII	N CH ₃		H	H	H	98—99/3	1,4900	0,978	$C_{10}H_{20}N_2O$
XXVIII	N CH ₃		H	H	H	116—117/11	1,4870	0,9355	$C_{11}H_{22}N_2$
XXIX	N CH ₃		CH ₃	H	H	115—116/13	1,4810	0,9246	$C_{11}H_{22}N_2$
XXX	N CH ₃		CH ₃	H	CH ₃	78—79/3	1,4860	0,9306	$C_{12}H_{24}N_2$
XXXI	N CH ₃		CH ₃	H	CH ₃	130—131/11	1,4898	0,9270	$C_{12}H_{24}N_2$

* Плавится с разложением. ** Элюент — эфир—петр. эфир—метанол, 7 : 4 : 1;

Т. пл., °С гидрохлорид пикрат	Найдено, %				Вычислено, %				Выход, %	R _f
	C	H	N	S	C	H	N	S		
<u>170—171*</u> 139	69,65	10,80	9,54	—	70,09	10,45	9,08	—	65	0,61**
<u>219—220</u> 166—167	63,13	10,00	7,83	—	63,12	10,01	8,18	—	92	0,71**
<u>*</u> 168—169	70,63	10,93	8,47	—	70,95	11,31	8,27	—	73	0,66**
<u>159—162</u> 189	66,49	10,11	7,58	—	66,41	9,70	7,09	—	52	0,54
<u>226</u> —	72,53	11,36	7,66	—	73,04	11,75	7,08	—	54	0,73
<u>182—183</u> 160	67,46	11,30	6,86	—	67,56	10,87	6,56	—	41	0,53
—	73,88	11,92	6,62	—	73,58	11,39	6,67	—	55	0,69
<u>238</u> —	66,67	10,70	7,05	15,59	66,27	10,62	7,03	16,08	75	0,70
<u>220—221</u> —	61,68	9,90	6,83	14,46	61,35	9,83	6,51	14,90	58	0,72
<u>320*</u> —	64,75	10,90	15,17	—	65,17	10,93	15,20	—	69	0,56**
<u>265*</u> 260	72,50	12,20	15,60	—	72,47	12,16	15,37	—	70	0,58**
<u>—</u> 231*	72,66	12,34	15,05	—	72,47	12,16	15,37	—	82	0,72
—	73,57	12,69	14,03	—	73,10	12,32	14,28	—	88	0,60
<u>260*</u> 240	74,50	12,50	13,35	—	74,22	12,46	13,31	—	62	0,67

*** Т. пл. 69—70° (из гептана).

К суспензии 3,1 г (0,08 моля) АГЛ в 300 мл абс. эфира при перемешивании добавляют 11,3 г (0,04 моля) перхлората енамина и кипятят 4 ч. После охлаждения реакционную массу обрабатывают водой, 10 мл 40% раствора NaOH, отделяют эфирный слой, остаток промывают эфиром. Объединенные эфирные экстракты сушат $MgSO_4$ и после удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,2 г (58%) 2,2-диметил-4-(N-пирролидинил)тетрагидропирана с т. кип. $109-112^\circ/12$ мм, n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 0,9505. Найдено %: С 72,83; Н 11,62; N 7,47. $C_{11}H_{21}NO$. Вычислено %: С 72,08; Н 11,54; N 7,64. Т. пл. пикрата $173-174^\circ$.

б) *Восстановление боргидридом натрия.* К раствору 6,5 г (0,036 моля) енамина в 100 мл сухого ТГФ в атмосфере азота добавляют 3,8 г (0,1 моля) БГН и при перемешивании в течение 20 мин добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты в 30 мл сухого ТГФ. Смесь кипятят 1 ч, удаляют около 100 мл ТГФ при слабом вакууме, охлаждают, нейтрализуют 20% раствором NaOH, экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают насыщенным раствором NaCl, сушат $MgSO_4$ и после удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,3 г (50%) продукта с т. кип. $109-110^\circ/12$ мм, n_D^{20} 1,4750, т. пл. пикрата $173-175^\circ$.

в) *Восстановление безводной муравьиной кислотой.* К 12,7 г (0,07 моля) енамина в течение 5 мин добавляют 6,3 г (0,14 моля) безводной муравьиной кислоты. После бурной реакции температуру реакционной массы поднимают до $95-100^\circ$ и нагревают при этой температуре 2 ч, после чего охлаждают, добавляют 12 мл 18% соляной кислоты и нагревают 1 ч при $95-100^\circ$, охлаждают, экстрагируют 2 раза эфиром. Водный раствор подщелачивают 50% раствором NaOH, экстрагируют эфиром, экстракт высушивают $MgSO_4$. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 10,3 г (80%) продукта с т. кип. $109-111^\circ/12$ мм, n_D^{20} 1,4750, т. пл. пикрата $174-175^\circ$ (этанол); т. пл. гидрохлорида $220-239^\circ$, R_f 0,57. Смешанные пробы пикратов, полученных тремя вышеописанными способами, не дают депрессии точки плавления. Муравьиной кислотой по методу (В) восстановлены енамины, приведенные в табл. 1, а также ранее синтезированные пирролидиновые енамины 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (II), 1,2,5-триметилпиперидона-4 (III) [5]. Константы восстановленных продуктов приведены в табл. 2.

ԻԹՎԱՄԻՆ, ԱԶՈՏ ԵՎ ԾԾՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎԵՑԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԻԴՐՎԱՍ
ՀԵՏԵՐՈՑԻՎԻԿ 4-ՎԵՏՈՆՆԵՐԻ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄՆ ՈՒ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Ե Է. Ա. ԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ստացված են տեղակալված տետրահիդրոպիրան-4-ոնի, տետրահիդրոպիրան-4-ոնի և 4-պիրիդինի մի շարք պիրոլիդինային, մորֆոլինային և պիրիդինային ենամիններ, որոնք վերականգնված են անջուր մրջնաթթվով: Ստացված են նրանց աղերի կենսաբանական հատկությունները:

PREPARATION AND REDUCTION OF ENAMINES OF SIX-MEMBERED HYDROGENATED HETEROCYCLIC 4-KETONES CONTAINING OXYGEN, NITROGEN AND SULPHUR

S. A. VARTANIAN and E. A. ABGARIAN

Several pyrrolidinic, morpholinic and piperidinic enamines of substituted tetrahydropyran-4-one, tetrahydrothiopyran-4-one and 4-piperidone have been prepared and subsequently reduced with anhydrous formic acid.

