

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Կ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ա Լ Ն Գ Ր Ա

Գ. Լ. Գրիգորյան, Մ. Լ. Իճեհյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հակոբյան, Զ. Ա. Մամեդյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Մանույան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ֆ. Վ. Միրզոյան, Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ. խմբագրի), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Լ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պետրոսյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Вардамян, С. А. Вартанян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,
А. А. Матнишян, С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора),
Ф. В. Мирзоян, А. Б. Налбандян (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.11.127

КОНЦЕНТРАЦИОННО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОФИЛИ
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ХОЛОДНОГО ПЛАМЕНИ
АЦЕТАЛЬДЕГИДА С КИСЛОРОДОМ

А. К. АПОЯН, Г. А. АРУТЮНЯН, Г. К. АРЦРУНИ,

М. А. БЕИБУТЯН и **А. Б. НАЛБАНДЯН**

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 I 1986

Изучен процесс окисления ацетальдегида в режиме холодного пламени. Получены профили стабильных компонентов, разогрева и интенсивности хемилюминесценции по всей зоне пламени.

Показано, что максимальные скорости образования продуктов, расходования реагентов, а также разогрева наблюдаются в одной и той же области пламени ($l=1$ см). Максимальная интенсивность хемилюминесценции наблюдается в начальной зоне пламени ($l=0$ см).

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 14.

При изучении процесса низкотемпературного окисления ацетальдегидов установлено, что основные закономерности и характеристики процесса обусловлены гетерогенно-радикальным распадом перекисных соединений [1—5]. В связи с этим представляет интерес исследование окисления ацетальдегида в режиме холодного пламени, механизм которого к настоящему времени далеко не выяснен. В значительной степени такое положение обусловлено тем, что в предложенных ранее экспериментальных методах исследования холодных пламен углеводородов [6—10] вклад нехимических факторов (большие температурные градиенты, наличие конвективного теплообмена, применение перемешивающих устройств) заметно осложняет количественную интерпретацию полученных результатов.

В настоящей работе поставлена цель определить кинетические характеристики холодного пламени ацетальдегида с кислородом в условиях, в которых роль нехимических факторов сведена к минимуму. Такая постановка задачи позволит, в частности, проводить в дальнейшем математическое моделирование процесса, выявить роль гетерогенных реакций, играющих, как уже отмечено, важную роль в окислении ацетальдегида. Для решения поставленной задачи предложена методика стабилизации и зондирования пламени, ранее опробованная для исследования закономерностей модельного разветвленно-цепного окисления водорода [11, 12].

Опыты проводили на вакуумно-струевой установке, блок-схема которой представлена на рис. 1. Предварительно очищенная и перемешанная эквимольная смесь ацетальдегида с кислородом через систему ре-

гулировки и измерения параметров струи 1 поступала в обработанную плавиковой кислотой пирексовую трубку 2 с внутренним диаметром 2,8 мм, нагреваемую электропечью 3. С обоих торцов реакционного сосуда вставлены насадки в виде пучка пирексовых капилляров 4 и 4', диаметр которых не превышает 2 мм. Имея набор подобных насадок различной длины, можно смещать реакционную зону с участком равномерного распределения температуры печи, т. к. в узких пирексовых капиллярах горячая смесь не воспламеняется. Температуру пламени измеряли с помощью подвижных термопар 5' и 5'' (Х-А1, 0,2 мм), помещенных по центру и вдоль внутренней стенки реактора. 5' и 5'' дифференциально соединены с термопарой 5''', помещенной у наружной стенки реактора. Таким образом можно измерять как абсолютные, так и относительные (саморазогревные) аксиальные и радиальные температурные профили пламени. Отметим, что в условиях наших опытов радиальные градиенты не превышали 3—5 градусов. Наряду с температурой

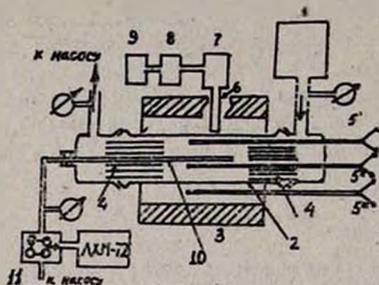


Рис. 1. Блок-схема вакуумно-струевой установки.

измеряли и профили хемилюминесценции пламени. С этой целью на корпусе электропечи проделаны узкие отверстия, которые не нарушают равномерность температурного распределения печи и позволяют с помощью системы кварц-стекловолоконные световоды 6, фотоэлектронный умножитель 7, усилитель 8, осциллограф 9 регистрировать интенсивность хемилюминесценции. Временное и пространственное постоянство профилей

температуры и хемилюминесценции по ходу каждого опыта служат критерием стабильности параметров и характеристик пламени.

Для отбора проб из пламени в центральный капилляр стабилизатора 4 вводим подвижный пробоотборник 10, внутренний и внешний диаметр которого составляют соответственно 1,0 и 1,4 мм. Такие параметры обеспечивают быстрое тушение реакции внутри зонда и лишь незначительно нарушают характеристики пламени [10].

Корректность зондового метода отбора проб для анализа реакционной смеси проверена дополнительными опытами, в которых конец зонда был выведен из зоны пламени в поток исходной смеси, в то время как корпус зонда находился в пламени. Анализ взятой пробы не показал расходования реагентов, что свидетельствовало об отсутствии химических процессов внутри пробоотборника.

Проба газов через систему дозаторов 11 и напуска [13] поступает непосредственно в хроматограф ЛХМ-72 и в специальную ловушку для йодометрического и фотоколориметрического анализа. Условия хроматографического анализа приведены в таблице. Формальдегид анализировался на фотоэлектрическом однолучевом колориметре марки «Spectromot 401». Концентрации надкислоты определяли йодометрически в солянокислой среде мгновенным титрованием [5].

Измерение максимальных разогревов внутри пламени (рис. 2) показало, что с повышением температуры реактора разогревы уменьшаются. Так например, с повышением температуры от 493 до 733 К максимальный разогрев падает примерно в 4 раза.

Таблица

Условия хроматографического анализа
($T = 373\text{K}$, ДТП, газ-носитель He , $W_{\text{He}} = 28 \text{ мл/мин}$).

Адсорбент	Длина колонки, м	Диаметр колонки, м	Анализируемое вещество
Полиэтиленгликольадипинат	2,5	0,004	CH_3CHO , CH_3OH
Цеолит (0,25 – 0,5)	2,5	0,004	O_2 , CO
Полисорб-1	3,0	0,004	CO_2 , C_2H_6 , H_2O , CH_3OH
Силикагель	2,5	0,004	C_2H_6 , CH_4

Характерные профили стабильных компонентов представлены на рис. 3. Из сопоставления этих данных следует, что максимумы скоростей образования веществ и расходования реагентов совпадают с максимумом скорости повышения температуры пламени. Вместе с тем наблюдается нарушение симбатности между температурным, концентрационными профилями и профилем интенсивности хемилюминесценции (рис. 3).

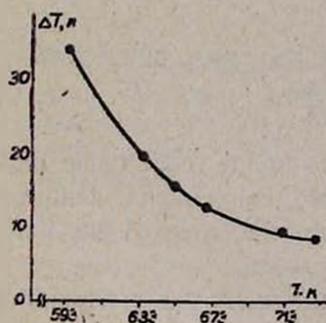


Рис. 2. Профиль разогрева реакционной смеси в зависимости от температуры проведения опытов. $\text{CH}_3\text{CHO} : \text{O}_2 = 1 : 1$, $P = 50 \text{ тор}$, средняя по сечению скорость струи — $7,5 \text{ см/с}$.

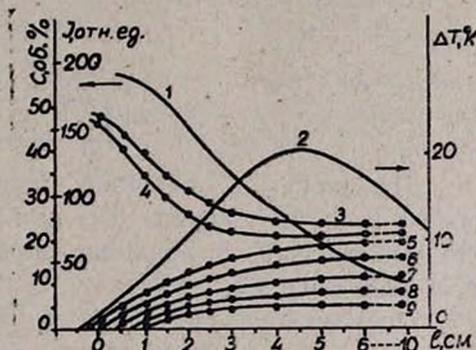


Рис. 3. Профили интенсивности хемилюминесценции, температуры и концентрации стабильных компонентов холодного пламени. $T = 653\text{K}$, $P = 50 \text{ тор}$, $\text{CH}_3\text{CHO} : \text{O}_2 = 1 : 1$. 1 — интенсивность хемилюминесценции, 2 — саморазогрев пламени, 3 — O_2 , 4 — CH_3CHO , 5 — CO , 6 — H_2O , 7 — CH_3OH , 8 — CO_2 , 9 — CH_2O .

Основными продуктами реакции являются CO , H_2O , CO_2 , CH_3OH , CH_2O . Обнаружены также следы (0,5%) уксусной и надуксусной кислот. Как видно из рис. 3, при $l = 4 \text{ см}$ кинетические кривые всех продуктов выходят на плато. Одновременно наблюдается достижение ма-

ксимального разогрева смеси. Максимальная концентрация CH_2O в пламени достигает 6%. H_2O_2 не обнаружена. Баланс по продуктам сходится с точностью до 1%. В отличие от [14] в наших опытах наряду с CH_4 обнаружен также C_2H_6 . Оба продукта образуются в незначительных количествах (до 1%). Отметим также, что максимальные количества образующейся окиси углерода в два раза превышают CO_2 (рис. 3).

Авторы выражают благодарность А. Г. Гаспаряну и С. Оганяну за помощь при конструировании экспериментальной установки.

ԹԹՎԱՄՆԻ ՀԵՏ ԱՅԵՏԱԼԴԵԶԻԴԻ ԿԱՅՈՒՆԱՅՎԱԾ ՍԱՌԸ ԲՈՅԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻՈՆ-ՋԵՐՄԱՍԻԻՃԱՆԱՅԻՆ ՊՐՈՅԻԼՆԵՐԸ

Ա. Կ. ԱՓՅԱՆ, Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Գ. Կ. ԱՐՏՐՈՒՆԻ,

Մ. Հ. ԲԵՅԲՈՒԹՅԱՆ և

Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ացետալդեհիդի օքսիդացման պրոցեսը սառը բոցի տիրույթում: Ստացված են կայուն բաղադրիչների, ներտաքացման և քեմիլյումինեսցենցիայի բաշխման կորեբը բոցի ամբողջ տիրույթում:

Ցույց է տրված, որ արգասիքների առաջացման, ռեազենտների ծախսման, ինչպես նաև ներտաքացման առավելագույն արագությունները դիտվում են բոցի միևնույն տիրույթում ($l=1$ սմ): Քեմիլյումինեսցենցիայի առավելագույն ինտենսիվությունը դիտվում է բոցի սկզբնական տիրույթում:

THE ACETALDEHYDE CONCENTRATION TEMPERATURE PROFILES OF STABILIZED COOL FLAME OF ACETALDEHYDE WITH OXIGEN.

A. K. APOYAN, G. A. ARUTJUNIAN, G. K. ARTSRUNI, M. A. BEYBUTIAN

and **A. B. NALBANDYAN**

The process of oxidation of acetaldehyde in the cool flame regime has been investigated. The profiles of stable components, temperature and intensity of chemiluminescence all over the zone of the flame have been obtained.

The maximum rate of the formation of products, the consumption of reagents and self-heating are being observed in the same region of flame ($l = 1$ cm).

The maximum intensity of chemiluminescence takes place in the initial zone of flame ($l = 0$ cm).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Նալբանդյան Ա. Բ., Մանտաշյան Ա. Ա. — Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, АН Арм. ССР, 1975.
2. Արուստամյան Ա. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — ДАН СССР, 1981, т. 256, № 5, с. 1145.
3. Արուստամյան Ա. Ա., Արությունյան Գ. Ա., Ժեմիրչյան Մ. Ս., Նալբանդյան Ա. Բ. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 59.
4. Վարձանյան Ի. Ա. — Гетерогенное разветвление гомогенных цепей в процессах газофазного окисления органических соединений. Дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук, Ереван, 1980.

5. Арцруни Г. К. — Роль гетерогенных факторов в предхолоднопламенном окислении ацетальдегида. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1985.
6. Raushels J. F., Carlier M., Sochet L. R. — *Phys. Chem.* 1982, № 86, p. 4330.
7. Gray B. F., Jones J. C. — *Comb. and Flame*, 1984, № 57, p. 3.
8. Погосян М. Дж., Гукасян П. С., Манташян А. А. — *Арм. хим. ж.*, 1982, т. 35, № 5, с. 288.
9. Манташян А. А., Погосян М. Д., Гукасян П. С. — *Арм. хим. ж.*, 1980, т. 33, № 1, с. 82.
10. Фристром, Вестенберг — Структура пламени. М., Металлургиздат, 1969.
11. Арутюнян Г. А. — Закономерности некоторых разреженных пламен и нестационарное состояние контактирующей поверхности. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1980.
12. Азатян В. В., Арутюнян Г. А. — *ДАН СССР*, 1978, т. 238, № 1, с. 119.
13. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. — Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л., Химия, 1978.
14. Bradley J. N., Jones G. A., Shirrow G., Tipper — *Tenth, Symposium on Combustion*, 1965, p. 139.

Армянский химический журнал, т. 40, № 2, стр. 81—92 (1987 г.)

УДК 541.124.7

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ И ИНИЦИИРОВАНИЕ МНОГОЦЕНТРОВЫХ НЕРАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

Л. А. ТАВАДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VII 1986

Рассмотрена формальная кинетика многоцентровых неразветвленных цепных реакций и определены условия их избирательного ингибирования и инициирования. Определены условия избирательного ингибирования реакций жидкофазного окисления α -мстилакролена.

Библ. ссылок 6.

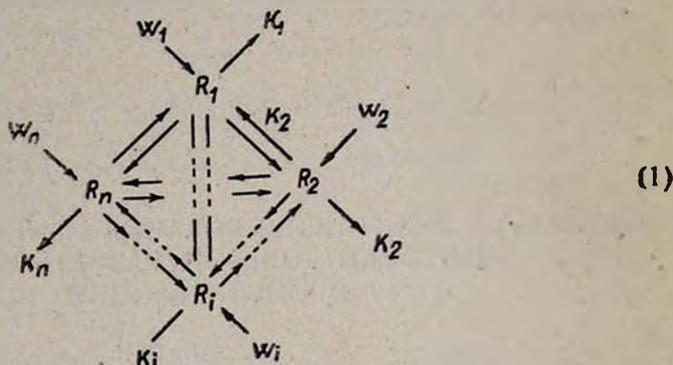
Повышение селективности химических реакций, в частности, цепных реакций окисления органических соединений, является одной из важных задач химии и химической технологии [1]. Очень часто в цепном процессе участвуют несколько активных центров—радикалов, и невысокая селективность по целевому продукту обусловлена маршрутами реакций, приводящих к образованию побочных продуктов.

Для повышения селективности данных реакций в работах [2—4] на примерах совместного окисления альдегидов и олефинов и окисления непредельных альдегидов предложен принцип избирательного ингибирования нежелательного направления реакций введением небольших добавок ингибитора. В работах [2—4] показано, что условиями, обеспечивающими избирательное ингибирование в вышеуказанных реакциях, являются: 1) отсутствие реакции превращения полипероксильных радикалов, ответственных за образование нежелательных продуктов, в ацилпероксильные, приводящие к образованию целевых продуктов; 2) избирательная реакция ингибитора с радикалом, ответственным за понижение селективности химической реакции.

В настоящей работе рассмотрена формальная кинетика многоцентровых неразветвленных цепных реакций и определены условия избирательного ингибирования, а также избирательного инициирования данных реакций для случая, когда в цепном процессе участвует произвольное число активных центров.

При описании общих закономерностей цепной реакции достаточно одноцентровое рассмотрение данных реакций [5]. При исследовании возможности изменения относительных скоростей маршрутов реакций в настоящей работе использовано многоцентровое рассмотрение цепных реакций.

Многоцентровую неразветвленную реакцию с линейными стадиями превращения радикалов можно представить в виде следующей формальной схемы:



R_i — радикал, участвующий в многоцентральной цепной реакции.

Стрелками между радикалами R_i и R_n обозначаются реакции, приводящие к превращению радикалов друг в друга.

k_{ji} — эффективная константа скорости превращения радикала R_j в радикал R_i ; k_i — константа скорости реакции гибели радикала R_i ; W_i — скорости реакции инициирования, приводящих к образованию радикала R_i .

Цепной процесс образования продукта A_i с участием радикала R_i осуществляется посредством цепей, инициированных различными радикалами. Часто средние значения длины цепей, генерированных разными радикалами (v_i^j), равны между собой, как это имеет место, например, в цепной реакции водорода с хлором [5], в общем случае могут отличаться.

Величина v_i^j , согласно Семенову [5], равна отношению вероятности продолжения цепи (α_i^j) к вероятности гибели цепи (β_i^j). В цепной реакции с линейными превращениями радикалов (1) величина α_i^j/β_i^j не зависит от скорости генерации других радикалов, участвующих в цепном процессе, и скорость образования продукта A_i можно представить в виде следующей суммы:

$$W_{A_i} = \sum_{l=1}^n W_l v_i^l = \sum_{l=1}^n W_l \alpha_i^l / \beta_i^l \quad (2)$$

l — номер произвольного радикала, по которому производится суммирование.

Из уравнения (2) имеем:

$$v_j^l = \frac{\partial W_{A_l}}{\partial W_j} = C_j^l W_{A_l} / W_j, \quad (3)$$

где

$$C_j^l = \frac{\partial W_{A_l}}{\partial W_j} \frac{W_j}{W_{A_l}} \quad (4)$$

C_j^l — определяется как ценность скорости иницирования радикалов R_j в скорости образования продукта A_l и характеризуется отношением относительного изменения скорости образования продукта A_l к относительному изменению скорости иницирования W_j .

Из уравнений (2) и (3) имеем:

$$\sum_{l=1}^n C_j^l = 1 \quad (5)$$

Средняя длина цепи образования продукта A_l в многоцентровой цепной реакции представляет собой среднюю величину из средних значений длины цепей v_j^l , зародившихся посредством разных радикалов.

$$v_{cp}^l = \frac{\sum_{l=1}^n W_l v_j^l}{\sum_{l=1}^n W_l} = \frac{W_{A_l}}{\sum_{l=1}^n W_l} \quad (6)$$

и

$$v_j^l = C_j^l v_{cp}^l \frac{\sum_{l=1}^n W_l}{W_j}$$

В случае, когда ценность C_j^l скорости иницирования W_j в скорости образования продукта A_l равна доле W_j в суммарной скорости иницирования, длина цепи образования продукта A_l из радикала R_j равна средней длине цепи образования A_l , т. е. при

$$C_j^l = \frac{W_j}{\sum_{l=1}^n W_l}, \quad v_j^l = v_{cp}^l \quad (7)$$

Как следует из формулы (3), радикалы, участвующие в многоцентровом процессе, вносят различный вклад в скорость образования данного продукта. Последний факт позволяет предполагать возможность изменения относительных скоростей образования продуктов реакций при изменении скорости генерации или гибели радикала R_l .

Снижение и рост скорости образования продукта A_j относительно скорости образования продукта A_i при введении в реакционную систему соответственно ингибитора или инициатора радикальных реакций определяется как избирательное ингибирование или иницирование многоцентровых цепных процессов.

Условие избирательного ингибирования или иницирования многоцентровой цепной реакции в момент времени t можно записать в виде:

$$\delta_j^t = \frac{dW_{A_i} W_{A_j}}{dW_{A_j} W_{A_i}} \ll 1 \quad (8)$$

δ_j^t — коэффициент избирательного ингибирования или иницирования. Можно определить также средний коэффициент ингибирования и иницирования:

$$\bar{\delta}_j^t = \frac{(W_{A_i} - W_{A_i}^0)/W_{A_i}^0}{(W_{A_j} - W_{A_j}^0)/W_{A_j}^0} \quad (9)$$

Поскольку чаще всего интересует не относительное изменение W_{A_j} , а относительное изменение количества образованного продукта A_j к моменту времени τ , то условие избирательного ингибирования и иницирования многоцентровых цепных процессов следует в этом случае записать в виде:

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \delta_j^t dt \ll 1. \quad (10)$$

Учитывая, что $W_{A_j} = k[RH_j][R_j]$, неравенство (8) запишем:

$$\frac{d[RH_i]/[RH_i] + d[R_i]/[R_i]}{d[RH_j]/[RH_j] + d[R_j]/[R_j]} \ll 1 \quad (11)$$

В случае, когда RH является исходным соединением, условие (11) можно преобразовать в виде:

$$\frac{d[R_i][R_j]}{d[R_j][R_i]} \ll 1 \quad (12)$$

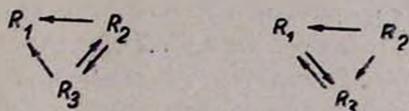
Следует отметить, что условие (12) при малых степенях превращения исходных соединений характеризует не только условие избирательности ингибирования в момент t , но и в процессе в целом.

Используя выражение (8), условие избирательного ингибирования можно представить следующим неравенством:

$$\delta_j^m \delta_m^n \delta_n^p \dots \delta_q^t \ll 1 \quad (13)$$

Для более ясного представления сущности условий (12) и (13) рассмотрим цепную реакцию, для которой элементы неравенства (13)

не превышают единицу. Тогда условие (13) следует понимать как необходимость, чтобы в любой цепочке превращений радикала R_j в радикал R_i существовало, по крайней мере, одно превращение $R_m \rightarrow R_n$, для которого коэффициент ингибирования $\delta_m^n \ll 1$. Если условно обозначить стрелкой, когда $\delta > 1$ и отсутствие стрелки при $\delta \ll 1$, то для трехцентровой цепной реакции две возможности избирательного ингибирования продукта A_1 при взаимодействии ингибитора с радикалом R_1 можно представить следующими условными схемами:



Используя (8), δ_j^i можно выразить как

$$\delta_j^i = \frac{dW_{A_1}/d[\text{иниц.}] [W_{A_1}]}{dW_{A_j}/d[\text{иниц.}] [W_{A_1}]} = \frac{\sum_{l=1}^n k_l^0 v_l^i \sum_{l=1}^n W_l v_l}{W_{A_1} \sum_{l=1}^n k_l^0 v_l} \quad (14)$$

где $k_l^0 = W_l/[\text{иниц.}]$, а $[\text{иниц.}]$ — концентрация инициатора.

