

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

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ը Գ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Գովարյան,
Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մաջոյան (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Նորավյան, Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան
(գլխ. խմբագրի)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Бадалян, И. А. Варданян,
С. А. Вартамян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Манташян,
С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, А. Г. Хачатрян

Ֆիզիկական ֆիմիա

Հակոբյան Վ. Ս. — *Քիմիական և ակտիվացման ստիմուլատորական գործադրանքները գտնելու մեթոդի մասին* 465

Անօրգանական ֆիմիա

Նդիգարյան Ա. Ա., Մարտիրոսյան Ս. Հ. — *Ցինկի անոդով ակումուլյատորներում զինգերիտազոյացման պրոցեսի վրա մի շարք ՄԱՆ-երի ազդեցության ուսումնասիրությունը* 478

Օրգանական ֆիմիա

Մինասյան Տ. Տ., Փանոսյան Հ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — *Ձնազեցած միացությունների և ակտիվացմանը: CXLI. Դիվինիլացետիլենային կարբոնիլներ, նշանց օքսո- և ացետօքսի ածանցյալների սինթեզ* 478

Ավագյան Ս. Պ., Մարտիրոսյան Ն. Գ., Ոսկանյան Է. Ս. — *3-ֆլոր-2-ցիկլոհեքսան-1,2-դիկարբոնաթթվի անհիդրիդի սինթեզը և մի շարք փոխարկումները* 482

Մանուշարյան Գ. Ի., Ասատրյան Ա. Ս., Քոստանյան Հ. Հ., Վարդանյան Ս. Հ. — *2,2-Դիմեթիլ-5-(3',4'-տեղակալված բենզիլիդեն) տետրահիդրո-4-պիրա-նոնների սինթեզն ու փոխարկումները* 487

Խառատյան Վ. Հ., Ղափայան Վ. Բ., Հասրաթյան Գ. Վ., Սիմոնյան Լ. Խ., Դարբինյան Է. Գ., Մացոյան Ս. Գ. — *1- և 2-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլների համապոլիմերացումը քլորոպրենի հետ* 491

Աբրարյան Հ. Ս., Ղափայան Վ. Բ., Էլիազյան Գ. Ա., Հասրաթյան Գ. Վ., Դարբինյան Է. Գ. — *Իզոմեր 1-վինիլ-3-մեթիլ-4-ֆորմիլ- և 1-վինիլ-5-մեթիլ-4-ֆորմիլպիրազոլների սինթեզն ու պոլիմերացումը* 496

Մատնիշյան Հ. Ա., Ռաշիդյան Լ. Հ., Ավանգյան Շ. Կ., Առաքելովա Է. Ռ., Վահանատրյան Ա. Ս. — *Լուծիչի ազդեցությանը պոլիացետիլենի կառուցվածքի և հասկությունների վրա* 501

Ջուրբյան Ն. Ժ., Կոբրյանսկի Վ. Մ., Նահապետյան Տ. Օ., Սոֆյանյան Է. Ա., Մատնիշյան Հ. Ա. — *Պոլիացետիլենի լուծիչի կոմպոզիցիաներ* 506

Մարգարյան Կ. Ս., Սարգսյան Ս. Հ., Պողոսյան Գ. Մ., Վասիլև Յու. Բ. — *Էլեկտրապոլիմերային պաշտպանիչ թաղանթներ ազդելամիջոցի և տրիակրիլիդենի և քսանտրո-սիմ-տրիպրենի հիման վրա* 512

Կարճ հաղորդումներ

Դալաթիշվիլի Լ. Ի. — *Ջնարակային բազադրությունների Անդրկովկասի լեռնային ապարների հիման վրա* 516

Առաքելյան Ա. Ս., Ջոնիկյան Լ. Ա., Գևորգյան Լ. Ա. — *Արոմատիկ ածխաջրածինների կատալիտիկ ալկիլացումը բենզիլային հալոգենիդներով երկաթի (III) բրոմիդի բյուրեղանիդրատների ներկայությամբ* 519

Հարաբրյան Վ. Ս. Օ Մի Նամ, Ղոչիկյան Տ. Վ., Մարգարյան Տ Յու. Ավետիսյան Լ. Ա. — *Հետազոտություններ կետոլակտոնների և կետոթթուների բնագավառում: XIX. 2-(3'-Օքսոբուտիլ)-4-տեղակալված-4-պենտանոլիդների ստացման մասնակ* 522