The biological properties of the salts of the obtained compounds have been tested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. E. Herr, F. W. Heyl, J. Am. Chem. Soc., 74, 3627 (1952).
2. a, R. Fusco, C. Blanchetty, S. Rossy, Gazz. Chim. Ital., 91, 825 (1961).
b. Gy. Ossbach, D. Szabo, M. E. Vital, Acta chim. sci. Hung., 95, 273 (1977).
3. N. J. Leonard, V. W. Gash, J. Am. Chem. Soc., 76, 2681 (1954).
4. M. Charles, G. Descotes, J. Martin, Y. Qureau, Bull. Soc. Chim. Fr., 10, 4159 (1968).
5. С. А. Вартанян, Э. А. Абгарян, Арм. хим. ж., 25, 609 (1972).
6. N. J. Leonard, A. S. Hey, R. W. Fulmer, V. W. Gash, J. Am. Chem. Soc., 77, 439 (1955).
7. J. A. Marchall, W. S. Johnson, J. Org. Chem., 28, 421 (1963).
8. P. L. Benneville, J. H. Macartuey, J. Am. Chem. Soc., 72, 3073 (1950).
9. Н. В. Каверина, Фармакол. и токсикол., 21, 39 (1958).

Армянский химический журнал, т. 37, № 5, стр. 323—329 (1984 г.)

УДК 66.066 : 547.392.002.68 : 62—404.278

РАЗДЕЛЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОТ ПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРОПРЕНА ИЗ БУТАДИЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКИХ МЕМБРАН

Г. С. ГРИГОРЯН, Э. М. АСАТРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 2 VI 1983

Показана возможность разделения низкомолекулярных хлорорганических соединений от полимерных веществ в отходах производства хлоропрена из бутадиена с использованием жидких мембран. Варьированием условий эксперимента найдены оптимальные условия разделения. Установлено, что экстрагированные вещества легко и количественно отделяются из растворителей перегонкой, а последние после регенерации практически не теряют эффективности при повторном использовании.

Табл. 3, библи. ссылок 3.

В производстве хлоропрена из бутадиена в НПО «Наирит» в больших количествах образуются хлорорганические отходы (основными компонентами которых являются изомерные хлоропрены, дихлорбутены и полимерные вещества) [1], в настоящее время подвергающиеся сжиганию. Ректификация указанных отходов с целью отделения легкокипящих хлорорганических соединений связана с определенными затруднениями: полимеризация хлоропренов в условиях перегонки, забивка оборудования и др. Поэтому нахождение путей извлечения ценных хлорорганических соединений из отходов представляет несомненный практический интерес.

Весьма эффективным способом разделения органических соединений является метод, предложенный Ли [2], сущность которого заключается в селективном проницании веществ через жидкую мембрану, образованную поверхностно-активным веществом (ПАВ) и водой. На основании этого нами сделана попытка извлечь низкомолекулярные хлорорганические вещества из указанных отходов. Однако в отличие от [2, 3] плотность эмульсии, образованной хлорорганическими отходами и водным раствором ПАВ, больше плотности растворителей, поэтому эмульсия прикапывается к растворителям сверху.

Изучение диффузии низкомолекулярных соединений в растворитель из отходов дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена («в» [1]) с начальной концентрацией полимерных веществ 30% показало, что при продолжительности разделения ≥ 30 мин эффективность разделения практически не зависит от времени прикапывания (табл. 1).

Факт уменьшения эффективности разделения при сокращении продолжительности до < 30 мин, по-видимому, объясняется тем, что при увеличении скорости прикапывания на поверхности растворителя образуется слой эмульсии, стекающий по стенкам колонки, вследствие чего контакт эмульсии с растворителем резко сокращается. Поэтому скорость прикапывания выбирается таким образом, чтобы капли эмульсии, проходя через растворитель, не сливались. Это обеспечивает максимальный контакт между эмульсией и растворителем.

С целью нахождения оптимальных условий разделения изучено влияние количества ПАВ. Оказалось, что в отсутствие ПАВ диффузия низкомолекулярных соединений составляет всего 7% (табл. 1). При применении в качестве ПАВ пентадецилсульфата натрия (Е-30) диффузия резко возрастает, однако увеличение его количества до более чем 0,005 вес. частей от воды приводит к снижению селективности, т. е. к попаданию полимерных веществ в растворитель.

Исходя из этого оптимальным количеством ПАВ представляется минимальное его количество (0,005 вес. частей) для образования стойкой эмульсии, не разрушающейся при прохождении через растворитель.

Изучением влияния различных ПАВ на процесс разделения низкомолекулярных веществ из отходов установлено, что эффективность используемых ПАВ уменьшается в ряду: Е-30 > додецилсульфат натрия (К-30) > натриевая соль продукта конденсации 2-нафталисульфокислоты с формальдегидом (ламар) > сапонин > *n*-дециловый спирт > *n*-бу-

тиловый спирт > (C₁₀₋₁₆-алкил) диметилбензиламмоний хлористый (катамин АБ).

Таблица 1

Разделение низкомолекулярных хлорорганических соединений из отходов „в“

Время разделения, мин	Состав эмульсии — отходы : вода : ПАВ, вес. части	Соотношение эмульсия : растворитель, вес. части	ПАВ	Растворитель	Начальная концентрация полимеров в отходах, %	Кол-во экстрагированных низкомолекулярных веществ из отходов в растворителе, %
30	1:2:0	3:1	—	ВМ-4	30	7*
15	1:2:0,005	3:1	Е-30	.	30	19
30	1:2:0,005	3:1	.	.	30	28
60	1:2:0,005	3:1	.	.	30	28
120	1:2:0,005	3:1	.	.	30	28
30	1:2:0,002	3:1	.	.	30	15
30	1:2:0,01	3:1	.	.	30	33*
30	1:2:0,015	3:1	.	.	30	38*
30	1:2:0,02	3:1	.	.	30	42*
30	1:1:0,0025	3:1	.	.	30	31
30	1:1,5:0,0038	3:1	.	.	30	30*
30	1:3:0,0075	3:1	.	.	30	24
30	1:4:0,01	3:1	.	.	30	20
30	1:2:0,005	3:0,5	.	.	30	18
30	.	3:2	.	.	30	32
30	.	3:4	.	.	30	36
30	.	3:1	К-30	.	30	26
30	.	3:1	ламар	.	30	24
30	.	3:1	н-бутиловый спирт	.	30	11
30	.	3:1	н-дециловый спирт	.	30	15
30	.	3:1	сапонин	.	30	23
30	.	3:1	катамин АБ	.	30	10
30	.	3:1	Е-30	ВМ-5	30	26
30	.	3:1	.	Т-750	30	18
30	.	3:1	.	толуол	30	8
30	.	3:1	.	ВМ-4	50	14
30	.	3:1	.	.	10	39

* Наблюдается попадание полимерных веществ в растворитель.

Таким образом, количество экстрагированных низкомолекулярных соединений в случае применения анионных ПАВ больше по сравнению с катионными и неионогенными ПАВ.

Исследование эффективности различных растворителей в процессе разделения показало существенную роль их плотности и вязкости, влияющих на время пребывания капли эмульсии в растворителе, что согласуется с данными [3].

Определялась также эффективность разделения низкомолекулярных соединений из отходов в зависимости от начального содержания в них полимерных веществ. Как и следовало ожидать, уменьшение концентрации полимерных веществ в отходах приводит к резкому увеличению диффузии хлорорганических веществ (табл. 1).