Для случая, когда длины цепей образования A_j из различных радикалов близки по величине и инициатор только генерирует радикалы R_j , согласно (14), имеем:

$$v_j^i = \delta_j^i v_{\text{ср}}^i \quad (15)$$

Согласно (15) и (12), в этом случае условие избирательного иницирования образования продукта A_j , непосредственно при участии радикала R_j , требует, чтобы длина цепи образования продукта A_1 , генерируемой радикалом R_j , была намного меньше средней длины цепи образования продукта A_1 в суммарном цепном процессе.

$$v_j^i \ll v_{\text{ср}}^i \quad (16)$$

Определим условия избирательного ингибирования образования продукта реакции A_j относительно продукта A_1 в случае, когда ингибитор взаимодействует только с одним радикалом R_n . В этом случае вероятность гибели цепи, иницированной радикалом R_1 , можно представить как

$$\beta_1^i = \alpha_1^i + \gamma_1^i [\text{инг.}] \quad (17)$$

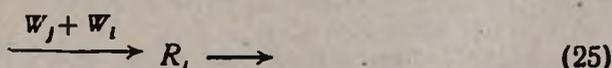
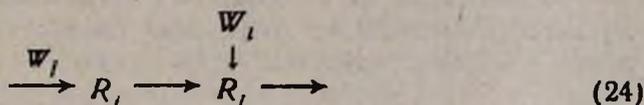
где $[\text{инг.}]$ — концентрация ингибитора, α_1^i — вероятность гибели цепи, иницированной радикалом в отсутствие ингибитора.

$$D_i = \begin{vmatrix} \sum k_1 & -k_{s1} \dots W_1 \dots -k_{n1} \\ -k_{12} & \sum k_2 \dots W_2 \dots -k_{n2} \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \\ -k_{1n} & -k_{2n} \dots W_n \dots \sum k_n \end{vmatrix} \quad (22)$$

$$D = \begin{vmatrix} \sum k_1 & -k_{s1} \dots -k_{i1} \dots k_{n1} \\ -k_{12} & \sum k_2 \dots -k_{i2} \dots -k_{n2} \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \\ -k_{1n} & -k_{2n} \dots -k_{in} \dots \sum k_n \end{vmatrix} \quad (23)$$

Детерминант n -го порядка D_i образуется из детерминанта D при замене i -го столбца на свободные члены системы уравнений (20).

Используя уравнения (21—23) нетрудно показать, что если в схеме (1) присутствует элемент типа (24), где зародившийся радикал R_i имеет единственный путь превращения в радикал R_j , то данный элемент можно преобразовать в элемент (25), при этом порядок детерминантов (22), (23) уменьшится на единицу.



Разложим детерминант D_i по i -ому столбцу

$$D_i = (-1)^{i+1} W_1 |M'_1|_i + \dots + (-1)^{i+n} W_n |M'_n|_i \quad (26)$$

где $|M'_j|_i$ — минор детерминанта D_i , отвечающий элементу W_j , который получается из D_i вычеркиванием i -го столбца и j -ой строки [6].

Из уравнений (21) и (26) имеем:

$$W_{A_j} = k_{\text{эф}} [R_i] = k_{\text{эф}} |(-1)^{i+1} W_1 |M'_1|_i + \dots + (-1)^{i+n} W_n |M'_n|_i| / D \quad (27)$$

Уравнение (27) подтверждает справедливость выражения (2), основанного на представлении скорости образования продукта A^i в виде суммы скоростей цепных превращений, генерируемых различными радикалами. Согласно (27),

$$v_i^i = k_{\text{эф}} (-1)^{i+j} |M'_j|_i / D \quad (28)$$

Используя (12), (21), условие избирательного ингибирования и инницирования можно записать в следующем виде:

$$\delta_j^i = \frac{D_i D^0 / D_i^0 D - 1}{D_j D_j^0 / D_j^0 D - 1} \ll 1 \quad (29)$$

Условие (29) можно переписать для избирательного ингибирования и инициирования, соответственно, как:

$$D_i/D_i^0 \gg D_j/D_j^0 \quad (30)$$

и

$$D_i/D_i^0 \ll D_j/D_j^0$$

D_i^0 , D_j^0 — значения детерминантов D_i и D_j при концентрации ингибитора и инициатора, равной нулю.

При избирательном ингибировании многоцентровых цепных реакций очень важно определить интервал используемых концентраций ингибитора. Возможно, что концентрация ингибитора влияла бы на выполнимость условия избирательного ингибирования (29), однако интервал используемой концентрации ингибитора определяется также ограничениями на скорости образования продуктов реакций A_i и A_j . При этом нижняя граница концентрации ингибитора рассчитывается из неравенств:

$$W_{A_j}^0/W_{A_i} > p \quad \text{или} \quad D_i^0 D_i/D_j D_j^0 > p \quad (31)$$

Верхняя граница используемой концентрации ингибитора определяется ограничением на допустимое (m раз) падение скорости образования целевого продукта A_i .

$$W_{A_i}^c/W_{A_i} < m \quad \text{или} \quad D_i^0 D_i/D_j D_j^0 < m \quad (32)$$

Следует отметить, что одновременное соблюдение неравенств (31), (32) возможно только при выполнении условия избирательного ингибирования (29). Таким образом, интервал используемой концентрации ингибитора можно определить, решив неравенства (29), (31), (32). В тех случаях (см. выше), когда изменение скорости образования продуктов A_i и A_j в момент времени τ не характеризует суммарное количество образовавшихся в реакции продуктов A_i и A_j , интервал необходимой концентрации ингибитора определяется из неравенства (10), а также следующих неравенств:

$$\frac{\int_0^{\tau} W_{A_j}^c dt}{\int_0^{\tau} W_{A_j} dt} > p, \quad \frac{\int_0^{\tau} W_{A_i}^0 dt}{\int_0^{\tau} W_{A_i} dt} < m \quad (33)$$

Очевидно, что одновременному соблюдению условий (31) и (32) способствует избирательное воздействие ингибитора, т. е. ингибитор с большей вероятностью должен реагировать с радикалами, которые приводят к снижению величины W_{A_j} , и с меньшей вероятностью с радикалами, которые приводят к снижению величины W_{A_i} .

Таким образом, интервал используемой концентрации ингибитора, который приводит к увеличению отношения W_{A_1}/W_{A_1} в многоцентровом цепном процессе, определяется ограничениями на W_{A_1} и W_{A_1} , а также условием $\xi_j \ll 1$.

Определим условие избирательного ингибирования продукта A_1 для двухцентральной цепной реакции. Из неравенства (30) получим:

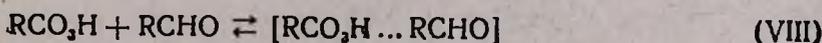
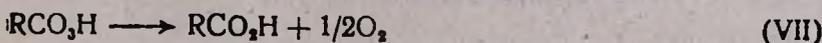
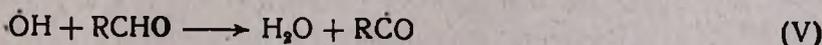
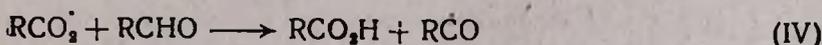
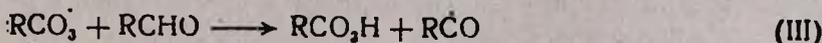
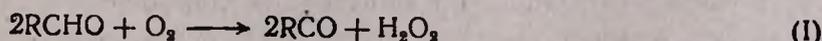
$$\{k_2^0 + k_{21}(1 + W_2/W_1)\}/k_2 \gg \{k_1^0 + k_{12}(1 + W_1/W_2)\}/k_1 \quad (34)$$

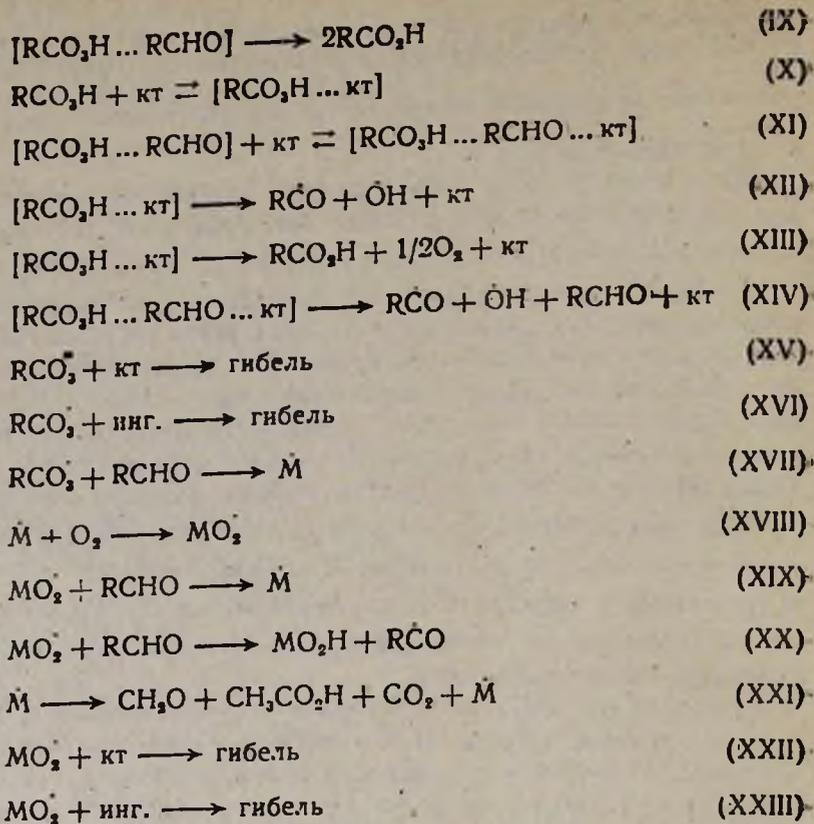
Избирательное ингибирование продукта A_1 для двухцентральной цепной реакции выполняется при условии, когда скорость гибели радикала R_1 с участием ингибитора превышает скорость превращения радикала R_1 в радикал R_2 , и одновременно когда скорость гибели радикала R_2 не намного превышает скорость превращения радикала R_2 в радикал R_1 . По всей вероятности, условие избирательного ингибирования (8) определяется скоростью гибели радикала R_j и скоростью превращения радикала R_j в R_i . При этом под гибелью радикала R_j и его превращением в радикал R_i подразумевается не только непосредственная реакция с участием радикала R_j , но и возможность данных превращений посредством ряда реакций с участием других радикалов цепного процесса.

Неравенство (30) в общем случае нельзя использовать для определения условий избирательного ингибирования многоцентровых вырожденно-разветвленных цепных реакций, поскольку при изменении концентрации ингибитора будут меняться и скорости вырожденного разветвления. Однако для простых случаев, когда введение ингибитора в реакционную систему незначительно влияет на скорость вырожденного разветвления или данное изменение можно оценить, для вычисления условия избирательного ингибирования можно использовать неравенство (30).

Определим условие избирательного ингибирования цепной реакции окисления α -метилакролеина в жидкой фазе в присутствии катализатора и ингибитора.

Цепной процесс окисления α -метилакролеина в жидкой фазе на основании экспериментальных данных и их теоретического обсуждения представляется совокупностью следующих стадий [4]:



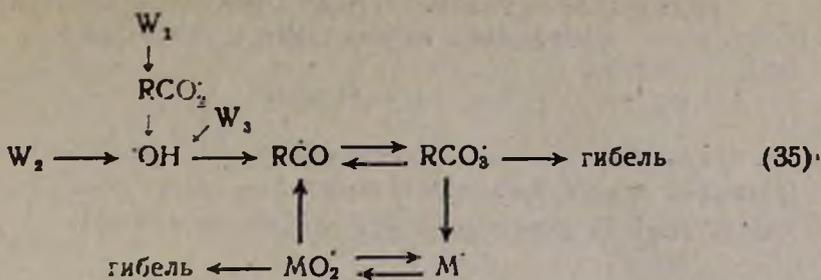


где RCHO — α -метилакролеин, RCO — ацильный радикал, M — ацильный полипероксильный радикал, кт — катализатор.

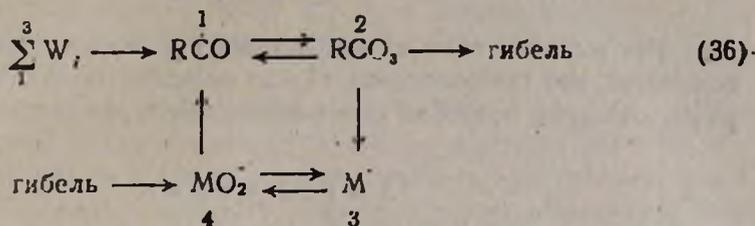
В реакции жидкофазного окисления α -метилакролеина образуются продукты реакций (II—XIV) с участием альдегидной группы (α -метилакриловая и α -метилперакриловая кислоты) и продукты реакций (XVIII—XXIII) с участием двойной связи (формальдегид, уксусная кислота, двуоксид углерода, полипероксид).

Как видно из схемы жидкофазного окисления α -метилакролеина, продуктом реакции, ответственным за вырожденное разветвление цепей, является α -метилперакриловая кислота. Поскольку нас интересует условие избирательного ингибирования, при котором скорость образования целевых продуктов, в том числе α -метилперакриловой кислоты, не изменяется, можно с хорошей точностью не учитывать изменение скорости вырожденного разветвления при введении в реакционную систему ингибитора.

С целью определения условия, при котором возможно избирательное ингибирование образования продуктов реакций с участием двойной связи, представим вышеприведенную совокупность стадий (I—XXIII) реакций жидкофазного окисления α -метилакролеина в виде формальной схемы многоцентрового цепного процесса, аналогичной схеме (1).



Используя преобразование (19), схему (35) можно представить как четырехцентровую цепную реакцию.



Согласно неравенствам (25), (29) и (30), условие избирательного ингибирования нежелательных продуктов, образующихся с участием полипероксильного радикала в реакции жидкофазного окисления α -метилакролеина следующее:

$$\delta_4^2 \ll 1 \quad \text{или} \quad D_2/D_2^0 \gg D_4/D_4^0 \quad (37)$$

При соблюдении неравенства (34) интервал используемой концентрации ингибитора определяется также неравенствами

$$D_4^0 D_1/D_4 D^0 > p, \quad D_2^0 D_1/D_2 D^0 < m \quad (38)$$

Из условий (37), (38) для реакции жидкофазного окисления α -метилакролеина нетрудно аналитически вычислить условие (39) и далее интервал концентрации ингибитора (40), при котором осуществляется избирательное ингибирование нежелательного направления реакции

$$(k_4^0 + k_{41})/k_4 [\text{инг.}] \ll 1 \quad (39)$$

$$(k_4^0 - k_{41})/k_4 \ll [\text{инг.}] < am - b \quad (40)$$

где

$$a = \frac{k_{23}k_4^0 + k_{41}k_2^0 + k_2^0k_4^0}{k_2(k_4^0 + k_{41})}, \quad b = k_{23}/k_2 + k_{41}/k_4$$

Из неравенства (40) следует, что существованию интервала концентрации ингибитора, при котором наблюдается избирательное ингибирование нежелательного направления реакции, способствуют малые значения k_{41}/k_4 и k_2/k_4 , или иными словами, слабая скорость превращения радикала MO_2 в радикал RCO и избирательность взаимодействия ингибитора.

ԲԱԶՄԱԿԵՆՏՐՈՆ ԶՃՅՈՒՂԱՎՈՐՎԱՍ ԵՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ
ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ ԱՐԳԵԼԱԿՈՒՄԸ Ե ՀԱՐՈՒՑՈՒՄԸ

Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ

Դիտարկված է բազմակենտրոն շճյուղավորված շղթայական ռեակցիաների կինետիկան և α -մեթիլակրոլինի հեղուկաֆազ օքսիդացման ռեակցիայի համար որոշված են ընտրողական արգելակման պայմանները:

SELECTIVE INHIBITION AND INITIATION OF MULTICENTRED
NON-BRACHED CHAIN REACTIONS

L. A. TAVADYAN

The formal kinetics of multicentred non-branched chain reactions is considered and the conditions of the selective inhibition of the liquid phase oxidation reactions of α -methylacrolein are determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Эмануэль Н. М. — Проблемы селективности химических реакций. — Усп. хим., 1978, т. 47, с. 1329.
2. Тавадян Л. А., Маслов С. А., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. — ЖФХ, 1977, т. 51, с. 1301.
3. Тавадян Л. А., Маслов С. А., Блюмберг Э. А. — Нефтехимия, 1977, т. 18, № 5, с. 667.
4. Тавадян Л. А., Брин Э. Ф. — Кин. и кат., 1981, т. 22, № 3, с. 752.
5. Семенов Н. Н. — Цепные реакции, Л., Госхимиздат, 1934.
6. Курош — Курс линейной алгебры.

Армянский химический журнал, т. 40, № 2, стр. 92—95 (1987 г.)

УДК 541.127+678.744.422

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСЛЕННОГО
ХЛОРОПРЕНА

Կ. Ա. ՆԵՐՏԵՅԱՆ, Ր. Օ. ՉԱԼՏՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ереванский государственный университет

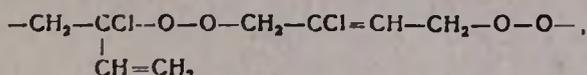
Поступило 9 VII 1985

Показано, что хлоропрен, очищенный четырехкратной вакуумной перегонкой, при пониженных температурах, не подвергается самопроизвольной полимеризации. В процессе окисления хлоропрен полимеризуется за счет разложения образовавшихся перекисных соединений. Зависимость скорости полимеризации от концентрации перекисных соединений подчиняется закономерностям радикальной полимеризации.

Րև. 1, տաբ. 2, ԲԻԲԼ. ՏՏՅՈՒԿ 7.

Актуальность проблемы окисления хлоропрена и изучения дальнейшей полимеризации заключается в том, что образующиеся при окислении хлоропрена перекисные соединения, с одной стороны, активизируют полимеризацию, с другой—ускоряют образование разветвленных и

шитых полимеров, снижая растворимость и способствуя их преждевременной вулканизации [1]. Согласно работам [2, 3], наиболее вероятное строение перекиси, образующейся из хлоропрена, следующее:



что подтверждается увеличением количества омыляемого хлора при окислении хлоропрена. По данным работы [4], окисление промышленного хлоропрена-ректификата при температурах ниже 0° практически не протекает в течение 1,5 ч. Показано также, что при повышении температуры количество перекиси во времени растет. Определена эффективная энергия активации распада перекиси, равная 15,2 ккал/моль. В работах [3, 5] установлено, что наличие в хлоропрене окисленных форм приводит к увеличению скорости полимеризации. В [5] показано также, что процесс полимеризации окисленного хлоропрена протекает аналогично полимеризации под влиянием перекиси бензонла.

В перечисленных работах не приводятся данные по кинетике полимеризации окисленного хлоропрена в массе, а также отсутствуют указания на то, что параллельно с окислением хлоропрена протекает полимеризация.

С этой целью нами проведено кинетическое исследование процесса полимеризации, протекающего параллельно с окислением хлоропрена, а также зависимости скорости полимеризации хлоропрена от количества перекисных соединений при дозированном окислении.

Экспериментальная часть и обсуждение

Предварительно очищенный 4-кратной вакуумной перегонкой при пониженной температуре хлоропрен подвергался окислению на кислородной установке при 25° и постоянном перемешивании при атмосферном давлении. Через каждые 20 мин отбиралась проба и определялось количество перекиси йодометрическим способом [6]. За полимеризацией в процессе окисления наблюдали рефрактометрически. Для этого были построены калибровочные кривые зависимости показателя преломления от концентрации растворенного в стабилизированном мономере полихлоропрена. По этой кривой сравнением с показателем преломления окисленного хлоропрена определялась степень конверсии. Данные, связывающие концентрацию перекисей со степенью конверсии, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Время, мин	[O ₂] · 10 ² , моль/л	[ROOR] · 10 ³ , моль/л	Процент конверсии
20	3,01	2,57	0,51
40	5,18	5,54	1,25
60	7,68	9,02	1,87
80	16,09	15,26	2,50
100	24,08	20,49	3,10
120	28,70	25,01	3,70

Кинетика полимеризации предварительно окисленного хлоропрена изучалась dilatометрически. Установлено, что 4-кратно перегнанный на вакуумной установке при пониженных температурах хлоропрен в течение 2 ч не полимеризуется при 25°. Согласно работе [4], при наличии окисленных форм в хлоропрене достаточно температур выше 0° для того, чтобы хлоропрен полимеризовался с измеримой скоростью, т. е. отсутствие полимеризации при 25° в течение 2 ч может служить гарантией практически полной очищенности хлоропрена от перекисей. Очищенный таким образом хлоропрен окислялся на установке поглощения кислорода строго определенное время, после чего на вакуумной установке откачивался растворенный в нем непрореагированный кислород. Далее изучалась кинетика полимеризации окисленного хлоропрена. Концентрация перекисей определялась до начала полимеризации. Температура термостата сохранялась равной 25° ± 0,1. В табл. 2 приведены значения скорости полимеризации хлоропрена при 25° в зависимости от концентрации перекисных форм в окисленном хлоропрене.

Таблица 2

$[ROOR] \cdot 10^4$, моль/л	$W_{\text{пол}} \cdot 10^4$, моль/л·с
1,75	2,57
7,00	6,70
17,50	10,95
27,40	12,54
160,95	33,00

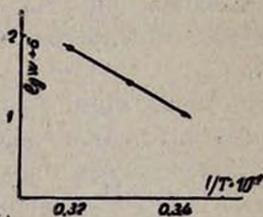


Рис. Аррениусовская зависимость для определения эффективной энергии активации полимеризации окисленного хлоропрена.

Линейность зависимости скорости полимеризации от $[ROOR]^{0,5}$ говорит о том, что полимеризация окисленного хлоропрена подчиняется закономерностям инициированной радикальной полимеризации.

При фиксированной концентрации перекиси $2,07 \cdot 10^{-3}$ моль/л определена эффективная энергия активации полимеризации (рис.), равная 17,7 ккал/моль. Определение энергии активации проводилось в интервале до 40°, т. к. при более высоких температурах происходит также интенсивное окисление полихлоропрена, что может привести к ложным значениям эффективной энергии активации полимеризации. В работе [7] утверждается, что при полимеризации окисленного хлоропрена в системе имеет место наличие двух типов перекисных инициаторов, распад которых соответствует параметрам уравнения Аррениуса $E_1 = 18,5 \pm 0,1$ и $E_2 = 16 \pm 3$ ккал/моль, с сильно отличающимися значениями предэкспонентов. В нашем случае анализ кривых полимеризации окисленного хлоропрена приводит к одному значению энергии активации (17,7 ккал/моль), причем никаких отклонений не замечается, что говорит о наличии в системе одного типа инициатора.

Տույց է տրված, որ ցածր շերմաստիճանների և ճնշման տակ քառակի թորված քլորոպրենը չի ենթարկվում ինքնաբերաբար պոլիմերման: Օքսիդացման ընթացքում քլորոպրենը պոլիմերվում է իր մեջ առաջացած պերօքսիդային միացությունների քայքայման հետևանքով: Պոլիմերացման արագության կախումը պերօքսիդային միացությունների կոնցենտրացիայից ենթարկվում է հարուցված ռադիկալային պոլիմերացման օրինաչափություններին:

THE POLYMERIZATION KINETICS OF OXIDIZED CHLOROPRENE

K. A. NERSESSIAN, R. H. CHALTIKIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been demonstrated that chloroprene purified by four subsequent low-temperature vacuum distillations undergoes no spontaneous polymerization. In the oxidation process chloroprene polymerizes due to the decomposition of peroxide compounds formed in it. The dependence of polymerization rate upon the concentration of peroxide compounds is submitted to radical polymerization law regularities.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Williams J., Walker H. — Ind. Eng. Chem., 1933, vol. 25, p. 199.
2. Kern W., Stelman J. — Makromol. Chem., 1951, vol. 1, № 2, p. 199.
3. Клябанский А. Л., Сорокина Р. М. — ЖПХ, 1962, т. 35, с. 2735.
4. Амбарцумян А. Х., Хайкина Х. С., Атоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 4, с. 290.
5. Kern W., Jockosoh H., Wolfram A. — Makromol. Chem., 1950, vol. 43, p. 213.
6. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. — Анал. хим. пероксидных соед., М., Химия, 1978, с. 23.
7. Ebdon J. R., Lehrle R. S., Robb J. C. — Kinetics and Mech. Polyreachs., препринт, Будапешт, 1969, т. 3, с. 11.