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Физическая химия

<i>Акопян В. С.</i> — О методе нахождения стехиометрических коэффициентов химических реакций	463
--	-----

Неорганическая химия

<i>Едигарян А. А., Мартиросян С. А.</i> — Исследование влияния ряда ПАВ на процесс дендритообразования в аккумуляторах с цинковым анодом	473
--	-----

Органическая химия

<i>Минасян Т. Т., Паносян Г. А., Баданян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. СХLI, Синтез дивинилацетиленовых карбинолов, их оксо- и ацетоксипроизводных	478
<i>Авагян С. П., Мартиросян Н. Г., Восканян Э. С.</i> — Синтез и некоторые превращения ангидрида 3-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты	482
<i>Манучарян Г. И., Асатрян А. С., Тосунян А. О., Вартичанн С. А.</i> — Синтез и превращения 2,2-диметил-5-(3',4'-замещенных бензилиден)тетрагидро-4-пиранонов	487
<i>Харатьян В. Г., Гавалян В. Б., Асратян Г. В., Симонян Л. Х., Дарбинян Э. Г., Мацюян С. Г.</i> — Сополимеризации 1- и 2-метил-5-винилтетразолов с хлоропреном	491
<i>Аттарян О. С., Гавалян В. Б., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г.</i> — Синтез и полимеризация изомерных 1-винил-3-метил-4-формил- и 1-винил-5-метил-4-формилпиразолов	496
<i>Матнишян А. А., Рашидян Л. Г., Аванян Ш. К., Аракелова Э. Р., Вагансарян А. С.</i> — Влияние растворителя на структуру и свойства полнацетилена	501
<i>Зурабян Н. Ж., Кобрякский В. М., Нагапетян Т. О., Мовсисян Э. А., Матнишян А. А.</i> — Растворимые композиции полиацетилена	506
<i>Маргарян К. С., Саргисян С. А., Погосян Г. М., Васильев Ю. Б.</i> — Электрополимерное защитное покрытие на основе акриламида и триакрилонилгексагидро-сим-триамина	511

Краткие сообщения

<i>Далакишвили А. И.</i> — Глазурные составы на базе горных пород Закавказья	516
<i>Аракелян А. С., Джанибян А. А., Геворкян А. А.</i> — Каталитическое алкилирование ароматических углеводородов бензильными галогенидами под влиянием кристаллогидратов хлорного железа	519
<i>Арутюнян В. С., О Ми Нам, Кюшкян Т. В., Маркарян Т. Ю., Аветисян А. А.</i> — Исследования в области кетолактонов и кетокислот. XIX. Способ получения 2-(3'-оксобутил)-4-замещенных-4-пентанолидов	522

CONTENTS

Physical Chemistry

<i>Hakopian V. S.</i> — On a Method of Determination of Stoichiometric Coefficients of Chemical Reactions	463
---	-----

Inorganic Chemistry

<i>Yedigarian A. A., Martirosian S. H.</i> — An Investigation of Some Surfactants Influence on Dendritofornation Process in Accumulators with Zinc Anodes	473
---	-----

Organic Chemistry

<i>Minassian T. T., Panosian H. A., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. CXLl. Synthesis of Divinylacetylenic Carbinols, Their Oxo- and Acetoxyderivatives	478
<i>Avaglan S. P., Martirosian N. G., Voskanian E. S.</i> — Synthesis and Some Transformations of 3-Chloro- Δ^4 -Cyclohexene-1,2-Dicarboxylic Acid Anhydride	482
<i>Manucharian G. I., Assatrian A. S., Tossunian H. H., Vartanian S. H.</i> — Synthesis and Transformations of 2,2-Dimethyl-5-(3',4'-Substitutedbenzylidene)Tetrahydro-4-Pyranones	487
<i>Kharatyan V. H., Ghavalian V. B., Hosratian G. V., Simonian L. Kh., Darbinian E. G., Matsoyan S. G.</i> — Copolymerization of 1- and 2-Methyl-5-Vinyltetrazoles with Chloroprene	491
<i>Attarian H. S., Ghavallan V. B., Ellazian G. A., Hasratian G. V., Darbinian E. G.</i> — Synthesis and Polymerization of 1-Vinyl-3-methyl-4-Formyl- and 1-Vinyl-5-methyl-4-formylpyrazoles	496
<i>Matnishian H. A., Rashidtan L. H., Avanzian Sh. K., Arakelova E. R., Vahansarian A. S.</i> — Influence of the Solvent Nature on Structure and Properties of Polyacetylene	501
<i>Zurabian N. Zh., Kobriansky V. M., Nahapetian T. O., Movsisian E. A., Matnishian H. A.</i> — Soluble Polyacetylene Compositions	506
<i>Margarian K. S., Sargssian S. H., Poghosian G. M., Vassilyev Yu. B.</i> — Electropolymeric Protective Coating on the Basis of Acrylamide and Triacryloylhexahydro-symm-triazine	511