Варьирование соотношения растворителя и эмульсии, а также ее состава показало, что при уменьшении количества водного раствора ПАВ происходит частичное попадание полимерных веществ в растворитель вследствие неустойчивости капель эмульсии. Увеличение количества водного раствора ПАВ приводит к уменьшению эффективности разделения, что, по-видимому, объясняется изменением толщины водного слоя мембраны. Установлено также, что увеличение количества растворителя повышает эффективность разделения, однако использование больших количеств растворителя затрудняет регенерацию последнего и выделение хлорорганических веществ.

С целью максимального извлечения низкомолекулярных соединений из отходов нами проведена рециркуляция эмульсии через обработанный и свежий растворители (табл. 2).

Таблица 2

Многократное использование растворителя и раствора ПАВ при разделении потока отходов „в“ (ПАВ — Е-30, растворитель — ВМ-4)

Цикл	Содержание полимеров в отходах в начале цикла, %		Соотношение отходы: водный раствор ПАВ: растворитель в начале цикла		Количество экстрагированных веществ за цикл, %	
	со свежим растворителем	с использованным растворителем	со свежим растворителем	с использованным растворителем	со свежим растворителем	с использованным растворителем
I	30	30	1:2:1	1:2:1	28	28
II	42	42	0,72:2:1,28	0,72:2:1,28	42	42
III	52	52	0,58:2:1,42	0,58:2:1,42	49	47
IV	59	57	0,51:2:1,49	0,53:2:1,47	54	51
V	65	61	0,46:2:1,54	0,49:2:1,51	57	53
VI	70	64	0,43:2:1,57	0,47:2:1,53	58	54
	71	66				

Как видно из данных табл. 2, максимальное разделение (58%) достигается за 6 циклов, при этом концентрация полимерных веществ достигает 71%. Следует отметить, что при использовании свежего растворителя при каждом цикле значение экстракции незначительно возрастает, начиная с третьего цикла.

Показано, что экстрагированные вещества легко и количественно отделяются от растворителя перегонкой. При повторном использовании отработанного растворителя установлено, что эффективность разделения практически не меняется.

Аналогично отходам «в» осуществлено разделение низкомолекулярных соединений в отходах стадии хлорирования бутадиена («а») и ста-

дии изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен («б»), а также смеси трех потоков [1] (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что в зависимости от первоначального состава отходов используются разные количества ПАВ. При этом оптимальным является количество, минимальное для образования стойкой эмульсии, что обеспечивает максимальную диффузию низкомолекулярных соединений.

Таблица 3

Разделение низкомолекулярных хлорорганических соединений в потоках отходов «а», «б», «в» (ПАВ—Е-30, растворитель—ВМ-4, вес. соотношение эмульсия : растворитель, 3 : 1)

Поток отходов	Состав эмульсии—отходы : вода : ПАВ, вес. части	Начальная концентрация полимерных веществ в отходах, %	Количество экстрагированных низкомолекулярных веществ из отходов в растворитель, %
«в»	1 : 2 : 0,005	30	28
«а»	1 : 2 : 0,005	18	21
«а»	1 : 2 : 0,01	18	28
«а»	1 : 2 : 0,015	18	34*
«б»	1 : 2 : 0,005	6	25
«б»	1 : 2 : 0,0075	6	30
«б»	1 : 2 : 0,01	6	38*
«а» + «б» + «в»	1 : 2 : 0,005	21	25
	1 : 2 : 0,01	21	29
	1 : 2 : 0,015	21	36*

* Наблюдается попадание полимерных веществ в растворитель.

Экспериментальная часть

Е-30 (ГДР), К-30 (ФРГ), ламар (США), *n*-бутиловый опирт (ч.д.а.), *n*-дециловый спирт (ч.д.а.), сапонин (Reanal) и катамин АВ использовали без дополнительной очистки.

Отходы потоков «а», «б» и «в» взяли из производства хлоропрена из бутадиена в НПО «Наирит».

Эмульсию готовили интенсивным перемешиванием 20 г отходов или их смеси с водным раствором ПАВ до образования однородной системы. Перемешивание продолжали в течение всего процесса разделения. Эмульсию по каплям добавляли в растворитель, находящийся в бюретке. После расслаивания эмульсии в бюретке образуются три слоя. Нижний слой представляет собой отходы, средний—водный раствор ПАВ, верхний—растворитель с экстрагированными из отходов низкомолекулярными веществами. Верхний и нижний слои разделяли и взвешивали. Состав низкомолекулярных веществ в отходах определяли при помощи ГЖХ.

Для выделения экстрагированных веществ и регенерации растворителя верхний слой подвергали перегонке при 60°/760—80°/1 мм. Ко-

личество экстрагированных веществ из отходов определяли взвешиванием экстракта. По данным ГЖХ, количественный состав низкомолекулярных веществ в экстракте практически идентичен составу в исходных отходах.

Для определения количества полимерных веществ отходы подвергали перегонке при $60^{\circ}/760-80^{\circ}/1$ мм. Содержание полимерных веществ определяли взвешиванием кубового остатка.

ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, газ-носитель—гелий, скорость 30 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, наполнитель 10% апиезон L на хромосорбе W, температура колонок $70-160^{\circ}$, линейное программирование $8^{\circ}/\text{мин}$.

**ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻՑ ՔԼՈՐՈՐԵՆԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԹԱՓՈՆՆԵՐՈՒՄ
ՀԵՂՈՒԿ ՄԵՄԲՐԱՆՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՄԱՄԸ ՑԱՏՐԱՄՈՆԻԿՈՒԱՅԻՆ
ՔԼՈՐՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՐԱԺԱՆՈՒՄԸ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՆՑՈՒԹԵՐԻՑ**

Գ. Ս. ԴՐԻՊՐՅԱՆ, Է. Մ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԽԱՍՅԱՆ Լ Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ցույց է տրված բուտադիենից քլորոպրենի արտադրության թափոններում հեղուկ մեմբրանների կիրառմամբ պոլիմերային նյութերից ցածրամոլեկուլային քլորօրգանական միացությունների բաժանման հնարավորությունը: Ապացուցված է, որ էքստրակցված նյութերը քանակապես և հեշտությամբ թորման միջոցով բաժանվում են լուծիչից, իսկ վերջինս ռեգեներացիայից հետո գործնականորեն չի կորցնում էֆեկտիվությունը:

**SEPARATION OF LOW MOLECULAR ORGANIC CHLORINE
COMPOUNDS FROM POLYMER MATERIALS IN WASTES OF
CHLOROPRENE PRODUCTION FROM BUTADIENE USING
LIQUID DIAPHRAGMS**

G. S. GRIGORIAN, E. M. ASATRIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The possibility of the separation of low molecular organic chlorine compounds from polymer materials in the wastes chloroprene production from butadiene using liquid diaphragms has been shown. Optimal conditions of the separation have been found by varying experimental conditions. The extracted compounds have been found to be easily and quantitatively separated from the solvents by distillation; the latter practically do not lose their efficiency after regeneration.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Чухаджян, Н. Т. Баблян, Способ и технология получения хлоропрена из бутадиена, НПО «Наирит», Ереван, 1980, стр 155.
2. С. Т. Хван, К. Кэмммермейер, Мембранные процессы разделения, Изд. «Химия», М., 1981, стр. 174.
3. Р. Б. Алиева, А. М. Кулиев, Ж. М. Мехтиева, Т. Ш. Ахундова, Азерб. хим. ж., 1980, № 3, 95.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127+542.943