Армянский химический журнал, т. 40, № 2, стр. 95—99 (1987 г.)

УДК 547.292.39 : 542.921.2.541.127

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НАДМУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

П. С. АТАЯН, Л. А. НЕРСЕСЯН, А. М. ТЕР-СТЕПАНЯН, Н. П. ЛОБАНОВА,
В. Г. ХАРЧУК, Л. А. ПЕТРОВ и И. П. КОЛЕНКО

Ереванское производственное объединение «Ереванвитамины»
Институт химии УНЦ АН СССР, Свердловск

Поступило 26 VI 1985

Изучено жидкофазное каталитическое разложение надмуравьиной кислоты в среде муравьиной кислоты в присутствии H_2SO_4 и сульфокатионитов. Показано, что реакция подвержена кислотному катализу, причем эффективность сульфокатионитов в данной реакции выше, чем серной кислоты.

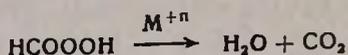
Рис. 2, библи. ссылки 11.

Надмуравьиная кислота I, подобно другим ее аналогам, является весьма специфическим источником активного кислорода и отличается высокой реакционной способностью. Она используется при эпексидировании олефинов [1], окислении и гидроксильировании ароматических соединений [2]. Разбавленные водные растворы I обладают хорошими дезинфицирующими свойствами [3].

Надмуравьиная кислота относится к наиболее нестабильным надкислотам и в чистом виде не выделяется [4]. При взаимодействии с водой I подвергается гидролизу до равновесного с перекисью водорода состояния. Распад этого соединения преимущественно протекает в направлении образования молекулярного кислорода.



В присутствии ионов переходных металлов происходит быстрое каталитическое разложение с образованием воды и двуокиси углерода.



Высокая эффективность использования I в качестве окислителя определила интерес к исследованию стабильности ее растворов. В ряде случаев окислительную эффективность надкислот удается повысить при использовании кислотного катализатора. Изучение кислотно-каталитического разложения I в наиболее часто встречающихся условиях реализации окисляющих функций этого соединения представляет как научный, так и практический интерес. Объектом исследования послужили растворы надкислоты, получающиеся при окислении муравьиной кислоты 90% перекисью водорода. В них концентрация I не превышает 30%, а содержание воды колеблется в пределах 10—14%. Этот состав практически взрывобезопасен. В качестве катализаторов использовали серную кислоту и ее гетерогенные аналоги—сульфокатиониты марки КУ-23.

Эксперименты проводили в термостатированной трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Надкислоту получали по методике [5]. Реакцию проводили при начальной концентрации I—1,82, воды—0,182 моль/л, в присутствии серной кислоты или полистиролдивинилбензолных сульфокатионитов в Н-форме: КУ-23 30/100, КУ-23 30/130, КУ-23 15/100 при температуре 20—60°. Кислотную функцию среды H_0 находили по способу, описанному в [6]. Содержание I в аликвотных пробах определяли йодометрически. Аппроксимацию полученных функций методом наименьших квадратов и решения линейных уравнений производили на ЭВМ. Кинетические параметры определяли с использованием метода начальных скоростей, полученных численным дифференцированием. Погрешность определения констант скоростей составляла не более 2,0%, а активационных параметров—2,1%.

Анализ кинетических кривых разложения надмуравьиной кислоты в муравьиной кислоте показал, что этот процесс в примененных условиях подобен разложению надкислот, изученному ранее в [7], и также

описывается уравнением реакций второго порядка. Разложение надкислоты протекает через образование бимолекулярного комплекса путем нуклеофильной атаки молекулы кислоты ее анионом. Было показано значительное влияние среды на этот процесс. Так, прототирующий эффект оснований объясняют разрыхлением связи O—H, способствующим образованию промежуточного комплекса. Олефины связывают надкислоту, ассоциированную с основанием, и способствуют ее стабилизации [8].

Введение в раствор I минеральной кислоты повышает скорость разложения (рис. 2) при сохранении второго порядка по надкислоте. По-видимому, протонирование карбонильного кислорода способствует образованию промежуточного бимолекулярного комплекса за счет увеличения электрофильности карбонильного углерода надкислоты. Количественная оценка зависимости константы скорости разложения I от кислотности среды по Гаммету приведена на рис. 1. Угловым коэффициентом зависимости $\lg k$ от H_0 служит мерой подверженности этого процесса кислотному катализу и составляет 0,3.

$$W = 2,04 \cdot 10^{-3} k^{0,3} [A]^2$$

$$-\lg h = H_0$$

W — скорость процесса, моль/л·мин; $[A]$ — концентрация I, моль/л.

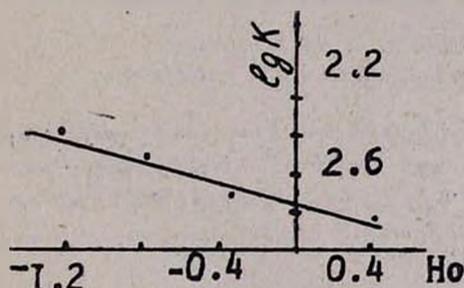


Рис. 1. Зависимость $\lg k$ скорости разложения надмуравьиной кислоты от кислотности среды H_0 .

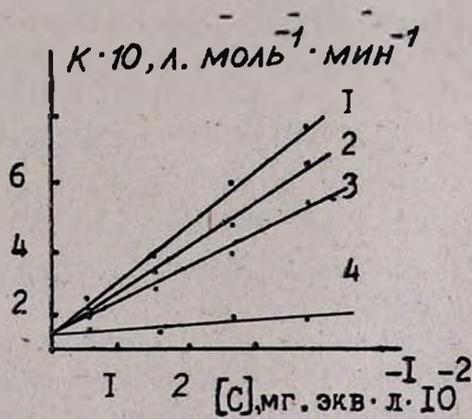


Рис. 2. Зависимость константы скорости кислотно-каталитического разложения надмуравьиной кислоты от концентрации катализатора: 1 — КУ-23 30/130, 2 — КУ-23 30/100, 3 — КУ-23 15/100, 4 — H_2SO_4 .

Следует отметить, что угловым коэффициентом зависимости $\lg k$ от H_0 для кислотно-каталитического разложения надуксусной кислоты несколько меньше 0,2 [9], что можно объяснить частичной компенсацией эффекта протонирования карбонила за счет метильной группы аналогично результатам ранее выполненной работы [10].

Температурная зависимость кислотно-каталитического разложения I позволяет определить активационные параметры реакции.

$$k = 3,3 \cdot 10^4 \exp \frac{-10200}{RT}$$

Большая величина предэкспоненциального множителя и сравнительно небольшая энергия активации, по-видимому, обязаны сложному характеру лимитирующей стадии—образования промежуточного бимолекулярного комплекса I, включающего протонирование надкислоты [11].

Использование в качестве катализатора сульфокатионитов практически не изменило активационных параметров процесса разложения I.

$$k = 2,2 \cdot 10^4 \exp \frac{-11300}{RT}$$

Порядок реакции сохранился вторым. Однако каталитическая активность гетерогенных аналогов серной кислоты оказалась выше (рис. 2).

Коэффициент Гаммета $g = \frac{k_{гет}}{k_{гом}}$ больше единицы и зависит от морфологических особенностей катализатора, в данном случае, от пористости и степени сшивки, и составляет для КУ-23 15/100, КУ-23 30/100, КУ-23 30/130—2,8; 3,0 и 3,3, соответственно. Большую эффективность катионитов, по-видимому, можно объяснить сорбцией на их поверхности, благодаря которой создается повышенная концентрация I в зоне ее протонирования.

ԳԵՐՄՐՋՆԱԹՔՎԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՀԵՂՈՒԿ ՅԱԶՈՒՄ

Գ. Ս. ԱՔԱՅԱՆ, Լ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ, Ա. Մ. ՏԵՐ-ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ,
Ն. Գ. ԼՈԲԱՆՈՎԱ, Վ. Գ. ԿԱՐՉՈՒԿ, Լ. Ա. ԳԵՏՐՈՎ Լ Ի. Գ. ԿՈԼԵՆԿՈ

Ուսումնասիրված է գերմրջնաթթվի հեղուկաֆազ կատալիտիկ քայքայումը մրջնաթթվի միջավայրում H_2SO_4 -ի և սուլֆակատիոնիտների ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ ռեակցիան ենթակա է թթվային կատալիզի, ընդ որում սուլֆակատիոնիտների արդյունավետությունը տվյալ ռեակցիայում ավելի բարձր է, քան ժամրական թթվինը:

CATALYTIC DECOMPOSITION OF PERFORMIC ACID IN THE LIQUID PHASE

P. S. ATAYAN, L. A. NERSESSIAN, A. M. TER-STEPANIAN, N. P. LOBANOVA,
V. G. KHARCHUK, L. A. PETROV and J. P. COLENKO

The liquid-phase catalytic decomposition of performic acid in formic acid in presence of sulphuric acid or sulphonic cation exchange resins has been studied. It has been demonstrated the reaction is subjected to acid catalysis. The activity of the cation exchange resins in the case of the reaction in question was found to be higher than that of sulphuric acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Метелица Д. И. — Усп. хим., 1972, т. 41, № 10, с. 1737.
2. Ахрем А. А., Киселев П. А., Метелица Д. И. — ДАН СССР, 1975, т. 220, № 3, с. 593.
3. Шанилов О. Д., Борисова А. М., Кострюковский Я. Л., Павлова Г. И. — ЖПХ, 1974, т. 47, № 10, с. 1305.
4. Карножитский В. — Органические перекиси, М., Инлитиздат 1961, с. 39.
5. Зеликман Е. С., Юргов Ю. Н., Березова Л. В., Тарасенко Е. П. — ЖОрХ, 1972, т. 8, № 9, с. 1775.
6. Альберт А. А., Сергент Е. — Константы ионизации кислот и оснований, М., Химия, 1964, с. 66.
7. Koubek E., Haggelt M. L., Battaglia C. J., Khairat M., Ihne-Rasa, Pyun H. Y., Edwards J. C. — J. Am. Chem. Soc., 1963, vol. 85, № 15, p. 2263.
8. Дрюк В. Г., Васильченко С. А., Маликовский М. С. — Кни. и кат., 1975, т. 16, № 1, с. 50.
9. Харчук В. Г., Петров Л. А., Коленко И. П. — ЖПХ, 1985, т. 58, № 6, с. 1332.
10. Дрюк В. Г., Васильченко С. А., Маликовский М. С., Войцеховская О. М. — Кни. и кат., 1974, т. 15, № 5, с. 1187.
11. Энтелис Р. П. — Кинетика реакций в жидкой фазе, М., Химия, 1973, с. 12.

Армянский химический журнал, т. 10, № 2, стр. 99—103 (1987 г.)

УДК: 541.124

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ДИМЕТИЛАНИЛИН-ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА В БИНАРНОЙ СМЕСИ БЕНЗОЛ-ВИНИЛАЦЕТАТ

Э. Р. САРУХАНЯН и Г. С. СИМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1985

Показано, что при 50—60° макрокинетический закон скорости инициирования реакции диметиланилин-пероксид бензоила в винилацетате и смеси ВА-бензол одинаков, и независимо от температуры и концентрации соразтворителей описывается уравнением:

$$w_i = k_i [\text{ДМА}] [\text{ПБ}]$$

Добавление бензола приводит к уменьшению w_i .

Показано также, что основность—не единственное характерное свойство растворителя, обуславливающее его влияние на акт инициирования.

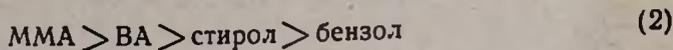
Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 5.

При изучении окисления диметиланилина (ДМА) пероксидом бензоила (ПБ) было установлено, что скорость акта инициирования (w_i) увеличивается с ростом протоноакцепторной способности растворителя [1]. В интервале 0—30° макрокинетический закон скорости окисления ДМА-ПБ в бинарной смеси бензол-пиридин с изменением состава смеси и температуры не меняется и описывается уравнением:

$$w_i = k_i [\text{ДМА}] [\text{ПБ}] \quad (1) [2]$$

Изучение полимеризации стирола, инициированной системой ДМА—ПБ в бензоле, показало, что с увеличением доли мономерного растворителя w , уменьшается [3].

Если исходить из основности растворителя, то, согласно [4], в зависимости от природы растворителя w , должна уменьшаться в следующем порядке:



В настоящей работе поставлена задача уточнить влияние мономерного соразтворителя (в частности ВА) на w . С этой целью реакция ДМА-ПБ изучена в ВА и смеси ВА-бензол.

Полученные результаты и их обсуждение

Скорость инициирования определялась dilatометрически методом ингибирования. В качестве ингибитора применялся стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил ($\text{RNO}\cdot$), эффективность которого в присутствии ПБ не зависит от природы растворителя (бензол, ВА, стирол) [1—3, 5].

В ранних исследованиях показано, что скорость генерирования радикалов при инициировании полимеризации только ПБ в ВА и смеси ВА-бензол не зависит от состава среды [5]. Так как скорость инициирования в присутствии ДМА $w_i^{\text{ДМА}} \cdot c$ в 5—10 раз превышает w_i в отсутствие ДМА, то

$$w_i^{\text{сум}} \approx w_i^{\text{ДМА}+0} \quad (3)$$

Опыты проводились в условиях постоянства произведения концентраций ДМА и ПБ (табл. 1). Из полученных данных следует, что скорости при разных их соотношениях равны, т. е. порядки реакции по компонентам равны единице. Это подтверждается данными рис. 1—3. При 50—60° макрокинетический закон одинаков независимо от температуры и концентрации бензола и описывается уравнением (1).

Следовательно, в ВА и смеси ВА-бензол порядок по инициатору не переменный в отличие от реакции, проводимой в стироле [3]. Скорость инициирования в ВА больше, чем в стироле. Добавление бензола приводит к уменьшению w , в ВА (табл. 2) и к увеличению ее в стироле [3]. Такое влияние бензола противоречит ряду (2) и закону аддитивности действия растворителя.

Следовательно, основность—не единственное характерное свойство растворителя, влияющее на акт инициирования. Полученные данные можно объяснить, приняв, что добавление бензола к стиролу приводит к разрушению внутримолекулярных π - π связей между винильными группами и ароматическим кольцом, а добавление к ВА, наоборот, приводит к образованию такой же связи (уже межмолекулярной) и изменению протонноакцепторных свойств растворителей.

Чтобы исключить влияние на исследуемый процесс взаимодействия реагентов с ВА, методами УФ и ЭПР изучено взаимодействие ПБ и ДМА в отдельности с ВА в бензоле. Экспериментальные данные по-

казывают, что образования определенного типа химического соединения между ПБ и ВА и ДМА и ВА не наблюдается.

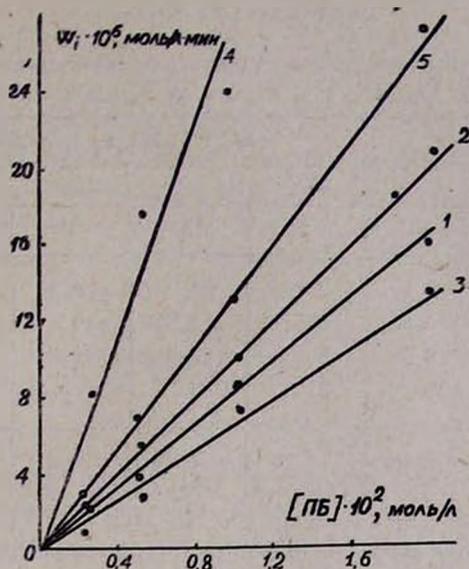


Рис. 1. Зависимость скорости иницирования от концентрации ПБ при: 50°C, [ДМА]₀ = 5 · 10⁻³, 1. [ВА] = 10,5, 2. [ВА] = 8,7, 3. [ВА] = 4 моль/л. 60°C, 4. [ВА] = 10,5, [ДМА]₀ = 5 · 10⁻³ моль/л, 5. [ВА] = 8,7, [ДМА]₀ = 2,5 · 10⁻³ моль/л.

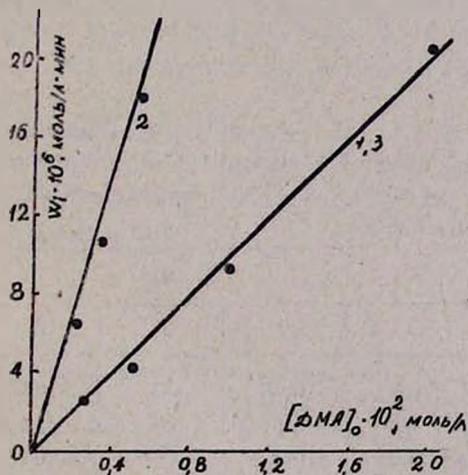


Рис. 2. Зависимость скорости иницирования от концентрации ДМА при: 1. 50°C, [ВА] = 10,5, [ПБ]₀ = 5 · 10⁻³ моль/л, 2. 60°C, [ВА] = 10,5, [ПБ]₀ = 5 · 10⁻³ моль/л, 3. 60°C, [ВА] = 8,7, [ПБ]₀ = 2,5 · 10⁻³ моль/л.

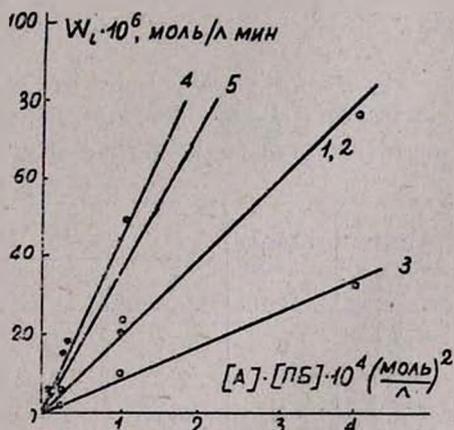


Рис. 3. Зависимость скорости иницирования от произведения концентраций ПБ и ДМА при равных их концентрациях и 50°C, 1. [ВА] = 10,5, 2. [ВА] = 8,7, 3. [ВА] = 4 моль/л. 60°C, 4. [ВА] = 10,5, 5. [ВА] = 8,7 моль/л.

По нашему мнению, кроме индивидуальных взаимодействий ПБ + ДМА + S_iH, возможно взаимодействие S_iH + S_jH ⇌ S_xH с образованием качественно нового ассоциата, входящего в состав активированного комплекса. В зависимости от состава и структуры S_xH воз-

можны три случая действия растворителя: а) аддитивное действие, б) синергизм действия, в) антагонизм действия.

Таблица 1

Зависимость скорости иницирования от концентрации инициатора (ПБ, ДМА).
 1. $[ДМА]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2. $[ПБ]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 3. $[ДМА]_0 = [ПБ]_0$.

Концентрация инициатора, $\cdot 10^2$ л/моль	$(W_i \pm 1) \cdot 10^4$, моль/л·мин					
	50°			60°		
	1	2	3	1	2	3
0,25	2,1	2,9	1,9	8,2	7,7	7,1
0,50	5,5	5,5	5,5	19	19	19
1,0	8,5	8,5	20	22	31	50
2,0	16	21	74	—	140	140
$(k_i \pm 0,1)$ л/моль·мин	0,18	0,20	0,19	0,6	0,55	0,40

С той же целью рассчитаны значения активационных параметров реакции. Оказалось, что энергия активации (E_a) не зависит от состава бинарной смеси ВА-бензол (табл. 2). С изменением состава смеси меняется только энтропия активации (ΔS_0^*), значение которой всегда положительно, т. е.

$$\Delta S_0^* - (\Delta S_{0ПБ} + \Delta S_{0ДМА}) > 0 \quad (4)$$

$$\Delta S_0^* > (\Delta S_{0ПБ} + \Delta S_{0ДМА})$$

Таблица 2

Зависимость активационных параметров реакции ДМА-ПБ от состава бинарной смеси ВА-бензол. 1. $(k_i \pm 0,1)$, (л/моль·мин) $^{-1}$, 2. $(\Delta S_0^* \pm 5)$ Дж/моль·град., 3. $(\Delta H_0^* \pm 10)$, кДж/моль

[ВА] моль/л	[бенз.], моль/л	50°			60°		
		1	2	3	1	2	3
2,1	9	0,1	33	108	0,34	33	108
4,0	7	0,1	34	108	0,4	34	108
5,8	5	0,12	36	108	0,4	34	108
8,7	2	0,15	37	108	0,56	37	108
9,5	1	0,17	39	108	0,64	38	108
10,5	0	0,22	41	108	0,76	40	108

$(E_a \pm 14)$, кДж/моль

106

Это означает, что исходные вещества более сольватированы, чем активированный комплекс. С увеличением концентрации ВА эта разница уменьшается, отсюда можно заключить, что исходные вещества более свободны, что и приводит к увеличению скорости иницирования.

ԳԻՒՄԵՔԻԱՆԻՎԻՏԵ-ՐԵՆԶՈՒԼՊԵՐՕՔՍԻԴ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵՍԿՅԻԱՅԻ շՍՐՈՒՅՄԱՆ
ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶՈՒ-ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ
ԲԻՆԱՐ ԽԱՌԵՈՒՐԴՈՒՄ

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ և Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 50—60°վինիլացետատում և բենզոլ-վինիլացետատ
րինար խառնուրդում դիմեթիլանիլին-բենզոլպերօքսիդ ռեակցիայի մակրո-
կինետիկական օրենքն անկախ է ինչպես ջերմաստիճանից, այնպես էլ լուծիչի
բաղադրությունից և նկարագրվում է $W_1 = k_1 [DMA][BP]$ հավասարմամբ:
Ցույց է արված նաև, որ հիմնայնությունը լուծիչի միակ բնութագրական
հականիշը չէ, որով նա աղղում է W_1 վրա:

Ենթադրվում է, որ բարի ռեագենտ-լուծիչ փոխազդեցությունից հնարա-
վոր է նաև լուծիչ-լուծիչ փոխազդեցություն, որը բերում է որակապես «նոր
լուծիչի» առաջացմանը:

A STUDY OF THE INITIATION RATE OF DIMETHYLANILINE-
BENZOYL PEROXIDE CHAIN REACTION IN BENZENE-
VINYLACETATE BINARY MIXTURES

E. R. SAROUKHANIAN and G. S. SIMONIAN

It has been demonstrated that in the temperature range of 50—60°C
the initiation rate law for the chain reaction DMA—BP in a binary
mixture of C_6H_6 —VA is expressed by the equation $W_1 = k_1 [DMA][BP]$
and is independent of temperature and solvent concentration.

An increase in the benzene concentration causes a decrease in the
rate.

Apparently, besides the interaction between the reagent and the
solvent, another interaction between molecules of benzene and vinyl-
acetate also may occur leading to the formation of qualitatively new
associates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Саруханян Э. Р., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 9, с. 648.
2. Саруханян Э. Р. — Уч. зап. ЕГУ, 1981, т. 3, с. 84.
3. Саруханян Э. Р. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 5, с. 335.
4. Бейлерян Н. М. — Системы амин—перекись как источник свободных радикалов и своеобраз. инициат. радикал. полимеризации, Автореферат дисс. на соис. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1974, с. 18.
5. Саруханян Э. Р. — Уч. зап. ЕГУ, 1981, т. 2, с. 85.

ХИМИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПИРАНОПИРИДИНОВ

Е. Г. ПАРОНИКЯН, А. С. НОРАВЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 25 II 1985

В работе впервые предпринята попытка обобщить и систематизировать многочисленные методы синтеза различных пиранопиридинов, а также описать их химические превращения и свойства.