Short Communications

<i>Dalakishvili A. I.</i> — The Glazed Compositions on the Basis of Transcaucasian Rocks	516
<i>Arakelian A. S., Janinian A. A., Guevorkian A. A.</i> — The Catalytic Alkylation of Aromatic Hydrocarbons by Benzyl Halides under the Influence of Crystallohydrates of Ferric Chlorides	519
<i>Harutyunian V. S., O Mi Nam, Ghochikyan T. V., Markarian T. Yu., Avetissian A. A.</i> — Investigations in the Field of Ketolactones and Ketoacids. XIX. The New Method of Synthesis of 2-(3-oxobutyl)-4-Substituted-4-Pentanolides	522

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1 + 541.124

О МЕТОДЕ НАХОЖДЕНИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ
КОЭФИЦИЕНТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В. С. АКОПЯН

Ереванский физический институт

Поступило 28 IV 1986

Изложен общий метод нахождения стехиометрических коэффициентов химических реакций, посредством которого можно не только заранее выделить теоретически возможные схемы реакций, но и найти условие, при котором наборы стехиометрических коэффициентов оказываются неединственными.

Библ. ссылок 4.

По определению, химической реакцией между веществами A_1, A_2, \dots, A_n называется такое взаимодействие на атомно-молекулярном уровне, в результате которого образуются новые вещества $A_{n+1}, A_{n+2}, \dots, A_{n+k}$.

Постановка задачи такова:

1. Заданы исходные вещества A_1, \dots, A_n . Требуется установить, возможен ли канал

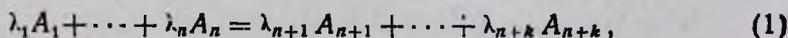


2. Если да, то набор приравнивающих коэффициентов единственный ли? Как его можно найти? Иначе: требуется найти всевозможные линейно-независимые наборы стехиометрических коэффициентов для данной реакции.

3. Установить, какой именно набор коэффициентов среди всех существующих правильно описывает механизм данной реакции.

Обычно принципиально возможные каналы данной реакции мы вынуждены предугадывать, основываясь на свойствах реагирующих веществ. Не лучше обстоит дело и при нахождении стехиометрических коэффициентов. Здесь имеются две возможности: либо прямой, удачный подбор, либо электронный баланс для данного окислительно-восстановительного процесса. Но, к сожалению, помимо чисто технических трудностей (например, в случае органических веществ), в этом случае имеется известная неопределенность.

Если задана реакция



то на набор $(\lambda_1, \dots, \lambda_n, \lambda_{n+1}, \dots, \lambda_{n+k})$ естественно было бы наложить следующие химические ограничения:

1. $\lambda_1 A_1 + \dots + \lambda_n A_n = \lambda_{n+1} A_{n+1} + \dots + \lambda_{n+k} A_{n+k}$

2. $(\lambda_1, \dots, \lambda_n, \lambda_{n+1}, \dots, \lambda_{n+k})$ числа являются натуральными.

3. $(\lambda_1, \dots, \lambda_n, \lambda_{n+1}, \dots, \lambda_{n+k})$ приравнивающая матрица-строка является единственной для данной схемы реакции. Иначе говоря, любой другой набор, удовлетворяющий той же схеме, должен быть связан с прежним набором посредством формулы:

$$(\lambda_1, \dots, \lambda_{n+k}) = \delta (\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_{n+k}) \quad (2)$$

где δ —дробь с натуральными числителем и знаменателем. В противном случае данная схема неосуществима.