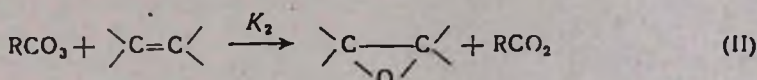
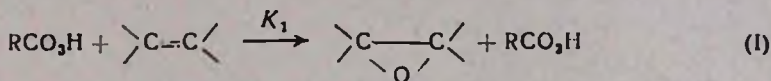
О КОНСТАНТЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ
ОЛЕФИНА НАДПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

А. П. ЛУСПАРЯН, Д. Г. ПАРОНИКЯН и И. А. ВАРДАНЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VII 1983

Интерес к процессам сопряженного окисления альдегидов с олефинами вызван тем, что они являются источником соответствующих оксидов олефинов. В этих системах возможными эпоксидирующими агентами являются ацилпероксидные радикалы и надкислоты:



Эпоксидированию олефинов надуксусной кислотой посвящены работы [1—4]. Показано [1], что в процессе газофазного сопряженного окисления пропилена и ацетальдегида при 473К основным эпоксидирующим агентом являются ацилпероксидные радикалы и лишь 8—16% оксида пропилена образуется при взаимодействии надуксусной кислоты с пропиленом. В работе [3] на основании данных, полученных в ходе совместного окисления ацетальдегида с олефинами, содержащими C_3 и выше, вычислены значения констант скорости реакции I и II, и в случае пропилена при $T=393\text{K}$ они равны:

$$K_1 = 3,85 \pm (0,14) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$K_2 = 1,06 \pm (0,06) \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Сведения о значениях констант скоростей реакций пероксидных радикалов с олефинами в газовой фазе имеются в работах [5—8]. В частности в работе [8] методом ЭПР проведено прямое измерение K_2 для реакции радикалов $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3$ и CH_3CO_3 с этиленом.

Настоящая работа поставлена с целью измерить или оценить константу скорости K_1 в системе $\text{RCO}_3\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ (C_3H_6). Эксперименты проводились в проточных условиях при атмосферном давлении в присутствии азота, в пирексовом реакторе ($l=28 \text{ см}$, $d=1,5 \text{ см}$), использованном ранее в [8].

Анализ оксида олефина и олефина проводился хроматографически, надкислоты—йодометрически.

Специальными опытами показано, что до 500К и до 20 с пребывания реагирующей смеси в реакционной зоне распад надкислоты и окисление олефинов в отсутствие надкислоты не наблюдаются. Опыты при более высоких температурах не проводились во избежание возможного радикального вклада в эпексидирование вследствие распада надкислоты на радикалы.

Экспериментально установлено, что образования оксидов в условиях настоящих опытов не происходит. Для оценки верхнего предела константы K_1 мы воспользовались формулой:

$$K_1 = \frac{\Delta [\text{оксид}]}{\Delta t [\text{RCO}_3\text{H}] [\text{олефин}]},$$

в которой $\Delta [\text{оксид}]$ — разность концентраций оксида олефина в интервале Δt (t — время пребывания реагирующей смеси в реакционной зоне). Вместо концентрации оксида олефина принято значение предела чувствительности хроматографа. Соответствующие экспериментальные данные представлены в таблице.

Результаты опытов по определению K_1

Таблица

$T, ^\circ\text{K}$	Олефин	Чувствительность хроматографа, част/см ³	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}] \cdot 10^{-17}$ част/см ³	$[\text{Олефин}] \cdot 10^{-18}$ част/см ³	$\Delta t, \text{с}$	$K_1 \cdot 10^{23} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
490	C_2H_4	$5,1 \cdot 10^{13}$	1,1	3,1	11,5	$< 1,3_1^*$
490	C_2H_4	$5,1 \cdot 10^{13}$	1,1	3,4	13,6	$< 1,0$
453	C_3H_6	$1,5 \cdot 10^{14}$	0,6	2,7	12	$< 7,7$
433	C_3H_6	$1,5 \cdot 10^{14}$	0,6	2,7	5,3	$< 1,7$

* Рекомендуемое значение предела K_1 при 490 К $< 1,1 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Филиппов, Э. А. Блюмберг, Нефтехим., 13, 673 (1973).
2. D. J. Waddington, Part. 1. J. C. S. Perkin II, 1975, p. 758.
3. D. J. Waddington, Part 3, J. C. S. Perkin II, 1977, p. 360.
4. D. J. Waddington, 13-th (Inter), Combustion Symp., Pittsburgh, 1971, p. 261.
5. Л. М. Постников, В. Я. Шапкинтох, М. И. Шумилин, Кин. и кат., 6, 185 (1965).
6. S. D. Arsentiev, A. A. Mantashyan, React. Kinet. Catal. Lett. 13, № 2, 89 (1980).
7. Р. А. Саядян, П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 34, 89 (1981).
8. Д. Г. Пароникян, Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 1982, 1356.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

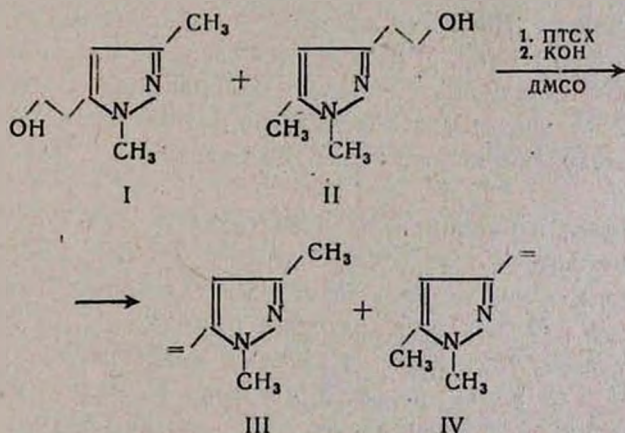
СХV. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ДИМЕТИЛ-5-ВИНИЛ- и 1,5-ДИМЕТИЛ-3-ВИНИЛПИРАЗОЛОВ

А. П. ХРИМЯН, А. В. КАРАПЕТЯН, В. В. ЦЕРУНЯН, Э. Г. ДАРБИНЯН
и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 V 1983

N-Винилпиразолы известны как удобные мономеры для получения полимеров, обладающих комплексом ценных свойств [1]. Что касается 3- и 5-винилпиразолов, то имеются лишь сообщения об их синтезе [2—4], а сведения о полимеризационной способности этих мономеров отсутствуют. В настоящем сообщении нами предлагается новый метод получения смеси 1,3-диметил-5-винил-(III) и 1,5-диметил-3-винилпиразолов (IV) дегидратацией смеси пиразолов I и II с соотношением 72 : 28, синтезированной присоединением метилгидразина к 4,5-гексадиен-2-ин-1-олу [5]. Реакция проведена в одну стадию по методике, включающей промежуточное образование тозилатов [6]. Соотношение полученных изомерных винилпиразолов III и IV в сырой смеси составляет 64 : 36, а после 2-кратной перегонки—53,6 : 46,4 (по ПМР (рис. 1) и ГЖХ). Изменение соотношения III и IV в процессе перегонки, сопровождающейся частичным осмолением, побудило нас исследовать относительную реакционную способность этих мономеров.