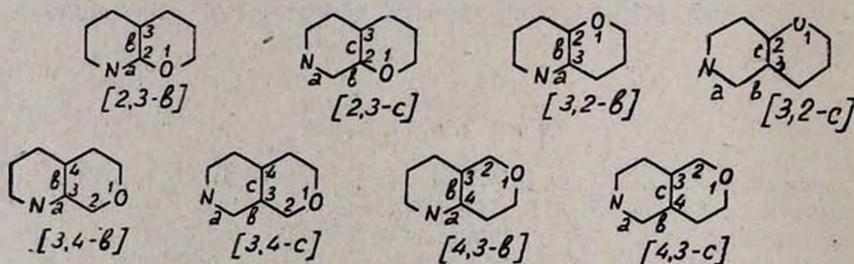
Библ. ссылок 154.

Некоторые представители пиранопиридинов, которые являются алкалоидами растительного происхождения или входят в состав алкалоидов, оказывают высокое биологическое действие. Так, резерпин широко применяется в медицине [1].

Однако множество имеющихся интересных фактов о пиранопиридинах не систематизировано, что затрудняет проведение исследований в данной области органической химии.

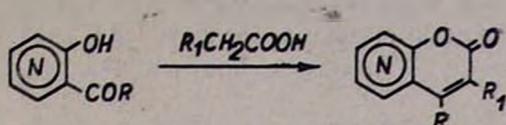
Отсюда вытекает настоятельная необходимость обобщения и систематизирования многочисленных и разрозненных литературных данных о синтезе, превращениях и свойствах пиранопиридинов.

По взаимному расположению атомов азота и кислорода в конденсированной системе пиранопиридины разделяются на следующие структурные изомеры:



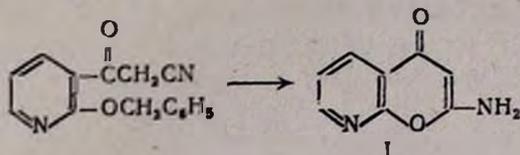
Синтез пиранопиридинов, их превращения и свойства

Согласно литературным данным, имеется лишь несколько общих методов синтеза различных пиранопиридинов. Одним из наиболее важных является метод, основанный на реакции Кневенагеля. По этому методу из различных орто-оксиальдегидов или оксикетонов пиридинового ряда взаимодействием с замещенными уксусными кислотами синтезируются пирано[2,3-b], [2,3-c], [3,2-c], [3,2-b] пиридины [2, 3].

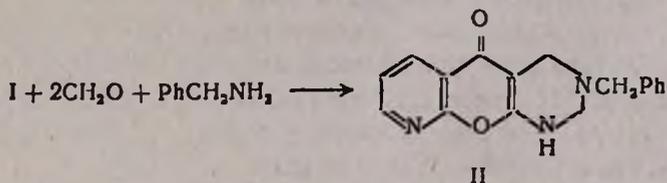


Из 3-окси-2- или 4-карбоксопиридинов взаимодействием с этиловым эфиром хлормуравьиной кислоты получены соответствующие пирано[2,3-с]- или [3,2-б]пиридины [4].

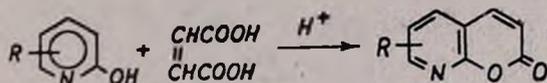
2-Аминопирано[2,3-б]- и [3,2-с]пиридины получены каталитическим гидрогенолизом 2- или 4-бензилокси-3-(цианацетил)пиридинов [5, 6].



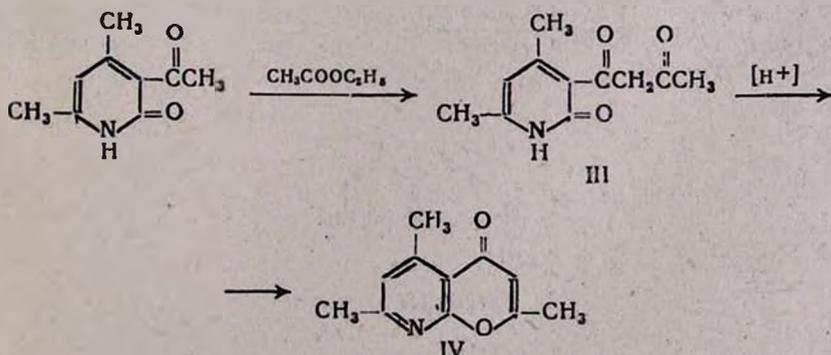
2-Амино-4-оксипирано[2,3-б]пиридин (I) подвергнут хлорированию в 4-ом положении кольца [7], N-ацетилированию, бромированию в 3-ем положении, а также циклизации в пиридопираноимидин II [8].



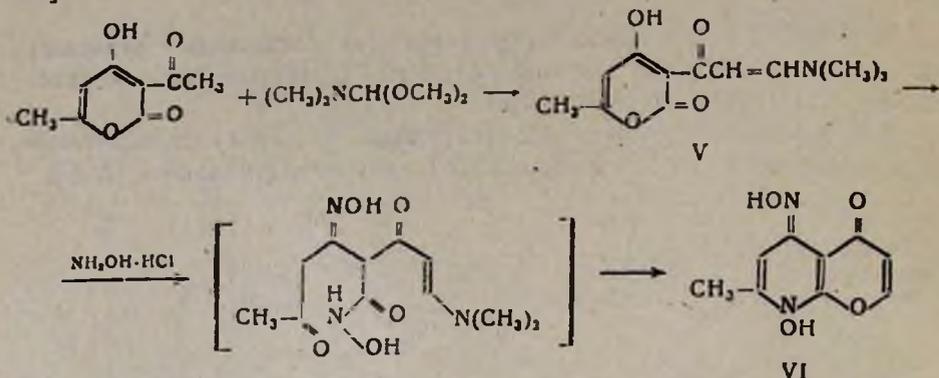
Пирано[2,3-б]пиридины. Из ряда пиранопиридинов впервые были получены пирано[2,3-б]пиридины конденсацией замещенных 2-гидроксипиридинов с малеиновой кислотой в присутствии серной кислоты [9].



Другим методом получения пирано[2,3-б]пиридинов является электрохимическое окисление (1-карбметокси-3-этил-3-(β-карбоксиил)пиперидина в ацетонитриле постоянным током 30 мА [10—12]. Конденсацией Кляйзена 3-ацетил-4,6-диметил-2Н-пиридин-2-он превращен в дикетон III, который циклизован в присутствии кислоты в пирано[2,3-б]пиридин IV [13—16].



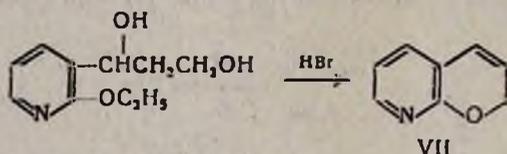
Взаимодействием 3-ацетил-4-окси-6-метил-2Н-пиран-2-она с диметилацеталем диметилформамида с последующей циклизацией аддукта V гидроксилламином с 87% выходом получен пирано[2,3-б]пиридин VI [17-19].



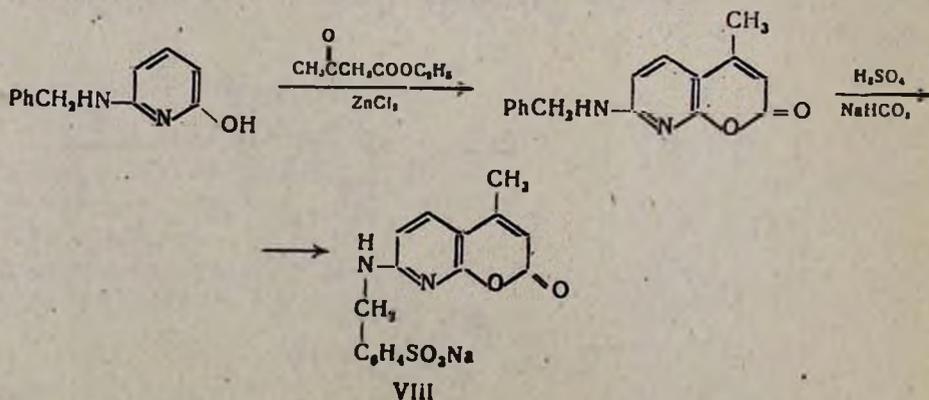
С помощью ПМР спектроскопии изучены пять таутомерных форм конечного продукта [17], а также реакция восстановления, приводящая к раскрытию пиранового цикла [20].

Под действием кислотного катализатора 3-(α -метилциннамонл)-2-гидрокси-4,6-диметилпиридин превращается в 2-фенил-3,5,7-триметил-4-оксо-3,4-дигидро-2Н-пирано[2,3-б]пиридин [21, 22]. Осуществлены реакции кетогруппы в 4-ом положении кольца с гидразином, фенилгидразином, малеиновым ангидридом [22].

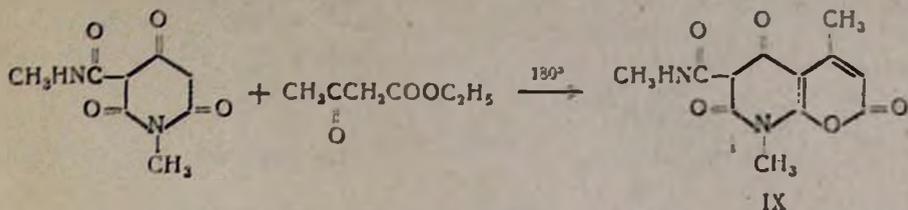
Незамещенный пирано[2,3-б]пиридин (VII) получен взаимодействием 1-(2-этоксипиридил)-1',3'-пропандиола с бромистым водородом [23, 24].



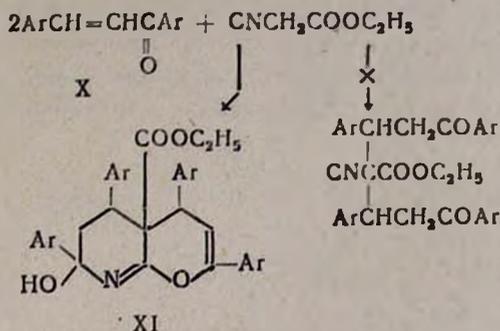
Пирано[2,3-б]пиридин VIII, полученный конденсацией 6-бензиламино-2-пиридинола с ацетоуксусным эфиром с последующим сульфированием, является растворимым в воде красителем и запатентован [25].



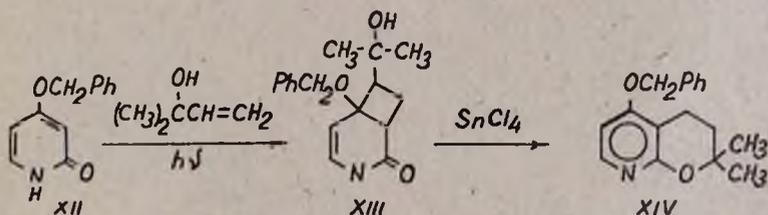
Аналогично конденсацией 3-метиламидо-1-метил-2,4,6-триоксопиридина с ацетоуксусным эфиром синтезировано соединение IX [26].



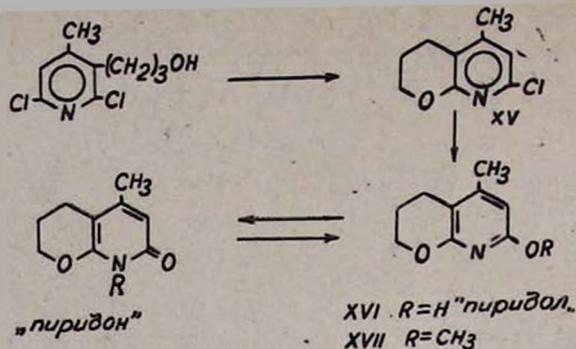
При взаимодействии двух молей халкона X с циануксусным эфиром вместо ожидаемого продукта был получен 2,4,5,7-тетраарил-4 α -карб-этоксигидро-7-окси-4,5,6,7-тетрагидропирано[2,3-b]пиридин (XI). Физико-химическими методами изучен механизм этой реакции [27].



Недавно была изучена фотохимическая реакция 4-бензилокси-2(1H)-пиридин-5(1H)-она (XII) с избытком олефина. При этом с 92% выходом получается дициклический аддукт XIII, который обработкой четыреххлористым оловом при комнатной температуре превращается в пиранопиридин XIV [28].

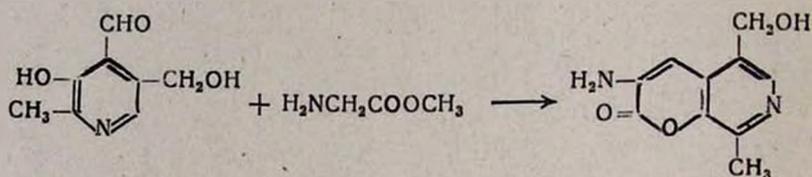


С целью изучения «пиридон-пиридольной» таутомерии получен 7-хлор-3,4-дигидро-5-метилпирано[2,3-b]пиридин (XV) взаимодействием γ -(2,6-дихлоро-4-метил-3-пиридил)пропанола с 40% раствором гидроксида натрия. В дальнейшем атом хлора в XV замещен метокси-(XVII) и окси-(XVI) группами [29].

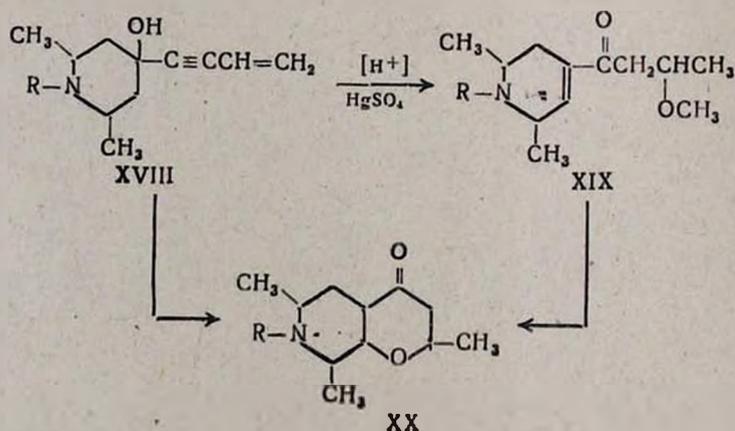


Показано, что в твердом состоянии соединения XVI и XVII находятся в пиридоновой форме, а в растворах устанавливается таутомерное равновесие.

Пирано[2,3-с]пиридины. Методы синтеза пирано[2,3-с]пиридинов немногочисленны. Один из них основан на циклизации β-(6-карбоксии-α'-пирон-5-ил)аланина в присутствии кислоты [30, 31]. Другой метод включает взаимодействие пиридоксала с метиловым эфиром глицина [32].

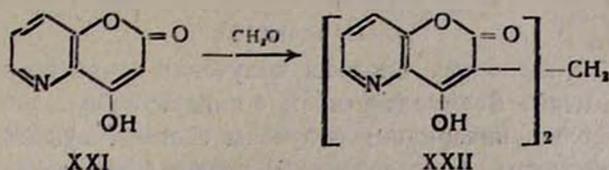


Интересен способ получения пирано[2,3-с]пиридинов из пиперидинов, содержащих в 4-ом положении винилацетиленовую группу (XVIII). Под действием серной кислоты и сульфата ртути, используемых в качестве катализатора, соединение XVIII циклизуется в пирано[2,3-с]пиридин XIX, причем доказано, что промежуточно образуется β-метоксикетон XIX [33].

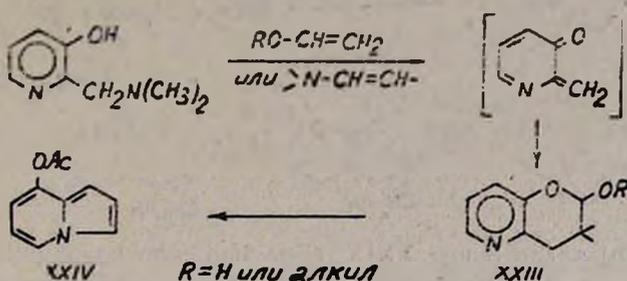


Увеличение количества сернистой ртути приводит к упрощению процесса и увеличению выхода XX [34].

Пирано[3,2-*b*]пиридины. Кроме общих методов получения, описанных выше, пирано[3,2-*b*]пиридины получены также циклизацией азакхалконов под действием оснований [35], взаимодействием 2-ацетил-3-окси-пиридина с диэтилкарбонатом. Полученный последней реакцией 2-оксо-4-окси-пирано[3,2-*b*]пиридин (XXI) под действием формальдегида превращен в бис-пирано[3,2-*b*]пиридин XXII, который обладает амёбецидной активностью [36].

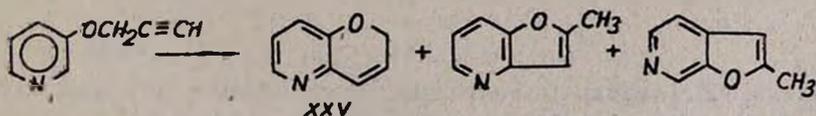


Интересным методом получения пирано[3,2-*b*]пиридинов является взаимодействие оснований Манниха 3-гидрокси-пиридинов с различными енаминами и виниловыми эфирами [37—41].

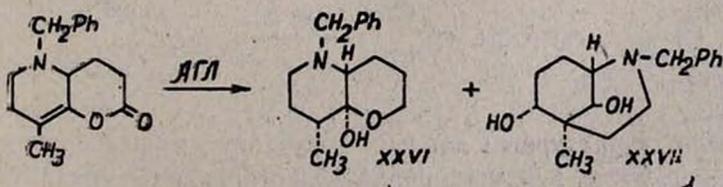


Соединения XXIII, где R—алкильная группа, гидролизуются под действием кислоты (R=H) [42]. Продукт реакции обработкой ацетатом натрия и уксусным ангидридом превращен в 8-ацетоксиндолизин (XXIV) [43].

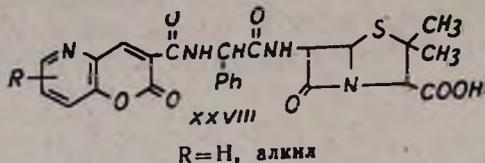
2Н-Пирано[3,2-*b*]пиридин (XXV) получен из 3-пиридилпропаргилового эфира наряду с двумя изомерами фуропиридинов [44, 45].



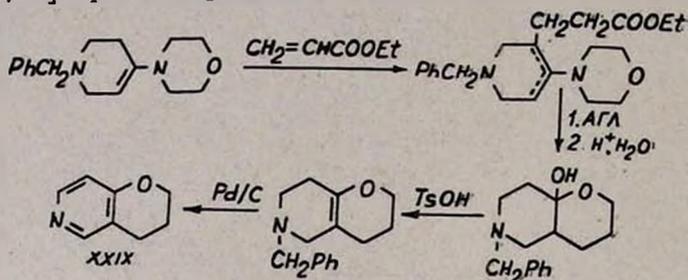
Восстановление 5-бензил-8-метил-7Н-3,4,5,6-тетрагидро-2-окси-пирано[2,3-*b*]пиридина алюмогидридом лития приводит к образованию стереоспецифичных гексагидро--2-окси-пирано[3,2-*b*]пиридина (XXVI) и 2-азабцикло[3.3.1]нонана XXVII [46].



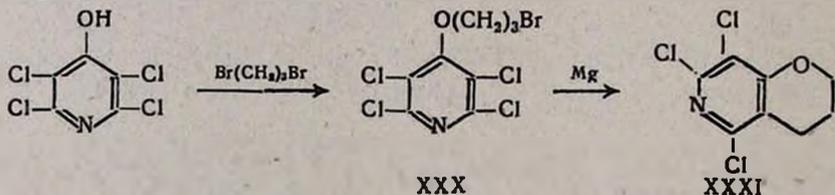
Конденсацией 3-карбоксп-2-оксо-2Н-пирано[3,2-*b*]пиридина с ампициллином получен пенициллин XXVIII, который оказывает сильное антибактериальное действие [47].



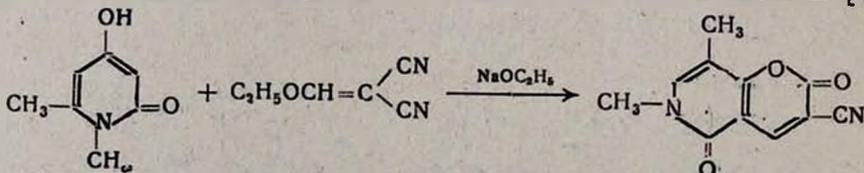
Пирано[3,2-*c*]пиридины. Способы получения этого класса пирано-пиридинов различны. Взаимодействием 4-пиперидонов с циклическими аминами (морфолин, пиперидин) получены соответствующие енамины, которые под действием эфира акриловой кислоты, diketена или винил-кетонов с дальнейшей восстановительной циклизацией превращены в пирано[3,2-*c*]пиридины [48—51].



Соединение, аналогичное XXIX, синтезировано исходя из 1-метил-3-(2-карбэтоксиэтил)-4-пиперидона [52]. Взаимодействием 2,3,5,6-тетрахлор-4-оксипиридина с 1,3-дибромпропаном получен бромэфир XXX, который под действием магния циклизуется в пирано[3,2-*c*]пиридин XXXI [53].



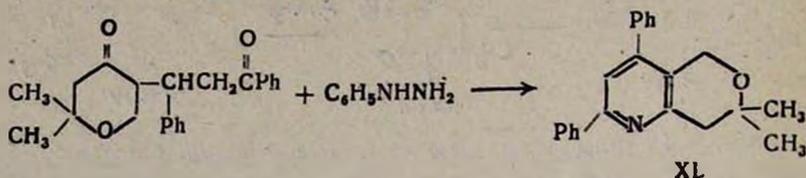
Пирано[3,2-*c*]пиридины получены также циклизацией 3-карбэтокс-4-этоксипиридина [54, 55], взаимодействием 2,4-диоксипиперидина с триалкилортоформатом и динитрилом малоновой кислоты [56], конденсацией замещенных 2-оксо-4-оксипиридинов с различными кетоэфирами [57—59] и с динитрилом этоксиметиленмалоновой кислоты [60].



Согласно литературным данным, полученные вышеуказанными методами замещенные 2,5-диоксопирано[3,2-*c*]пиридины являются флуоресцентными красителями [56, 57, 59—61].

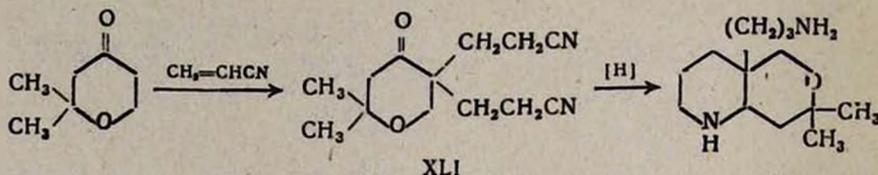
Аналогичные соединения, содержащие в 5-ом положении оксогруппу, синтезированы взаимодействием метилового эфира 3-метилникотиновой кислоты с метиловым эфиром β -метокси- α -цианокротоновой кислоты [76] или 2-хлорникотиновой кислоты с ацетилацетоном [77].

Конденсацией 1,3-дифенил-1-(2,2-диметилтетрагидропирано-4-ил-5)-пропанона-3 с фенилгидразином по реакции Фишера получен 7,7-диметил-2,4-дифенил-5,8-дигидропирано[4,3-б]пиридин (XL) [78].