Суть предложенного метода для анализа принципиально возможного качественно-количественного канала химической реакции заключается в следующем. Допустим, A_i —вещества, в состав молекул которых входят элементы $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots, \mathcal{E}_p$. Выбирая определенную последовательность этих элементов, каждой молекуле, участвующей в нашей схеме, ставится в соответствие некая символическая матрица B_i , строки которой построены по правилу: первая строка показывает количество атомов данных элементов, входящих в состав молекулы, вторая строка—их степени окисления, остальные строки—соответственно заряды атомов данных элементов и массовые числа. Согласно [1—3], каждой схеме реакции можно ставить в соответствие некое матричное уравнение

$$\lambda_1 B_1 + \dots + \lambda_n B_n = \lambda_{n+1} B_{n+1} + \dots + \lambda_{n+k} B_{n+k}, \quad (3)$$

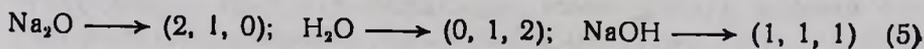
где B_i —вышеописанные матрицы за исключением вторых строк. На основании равенства (3) можно составить систему линейных однородных уравнений с $(n+k)$ неизвестными, причем число уравнений, очевидно, совпадает с числом участвующих в рассматриваемой схеме элементов. Именно по этой же причине возникают те закономерности и трудности, которые будут рассмотрены в этой статье.

Рассмотрим следующие случаи:

а) Общее число реагентов и продуктов реакции равно числу элементов, участвующих в данной реакции, например,



Выберем последовательность элементов: Na, O, H. Для первых строк матриц B_i , получим соответственно



Следовательно,

$$\lambda_1(2, 1, 0) + \lambda_2(0, 1, 2) = \lambda_3(1, 1, 1) \quad (6)$$

или же в развернутом виде:

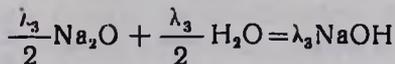
$$\begin{cases} 2\lambda_1 + 0 \cdot \lambda_2 - \lambda_3 = 0 \\ \lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_3 = 0 \\ 0 \cdot \lambda_1 + 2\lambda_2 - \lambda_3 = 0 \end{cases} \quad (7)$$

(7)—однородная система трех уравнений с тремя неизвестными. По теореме Кронекера-Капеллы, она обладает нетривиальным решением

тогда и только тогда, когда детерминант основной матрицы равен нулю. Имеем:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 2 & 0 & -1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 0 & 2 & -1 \end{vmatrix} = 0$$

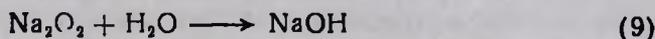
Тогда из (7), очевидно, получается: $\lambda_1 = \frac{\lambda_3}{2}$; $\lambda_2 = \frac{\lambda_3}{2}$; $\lambda_3 \neq 0$. Следовательно, в полном согласии с пунктами (1—3), для реакции (5) получим:



или же:



Рассмотрим иной пример:



Выбирая последовательность элементов: Na, O, H, получим

$$\lambda_1(2, 2, 0) + \lambda_2(0, 1, 2) + \lambda_3(1, 1, 1) = 0$$

или же:

$$\begin{cases} 2\lambda_1 + 0 \cdot \lambda_2 - \lambda_3 = 0 \\ 2\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_4 = 0 \\ 0 \cdot \lambda_1 + 2\lambda_2 - \lambda_3 = 0 \end{cases} \quad (10)$$

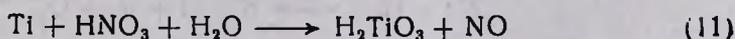
Детерминант основной матрицы дает:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 2 & 0 & -1 \\ 2 & 1 & -1 \\ 0 & 2 & -1 \end{vmatrix} = -2 \neq 0.$$

Следовательно, схема (9) неосуществима, ибо система (10) не обладает нетривиальным решением.

б) Общее число веществ на одну единицу превышает число участвующих в реакции элементов.