Для оценки относительной реакционной способности изомеров была изучена радикальная сополимеризация мономерной смеси, содержащей III и IV в соотношении 53,6 : 46,4, соответственно. За изменением состава исходной смеси мономеров следили по ГЖХ, согласно методике [7]. В качестве инициатора радикальной полимеризации был выбран динитрил азонизомасляной кислоты (ДАК). Блочная полимеризация указан-

ной мономерной смеси протекает с аутоускорением (гель-эффект) после 45% превращения. Это явление полностью исчезает при полимеризации в растворе бензола, и кинетика подчиняется обычным закономерностям (рис. 2).

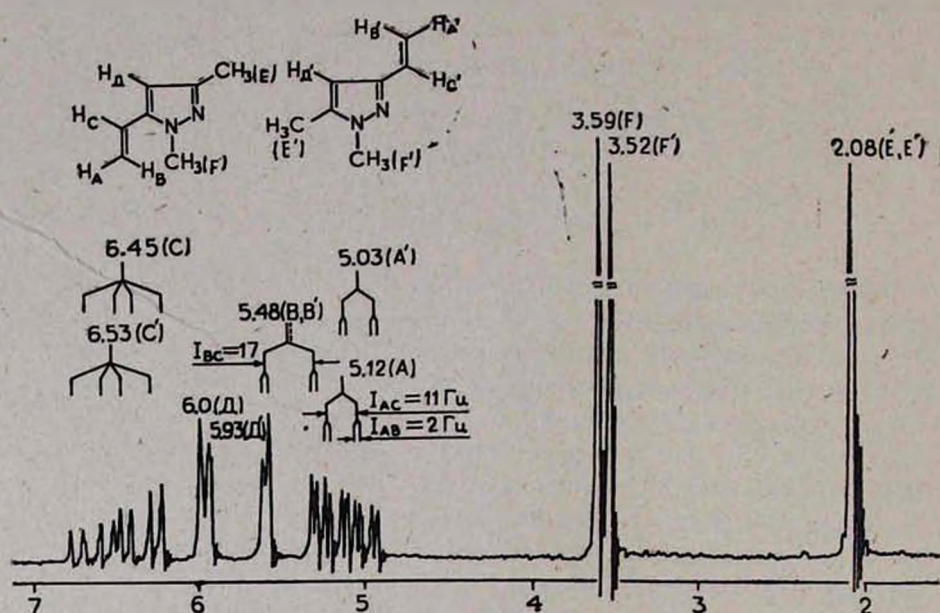


Рис. 1. ПМР спектр 1,3-диметил-5-винил- и 1,5-диметил-3-винилпиразолов (III и IV).

На рис. 3 приведены кривые зависимости расхода мономеров (определенные из результатов хроматографирования проб реакционной смеси) во времени. Нетрудно заметить, что независимо от степени превращения изомер III (кр. 1) расходуеться быстрее, чем изомер IV (кр. 2), т. е. сополимер независимо от степени превращения обогащен изомером III. Активность последнего обусловлена, по-видимому, большей резонансной стабильностью радикала, генерируемого с помощью инициатора [8].

Полидиметилвинилпиразолы представляют собой белые порошки, хорошо растворимые в ацетоне, спиртах и ароматических углеводородах, но не растворимые в петролейном эфире и воде. Довольно большие значения характеристических вязкостей ($\eta=0,42$ и $0,75$) полимеров, полученных в блоке, указывают на высокую молекулярную массу. Термогравиметрический анализ показал довольно высокую термостойкость полимера—начало тепловых потерь наступает при 335° , с потерей веса 50% при 455° . Максимальная скорость термораспада по кривой ДТГ наблюдается при 400° .

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» (60 МГц) в CCl_4 , внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры получены на спектромет-

ре UR-20 (тонкий слой). ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД, колонка $1,5 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$, заполненная инертном AW-HMDS ($0,20\text{—}0,25 \text{ мм}$), пропитанным 10% карбовакса 20 М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин . Характеристические вязкости определены в ацетоне при $20 \pm 0,05^\circ$ в вискозиметре Уббелюде. Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдей. Инициатор ДАК дважды перекристаллизован из этанола.

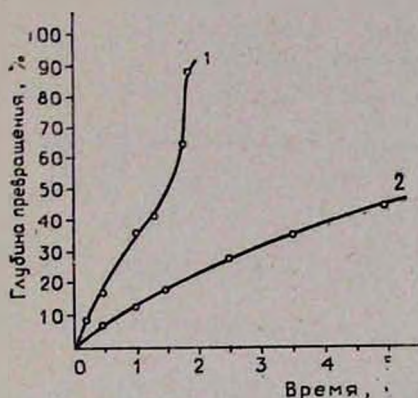


Рис. 2. Кинетические кривые сополимеризации при 70° . 1 — в блоке, концентрация ДАК $0,04 \text{ моль/л}$, 2 — в растворе (бензол), концентрация мономеров 2 моль/л , ДАК $0,01 \text{ моль/л}$.

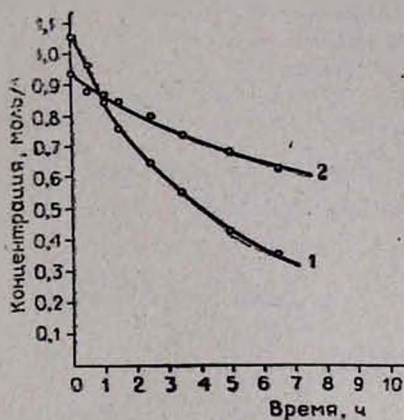


Рис. 3. Изменение концентрации мономеров во времени при сополимеризации 1,3-диметил-5-винил-(1) с 1,5-диметил-3-винилпиразолом (2). Исходная концентрация мономеров 2 моль/л , ДАК $0,01 \text{ моль/л}$, соотношение мономеров $53,6:46,4$.