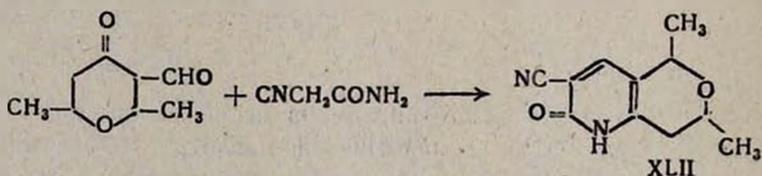


Под действием β -аминокротонытрила 6-метил-2-оксо-4-окси-2H-пиран превращен в 4,7-диметил-2,4-диоксопирано[4,3-б]пиридин [79].

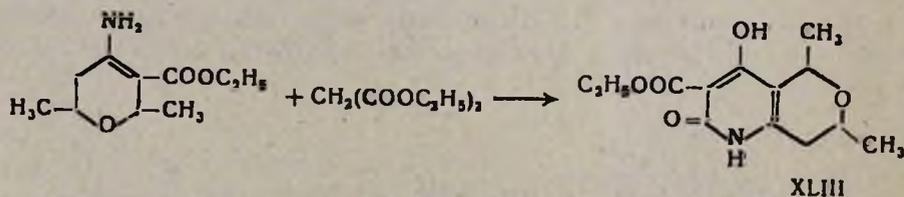
Взаимодействие 2,2-диметилтетрагидропиранона-4 с акрилонитрилом приводит к образованию динитрила XLI, который восстановлен и циклизован в 7,7-диметил-4а-пропиламино-2,3,4,5,8-пентагидропирано[4,3-б]пиридин-(1H) [80].



Осуществлен синтез 5,7-диметил-3-циан-5,6-дигидро-8H-пирано[4,3-б]пиридин-2-она (XLII) конденсацией 2,6-диметил-3-формилтетрагидропиранона-4 с цианацетамидом [81].

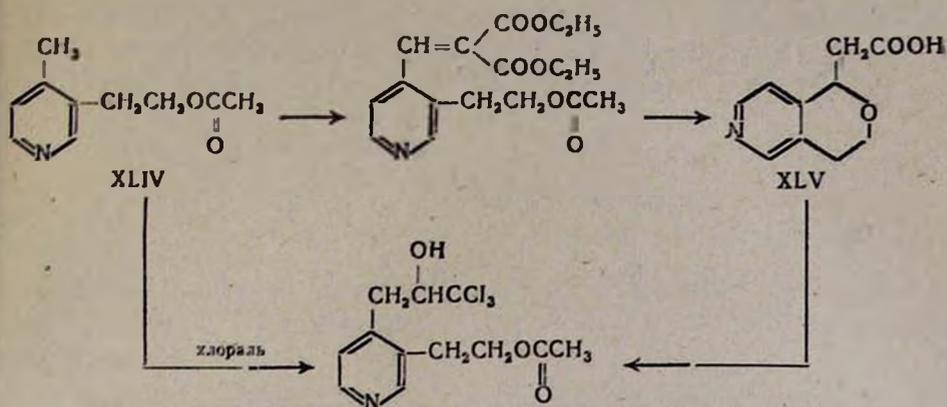


Для синтеза 3-карбэтокси-4-окси-5,7-диметил-5,6-дигидро-8H-пирано[4,3-б]пиридин-2-она (XLIII) осуществлено взаимодействие 4-амино-2,6-диметил-3-карбэтокси-2,4-дигидро-3H-пирана с диэтиловым эфиром малоновой кислоты [81, 82].



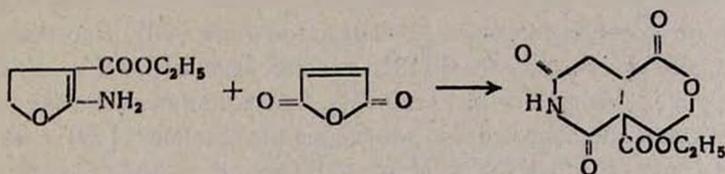
Пирано[4,3-с]пиридины. Для синтеза пирано[4,3-с]пиридинов в качестве исходного соединения использован 4-метил-3-этилацетокси-пиридин (XLIV). Конденсацией XLIV с диоксималоновым эфиром с

дальнейшей циклизацией и декарбоксилированием получена 5-(7,8-дигидро-5Н-пирано[4,3-с]пиридил)уксусная кислота (XLV) [83]. Последнее соединение получено также взаимодействием XLIV с хлоралем [84].

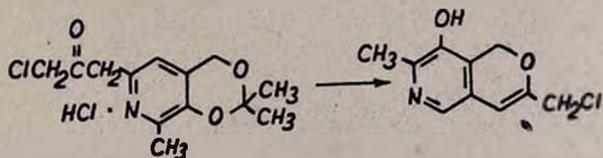


Исходными соединениями для синтеза пирано[4,3-с]пиридинов послужили также 2-метил-3-ацетокси-4-циан-5-метилацетоксипиридин [85] и 4,5-карбэтокси-5-пропилокси-2,6-дион [86].

При взаимодействии 2-амино-3-карбэтокси-5-метил-4,5-дигидрофурана с малеиновым ангидридом происходит рециклизация и образуется 4а-этоксикарбонил-1,5,7-триоксо-3,4,4а,5,6,7,8,8а-октагидро-1Н-пирано[4,3-с]пиридин [87].

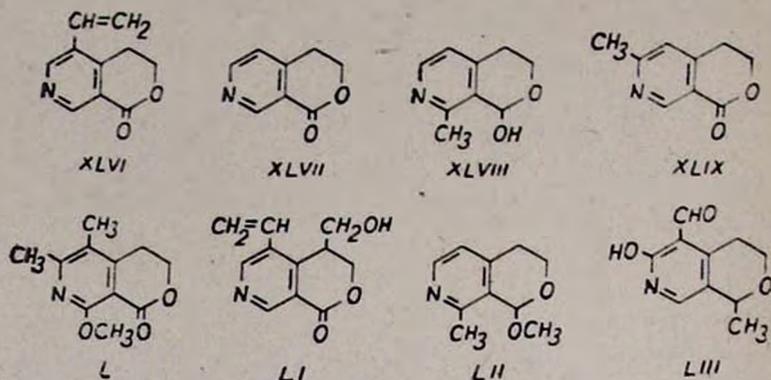


Кислотный гидролиз гидрохлорида 2,2,8-триметил-4Н-3-диоксино[4,5-с]пиридин-5-(3-хлор-2-пропанона) приводит к синтезу пирано[4,3-с]пиридина, содержащего в положении 3 хлорметильную группу [88].



Пирано[3,4-с]пиридины. В литературе этому классу пиранопиридинов уделено большое внимание. Это связано с тем, что некоторые соединения этого класса, выделенные из растений, являются биологически активными соединениями. На протяжении многих тысячелетий растения семейства *Gentianaceae*, так называемые горечавковые, широко применяются в народной медицине всех стран [89]. Растения эти содержат горечи—гликозиды и алкалоиды. Из видов горечавки (генциана, сверция) выделены алкалоиды генцианин (XLVI) [90—98], генцианадин (XLVII) [90, 99, 100], генциатибетин (XLVIII) [101, 102], генцианидин

(XLIX) [92—94], генциананин (L) [103], генцианамин (LI) [100], оливерин (LII) [97], 4-формил-8-метил-3-оксо-2H-5.6.7.8-тетрагидропирано-[3,4-с]пиридин (LIII) [104].

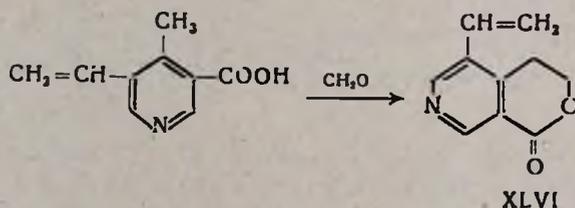


Самый распространенный алкалоид пиранопиридинового ряда—это генцианин (XLVI), который, кроме вышеуказанных растений, выделен также из *Epicostemma littorale* [105], *Menyanthes trifoliata* [106], *Erythraea centaurium* [107], *Centaurium spicatum* [108, 109], *Anthocleista procera* [110], *Dipsacus azureus* [111].

Алкалоид генциананин (L) выделен также из растения *Pedicularis macrochila* [112].

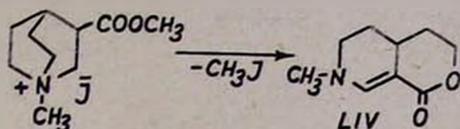
Исследование биологических свойств выделенных алкалоидов показало, что генцианин (XLVI) оказывает универсальное действие: гипотензивное, гипотермическое, противосудорожное [90], противомаларийное [91], антипсихотическое [113], противоязвенное [95], является ингибитором желудочной секреции [95]. Генцианадин (XLVII) понижает кровяное давление, оказывает противовоспалительное [99], противосудорожное, гипотермическое [91] действия.

Наряду с выделением из растений разработаны синтетические методы получения вышеуказанных алкалоидов и их производных. Генцианин (XLVI) синтезирован из 5-винил-4-метилникотиновой кислоты взаимодействием с 40% формальдегидом в присутствии карбоната натрия [114, 115].



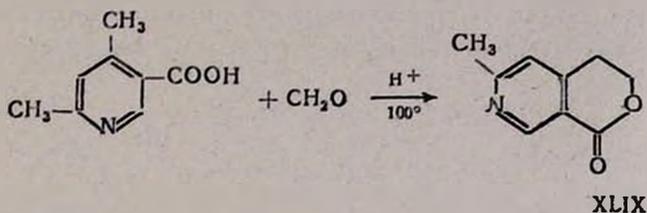
Строение генцианина доказано как спектральными данными, так и химическим путем [116, 117]. Показано, что он является пиранопиридином, а не фуропиридином, как предполагалось ранее [118]. Генцианин получен также конденсацией 4-метил-5-винилникотинитрила с диэтиловым эфиром щавелевой кислоты [119] и кислотным гидролизом метилового эфира 4-[2-(4-гидроксibenзоилокси)этил]-5-винилникотиновой кислоты [120].

Генцианадин (XLVII) синтезирован конденсацией диэтилового эфира 2,3-диметилпиридин-2,3-дикарбоновой кислоты с формальдегидом [121], а также восстановительной циклизацией метилового эфира метоксикарбонилметилникотиновой кислоты алюмогидридом лития [122]. При нагревании до 150° иодметилата метилового эфира 1-азабицикло[2,2,2]-окт-2-ен-3-карбоновой кислоты происходит рециклизация с образованием гидрированного генцианадина (LIV) [122, 123].

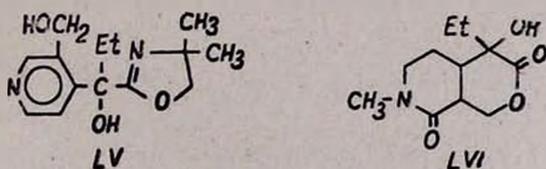


Изучены реакции протонирования и алкилирования LIV. Показано, что протекает O-протонирование [124], а алкилирование происходит в положении 8a [125].

Алкалоид генцианидин (XLIX) синтезирован конденсацией 4,6-диметилникотиновой кислоты с формальдегидом [126, 127].



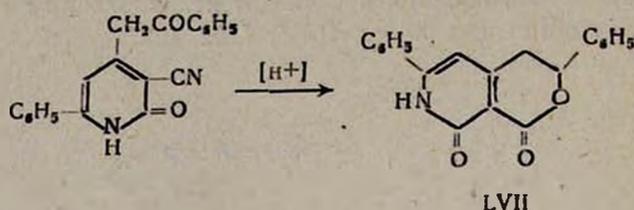
4-Этил-4-окси-7-метил-3,8-диоксо-1Н-пирано[3,4-с]пиридин (LVI), являющийся составной частью известного цитостатика камптотецина [126], получен циклизацией 3-оксиметил-1-метил-5,6-дигидро-2-пиридона [129], взаимодействием 1-метил-4-метокси-3-формил-2-пиридона с дитретбутиловым эфиром малоновой кислоты [130, 131], или рециклизацией оксазолина LV [132].



Исходя из 3-ацетилпиридина осуществлен асимметрический синтез алкалоида гетероохимбина [133]. Производные алкалоидов XLVI—LV синтезированы из α,β -дикарбонильных соединений [134], 3-формил-5,6-дигидропирана [135], взаимодействием 4-метилникотиновой кислоты с ацетальдегидом [136], кислотным гидролизом 1-алкил-2-амино-3-циан-6-метил-4-ацетоксидилен-1,4-дигидропиридина [137], фотохимической реакцией 1,2-дигидроциклобутано[с]пиридин-3(4H)-она с уксусной кислотой [138].

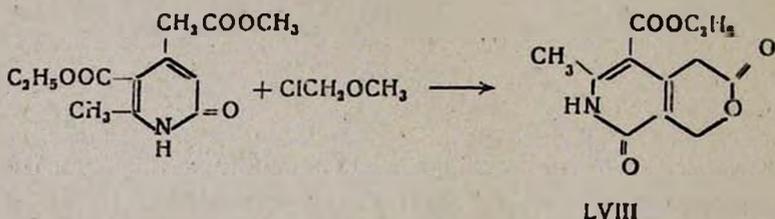
Для введения фенильной группы в кольцо пирано[3,4-с]пиридина разработано несколько методов. Так, взаимодействием 2,6-диметил-4-стирилникотиновой кислоты с полифосфорной кислотой с высоким выходом

дом получен 6,8-диметил-3-фенил-1,4-дигидропирано[3,4-с]пиридин [139]. Под действием бромистого водорода 4-фенацил-3-диэтилкарбамидопиридин превращен в 3-фенил-1-оксо-1Н-пирано[3,4-с]пиридин [140]. В присутствии кислоты 3-циан-4-фенацил-6-фенил-2(1Н)пиридон циклизован в 3,6-дифенил-2Н, 7Н-пирано[3,4-с]пиридин-1,8-дион (LVII) [141].

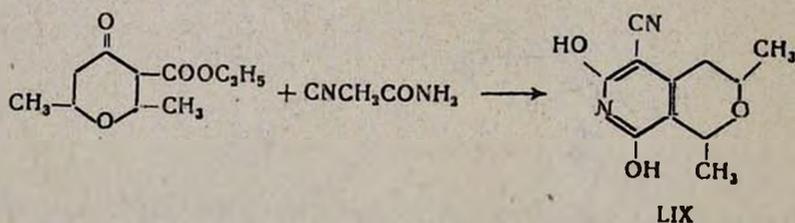


Взаимодействием метилового эфира 4-метил-3-карбокси-5-карбоновой кислоты с диметилксалатом или дихлорангидридом щавелевой кислоты синтезированы пирано[3,4-с]пиридины, содержащие в цикле сложноэфирные группы [142, 143].

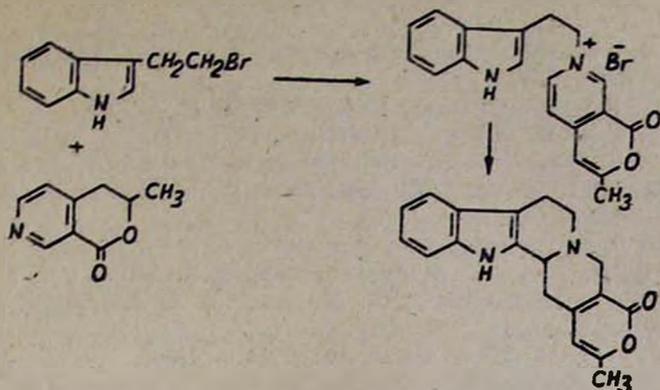
Аналогичное соединение (LVIII) получено взаимодействием этилового эфира 2-метил-4-карбметоксиметил-6-оксоникотиновой кислоты с хлорметилметилэфиром [144].



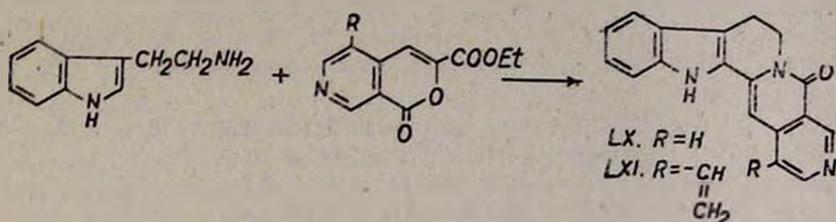
Конденсацией 2,6-диметил-3-карбэтокситетрагидропиранона-4 с цианацетамидом синтезирован 1,3-диметил-6,8-диокси-5-циан-3,4-дигидро-1Н-пирано[3,4-с]пиридин (LIX) [145].



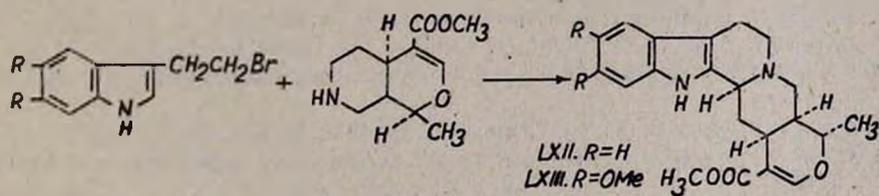
Важное практическое значение имеют превращения пирано[3,4-с]пиридинов. Так, взаимодействием алкилзамещенных 1-оксо-тетрагидропирано[3,4-с]пиридинов с триптофилбромидом получены алкалоиды индольного ряда [146—149].



Конденсация 3-карбэтокси-1-оксопирано[3,4-с]пиридина с триптамином с дальнейшей циклизацией приводит к образованию алкалоидов растительного происхождения—нуклеофина (LX) [150] и ангустиина (LXI) [151].



Осуществлен синтез алкалоидов резерпина (LXII) [152] и аймалицина (LXIII) [153], взаимодействием замещенного триптофилбромида с 1-метил-4а,5,6,7,8,8а-гексагидро-4-карбметокси-1Н-пирано[3,4-с]пиридином.



Индольные алкалоиды резерпин и аймалицин, выделенные из растения *Rauwolfia*, широко применяются в медицинской практике. Резерпин является антигипертоническим средством [1], аймалицин применяется при нарушениях артериального кровообращения [154].

Обобщая литературные данные о пиранопиридинах можно прийти к выводу, что они представляют как теоретический, так и практический интерес. Более глубокое и разностороннее изучение пиранопиридинов способствовало бы развитию этой области органической химии и выявлению новых типов физиологически активных соединений.

1. *Negwer M.* — Organisch-Chemische Arzneimittel und Ihre Synonyme, Berlin, Akademie-Verlag, 1978, s. 951.
2. *Moffett R. B.* — J. Org. Chem., 1970, vol. 35, № 11, p. 3596.
3. Пат. 2014779 (1970), ФРГ — С. А. 1977, vol. 74, 13127z.
4. *Defardin I. V., Lapiere C. L.* — Bull. soc. chim. France, 1979, № 5, p. 289.
5. Авт. свид. 403673 (1973), СССР/Загоревский В. А., Глоzman Ш. М., Жмуренко Л. А. — Бюлл. Изобр. 1973, № 50.
6. *Жмуренко Л. А., Глоzman Ш. М., Загоревский В. А.* — ХГС, 1974, № 12, с. 1616.
7. *Глоzman Ш. М., Жмуренко Л. А., Загоревский В. А.* — ХГС, 1978, № 5, с. 622.
8. *Глоzman Ш. М., Загоревский Д. В., Жмуренко Л. А., Загоревский В. А.* — ХГС, 1976, № 11, с. 1477.
9. *Muller A., Dorfman M.* — J. Chem. Soc., 1934, p. 1536.
10. *Irie K., Okita M., Wakamatsu T., Ban Y.* — Nouv. J. Chem., 1980, vol. 4, № 5, p. 275. — С. А., 1980, vol. 93, 186623k.
11. *Ban Y.* — Proc. Asian. Symp. Med. Plants. Spices., 1980; vol. 4, p. 250. — С. А. 1982, vol. 96, 52566r.
12. *Irie K., Ban Y.* — Heterocycles, 1982, vol. 18, p. 255.
13. *Abdala M., Essawy A., Deeb A.* — Indian J. Chem. Sect. B, 1978, vol. 16B, № 4, p. 332.
14. *Bonsall C., Hill J.* — J. Chem. Soc. C, 1967, № 19, p. 1836.
15. *Zoorob H. H., Ismail E. S.* — Z. Naturforsch. B., 1976, vol. 31B, № 12, p. 1680.
16. *Abignente E., Caprarilis P. De., Stein M. L.* — Farmaco Ed. Sci., 1975, vol. 12, № 1, p. 46.
17. *Roth K., Loewe W.* — Z. Naturforsch. B., 1977, vol. 32B, № 10, p. 1175.
18. *Loewe W.* — J. Heterocycl. Chem., 1977, vol. 14, № 5, p. 931.
19. *Loewe W.* — Arch. Pharm., 1978, Bd. 311, № 5, S. 414.
20. *Loewe W.* — Arch. Pharm., 1978, Bd. 311, № 10, S. 848.
21. *Khalifa M. A. E., Elnazdi M. H.* — Indian J. Chem., 1974, vol. 12, № 1, p. 46.
22. *Essawy A., Joknes M., Badran M. M., Helkal A. Z. M.* — Rev. Roum. Chim., 1981, vol. 26, № 2, p. 245.
23. *Silva H.* — С. r., 1966, vol. 264, № 23, p. 1893.
24. *Silva H.* — Bull. soc. chim. France, 1970, № 2, p. 631.
25. Пат. 961578 (1979), США — С. А. 1979, vol. 91, 58703 w.
26. *Schulte K. E., Mang R.* — Arch. Pharm., 1963, Bd. 296, № 6, S. 501.
27. *Degny E., Zard S. Z., Pastor R., Cambon A.* — Tetrah. Lett., 1981, № 22, p. 2169.
28. *Toshihiko N., Chikara M. Yu. K.* — Chem. Pharm. Bull., 1982, vol. 30, № 4, p. 1531.
29. *Spinner E., Jeoh G. B.* — J. Chem. Soc., B., 1971, № 2, p. 279.
30. *Senoh S., Maeno J., Imamoto S.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, vol. 40, № 2, p. 379.
31. *Senoh S., Imamoto S., Maeno J., Tokugawa T., Sakan T., Komamine A., Hattori S.* — Tetrah. Lett., 1964, № 46, p. 2431.
32. *Korytnyk W., Ahrens H.* — J. Heterocycl. Chem., 1970, vol. 7, № 5, p. 1013.
33. *Вартамян С. А., Шахбатьян Ш. Л.* — ХГС, 1966, № 3, с. 427.
34. Авт. свид. 529171 (1976), СССР/Шарифканов А. Ш. Могаметкалиев Т. М., Алишанов С. К., Джумкешева Ж. У. — Бюлл. изобр. 1976, № 53.
35. *Yamazaki T., Matoba K., Matsuzawa J., Kitasawa M.* — Chem. Pharm. Bull., 1977, vol. 25, № 5, p. 1150.
36. Пат. 2442666 (1975), ФРГ — С. А. 1975, vol. 82, 170869 a.
37. *Silva H., Blondeau D.* — J. Heterocycl. Chem., 1976, vol. 13, № 2, p. 419.
38. *Strandtmann M., Cohn M. P., Shavel J. I.* — J. Heterocycl. Chem., 1970, vol. 7, № 6, p. 1311.
39. *Blondeau D., Silva H.* — С. r., 1975, vol. 281, № 22, p. 947.
40. *Strandtmann M., Cohen M. P., Shavel J. I.* — Tetrah. Lett., 1965, № 35, p.3103.