Обычно такие реакции встречаются чаще всего. Например, реакция титана с концентрированной азотной кислотой (4 элемента и пять веществ):



Имеем Ti, H, N, O. Следовательно,

$$\lambda_1(1, 0, 0, 0) + \lambda_2(0, 1, 1, 3) + \lambda_3(0, 2, 0, 1) - \lambda_4(1, 2, 0, 3) - \lambda_5(0, 0, 1, 1) = 0$$

или же:

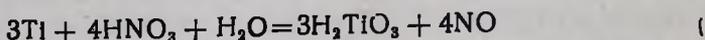
$$\begin{cases} \lambda_1 - \lambda_4 = 0 \\ \lambda_2 + 2\lambda_3 - 2\lambda_4 = 0 \\ \lambda_2 - \lambda_5 = 0 \\ 3\lambda_2 + \lambda_3 - 3\lambda_4 - \lambda_5 = 0 \end{cases} \quad (12)$$

Система (12) будет обладать нетривиальным решением, если ранг основной матрицы будет равен рангу расширенной матрицы, что в случае (12) имеет место. Следовательно, из (12) получим:

$$\lambda_4 = \lambda_1; \quad \lambda_2 = \lambda_5; \quad \lambda_5 + 2\lambda_3 - 2\lambda_1 = 0; \quad \lambda_3 = \frac{2\lambda_1 - \lambda_5}{2}$$

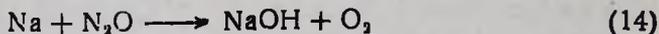
$$\lambda_1 = \frac{3}{4}\lambda_5; \quad \lambda_3 = \lambda_2; \quad \lambda_3 = \frac{\lambda_5}{4}; \quad \lambda_4 = \frac{3}{4}\lambda_5; \quad \lambda_5 \equiv \lambda_5$$

или же:



Для этой реакции любой набор приравнивающих коэффициентов есть кратное полученного, так что никаких недоразумений не может быть. Здесь уместно продемонстрировать возможность предлагаемого формализма.

Рассмотрим пример:



Покажем, что такой путь исключается. Выбирая последовательность элементов в порядке Na, O, H, получим:

$$\lambda_1(1, 0, 0) + \lambda_3(0, 1, 2) = \lambda_2(1, 1, 1) + \lambda_4(0, 2, 0) \quad (15)$$

(15) в развернутом виде дает:

$$\begin{cases} \lambda_1 - \lambda_2 = 0 \\ \lambda_2 - \lambda_3 - 2\lambda_4 = 0 \\ 2\lambda_3 - \lambda_3 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \lambda_1 = \lambda_2 > 0 \\ \lambda_2 = \frac{\lambda_3}{2} > 0 \\ \lambda_4 = -\frac{\lambda_3}{4} \end{cases}$$

но с учетом пунктов (1—3) λ_3 должен быть положительным, а тогда λ_4 оказывается отрицательным, что противоречит нашим элементарным соображениям (1—3).

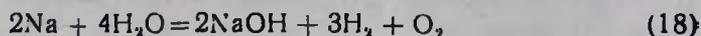
Рассмотрим иной гипотетический канал:



После очевидных действий приходим к решению:

$$\begin{cases} \lambda_1 = 2\lambda_4 + 4\lambda_5 > 0, & \lambda_2 = 2\lambda_4 - 2\lambda_5 > 0 \\ \lambda_3 = 2\lambda_4 - 4\lambda_5 > 0, & \lambda_4 \equiv \lambda_4; \quad \lambda_5 \equiv \lambda_5 \end{cases} \quad (17)$$

Выбирая λ_4 и λ_5 как любые натуральные числа, удовлетворяющие (17), получим бесчисленные наборы приравнивающих коэффициентов для одной и той же реакции. Это кажется нам противоестественным и, взяв в качестве постулата условие (2), можно опровергнуть такой возможный исход взаимодействия натрия с водой. Такой вывод подтверждается, наряду с этим, и термодинамическими соображениями. Например, рассмотрим два набора приравнивающих коэффициентов:



Взяв из таблиц [4] значения стандартных потенциалов Гиббса, для обоих случаев получим строго положительную величину, что с практической точки зрения не допускает возможности такой реакции.

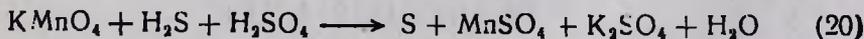
Итак, казалось бы, пункты (1—3) в сочетании со вторым принципом термодинамики могут служить необходимыми и достаточными условиями для протекания химической реакции слева направо. Но такая надежда не оправдывается.