Дегидратация смеси пиразолов I и II. К раствору $3,8 \text{ г}$ ($0,027 \text{ моля}$) смеси пиразолов I и II в 35 мл ДМСО, содержащего каталитическое количество пирогаллола, при комнатной температуре добавляют раствор $6,1 \text{ г}$ ($0,032 \text{ моля}$) *n*-толуолсульфохлорида (ПТСХ) в 15 мл ДМСО. Наблюдается экзотермия ($44\text{—}48^\circ$), после окончания которой порциями добавляют $6,7 \text{ г}$ ($0,12 \text{ моля}$) порошкообразного едкого кали. Смесь нагревают $1,5 \text{ ч}$ при $60\text{—}65^\circ$, охлаждают, выливают в 300 мл воды и тщательно экстрагируют эфиром. Экстракт высушивают над MgSO_4 и перепоняют. Получено $1,6 \text{ г}$ ($48,5\%$) смеси пиразолов III и IV ($64:36$ по ГЖХ и ПМР), т. кип. $46\text{—}48^\circ/1 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,5238$. Найдено %: С $68,99$; Н $8,09$; N $22,37$. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$. Вычислено %: С $68,85$; Н $8,19$; N $22,85$. $t_{\text{удерж}}$ $8,32$ и $14,8 \text{ мин}$ для III и IV, соответственно (135°). ИК спектр, см^{-1} : $1380, 1460, 1580$ (пиразол. кольцо), 1620 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), $3120, 3200$ (NH). Спектр ПМР смеси III и IV представлен на рис. 1.

Полимеризация III и IV. Полимеризацию в блоке и растворе (бензол) проводят при 70° в ампулах, после дегазации реакционных смесей многократным замораживанием и размораживанием в вакууме 1 мм рт. ст. Точность термостатирования при полимеризации $\pm 0,1^\circ$. После определенных промежутков времени ампулы вскрывают и пробы (10 мкл) анализируют на содержание остаточных мономеров методом ГЖХ. Концен-

трации непрореагировавших мономеров определяют взвешиванием пи-
ков. Полимеры выделяют из растворов (бензол) 2-кратным осаждением
в 10-кратном объеме петролейного эфира, фильтруют и сушат при
65°/10 мм.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Дарбинян, Г. А. Элазян, Т. Г. Абрамян, Р. Я. Мушиц, Арм. хим. ж., 27, 790 (1974).
2. G. Manecke, H. Schenck, Tetrah. Lett., 1969, 617.
3. G. Manecke, H. Schenck, Tetrah. Lett., 1968, 2061.
4. I. S. Particello, J. Polim. Sci. Polim. Chem. Ed., 13, 415 (1975).
5. А. П. Хримян, А. В. Карапетян, Ш. О. Бадянян, ХГС, 1984, 230.
6. Brandsma, Preparative Acetylenic chemistry, Elsevier publishing company, Amsterdam, 1971, p. 132.
7. К. А. Макаров, Л. Н. Воробьев, А. Ф. Николаев, Е. Сюда, ВМС, Б10, 758 (1968).
8. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, Изд. «Мир», М., 1974, стр. 361.

Армянский химический журнал, т. 37, № 5, стр. 334—336 (1984 г.)

УДК 547.491.8+547.732+620.194.94

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТНЫХ И ДИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТ-АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

М. Л. ЕРИЦЯН, Э. П. САФАРЯН и С. Н. АВАКЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных клеев им. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 27 XII 1982

Ранее нами были получены диаллилизациануратные (ДАИЦ) и сме-
шанные диаллилизацианурат-аммиачные комплексы металлов [1, 2],
оказавшиеся хорошими отвердителями эпоксидных смол и композиций на
их основе.

В работах [3—5] рассматривается раскрытие сим-триазиновых
циклов при нагревании в присутствии источников свободных радикалов
и в их отсутствие.

Представляло интерес исследовать разложение ранее нами синтези-
рованных диаллилизациануратных и диаллилизацианурат-аммиачных
комплексов металлов.

В таблице приведены результаты термического разложения ком-
плексов при разных температурных режимах.

Как видно из представленной таблицы, практически все аммиакаты
диаллилизациануратных комплексов металлов начинают разлагаться
с ~140°. Для всех комплексов в интервале 140—240° полностью отщеп-
ляется координированный аммиак. Диаллилизациануратные лиганды
претерпевают превращения в интервале 240—480°. В начальной стадии
(начиная с 240° и выше) отщепляются аллильные группы (по изменению
интенсивности поглощения ИК спектров в области 935 см⁻¹, характер-

ной для аллильных групп), а затем начинается раскрытие *симм*-триазинового кольца и его постепенное разложение. В результате получают продукты линейного строения с сопряженными связями в цепи. В ИК спектрах диаллилизотиоциануратных и диаллилизотиоцианурат-аммиачных комплексов металлов после термообработки при 140—480° обнаружены полосы поглощения в областях 1600, 2070 и 2250 см^{-1} , соответствующие группам типа $(\text{C}=\text{N})_n$ и группе $\text{C}\equiv\text{N}$. Необходимо отметить, что полосы поглощения в областях 2070 и 2250 см^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$) появляются после термообработки комплексов при температуре выше 460°.

Таблица

Результаты термического разложения диаллилизотиоциануратных и диаллилизотиоцианурат-аммиачных комплексов металлов

Комплексы	Температурный интервал разложения, °C	Потеря массы, %
$\text{Ni}(\text{ДАИЦ})_2$	240 ÷ 440	56,00
	440 ÷ 780	30,00
$\text{Ni}(\text{ДАИЦ})_2(\text{NH}_3)$	140 ÷ 246	5,95
	246 ÷ 460	53,17
	460 ÷ 800	29,16
$\text{Co}(\text{ДАИЦ})_2$	240 ÷ 450	51,47
	450 ÷ 770	35,29
$\text{Co}(\text{ДАИЦ})_2(\text{NH}_3)_2$	145 ÷ 240	6,71
	240 ÷ 470	55,26
	470 ÷ 800	26,44
$[\text{Cd}(\text{ДАИЦ})\text{Cl}]_2$	230 ÷ 465	52,77
	465 ÷ 790	15,65
$[\text{Cd}(\text{ДАИЦ})\text{Cl}]_2(\text{NH}_3)_4$	139 ÷ 233	8,70
	233 ÷ 490	40,76
	490 ÷ 810	22,48
$\text{Cr}(\text{ДАИЦ})_3$	240 ÷ 450	58,61
	450 ÷ 790	33,67

Экспериментальная часть

Диаллилизотиоциануратные и диаллилизотиоцианурат-аммиачные комплексы металлов $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III})$ получены и очищены согласно [1, 2].

Термогравиметрический анализ комплексов металлов проводился на воздухе, на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) системы «Паулик-Паулик-Эрдей» со скоростью нагрева 2,5°/мин. ИК спектры комплексов после их термообработки снимались при комнатной температуре на спектрофотометре UR-20.

Термообработка комплексов проводилась в стеклянных ампулах с капилляром для отвода выделяющихся газов при температурах, указанных в таблице.



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Л. Ерицяи, Э. П. Сафирян, С. Н. Авакян, Арм. хим. ж., 30, 651 (1977).
2. М. Л. Ерицяи, Э. П. Сафирян, С. Н. Авакян, Координ. хим., 4, 1407 (1978).
3. T. Tsuruta, K. Matsura, S. Itoie. Macromol. Chem., 65, 60 (1964).
4. K. J. Iffant, Англ. пат. 3083232 (1963); С. А., 5277 (1963).
5. А. Н. Праведников, И. К. Кардаш, В. П. Базов, А. В. Елисеева, В. А. Шарпатый, С. С. Медведев, ДАН СССР, 151, 1347 (1963).