41. *Silva H., Krings K. P.* — *Heterocycles*, 1979, vol. 12, № 4, p. 493.
42. *Silva H., Blondeau D.* — *Tetrah. Lett.*, 1976, № 12, p. 933.
43. *Blondeau D., Silwa H.* — *J. Chem. Res. S.*, 1979, № 1, p. 2.
44. *Bruhn J., Zsindely J., Schmid H.* — *Helv. Chim. Acta*, 1978, vol. 61, p. 2542.
45. *Pao U., Balasubramanian K. K.* — *Heterocycles*, 1984, vol. 22, p. 1351.
46. *Bach J., Bonjoch J., Serret Y.* — *Tetrah. Lett.*, 1982, № 23, p. 1297.
47. Пат. 431774 (1982), США — С. А. 1982, vol. 97, 23532 s.
48. *Silwa H., Cordohler G.* — *J. Heterocycl. Chem.*, 1975, vol. 12, № 4, p. 809.
49. *Belsky Y.* — *Tetrah. Lett.*, 1970, № 52, p. 4597.
50. *Cordonnier G., Silwa H.* — *J. Chem. Res. S.*, 1979, № 4, p. 124.
51. *Oszbach G., Szabo D., Vital M. E.* — *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1977, vol. 95, № 2-3, p. 273.
52. *McElvain S. M., Dickinsai W. B., Athey R. J.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, vol. 76, p. 5625.
53. *Wakefield B. I., Whitten J. P., Farley P. S.* — *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1982, № 1, p. 93.
54. *Lhonmet G., Silwa H., Maitte P.* — *J. Heterocycl. Chem.*, 1971, vol. 8, № 3, p. 517.
55. *Lhonmet G., Silwa H., Maitte P.* — *C. r.*, 1971, vol. 272, № 26, p. 2197.
56. *Wolfbeis O. S., Ziegler E., Knterzinger A., Wipfler H., Trummer I.* — *Monatsh.*, 1980, Bd. 111, № 1, S. 93.
57. *Wolfbeis O. S.* — *Monatsh.*, 1982, Bb. 113, № 3, S. 365.
58. *Matoba K., Fukushima A., Arai H., Yamazaki T.* — *Chem. Pharm. Bull.*, 1979, vol. 27, № 1, p. 242.
59. *Mueller A. K., Raninger F., Ziegler E.* — *Lieb. Ann.*, 1976, № 3, S. 400.
60. *Schmidt H. W., Junek H.* — *Monatsh.* 1978, Bd. 109, № 5, S. 1075.
61. *Fabien W.* — *Z. Naturforsch. A.*, 1980, vol. 35A, № 4, p. 428.
62. *Asherson I. L., Yamg D. W.* — *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, № 24, p. 916.
63. *Asherson I. L., Bilgic O., Yamg D. W.* — *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1980, № 2, p. 522.
64. *Назирова И. Н., Варганян С. А.* — *ЖОХ*, 1951, т. 21, с. 374.
65. *Назирова И. Н., Варганян С. А.* — *ЖОХ*, 1952, т. 22, с. 1410.
66. *Варганян С. А., Шахбатян Ш. Л.* — *Изв. АН Арм. ССР, сер. хим.*, 1961, т. 14, с. 577.
67. *Варганян С. А., Шахбатян Ш. Л.* — *Изв. АН Арм. ССР, сер. хим.*, 1964, т. 17, с. 95.
68. *Варганян С. А., Жамагорцян В. Н., Нораян А. С.* — *Изв. АН Арм. ССР, сер. хим.*, 1964, т. 17, с. 196.
69. *Sato Y., Iwashige T., Miyadere T.* — *Chem. Pharm. Bull.*, 1960, vol. 8, № 2, p. 427.
70. Пат. 21537 (1959), Япония — С. А., 1962, vol. 57, 13734 i.
71. *Tittensor E., Wibberley D. G.* — *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1778.
72. *Wibberley D. G.* — *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4528.
73. Пат. 3301863 (1967), США — С. А. 1967, vol. 67, 21833 x.
74. Пат. 3366635 (1968), США — С. А. 1968, vol. 69, 10372 m.
75. *Reimann E., Schwaetzer I., Zymalkowski F.* — *Lieb. Ann.*, 1975, № 6, S. 1070.
76. *Cromble L., Dove R. V.* — *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1979, № 3, p. 686.
77. *Ihalant V. K., Usgoonkar R. N.* — *Indian Drugs*, 1983, vol. 20, № 12, p. 482.
78. *Московкина Т. В., Тиличенко М. Н.* — *ХГС*, 1976, № 5, с. 645.
79. *Sollman F. S. G., Karpe T.* — *Z. Naturforsch. B.*, 1976, vol. 31B, № 4, p. 495.
80. *Назаров И. Н., Швехгеймер Г. А., Руденко В. А.* — *ЖОХ*, 1954, т. 24, с. 319.
81. *Eskenazi C., Silwa H., Maitte P.* — *Bull. Soc. Chim. France*, 1971, № 8, p. 2951.
82. *Eskenazi C., Maitte P.* — *Bull. Soc. Chim. France*, 1976, № 5-6, p. 995.
83. *Рубцов М. В., Яхонтов Л. Н.* — *ЖОХ*, 1955, т. 25, с. 1183.
84. *Рубцов М. В.* — *ЖОХ*, 1955, т. 25, с. 1021.
85. *Kametani T., Takano S., Nemoto H., Takeda H.* — *Yakugaku Zasshi*, 1971, vol. 91, № 9, p. 966.
86. *Wamhoff H., Hurlapp J.* — *Chem. Ber.*, 1976, Bd. 109, № 4, S. 1269.

87. Szilagyi G., Sohar P., Wamhoff H. — Synthesis, 1980, № 9, p. 698.
88. Horst B., Gert A. — J. Med. Chem., 1971, vol. 14, № 7, p. 641.
89. Тахтаджян А. Л. — Жизнь растений, Москва, Просвещение, 1981, т. 5, № 2, с. 365.
90. Садришинов Ф. С., Тулиганов Н. — Фармакология алкалоидов глюкозидов, Ташкент, Фан, 1967, с. 128.
91. Natarajan P. N., Wan A. S. C., Zaman V. — Planta Med., 1974, vol. 25, № 3, p. 258, C. A. 1974, vol. 81, 58672J.
92. Rulko F., Nadler K. — Diss. Pharm. Pharmacol., 1970, vol. 22, № 5, p. 329. C. A., 1971, vol. 74, 839f.
93. Wu T. S., Tien H. J., Lin C. N. — J. Chin. Chem. Soc., 1976, vol. 23, № 1, p. 53. — C. A., 1976, vol. 85, 2572s.
94. Inoue H., Ueda S., Shtmokawa N. — Yakugaku Zasshi, 1966, vol. 86, № 12, p. 1202. — C. A., 1967, vol. 66, 83102w.
95. Yamahara Y., Konoshima T., Sewada T., Fujimura H. — Yakugaku Zasshi, 1978, vol. 98, № 11, p. 1446. — C. A., 1979, vol. 90, 115084v.
96. Пат. 10925 (1965), Япония — C. A. 1968, vol. 68, 16138 g.
97. Рахматуллаев Т. Ю., Ахрамов С. Т., Юнусов С. Ю. — ХПС, 1969, т. 5, № 6, с. 603.
98. Никитина И. К. — Труды Ленинградского Химикофармацевтического Института, 1967, т. 21, с. 159.
99. Садришинов Ф. С., Тулиганов Н. — Фармакология алкалоидов и их производных, Ташкент, Фан, 1972, с. 152.
100. Саматов А., Ахрамов С. Т., Юнусов С. Ю. — ХПС, 1967, т. 3, № 3, с. 182.
101. Rulko F. — Pr. Nauk. Akad. Med. Wroclawin, 1976, vol. 8, № 1, p. 3.
102. Rulko F., Dolegs L., Gross A. D., Murphy J. W., Toube T. P. — Roetz. Chem., 1967, vol. 41, № 3, p. 567.
103. Рахматуллаев Т. Ю. — ХПС, 1971, т. 7, № 1, с. 128.
104. Xue Z., Liang X. — Ko Hsueh Bung Pao, 1974, vol. 19, № 8, p. 378. — C. A., 1975, vol. 82, 13964k.
105. Govindachari T. R., Nagarajan K., Rajappa S. — J. Chem. Soc., 1957, p. 551.
106. Rulko F. — Roetz. Chem., 1969, vol. 43, № 10, p. 1831.
107. Bishay D. W., Shelver W. H., Khalil S. K. — Planta Med., 1978, vol. 33, № 4, p. 422. — C. A., 1978, vol. 89, 211921b.
108. Bishay D. W., Ross S. A., Hylands P. J. — Planta Med., 1979, vol. 37, № 3, p. 253. — C. A., 1980, vol. 92, 124934b.
109. Bishay D. W., Hylands P. J. — J. pharm. pharmacol., 1978, vol. 30, p. 80.
110. Koch M. — Traw. Lab. Matier. Med. Pharm. Galentgue, 1965, vol. 50, p. 94. — C. A., 1967, vol. 67, 64594n.
111. Алимбаева П. К., Нуралиева Ш. С., Мухамедзиев М. М. — Физиологически активные соединения, растения Киргизии, 1970, с. 88. — РЖХ, 1971, 1ф, 1078.
112. Абдусамитов А., Саматов А., Юнусов С. Ю. — ХПС, 1976, т. 12, № 1, с. 122.
113. Bhattacharya S. K., Ghosal S., Chaudhuri R. K., Strjnh A. K., Sharma P. V. — J. Pharm. Sci., 1974, vol. 63, № 8, p. 1341.
114. Govindachari T. R., Nagarajan K., Rajappa S. — J. Chem. Soc., 1957, p. 2725.
115. Govindachari T. R., Nagarajan K., Rajappa S. — Chem. and Ind., 1956, p. 1017.
116. Проскура И. Ф., Шпанов В. В. — ЖОХ, 1956, т. 26, с. 936.
117. Marekov N., Popov S. — С. г. Bulg., 1967, vol. 20, № 7, p. 707.
118. Проскура И. Ф., Шпанов В. В., Коновалова Р. А. — ДАН СССР, 1949, т. 66, с. 437.
119. Kametani T., Takeshita M., Ihara M., Fukumoto K. — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, № 15, p. 2542.
120. Budzkiiewicz H., Hordstmann C., Pafahe K., Schzelber K. — Chem. Ber., 1969, Bd. 100, № 9, S. 2798.
121. Ikekawa N. — Chem. Pharm. Bull., 1958, № 6, p. 263.
122. Dolby J., Dahlbon R., Hasselgren K. H., Nilsson I. L. G. — Acta Chem. Scand. 1971, vol. 25, № 2, p. 735.
123. Hasselgren K. H., Dolby J., Alholty M. M., Elander M., Nilsson I. L. G. — J. Org. Chem., 1979, vol. 39, № 10, p. 1355.

124. *Dolby J., Hasselgren K. H., Nilsson I. L. G.* — Acta Pharm. Suecica, 1971, vol. 8, № 2, p. 97. — C. A., 1971, vol. 75, 62923k.
125. *Hasselgren K. H., Dolby J., Hallstrom G.* — Acta Pharm. Suecica, 1974, vol. 11, № 6, p. 533. — C. A., 1975, vol. 83, 9720f.
126. *Rulko F.* — Diss. Pharm. Pharmacol., 1968, vol. 20, № 6, p. 619. — C. A., 1969, vol. 70, 88014m.
127. *Liang H. T., Yu T. C., Fu P. Y.* — Yao Hsueh Pao, 1964, vol. 11, p. 412. — C. A. 1965, vol. 62, 5309g.
128. *Negwer M.* — Organisch-chemische Arzneimittel und ihre Synonyme, Berlin, Akademie-Verlag, 1978, S. 763.
129. *Plattner I. I., Gless R. D., Cooper G. K., Rappoport H.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, № 3, p. 303.
130. *Suzasawa T., Sasokura K., Hidaka T., Toyoda T.* — Chem. Pharm. Bull., 1974, vol. 22, № 4, p. 757.
131. *Krohn K., Ohlendorf H. W., Winterfeldt E.* — Chem. Ber., 1976, Bd. 109, № 4, S. 1389.
132. *Hansen J. F., Kamata K., Meyers A. J.* — J. Heterocycl. Chem., 1973, vol. 10, № 5, p. 711.
133. *Uskokovic M. R., Lowis R. L., Parteridge I. I., Despreaux C. W.* — J. Am. Chem. Soc., 1979, vol. 101, № 22, p. 6742.
134. Пат. 1092016 (1960), ФРГ — C. A. 1961, vol. 55, 199572.
135. Пат. 2909529 (1959), СССР — C. A. 1960, vol. 54, 2370 B.
136. *Borsche W., Doeller W., Wajner-Roemmich M.* — Ber., 1943, Bd. 76B, S. 1099.
137. *Van Allen I. A., Reynolds G. A.* — J. Heterocycl. Chem., 1971, vol. 8, № 3, p. 367.
138. *Kanako Ch., Momose Yu., Naito T.* — Chem. Let., 1982, № 9, p. 1361.
139. *Beger J., Wolnieszak G., Muehlstaedt M. G.* — Z. Chem., 1962, Bd. 2, S. 274.
140. *Krohnke F., Ellegast K., Bertram E.* — Ann., 1956, Bd. 600, S. 198.
141. *Van Allen I. A., Reynolds G. A., Petropoulos C. C., Mater D. P.* — J. Heterocycl. Chem., 1970, vol. 7, № 3, p. 495.
142. *Wenkert E., Dave K. G., Lewis R. G., Sprague P. W.* — J. Am. Chem. Soc., 1967, vol. 89, № 25, p. 6741.
148. *Wenkert E., Hagild F., Mueller S. L.* — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, № 1, p. 247.
144. *Danishesky S., Eihereje S. J., Volkmann R.* — J. Am. Chem. Soc., 1971, vol. 93, № 21, p. 5575.
145. *Eskenazi C., Shwa H., Maltte P.* — C. r., 1970, vol. 270, № 4, p. 446.
146. *Wenkert E., Sprague P. W., Webb R. L.* — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, № 25, p. 4305.
147. *Mertini L., Nasini G., Palamareva M.* — Gazz. Chim. Ital., 1975, vol. 105, № 3—4, p. 339.
148. *Lounasmaa M., Husson H. P.* — Acta Chem. Scand. B., 1979, vol. B33, № 6, p. 466
149. *Jokela R., Lounasmaa M.* — Tetrah., 1982, vol. 38, № 7, p. 1015.
150. *Kametan T., Takeshita M., Ihara M.* — Heterocycles, 1976, vol. 4, № 2, p. 247.
151. *Kametan T., Takeshita M., Ihara M., Fukumoto K.* — Heterocycles, 1975, vol. 3, № 8, p. 627.
152. *Sakai S., Salto N., Hirose N., Yamenaka E.* — Heterocycles, 1982, v. 17, № 1, p. 99.
153. *Gutswiller J., Pizzelato G. U., Milan R.* — Helv. Chim. Acta, 1981, vol. 64, № 5, p. 1663.
154. *Negwer M.* — Organisch-chemische Arzneimittel und ihre Synonyme, Berlin, Akademie-Verlag, 1978, S. 841.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СXXX. РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГАЛОГЕНА В ЭФИРАХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ АЛЛЕНОВЫХ КИСЛОТ. СИНТЕЗ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 4,5-ТЕТРАДЕКАДИЕНОВОЙ КИСЛОТЫ—СИНТОНА ФЕРОМОНА ПАРАЗИТНОЙ ФАСОЛЕВОЙ ЗЕРНОВКИ

А. Н. СТЕПАНЯН, Г. Б. ОГАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VI 1985

Разработаны экспериментальные условия региоселективного восстановления атомов галогена в эфирах 2,2,6-трихлор-4,5-диеновых кислот цинк-медной парой. Получен синтон феромона паразитной фасолевой зерновки—метилловый эфир 4,5-тетрадекадиеновой кислоты.

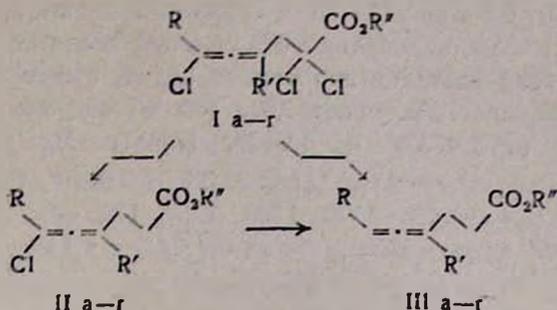
Библ. ссылок 11.

Важнейшей проблемой в химии в настоящее время является изыскание путей синтеза аналогов природных соединений. Проведенное нами исследование посвящено получению метилового эфира 4,5-тетрадекадиеновой кислоты—предшественника феромона паразитной фасолевой зерновки (*Acanthoscelides obtectus*). Объект был выбран после тщательного анализа литературных данных, посвященных синтезу указанного феромона [1—8]. Среди них большой интерес представляет синтез, основанный на превращении метилового эфира 4,5-тетрадекадиеновой кислоты в метилловый эфир *транс*-2,4,5-тетрадекатриеновой кислоты, оригинально осуществленный Коцненским [5] по методике [9]. Недостатком этого метода является труднодоступность упомянутого синтона.

Для решения поставленной задачи необходимо было сначала на доступных модельных соединениях создать характерные группы (алленовую и сложноэфирную), входящие в указанное узловое соединение. В качестве таковых были выбраны эфиры галогенсодержащих 4,5-диеновых кислот I, синтезированные ранее нами путем присоединения эфиров трихлоруксусной кислоты к ениновым углеводородам в присутствии ред-окс систем [10].

Наши исследования показали, что эфиры галогенсодержащих 4,5-диеновых кислот I региоселективно восстанавливаются цинк-медной парой в метаноле. Глубина превращения зависит как от условий реакции, так и от наличия заместителей у алленовой группировки. Преимущество этих соединений состоит в том, что в них при K' или R H в мягких условиях (при проведении восстановления при 25—30° и нагревании в течение 30 мин после окончания экзотермичной реакции) региоспецифично замещаются на водород галогены при Sp^3 гибризованном атоме углерода с образованием галогеналленовых эфиров II. В случае же $R=R'=H$ наряду с восстановлением гомоалленильных атомов галогена частично вступает в реакцию и атом хлора при Sp^2 гибризованном

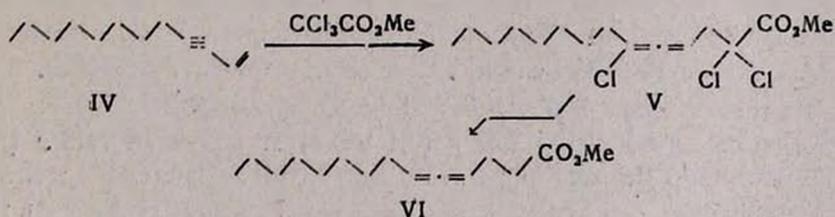
углероде, вследствие чего выходы соответствующих хлоралленовых эфиров II сравнительно понижаются.



- а) $R=R'=H$, $R''=CH_3$; б) $R=R'=H$, $R''=C_2H_5$; в) $R=H$, $R'=R''=CH_3$; г) $R=H$, $R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$

Восстановление галогеналленовых сложных эфиров I и II в сравнительно жестких условиях (нагревание при 50—60° в течение 4 ч) независимо от количества заместителей приводит к алленовым эфирам III с высокими выходами и чистотой.

Полученные данные по восстановлению галогеналленовых эфиров I дали возможность ближе подойти к синтезу метилового эфира 4,5-тетрадекадиеновой кислоты—синтона феромона паразитной фасолевой зерновки. С этой целью метиловый эфир трихлоруксусной кислоты в присутствии закиси меди в метаноле при 60° был введен в реакцию с октилвинилацетиленом (IV), что привело к метиловому эфиру 2,2,6-трихлор-4,5-тетрадекадиеновой кислоты (V). Последний в условиях, аналогичных восстановлению галогеналленовых эфиров I образует метиловый эфир 4,5-тетрадекадиеновой кислоты (VI).



Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применен ГМДС. ИК спектры получены в тонком слое на спектрометре UR-20. ГЖХ анализ проведен на хроматографе ЛХМ-8МД V модели с катарометром на колонке 2 м×3 мм, заполненной 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS, 0,200—0,250 мм. Газ-носитель—гелий, скорость газа 50 мл/мин.

Метиловый эфир 6-хлор-4,5-гексадиеновой кислоты (IIa). К цинк-медной паре, приготовленной из 5,16 г (0,08 моля) цинка и 20 мл 2% раствора $CuSO_4$ в 15 мл абс. метанола по методике [11], прибавляют 0,5 мл раствора 4,58 г (0,02 моля) соединения Ia в 10 мл абс. метанола. После небольшого подогревания начинается экзотермическая

реакция. Нужную температуру (25—30°) поддерживают медленным прикапыванием оставшегося раствора. По окончании прикапывания смесь нагревают 0,5 ч при 25—30° и отфильтровывают. К фильтрату прибавляют 50 мл воды, подкисляют 3% соляной кислотой и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают водой, сушат над сульфатом магния и перегоняют. Получают 1,9 г (60 %) соединения IIа. Т. кип. 52—53°/1 мм, n_D^{20} 1,4730, d_4^{20} 1,0850. Найдено %: С 52,75; Н 5,74; Cl 22,25. $C_7H_9ClO_2$. Вычислено %: С 52,33; Н 5,60; Cl 22,11. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1970 (C=C=C), 1170, 1200, 1250, 1745 (COOMe), 760, 3070 (=CHCl). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 6,05 д. т (1H, =CHCl, $J=6,0$ и 1,5 Гц), 5,67 ш (1H, =CHCH₂), 3,62 с (3H, OCH₃), 2,40 ш (4H, CH₂CH₂).

Этиловый эфир 6-хлор-4,5-гексадиеновой кислоты (IIб). Аналогичным способом из 2,43 г (0,01 моля) Ib и цинк-медной пары, приготовленной из 2,5 г (0,04 моля) цинка, в 25 мл этанола получают 1,21 г (70%) соединения IIб, т. кип. 55°/1 мм, n_D^{20} 1,4745, d_4^{20} 1,0994. Найдено %: С 55,45; Н 6,41; Cl 20,68. $C_8H_{11}ClO_2$. Вычислено %: С 55,01, Н 6,3, Cl 20,34. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1970 (C=C=C), 1175, 1200, 1260, 1740 (COOEt), 750, 3060 (=CHCl). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 6,05 д. т (1H, =CHCl, $J=6,0$ и 1,5 Гц), 5,65 м (1H, =CHCH₂), 4,08 к (2H, OCH₂, $J=7,2$ Гц), 2,40 ш (4H, CH₂CH₂), 1,20 т (3H, OCH₂CH₃).

Метилвый эфир 4-метил-6-хлор-4,5-гексадиеновой кислоты (IIв). Аналогично из 2,43 г (0,01 моля) Iv и 2,5 г (0,04 моля) цинк-медной пары получают 1,3 г (75%) соединения IIв. Т. кип. 56—58°/1 мм, n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 1,1053. Найдено %: С 54,89; Н 6,17, Cl 20,60. $C_8H_{11}ClO_2$. Вычислено %: С 55,01, Н 6,30, Cl 20,34. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1970 (C=C=C), 1170, 1200, 1270, 1735 (COOMe), 760, 3065 (=CHCl). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,98 к (1H, =CHCl, $J=2,0$ Гц), 3,60 с (3H, OCH₃), 2,35 уш (4H, CH₂CH₂), 1,82 д (3H, =CCH₃, $J=2,0$ Гц).