в) Общее число веществ на две единицы превышает число элементов, участвующих в данной реакции.

Как известно, в термодинамике в качестве разумного постулата берется идея о естественном стремлении процессов к минимуму химического потенциала. При химических превращениях особо важным фактором служит так называемый потенциал Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Для принципиально возможного протекания данной реакции $A \rightarrow B$ слева направо берется известный термодинамический критерий: если $\Delta G < 0$, то данная реакция в принципе возможна; и такая возможность тем больше, чем меньше отрицательное значение ΔG для рассматриваемой реакции. Этот всеобщий критерий как бы образует энергетический барьер на пути теоретически предлагаемых реакций, пусть даже уже формально приравненных.

Если задана неоднородная система n линейных уравнений с m неизвестными, причем $n < m$, то, по известной теореме Кронекера-Капеллы, система совместима, если ранг основной матрицы совпадает с рангом расширенной матрицы, причем число так называемых фундаментальных решений (т. е. линейно независимых решений) равно $m - r$, где r — ранг основной матрицы.

В этом плане рассмотрим реакцию перманганата калия с сероводородом в кислой среде:



Выберем последовательность элементов К, Мп, О, Н, S.

Будем иметь:

$$\begin{aligned} & \lambda_1(1, 1, 4, 0, 0) + \lambda_2(0, 0, 0, 2, 1) + \lambda_3(0, 0, 4, 2, 1) = \\ & = \lambda_4(0, 0, 0, 0, 1) + \lambda_5(0, 1, 4, 0, 1) + \lambda_6(2, 0, 4, 0, 1) + \lambda_7(0, 0, 1, 2, 0) \end{aligned}$$

или же:

$$\begin{cases} \lambda_1 - 2\lambda_6 = 0 \\ \lambda_1 - \lambda_5 = 0 \\ 4\lambda_1 + 4\lambda_3 - 4\lambda_2 - 4\lambda_6 - \lambda_7 = 0 \\ 2\lambda_2 + 2\lambda_3 - 2\lambda_7 = 0 \\ \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4 - \lambda_5 - \lambda_6 = 0 \end{cases} \quad (21)$$

В однородной системе (21) имеется пять уравнений с семью неизвестными. Их решение:

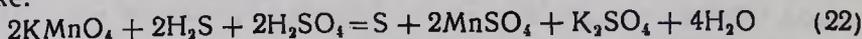
$$\lambda_1 = 2\lambda_6; \quad \lambda_2 = \frac{3}{4}\lambda_7 - \lambda_6 > 0; \quad \lambda_3 = \frac{\lambda_7}{4} + \lambda_6 > 0; \quad \lambda_4 = \lambda_7 - 3\lambda_6 > 0$$

$$\lambda_5 = 2\lambda_6 > 0; \quad \lambda_6 \equiv \lambda_6; \quad \lambda_7 \equiv \lambda_7.$$

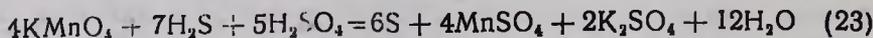
Выбирая, например, $\lambda_6 = 1$, для λ_7 получим допустимые значения $\lambda_7 = 4, 5, 6, 7, 8, \dots$. Берем пару: $(\lambda_6, \lambda_7) = (1, 4)$, тогда получим набор:

$$(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6, \lambda_7) = (2, 2, 2, 1, 2, 1, 4)$$

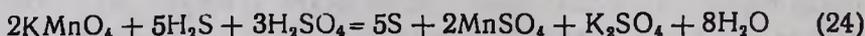
или же:



Для пары $(\lambda_6, \lambda_7) = (1, 6)$ получим:



Наконец, для пары (1,8) получим именно тот случай, который приводится в учебниках по химии:



В этом примере мы сталкиваемся с двумя трудностями, а именно, с одной стороны, можно выписать многочисленные наборы приравнивающих коэффициентов, которые не подчинятся чисто химическому ограничению:

$$(\lambda_1, \dots, \lambda_{n+k}) = \delta(\eta_1, \dots, \eta_{n+k})$$

например:

$$\begin{aligned} &(2, 8, 4, 9, 2, 1, 12) \\ &(2, 5, 3, 5, 2, 1, 8) \\ &(2, 2, 2, 1, 2, 1, 4) \\ &(4, 7, 5, 6, 4, 2, 12) \\ &(2, 11, 5, 13, 2, 1, 16) \\ &(2, 14, 6, 17, 2, 1, 20) \end{aligned} \quad (25)$$

С другой стороны, число фундаментальных решений в данном случае равняется двум, т. е. у системы (21) существуют два решения, линейно не зависящих друг от друга, например, первые два решения (25). Это означает, что любое другое решение можно получить как некую линейную комбинацию этих двух решений.