Х Р О Н И К А

ԳՈՒՐԳԵՆ ՄԱՄՐՐԵՆԻ ՄԿՐՅԱՆ

Հայաստանի փմիական հասարակայնությունը ծանր կորուստ կրեց: Կյան-
փյց հեռացավ օրգանական փմիայի բնագավառի ճանաչված գիտնական, Պո-
լիմերների գիտահետազոտական ինստիտուտի հատուկ մոնոմերների արտա-
դրության տեխնոլոգիայի մշակման լաբորատորիայի վարիչ, փմիական գի-
տությունների թեկնածու Գուրգեն Մամբրեի Մկրյանը:

Գ. Մ. Մկրյանը ծնվել է 1913 թ. Արևմտյան Հայաստանի Վան ֆաղաֆում,
ուսուցչի ընտանիքում: 1915 թ. Մկրյանների ընտանիքը տեղահանվում է և
ապաստան գտնում Նրևանում:

1939 թ. Գ. Մկրյանը փայլուն կերպով ավարտում է Նրևանի պոլիտեխնի-
կական ինստիտուտը և աշխատանքի անցնում ՀՍՍՀ գիտությունների ակա-
դեմիայի օրգանական փմիայի ինստիտուտում, որտեղ և աշխատում է մինչև
1959 թ.: Գ. Մկրյանի այդ շրջանի գիտական մտքի արգասիքն է հանդիսանում
հեղուկ ամոնիակով պոլիհալոգեն էթանների դեմիդրոհալոգենացման նոր
ոնակցիայի հայտնագործումը: Այդ աշխատանքը հիմք հանդիսացավ նրա դի-
սերտացիայի համար, որը և հաջողությամբ պաշտպանեց 1944 թ.:

1959 թ. Գ. Մկրյանը հրավիրվում է ՍԿՀԳՀԻ Երևանյան մասնաճյուղ (այժմ
Պոլիմերների գիտահետազոտական ինստիտուտ) ու նշանակվում նոր կազմա-
կերպվող հատուկ մոնոմերների սինթեզման լաբորատորիայի վարիչ, որտեղ և
աշխատում է մինչև կյանքի վերջին օրերը:

Գ. Մկրյանի գիտական գործունեությունը սերտորեն կապված է հայրենա-
կան կառույցների ստացման գործին: Զարգացնելով դեմիդրոհալոգենացման ամո-
նիակային եղանակը, նա առաջարկեց 2,3-դիֆլուր-1,3-բուտադիենի ստացման
նոր արդյունաբերական եղանակ, որը հիմք հանդիսացավ մի շարք նոր օրակի
կառույցների և լատեֆսների արտադրության համար: Փլուր պարունակող էթի-
լենային և դիենային միացությունների փլուրացման պրոցեսների խոշոր ուսում-
նասիրությունը հնարավոր դարձրին փլուր պարունակող մի շարք մոնոմերների
նոր արդյունաբերական եղանակների մշակումը և ներդրումը:

Զնագեցած միացությունների փմիայի բնագավառում մեծ ներդրում
հանդիսացավ Գ. Մ. Մկրյանի կողմից հայտնաբերած չհագեցած պարզ եթեր-
ների 1,4-ճեղքման ռեակցիան: Խորը ուսումնասիրելով նշված եթերների
ռեակցիան Գրինյարի ռեակտիվի հետ ցույց տվեց այդ ռեակցիայի ռադիկա-
լային մեխանիզմը: Ուշագրավ է ացետիլենային փմիայի բնագավառում նրա
ուսումնասիրությունները, որոնք հանգեցրին մոնո-տեղակալված ացետիլենա-
յին միացությունների դիմերացման մեխանիզմի առաջարկմանը: Գիտական
հետափրություն է ներկայացնում ացետիլենային միացությունների փլուրաց-
ման ռեակցիան երկաթծեֆ պղնձի փլուրիով:

Գ. Մկրյանը հեղինակ է 160-ից ավելի գիտական հոդվածների և հեղինա-
կային իրավունքների: Նրա գիտական ղեկավարությամբ պաշտպանվել է մի
շարք դիսերտացիաներ:

Գ. Մկրյանը պարգևատրվել է «Պատվո նշան» շքանշանով և մի շարք մե-
դալներով:

Բեղմնավոր գիտնականի, ազնիվ և բյուսեղյա մաքրության հոգու տեր
մարդու հիշատակը միշտ վառ կմնա մեր սրտերում:

Физическая химия

<i>Арицруни Г. К., Бейбутян М. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б.</i> — Влияние реакции окисления ацетальдегида на поверхность реактора, покрытую солями щелочных металлов	277
<i>Абагян Г. В., Апресян А. С.</i> — Анализ спектра ЭПР продуктов взаимодействия декстрана с атомами дейтерия в замороженных серноокислых растворах	281
<i>Абагян Г. В.</i> — Исследование парамагнитных центров в γ -облученной β -D-глюкозе методом ЭПР	287

Неорганическая химия

<i>Арутюнян Г. А., Григорян Г. О.</i> — Взаимодействие хлорида цинка с карбонатом кальция в водной среде	292
--	-----

Органическая химия

<i>Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Саакян Т. А., Киноян Ф. С., Гарбузова И. А., Алексян В. Т., Бабалян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CLXXXVI. Молекулярные комплексы брома и йода с 1,4-бис-аммониевыми солями, содержащими 2,3-непределную общую группу	297
<i>Геворкян А. А., Казарян П. И., Хизанцян Н. М., Паносян Г. А.</i> — Некоторые реакции 3-метил-3-формилтетрагидрофурана	301
<i>Геворкян Л. М., Григорян Л. Г., Бабалян В. О., Саргсян А. Б., Паносян Г. А., Бдянян Ш. О.</i> — Реакции непределных соединений. CL. О региохимии хлорирования третичных винилэтиниловых карбинолов и их эфиров	309
<i>Вартанян С. А., Абгарян Э. А.</i> — Получение и восстановление енаминов кислород-, серу- и азотсодержащих шестичленных гидрированных гетероциклических 4-кетонов	316
<i>Григорян Г. С., Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Разделение низкомолекулярных хлорорганических соединений от полимерных веществ в отходах производства хлоропрена из бутадиена с использованием жидких мембран	323

Краткие сообщения

<i>Луспарян А. П., Пароникян Д. Г., Варданян И. А.</i> — О константе скорости реакции эпоксидирования олефина надпропионовой кислотой	329
<i>Хримян А. П., Карапетян А. В., Церунян В. В., Дарбинян Э. Г., Бдянян Ш. О.</i> — Реакции непределных соединений. CXV. Синтез и поляризация 1,3-диметил-5-винил- и 1,5-диметил-3-винилпиразолов	331
<i>Ерицян М. Л., Сафарян Э. П., Авакян С. Н.</i> — Исследование диаллилизоциануратных и диаллилизоцианурат-аммиачных комплексов металлов методом термogrавиметрии	344