Этиловый эфир 4-метил-6-хлор-4,5-гексадиеновой кислоты (IIг). Аналогичным способом из 2,57 г (0,1 моля) Ig получают 1,26 г (70%) IIг. Т. кип. 106°/12 мм, n_D^{20} 1,4750, d_4^{20} 1,0561. Найдено %: С 57,51; Н 6,92; Cl 19,02. $C_9H_{13}ClO_2$. Вычислено %: С 57,29; Н 6,89; Cl 18,83. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1970 (C=C=C), 1170, 1200, 1245, 1740 (COOEt), 765, 3065 (=CHCl). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,97 к (1H, =CHCl, $J=2,0$ Гц), 4,08 к (2H, OCH₂, $J=7,1$ Гц), 2,38 с (4H, CH₂CH₂), 1,85 д (3H, =CCH₃, $J=2,0$ Гц), 1,22 т (3H, OCH₂CH₃, $J=7,1$ Гц).

Метилвый эфир 4,5-гексадиеновой кислоты (IIIа). а) К цинк-медной паре, приготовленной из 3,84 г (0,06 моля) цинка и 15 мл 2% раствора $CuSO_4$, прибавляют 2,29 г (0,01 моля) Ia в 15 мл метанола. Температуру реакции поддерживают в пределах 45—55°. По окончании прикапывания смесь нагревают 4 ч при той же температуре. Обрабатывают как в предыдущих опытах и перегоняют. Получают 1 г (83%) соединения IIIа. Т. кип. 56—59°/12 мм, n_D^{20} 1,4550, d_4^{20} 0,9842. Найдено %: С 66,21; Н 8,05. $C_7H_{10}O_2$. Вычислено %: С 66,67; Н 7,93. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 850, 3075, 1965 (CH=C=CH₂), 1170, 1200, 1250, 1740 (COOMe).

ПМР спектр, (CCl₄), δ , м. д.: 5,16 м (1Н, =СНСН₂), 4,6—4,8 м (2Н, =СН₂), 3,60 с (3Н, ОСН₃), 2,38 м (4Н, СН₂СН₂).

б) Получают из 0,8 г (0,005 моля) соединения IIа и 0,64 г цинк-медной пары. Выход 0,54 г (87%).

Этиловый эфир 4,5-гексадиеновой кислоты (IIIб). Вышеописанным способом из 2,43 г (0,01 моля) Iб и 3,84 г (0,06 моля) цинк-медной пары получают 1,05 г (75%) соединения IIIб. Т. кип. 60°/12 мм, n_D^{20} 1,4545, d_4^{20} 0,9869. Найдено %: С 68,72; Н 8,86. С₈Н₁₂О₂. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57. ИК спектр, ν , см⁻¹: 850, 1965, 3070 (СН=С=СН₂), 1160, 1200, 1255, 1735 (СООEt). ПМР спектр (CCl₄), δ , м. д.: 5,20 м (1Н, =СНСН₂), 4,65—4,8 м (2Н, =СН₂), 4,10 к (2Н, ОСН₂, $J=7,0$ Гц), 2,38 м (4Н, СН₂СН₂), 1,18 т (3Н, ОСН₂СН₃).

б) Получают из 1,88 г (0,01 моля) IIб и 0,56 г цинк-медной пары. Выход 0,56 г (80%).

Метилловый эфир 4-метил-4,5-гексадиеновой кислоты (IIIв). а) Вышеописанным способом из 2,42 г (0,01 моля) Iв и 5,16 г (0,08 моля) цинк-медной пары получают 1,2 г (88%) III в. Т. кип. 70—71°/10 мм, n_D^{20} 1,4570, d_4^{20} 0,9894. Найдено %: С 68,24; Н 8,86. С₉Н₁₄О₂. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57. ИК спектр, ν , см⁻¹: 860, 1970, 3060 (С=С=СН₂), 1170, 1240, 1265, 1735 (СООMe). ПМР спектр (CCl₄), δ , м. д.: 4,62 к (2Н, =СН₂, $J=3,0$ Гц), 3,60 с (3Н, ОСН₃), 2,2—2,9 м (4Н, СН₂СН₂), 1,68 т (3Н, =ССН₃, $J=3,0$ Гц).

б) Получают из 0,82 г (0,05 моля) IIв и 0,65 г цинк-медной пары. Выход 0,63 г (90%).

Этиловый эфир 4-метил-4,5-гексадиеновой кислоты (IIIг). а) Из 2,57 г (0,01 моля) Iг и 5,16 г (0,08 моля) цинк-медной пары получают 1,3 г (85%) IIIг. Т. кип. 56°/4 мм, n_D^{20} 1,4535, d_4^{20} 0,9330. Найдено %: С 70,38; Н 9,35. С₉Н₁₄О₂. Вычислено %: С 70,12; Н 9,09. ИК спектр, ν , см⁻¹: 860, 1970, 3060, (С=С=СН₂), 1170, 1200, 1255, 1745 (СООEt). ПМР спектр (CCl₄), δ , м. д.: 4,65 к (2Н, =СН₂, $J=2,9$ Гц), 4,10 к (2Н, ОСН₂, $J=7,2$ Гц), 2,2—2,4 м (4Н, СН₂СН₂), 1,72 т (3Н, =ССН₃, $J=2,9$ Гц), 1,25 т (3Н, ОСН₂СН₃, $J=7,2$ Гц).

б) Получают из 1,88 г (0,01 моля) IIг и 1,29 г (0,02 моля) цинк-медной пары. Выход 1,38 г (90%).

Метилловый эфир 2,2,6-трихлор-4,5-тетрадекадиеновой кислоты (V). Смесь 8,9 г (0,05 моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты, 8,2 г (0,05 моля) октилвинилацетилена, 1,1 г (0,008 моля) оксида меди (I) в 50 мл абс. метанола нагревают при 60° 10 ч. После удаления 30 мл метанола к остатку приливают 25 мл воды и экстрагируют эфиром (3×50 мл). Эфирный экстракт промывают 10% раствором поташа, сушат над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгоняют в вакууме. Получают 13,6 г (80%) соединения V. Т. кип. 165°/1 мм, n_D^{20} 1,4870. Найдено %: С 52,56; Н 6,95; Cl 31,25. С₁₅Н₂₂Cl₃О₂. Вычислено %: С 52,70; Н 6,73, Cl 31,18. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1960 (С=С=С), 1175, 1250, 1740, 1760 (СООMe), 770, 790 (СCl). ПМР спектр (CCl₄), δ , м. д.: 5,5 т. т (1Н, =СН, $J_1=7,0$, $J_2=3,0$ Гц), 3,85 с (3Н, ОСН₃), 3,15 д (2Н, СН₂ССl₂, $J=7,0$ Гц), 2,23 м (2Н, С₇Н₁₁СН₂), 1,25 м [12Н, (СН₂)₆], 0,83 т. наруш. (3Н, СН₂СН₂).

Метилловый эфир 4,5-тетрадекадиеновой кислоты (VI). Смесь 3,75 (0,011 моля) V 3,75 г (0,05 моля) цинк-медной пары и 10 мл метанола после окончания экзотермической реакции нагревают 6 ч при 50°. Образуются аналогично предыдущим примерам восстановления. Получают 2,5 г (90%) соединения VI. Т. кип. 120—122°/1 мм, n_D^{20} 1,4630, d_4^{20} 0,9032. Найдено %: С 75,90; Н 11,15. $C_{18}H_{30}O_2$. Вычислено %: С 75,60; Н 10,92. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1970, 3065 (C=C=C), 1180, 1200, 1260, 1740 (COOMe). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,03 м (2H, CH=C=CH), 3,65 с (3H, OCH₃), 2,3 м (4H, CH₂CH₂), 1,8 м (2H, CH₂CH=), 1,23 м [12H, (CH₂)₆], 0,85 т. парум. (3H, CH₃CH₂).

ՉԱԳԵՑԱԾ ԱՐԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CXXX. ՀԱՌԳԵՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՆՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐՈՒՄ ՀԱՌԳԵՆԻ ՌԵԳԻՈՍԵԼԵԿՏԻՎ ՎԵՐԱԿԱՆԿՆՈՒՄԸ: 4,5-ՏՆՏՐԱԴԵԿԱԴԻԵՆԱՅԻՆ ԹԹՎԻ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐԻ-ԼՈՐԱԶԳՈՒ ՎՆԱՍԱՏՈՒ ԶԵՐՈՄՈՆԻ ՍԻՆՏՈՆԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ն. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Գ. Բ. ՕՀԱՆՅԱՆ Լ Ե. Հ. ՐԱԴԱՆՅԱՆ

Մշակված է 2,2,6-տրիքլոր-4,5-դիենային թթուների էսթերներում հալոգենի ատոմների ռեգիոսելեկտիվ վերականգնման եղանակ: Ստացված է 4,5-տետրադեկադիենային թթվի մեթիլային էսթերը, որն իրենից ներկայացնում է լորազգու վնասատուի սեռական ֆերոմոնի նախանյութը:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXXXX. REGIOSELECTIVE REDUCTION OF HALOGEN IN ESTERS OF HALOGEN-CONTAINED ALLENIC ACIDS. SYNTHESIS OF METHYL ESTERS OF 4,5-TETRADECADIENIC ACID—THE DRIED BEAN BEETLE PHEROMON'S SYNTONE

A. N. STEPANIAN, G. B. OHANIAN, Sh. H. BADANIAN

It has been elaborated conditions of regioselective reduction halogen atoms in esters of 2,2,6-trichloro-4,5-dienic acids by Zn/Cu couple. The dried bean beetle pheromon's syntone — methyl ester of 4,5-tetradecadienic acid, has been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Horler D. F. — J. Chem. Soc. C., 1970, № 6, p. 859.
2. Landor P. D., Mukasa S. — J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1970, № 24, p. 1638.
3. Baudouy R., Gore J. — Synthesis, 1984, № 8, p. 573.
4. Michalot D., Linstrumell G. — Tetrah. lett., 1976, № 4, p. 275.
5. Kocineski P. J., Cernigliaro G., Fildstein G. — J. Org. Chem., 1977, vol. 42, № 2, p. 353.
6. Descolins C., Henrick C. A., Siddall J. B. — Tetrah. lett., 1972, № 36, p. 3777.
7. Pirkle W. H., Boeder C. W. — J. Org. Chem., 1978, vol. 43, № 11, p. 2091.
8. Mory K., Nukada T., Evata T. — Tetrah., 1981, vol. 37, № 7, p. 1343.

9. Sharpless K. B., Lauer P. F., Teranshi A. V. — J. Am. Chem. Soc., 1973, vol. 95, № 18, p. 6137.
10. Степанян А. Н., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 4, с. 288.
11. Hennion G. F., Sheehan J. J. — J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, № 6, p. 1964.

Армянский химический журнал, т. 40, № 2, стр. 127—132 (1987 г.)

УДК 678.7(088.8)

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИ-1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ СВЕТА И ТЕПЛА. ВЫБОР ЭФФЕКТИВНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ

Р. В. БАГДАСАРЯН, К. А. ОРДУХАНЫАН, Э. И. БАГДАСАРЯН,
К. В. АСЛАНЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 31 V 1985

На основании результатов исследования процессов термо- и светостарения поли-1,1,2-трихлорбутадиена методами ИК спектров поглощения и вискозиметрии обсуждается молекулярный механизм процессов окисления и структурирования. Исследуются азот- и фосфорсодержащие соединения в качестве антиоксидантов политрихлорбутадиена.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Политрихлорбутадиен крайне нестабилен при воздействии тепла и света. Влияние внешних энергетических воздействий приводит к быстрому потемнению полимера, что является следствием дегидрохлорирования и структурирования. Нестабильность политрихлорбутадиена определяется нерегулярной структурой его макромолекул, состоящих из продуктов присоединения типов 3,4; 1,2 и 1,4 [1, 2]. Двойные связи, лабильные атомы хлора или водорода, а также группы, образующиеся при окислении—активные центры, обусловленные, с одной стороны, химическим строением макромолекулы, с другой—структурными аномалиями, возникающими при синтезе либо старении.

В настоящей работе исследовались молекулярные превращения поли-1,1,2-трихлорбутадиена под влиянием света и тепла, а также способы его стабилизации.

Экспериментальная часть

Старение политрихлорбутадиена проводилось ускоренными методами, быстрыми во времени и воспроизводимыми по результатам. УФ облучение проводилось на специально изготовленной установке полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 так, чтобы на образец падало излучение мощностью $1,3 \text{ Вт/см}^2$. Термостарение проводилось в атмосфере воздуха при $100 \pm 2^\circ$. Превращения в макромолекуле политрихлорбутадиена наблюдались по ИК спектрам поглощения и вискозиметрически. ИК спектры плёнок полимера толщиной 50 мк снимались на спектрометре «Hilger H-800» в области $600\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$. Вязкость бензольных растворов определялась вискозиметром Убеллоде.

Сравнение ИК спектров плёнок политрихлорбутадиена до и после старения (рис. 1) выявило группу новых полос в области валентных колебаний кислородсодержащих групп ($1700-1900\text{ см}^{-1}$).

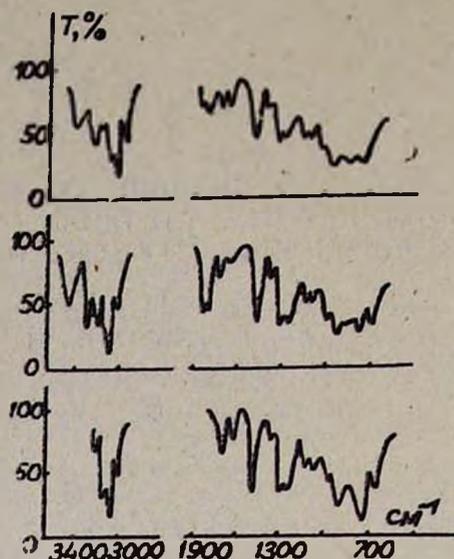
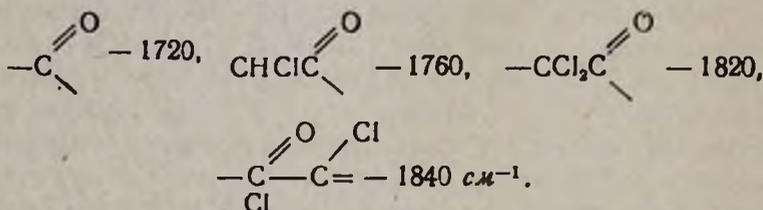


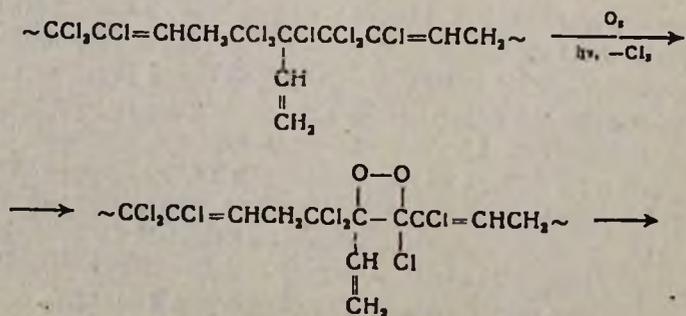
Рис. 1. ИК спектры поли-1,1,2-трихлорбутадиена: а — свежая плёнка, б — после 100 мин УФ облучения, в — после 50 ч хранения при 100°C .

Пользуясь результатами наших предыдущих исследований [3], а также имеющимися литературными данными [4], мы отнесли эти полосы к следующим структурным формам:



Можно предположить следующий химический механизм возникновения этих групп.

Аллильный хлор в продуктах присоединения типа 1,2 под влиянием внешних воздействий может легко отщепляться.



Разрыв неустойчивой перекисной связи приводит к деструкции макромолекулы, о чем свидетельствует также падение величины молекулярной массы (рис. 2) на начальной стадии старения.

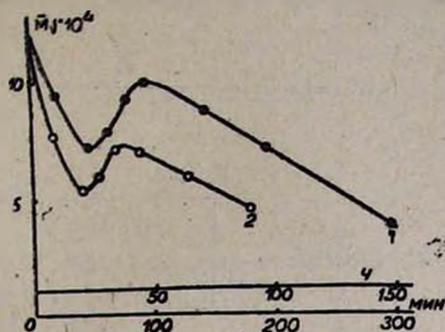
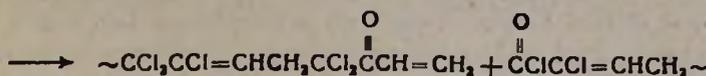
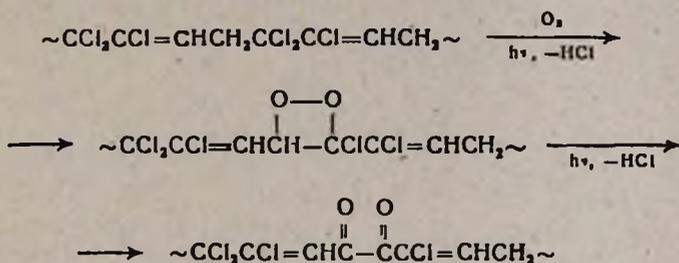
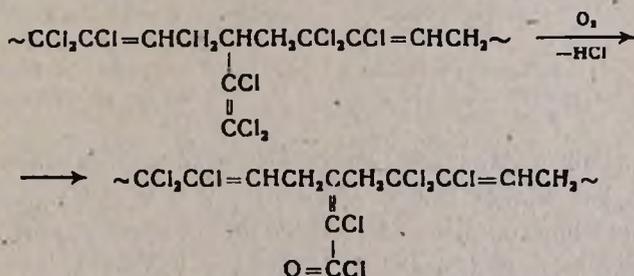


Рис. 2. Изменение молекулярной массы поли-1,1,2-трихлорбутадиена при 1 — УФ облучении, 2 — термостарении.

Дегидрохлорирование структуры 1,4 с выделением двух молекул HCl может привести к образованию карбонильной группы.



Элементарное звено присоединения типа 3,4 окисляется также путём дегидрохлорирования с последующей миграцией атома хлора.



Количество выделенного хлора, рассчитанное по полосам поглощения валентных колебаний C-Cl и C-Cl₂ (700 и 780 см⁻¹), в течение индукционного периода окисления составляло приблизительно 25% от общего содержания хлора. С увеличением времени энергетического воздействия появляются карбоксильные группы и полоса валентных колебаний OH—3500 см⁻¹.

Процесс окисления нестабилизированного политрихлорбутадиена протекает автокаталитически (рис. 3 и 4). Сопоставление кинетики окисления с изменением молекулярной массы (рис. 2) показывает, что преобладающая на первых этапах старения окислительная деструкция с увеличением времени энергетического воздействия переходит в процесс структурирования. Одновременный рост кислородсодержащих групп позволяет предположить, что сшивание протекает через кислородный атом.

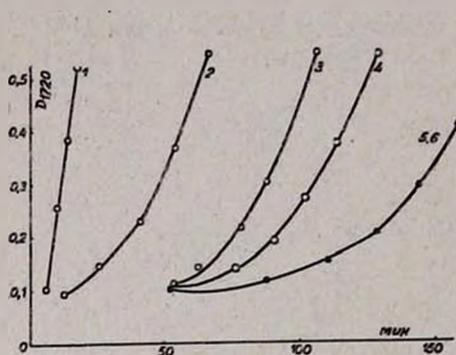
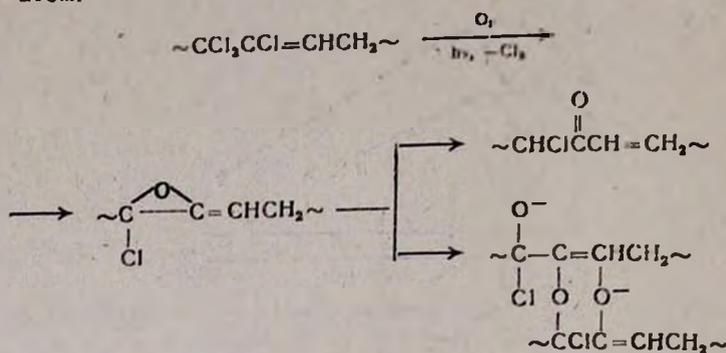


Рис. 3. Кинетика окисления поли-1,1,2-трихлорбутадиена при УФ облучении в присутствии стабилизаторов: 1 — без стабилизатора, 2 — ЭД-20, 3 — N-аллил-2,2-диметил-3-бутен-альдимин, 4 — М-4, 5 — стафор 10, 6 — стафор 11 (содержание 1% по массе полимера).

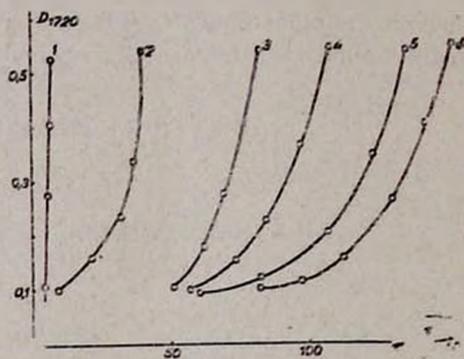


Рис. 4. Кинетика окисления поли-1,1,2-трихлорбутадиена при термостарении в присутствии стабилизаторов: 1 — без стабилизатора, 2 — ЭД-20, 3 — N-аллил-2,2-диметил-3-бутен-альдимин, 4 — М-4, 5 — стафор 10, 6 — стафор 11 (содержание 1% по массе полимера).

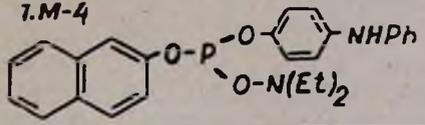
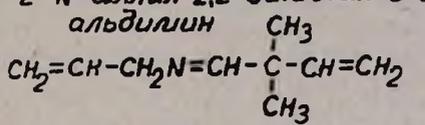
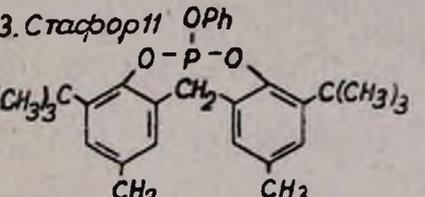
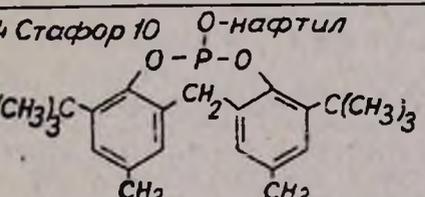
Индукционный период окисления нестабилизированного политрихлорбутадиена составляет 5 мин при свето- и 4 ч при термостарении. С целью увеличения времени дегидрохлорирования и индукционного периода окисления в политрихлорбутадиен в качестве стабилизирующей добавки вводят эпоксидную смолу ЭД-20. Однако малые концентрации эпоксидной смолы малоэффективны, а большие увеличивают склонность полимера к структурированию.

Стабилизация политрихлорбутадиена состоит в экранизации ненасыщенных связей, а также в предотвращении процесса дегидрохлорирования; с этой целью были испытаны фосфор- и азотсодержащие сое-

динения различной концентрации. Величины индукционных периодов окисления представлены в таблице.