Напомним, что система математических объектов $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ называется линейно независимой, если их линейная комбинация $\alpha_1\sigma_1 + \alpha_2\sigma_2 + \dots + \alpha_n\sigma_n$ равна нулю тогда и только тогда, когда все числа $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ равны нулю. Эта же система называется линейно зависимой, если их линейная комбинация равна нулю, но не все числа α_i ($i = 1, \dots, n$) нули. Например, в (25) наборы $\lambda_i = (2, 5, 3, 5, 2, 1, 8)$, $\eta_i = (2, 2, 2, 1, 2, 1, 4)$ линейно независимы.

Действительно,

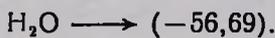
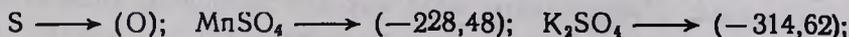
$$\alpha_1(2, 5, 3, 5, 2, 1, 8) + \alpha_2(2, 2, 2, 1, 2, 1, 4) = 0$$

следовательно,

$$\begin{cases} 2\alpha_1 + 2\alpha_2 = 0 \\ 5\alpha_1 + 2\alpha_2 = 0 \end{cases}$$

Эта система имеет только одно решение: $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$, тогда как любые три набора (25) уже линейно зависимы. Таким образом, остается проверить критерий Гиббса $\Delta G > 0$ в надежде на то, что все наборы (25), за исключением второго набора (общепринятый набор), обеспечат положительные значения потенциала Гиббса: $\Delta G > 0$.

Для стандартных значений ΔG_{298}^0 имеем (в единицах ккал/моль).

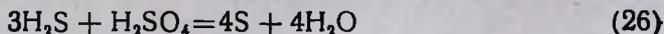


Тогда для первых двух наборов получим соответственно:

$$\Delta G_1 = -390,324; \quad \Delta C_2 = -351,44.$$

Но второе значение (общепринятое) по абсолютному значению намного меньше первого. Для того, чтобы выяснить, какой именно набор приравнивающих коэффициентов соответствует истине в физико-химическом аспекте [ведь у нас два независимых решения, например, любая пара (25)], было бы разумно выдвинуть следующее правило.

Если для данной реакции можно подобрать различные независимые наборы коэффициентов, то необходимо разбить ее на систему подреакций (если они имеются), найти их единственные наборы приравнивающих коэффициентов и соответственно суммировать. В нашем случае такой подреакцией может служить реакция:



(26) можно получить вычетом из первого набора (25) второго. Следовательно, в реагирующей среде одновременно могут идти две реакции: реакция (22) с набором (2, 2, 2, 1, 2, 1, 4) и реакция (26) с набором (3, 3, 1, 4, 0, 0, 4), или же (24) и (26).

Тогда мы должны доказать, что любой другой набор есть линейная комбинация этих двух. Например:

$$(2, 5, 3, 5, 2, 1, 8) = L_1(2, 2, 2, 1, 2, 1, 4) + L_2(0, 3, 1, 4, 0, 0, 4)$$

отсюда: $L_1 = L_2 = 1$.

Итак, общепринятый набор оказывается в действительности линейной комбинацией двух, не совпадающих с ней, реакций. Если же реакцию возможно приравнять бесчисленными способами, но нет подреакций, то данная реакция протекать не может (реакция (16)). Это ограничение может служить отправной точкой для теоретического поиска возможных каналов реакций без непосредственного опыта.