Х р о н и к а

Мкрян Г. М.	337
---	-----

Ֆիզիկական բիմիա

Արծրունի Դ. Կ., Բեյբաբյան Մ. Զ., 'Լուկասյան Պ. Ս., Նալբանդյան Ա. Բ. — Աղետալիկների օգտագործման հետազոտության արդյունքները արվարձանի մասագրերի աղբյուրով ծածկված հետազոտության արդյունքները	277
Աբալյան Զ. Վ., Ապրիլյան Ա. Ս. — Սահմանված ծածկաթվային լուծույթներում զեկատրանի հետ զեյտերիումի ատոմների փոխազդեցությամբ ստացված միացությունների էլիմիացման վերաբերյալ	281
Աբալյան Զ. Վ., — Դժոհագրված Զ-D-գլյուկոզայում պարամագնետիկ կենսաբանական հետազոտումը էլիմիացման	287

Անօդանավային բիմիա

Հարությունյան Գ. Ա., Գրիգորյան Գ. Հ. — Ցինկի քլորիդի լուծույթի և կալցիումի կարբոնատի փոխազդեցության ուսումնասիրությունը	292
---	-----

Օրգանական բիմիա

Գյուլնազարյան Ա. Խ., Խաչատրյան Ն. Ղ., Սահակյան Տ. Ա., Գինոյան Ֆ. Ս., Դարբազյան Ի. Ա., Ալեքսանյան Վ. Տ. — Հետազոտություններ ամինների և ամինիումային միացությունների բնագիտական CLXXVI. Բրոմի և յոդի մոլեկուլյար կոմպլեքսները 2,3-չհագեցած խումբ պարունակող 1,4-բիս-ամինիումային աղերի հետ	297
Գևորգյան Ա. Ա., Ղազարյան Փ. Ի., Խիզանյան Ն. Ա., Փանոսյան Զ. Ա. — 3-Մեթիլ-3-ֆորմիլտետրահիդրոպիրանների որոշ հետազոտություններ	301
Գևորգյան Լ. Մ., Դրիգորյան Լ. Գ., Բաբայան Վ. Հ., Սարգսյան Ա. Բ., Փանոսյան Գ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Չհագեցած միացությունների հետազոտություններ, Ը. Երրորդային վինիլէթիլէթիլէթերների և նրանց եթերների հալուցիկաբանական հետազոտություններ	309
Վարդանյան Ս. Զ., Արզումանյան Է. Ա. — Թթվածին, ազոտ և ծծմբ պարունակող զեպանգամանի հիդրիդի հետազոտություններ և կենսաբանական հետազոտություններ	316
Գրիգորյան Գ. Ս., Ասատրյան Է. Մ., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Բուսական քլորոֆիլների ստացման արագացման թափոններում հեղուկ մեմբրանների կիրառմամբ ցածրամոլեկուլային քլորոֆանական միացությունների բաժանումը պոլիմերային նյութերից	323

Կարևորագույններ

Լուսապարյան Ա. Պ., Պարոնիկյան Դ. Գ., Վարդանյան Ի. Ա. — Օլիգոմերների գերպլոզմային թթվային էպոքսիդացման հետազոտության համառոտագրություն	329
Խրիմյան Ա. Պ., Կարապետյան Ա. Վ., Մերանյան Վ. Վ., Դարբինյան Է. Գ., Բաղանյան Շ. Հ. — Չհագեցած միացությունների հետազոտություններ, CXV. 1,3-Դիմեթիլ-5-վինիլ- և 1,5-դիմեթիլ-3-վինիլպիրազոլների ստացումը և պոլիմերացումը	331
Ներսիսյան Մ. Լ., Սաֆարյան Է. Պ., Ավստյան Ս. Ն. — Մետաղների դիալիզիզացման ուղղությամբ և դիալիզիզացման ուղղությամբ ամինային կոմպլեքսների հետազոտություններ թերմոգրավիմետրիայի եղանակով	334

Խ ր ա ն Ի կ ա

Մկրտչյան Գ. Մ.	337
------------------------	-----

CONTENTS

Physical Chemistry

<i>Artsruni G. K., Beybutian M. A., Goukasian P. S., Nalbandian A. B.</i> — The Influence of the Oxidation Reaction of Acetaldehyde on the Surface of the Reaction Vessel Coated with Alkali Metal Salts	277
<i>Abaglan G. V., Apressian A. S.</i> — ESR Spectrum Analysis of the Products Resulting from the Interaction of Dextrane with Deuterium Atoms in Frozen Solutions of Sulphuric Acid	281
<i>Abaglan G. V.</i> — Investigation of Paramagnetic Centers in γ -Irradiated β -D-Glucose by an EPR Method	287

Inorganic Chemistry

<i>Arutyunian G. A., Grigorian G. O.</i> — Investigation of the Interaction Between Zinc Chloride Solutions and Calcium Carbonate	292
---	-----

Organic Chemistry

<i>Gyulnazarian A. Kh., Khachatryan N. Gh., Saakian T. A., Kinoyan F. S., Garbuzova I. A., Aleksanian V. T., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLXXVI. Molecular Complexes of Bromine and Iodine with 1,4-bis-Ammonium Salts Containing 2,3-Unsaturated Common Groups	297
<i>Guevorkian A. A., Kazarian P. I., Khizantian N. M., Panossian G. A.</i> — Certain Reactions of 3-Methyl-3-formyltetrahydrofuran	301
<i>Guevorkian L. M., Grigorian L. G., Babayan V. O., Sargsian A. B., Panossian G. A., Badanian Sh. O.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. CL. The Regiochemistry of the Halogenoarylation of Tertiary Vinyl-acetylenic Carbinols and Their Ethers	309
<i>Vartanian S. A., Abgarian E. A.</i> — Preparation and Reduction of Enamines of Six-Membered Hydrogenated Heterocyclic 4-Ketones Containing Oxygen, Nitrogen and Sulphur	316
<i>Grigorian G. S., Asatryan E. M., Malkhassian A. Ts., Martirosian G. T.</i> — Separation of Low Molecular Organic Chlorine Compounds from Polymer Materials in Wastes of Chloroprene Production from Butadiene Using Liquid Diaphragms	323

Short Communications

<i>Lusararian A. P., Paronikian D. G., Vardanian I. A.</i> — On the Rate Constant of the Epoxidation Reaction of Alkenes by Perpropionic Acid	329
<i>Khrimian A. P., Karapetian A. V., Tseruntan V. V., Darbinian E. G., Badanian Sh. O.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. CXV. Synthesis and Polymerization of 1,3-Dimethyl-5-vinyl and 1,5-Dimethyl-3-vinyl-pyrazoles	331
<i>Yeritsian M. L., Safarian E. P., Avakian S. N.</i> — Investigation of Diallyl-isocyanurate and Diallylisocyanurate Ammonium Metal Complexes by a Thermogravimetric Method	333

Chronicle

Mkrian G. M.	337
-------------------------------	-----