Таблица

Индукционные периоды окисления полихлорбутадиена при свето- и термостарении

Стабилизатор	Кол-во стабилизатора, %	Индукционный период при термостарении	
		УФ обл., мин	100°, ч
<p>1. М-4</p> 	0,5	50	35
	1,0	50	54
	2,0	55	81
<p>2 N-аллил-2,2-диэтил-3-бутенальдимин</p> 	0,5	30	45
	1,0	50	50
	2,0	60	50
<p>3. Стафор 11</p> 	0,5	30	40
	1,0	50	80
	2,0	70	103
<p>4 Стафор 10</p> 	0,5	30	46
	1,0	50	52
	2,0	64	98
5. ЭД-20	1,0	10	9

Все предложенные соединения по эффективности стабилизации политрихлорбутадиена приблизительно в пять раз превосходят ЭД-20. Стабилизирующий эффект азот- и фосфорсодержащих соединений объясняется блокированием активных центров полимера. Эти соединения, кроме фенольного кольца, содержат также электродонорные группы (например, метильные), которые, увеличивая электронную плотность у реакционного центра макромолекулы и облегчая образование радикала, снижают реакционную способность полимера. Этим объясняется повышенная антиокислительная активность предложенных соединений. Использование данных стабилизирующих добавок позволит расширить возможности обработки и области применения политрихлорбутадиена.

ՊՈԼԻ-1,1,2-ՏՐԻԺԼՈՐՔՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ԼՈՒՑՍԻ ԵՎ ՋԵՐՄՈՒԹՅԱՆ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ: ԱՐԴՅՈՒՆԱՎԵՏ ԿԱՅՈՒՆԱՑՈՒԾԻՉՆԵՐԻ ԸՆՏՐՈՒԹՅՈՒՆ

**Թ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԿՆԱՆՅԱՆ, Է. Ի. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ,
Կ. Վ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ**

Պոլի-1,1,2-տրիքլորբուտադիենի շերմային և լուսային ծերացման պրոցեսների իկ սպեկտրոմետրիական և վիսկոզիմետրիական մեթոդներով հետազոտման արդյունքների հիման վրա քննարկված է օքսիդացման և ստրուկտուրացման պրոցեսների մոլեկուլային մեխանիզմը:

Որպես պոլիտրիքլորբուտադիենի անսիօքսիդանտներ հետազոտված են ազոտ և ֆոսֆոր պարունակող միացությունները:

**OXIDATION OF POLY-1,1,2-TRICHLOROBUTADIENE UNDER
THE ACTION OF LIGHT AND HEAT;
CHOICE OF EFFICIENT ANTIOXIDANTS**

**R. V. BAGHDASSARIAN, K. A. ORDUKHANIAN, E. I. BAGHDASSARIAN,
K. V. ASLANIAN and G. T. MARTIROSIAN**

The molecular mechanism of the oxidation and structurization processes has been discussed on the basis of data obtained from investigations of heat and light aging of poly-1,1,2-trichlorobutadiene by infrared absorption spectra and viscosimetry.

Compounds containing nitrogen and phosphorus have been studied as polytrichlorobutadiene antioxidants.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Супрун А. П., Соболева Т. А. — ВМС, 1964, т. 6, № 6, с. 1128.
2. Польсман Г. С., Гинзбург Л. В., Кузьминский А. С., Медведова А. М., Сокольский А. А., Шашков А. С., Соболева Г. А., Белявский А. Б. — Материалы международного симпозиума «Кинетика и механизм полиреакций», Будапешт, 1969.
3. Багдасарян Р. В., Асланян К. А. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 9, с. 848.
4. Наканиси К. — Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., Мвп, 1965, с. 51.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.71

РЕАКЦИЯ 1-БРОМ-3-МЕТИЛ-2,3-ЭПОКСИБУТАНА СО СПИРТАМИ И СИНТЕЗ 3-АЛКОКСИ-3-МЕТИЛ-1,2-ЭПОКСИБУТАНОВ

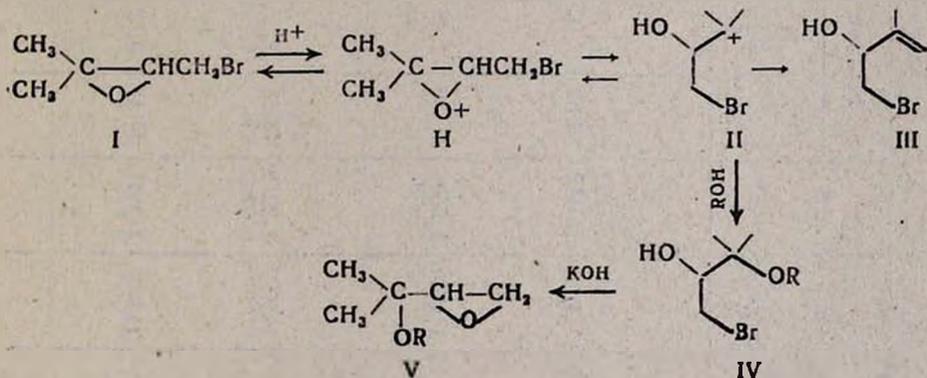
П. И. КАЗАРЯН, О. В. АВАКЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 XI 1985

В ряду галогенэпоксидов одним из наиболее доступных и интересных по уникальности свойств является 1-бром-3-метил-2,3-эпоксибутан (I). На его примере удалось выявить ряд новых высокорегиселективных реакций [2—6], не свойственных другим простейшим эпоксидам. Так, нами было показано, что 1-бром-3-метил-2,3-эпоксибутан со спиртами (в присутствии оснований) и аминами реагирует необычно: дает непосредственное замещение галогена на нуклеофил без затрагивания эпоксидного цикла [3, 4]. По-видимому, аналогично идет и реакция с C-нуклеофилами [2].

В связи с этим заслуживает внимания сообщение [7], согласно которому, метанол взаимодействует с соединением I с раскрытием эпоксидного цикла. Кроме теоретического, этот факт кажется интересным и в синтетическом аспекте: проведение аналогичного синтеза с гомологами метанола и последующие превращения образующихся спиртоэфиров позволяют разработать способ получения реакционноспособных функционализированных эпоксидов V, имеющих изопреноидное строение.



IV, V, R: а. CH_3 ; б. C_2H_5 ; в. C_3H_7 ; г. C_4H_9 ; д. $CH_2=CHCH_2$

Однако выяснилось, что аналоги метанола—этанол, пропанол, бутанол—дают с эпоксибутаном I всего лишь 20—25% бромгидринов III. Казалось, причиной тому является падение кислотных свойств спиртов в гомологическом ряду. Но проведенные исследования показали, что аллиловый и бензиловый спирты, наделенные даже большей, чем ме-

Некоторые характеристики соединений IV, Va-д

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм.к	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			ПМР, δ , м. д.
					С	Н	Br		С	Н	Br	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
IV _a (7)*												1,13 и 1,21 с [6H, (CH ₂) ₂], 3,23 с (3H, OCH ₃), 3,27 т (1H, J=10,6 Гц, CH), 3,30 ш (1H, OH), 3,71 д. м (2H, J=10,6 и 1,2 Гц, CH ₂ Br)
IV _б	80	89—91/12	1,4719	1,3112	39,60	7,02	37,55	C ₇ H ₁₃ BrO ₂	39,81	7,11	37,91	1,01—1,20 м [9H, (CH ₂) ₂], 2,81 ш (1H, OH), 3,26 т (1H, J=1,2 Гц, CHOH), 3,37 кв (2H, J=6,6 Гц, CH ₂ O), 3,68 д. м (2H, J=10,6 Гц, CH ₂ Br)
IV _в	82	100—102/11	1,4720	1,2696	42,50	7,46	35,42	C ₈ H ₁₁ BrO ₂	42,67	7,56	35,56	0,90 т (3H, J=7,3 Гц, CH ₃ из Pr), 1,10 и 1,17 с [6H, (CH ₂) ₂], 1,34—1,95 м (2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 1,83 ш (1H, OH), 3,29 т (1H, J=10,6 Гц, CH), 3,34 т (2H, J=6,5 Гц, CH ₂ O), 3,70 д. м (2H, J=10,6 и 1,3 Гц, CH ₂ Br)
IV _г	48	115/10	1,4680	1,2215	45,23	7,85	33,25	C ₈ H ₁₃ BrO ₂	45,19	7,96	33,47	0,91 м (3H, CH ₃ из Bu), 1,12 и 1,20 с [6H, (CH ₂) ₂], 1,40 м [4H, (CH ₂) ₂], 2,83 ш (1H, OH), 3,08—3,56 м (3H, CH ₂ O + CH), 3,69 д. м (2H, J=10,1 Гц, CH ₂ Br)
IV _д	64	106/12	1,4865	1,3081	43,18	6,62	35,58	C ₈ H ₁₅ BrO ₂	43,05	6,73	35,87	1,18 и 1,34 с [6H, (CH ₂) ₂], 3,0 ш (1H, OH), 3,30 т (1H, J=10,6 Гц, CHOH), 3,80 д. м (2H, J=10,6 и 1,1 Гц, CH ₂ Br), 3,96 д. т (2H, J=4,8 и 1,1 Гц, OCH ₃), 5,12 и 5,48 м (2H, R=CH ₂), 5,63—6,26 м (1H=CH)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Va	81	127/650	1,4170	0,9599	62,61	10,79	—	$C_6H_{12}O_2$	62,07	10,35	—	1,05 и 1,10 с [6H, $(CH_3)_2$], 2,55 (2H, $J_{AB}^{**} = 5,8$ Гц, CH_2O), 2,86 (1H, $J_{XA}^{**} = 2,2$, $J_{BX}^{**} = 4$ Гц, CHO), 3,27 с (3H, OCH_3)
V6	61	130,650	1,4180	0,9302	64,51	10,63	—	$C_7H_{14}O_2$	64,62	10,77	—	1,10 т (3H, $J = 7,3$ Гц, CH_2CH_2), 1,05 и 1,10 с [6H, $(CH_3)_2$], 2,53 (2H, $J_{AX}^{**} = 5,4$ Гц, CH_2O), 2,81 (1H, $J_{AX}^{**} = 2,1$, $J_{BX}^{**} = 4$ Гц, CHO), 3,50 кв (2H, $J = 7,3$ Гц, CH_2CH_2)
Vb	62	50—52/10	1,4220	0,9201	66,49	11,03	—	$C_9H_{16}O_2$	66,67	11,11	—	0,91 т (3H, $J = 7,3$ Гц, CH_3), 1,08 и 1,14 с [6H, $(CH_3)_2$], 1,26—1,78 м (2H, CH_2), 2,51 (2H, $J_{AB}^{**} = 5,4$ Гц, CH_2O), 2,54 (1H, $J_{AX}^{**} = 2,8$, $J_{HX}^{**} = 4$ Гц, CHO), 3,41 т (2H, $J = 7,3$ Гц, CH_2O из Pr)
Vr	67	66—68/10	1,4240	0,9006	68,17	11,18	—	$C_9H_{18}O_2$	68,35	11,39	—	0,91 м (3H, CH_3 из Bu), 1,05 и 1,09 с [6H, $(CH_3)_2$], 1,42 м [4H, $(CH_2)_2$], 2,51 (2H, $J_{AB}^{**} = 5,4$ Гц, CH_2O), 2,81 (1H, $J_{AX}^{**} = 2,1$, $J_{BX}^{**} = 4$ Гц, CHO), 3,42 м (2H, CH_2O из Bu)
Vd	73	56—58/12	1,4370	0,9424	67,48	9,63	—	$C_8H_{14}O_2$	67,61	9,86	—	1,10 и 1,16 с [6H, $(CH_3)_2$], 2,52 (2H, $J_{AB}^{**} = 5,4$ Гц, CH_2O), 2,88 (1H, $J_{AX}^{**} = 2,11$, $J_{BX}^{**} = 4$ Гц, CHO), 4,02 м (2H, CH_2O), 5,06 и 5,37 м (2H, $=CH_2$), 5,63—6,15 м (1H, $=CH$)

*Приводим только данные спектра ПМР, т. к. вещество известно. ** Система АВХ.

танол, кислотностью, с эпоксидом I также дают низкие выходы бромгидринов III. Еще более низкие выходы получаются при применении фенола и органических кислот. Как было установлено, такие результаты в изучаемой реакции получаются вследствие того, что промежуточная карбокатионная частица II наряду с захватом аниона гидроксилсодержащего реагента подвергается депротонированию преимущественно по *p*-эффекту [6].

Эту побочную реакцию удается существенно подавить за счет алкилирования, проводя процесс в присутствии кислот Льюиса—*p*-толуолсульфокислоты, эфирата трехфтористого бора и ангидрона. Выходы спиртоэфиров IV достигают 82% (табл.). Последние легко реагируют с едким кали с образованием искомым эпоксиэфиров V (табл.) с высокими выходами.

Строение синтезированных соединений IV, V установлено при помощи спектроскопии, ПМР, ИК, данных ГЖХ и элементного анализа

Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены на приборе «Perkin-Elmer R-12B» (60 МГц) в CCl_4 (внутренний стандарт ГМДС). Чистоту синтезированных соединений определили ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром на 2 и 3 м колонках с 10% ПЭГ-20М, на инертоне AW-НМДС и 5% SE-30 на хроматоне N-AW-НМДС, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин, температура 100—180°.

Получение 3-алкокси-1-бром-2-гидрокси-3-метилбутанов IVб-д. Смесь 16,5 г (0,1 моля) I, катализатора (0,01—0,02% от веса эпоксида I) и 20—25 мл спирта нагревают до кипения в течение 10—12 ч. Затем отгоняют избыток спирта и производят разгонку в вакууме. Выходы, данные спектров ПМР и некоторые физико-химические константы соединений IV приведены в таблице.

Получение 2-алкокси-2-метил-3,4-эпоксибутанов Va-д. К суспензии 12 г (0,3 моля) едкого натра в 80 мл сухого эфира медленно прикапывают 0,1 моля соединения IV, перемешивают 12—15 ч при 20°, декантируют и перегоняют. Выходы, данные спектров ПМР и некоторые физико-химические константы соединений V приведены в таблице.

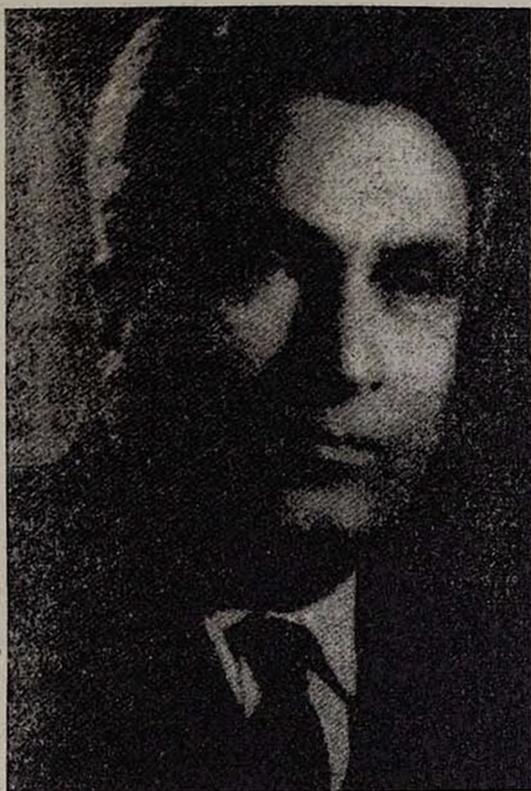
ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А. А. — ЖОХ, 1945, т. 15, с. 931.
2. Ершов Б. А. — Сб. Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. Л., Изд. ЛГУ, 1971, с. 70.
3. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В., Паносян Г. А. — ХГС, 1981, № 7, с. 878.
4. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В. — ХГС, 1983, № 9, с. 1173.
5. Казарян П. И., Авакян С. В., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 12, с. 801.
6. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В. — ХГС, 1985, № 4, с. 450.
7. Winstein W., Goodman L. — J. Am. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 4373.

ХРОНИКА

АРАМ БАГРАТОВИЧ НАЛБАНДЯН

24 января 1987 г. на 80-м году жизни скончался крупнейший ученый и организатор науки, лауреат Государственной премии Армянской ССР и премии им. Д. И. Менделеева, заслуженный деятель науки республики, член Президиума АН АрмССР, академик-секретарь отделения химических и геологических наук АН АрмССР, директор Института химической физики АН АрмССР, главный редактор «Армянского химического журнала», член КПСС, академик АН АрмССР Арам Багратович Налбандян.



Вся его жизнь была посвящена исследованиям в области химической физики, в создание которой он внес неоценимый вклад.

А. Б. Налбандян посвятил многие годы становлению и развитию теории цепных реакций, созданной Н. Н. Семеновым, в этом большую роль сыграли талант ученого и виртуозное владение техникой эксперимента.

При решении научных и научно-организационных вопросов он отличался широтой взглядов, необычайной целеустремленностью и уме-

нием разглядывать главное в явлении, исключительной требовательностью. В своей научной деятельности он сочетал глубоко фундаментальные исследования с решением важных практических задач. За создание научных основ промышленного способа получения формальдегида А. Б. Налбандян был награжден Большой Золотой медалью ВДНХ.

А. Б. Налбандян родился 1 января 1908 г. в г. Кировокане. В 1926 г. поступил на физико-математический факультет Ереванского государственного университета, после успешного окончания которого был направлен в г. Ленинград, в аспирантуру Института химической физики, руководимого Н. Н. Семеновым.

В 1935 г. он защитил кандидатскую, а в 1942 г.—докторскую диссертации. На протяжении многих лет А. Б. Налбандян руководил лабораторией окисления углеводородов Института химической физики АН СССР в г. Москве.

Неоценимы заслуги А. Б. Налбандяна в организации нового научного центра в Армении—Лаборатории химической физики, преобразованной в 1975 г. в Институт, бессменным директором которого он являлся до последних дней жизни.

По инициативе А. Б. Налбандяна в Институте химической физики АН АрмССР были развиты исследования в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавких соединений, нашедших широкое промышленное применение.

Научная деятельность А. Б. Налбандяна получила широкое признание и заслужила высокую оценку. В 1960 г. А. Б. Налбандян избирается членом-корреспондентом, а в 1963 г.—действительным членом АН Армянской ССР. Он является также членом Нью-Йоркской национальной Академии наук.

А. Б. Налбандян—автор свыше 350 научных трудов и монографий. Он воспитал многочисленных учеников, стремясь передать им не только знания и умение творчески работать, но и добросовестное отношение к научной истине. Он достойно представлял советскую науку на международных конгрессах и съездах.

А. Б. Налбандян вел большую научно-общественную работу, был главным редактором «Армянского химического журнала», членом редколлегии журнала «Химическая физика» и международного журнала «Проблемы окисления», членом редакционного совета Армянской Советской энциклопедии.

За выдающийся вклад в развитие науки А. Б. Налбандян был награжден орденом Ленина, двумя орденами Трудового Красного Знамени, орденом Знак Почета и медалями.

Человек высоких моральных принципов и убеждений, тактичный, мудрый, доброжелательный скромный, обаятельный, щедро раздающий свои идеи, в высокой степени обязательный и демократичный в административном руководстве—таким был А. Б. Налбандян.

Светлая память о крупнейшем советском ученом и замечательном человеке Араме Багратовиче Налбандяне навсегда сохранится в наших сердцах.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Алоян А. К., Арутюнян Г. А., Арируни Г. К., Бейбутиян М. А., Налбандян</i>	
А. Б. — Концентрационно-температурные профили стабилизированного холодного пламени ацетальдегида с кислородом	77
<i>Тавадян Л. А.</i> — Избирательное ингибирование и иницирование многоцентровых неразветвленных цепных реакций	81
<i>Нерсисян К. А., Чалтыкян Р. О., Бейларян Н. М.</i> — Кинетика полимеризации окисленного хлоропрена	92
<i>Атаян П. С., Нерсисян Л. А., Тер-Степанян А. М., Лобанова Н. П., Харчук В. Г., Петроп Л. А., Коленко И. П.</i> — Каталитическое разложение надмуравьиной кислоты в жидкой фазе	95
<i>Саруханян Э. Р., Симонян Г. С.</i> — Изучение скорости иницирования цепной реакции диметиланилина—пероксид бензоила в бинарной смеси бензол-винилацетат	99

Органическая химия

<i>Пароникян Е. Г., Нораян А. С., Вартамян С. А.</i> — Химия конденсированных пиранопиридинов	104
<i>Степанян А. Н., Оганян Г. Б., Бадамян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. СХХХ. Региоселективное восстановление галогена в эфирах галогенсодержащих алленовых кислот. Синтез метилового эфира 4,5-тетрадекадиеновой кислоты—синтона фермона паразитной фасолевого зерновки	122
<i>Багдасарян Р. В., Ордуханян К. А., Багдасарян Э. И., Асланян К. В., Мартиросян Г. Т.</i> — Окисление поли-1,1,2-трихлорбутадиена под влиянием света и тепла. Выбор эффективных стабилизаторов	127

Краткие сообщения

<i>Казарян П. И., Авакян О. В., Геворкян А. А.</i> — Реакция 1-бром-3-метил-2,3-эпоксидбутана со спиртами и синтез 3-алкокси-3-метил-1,2-эпоксидбутанов	133
---	-----

Х р о н и к а

Налбандян А. Б.	137
----------------------------------	-----

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

<i>Apoyan A. K., Arutyunian G. A., Artsruni G. K., Beybutlan M. A., Nalbandian A. B.</i> — The Acetaldehyde Concentration Temperature Profiles of Stabilized Cool Flame of Acetaldehyde with Oxygen	77
<i>Tavadian L. A.</i> — Selective Inhibition and Initiation of Multicentred Non-Branched Chain Reactions	81
<i>Nersessian K. A., Chaltikian R. H., Beylerian N. M.</i> — The Polymerization Kinetics of Oxidized Chloroprene	92
<i>Atayan P. S., Nersessian L. A., Ter-Stepanian A. M., Lobanova N. P., Khar-chuk V. G., Petrov L. A., Colenko J. P.</i> — Catalytic Decomposition of Performic Acid in the Liquid Phase	95
<i>Saroukhanian E. R., Simonian G. S.</i> — A Study of the Initiation Rate of Dimethylaniline-Benzoyl Peroxide Chain Reaction in Benzene-Vinylacetate Binary Mixtures	99

Organic Chemistry

<i>Paronkian E. G., Noravian A. S., Vartanian S. H.</i> — Chemistry of Condensed Pyranopyridines	104
<i>Stepanian A. N., Ohanian G. B., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. CXXX. Regioselective Reduction of Halogen in Esters of Halogen-Contained Allic Acid. Synthesis of Methyl Esters of 4,5-Tetradecadienic Acid — the Dried Bean Beetle Pheromon's Syntone	122
<i>Baghdassarian R. V., Ordukhanian K. A., Baghdassarian E. I., Aslarian K. V., Martirosian G. T.</i> — Oxidation of Poly-1,1,2-trichlorobutadiene under the Action of Light and Heat; Choice of Efficient Antioxidants	127

Short Communications

<i>Kazarian P. I., Avakian O. V., Guevorkian A. A.</i> — Reaction of the 1-Bromo-3-methyl-2,3-epoxybutane with Alcohols and 3-Alkoxy-3-methyl-1,2-epoxybutanes Syntheses	133
--	-----

C h r o n i c l e

Nalbandian A. B.	137
--	-----