В заключение покажем, что метод электронного баланса совпадает с предлагаемым и, следовательно, приводит к тем же неоднозначностям. Отправной точкой является понятие степени окисления, которое в определенном смысле условно, и единственное, что требуется от элементов, входящих в состав данной сложной молекулы, это чтобы их степени окисленности были такими, чтобы молекула в целом была электронейтральной. В этом плане степень окисленности непременно связывается с валентностью. Рассмотрим ту же реакцию (20). В молекуле KMnO_4 степень окисленности (+7), и мы имеем: $(1, 1, 4, 0, 0)$. $(1, X - 2, 0, 0) = 1 + X - 8 + 0 + 0 = 0$; $X = 7$. В молекуле же MnSO_4 обязательно берется $\text{Mn} - (+2)$, и этим действительно достигается цель:

$$(0, 1, 4, 0, 1) \cdot (0, +2, -2, 0, +6) = 0 + 2 - 8 + 6 = 0.$$

Поскольку количество отданных электронов должно совпадать с количеством присоединенных, то можно найти коэффициенты у KMnO_4 и H_2S . Остальные коэффициенты либо находят подбором, либо вынужденно обращаются к системе линейных уравнений. Но ведь именно здесь кроется некорректность.

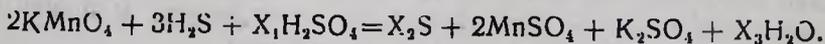
В самом деле, допустим, в молекуле MnSO_4 степени окисления марганца и серы равны соответственно +4, +4. Тогда будем иметь (при выбранной последовательности)

$$(0, 1, 4, 0, 1) \cdot (0 + 4, -2, 0 + 4) = 4 - 8 + 4 = 0$$

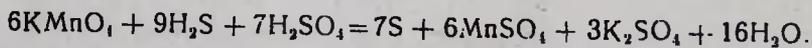
Итак, имеем:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mn}^{+7} + 3e = \text{Mn}^{+4} \\ \text{S}^{-2} - 2e = \text{S}^0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2 \\ 3 \end{array}$$

Следовательно, возле KMnO_4 и H_2S будем иметь коэффициенты 2, 3. Получим:



Отсюда при последовательности O, H, S получим: $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \frac{7}{3}$; $\text{X}_3 = \frac{16}{3}$



В полученном результате мы должны обеспечить равенство количеств отданных и присоединенных электронов. Из уравнения реакции, очевидно, следует, что 7S^{-9} из $9\text{H}_2\text{S}$ отдали по два электрона, что в сумме дает 14 электронов; остальные два S^{-2} отдали по шесть электронов, превращаясь в S^{+4} , что в сумме дает еще 12 электронов. В итоге, 26 электронов. Одновременно три S^{+6} в молекуле сохранили свою стес-

пень окисленности (сопоставляются $7\text{H}_2\text{SO}_4$ и $3\text{K}_2\text{SO}_4$), остальные четыре S^{+6} присоединили по два электрона каждый (в сумме всего 8 электронов), превращаясь в 4S^{+4} (следует обратить внимание на то, что имеется 6 молекул MnSO_4 , т. е. $4+2$). С другой стороны, из 6Mn^{+7} получается равно 6Mn^{+4} , следовательно, 6Mn^{+7} должны взять всего $6 \cdot 3 = 18$ электронов. Итак, количество присоединенных электронов $8+18=26$.

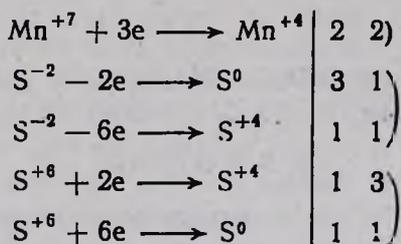
Набор коэффициентов реакции (27) линейно независимый, но, как и следовало ожидать, этот же набор есть линейная комбинация первого набора (25) и набора подреакции (26). Действительно,

$$(6, 9, 7, 7, 6, 3, 16) = L_1(2, 2, 2, 1, 2, 1, 4) + L_2(0, 3, 1, 4, 0, 0, 4)$$

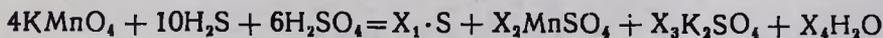
отсюда $L_1 = 3$; $L_2 = 1$.

Этот факт ясно показывает, что даже метод электронного баланса не обеспечивает однозначности, но трудность снимается (хотя бы в количественном аспекте) введением понятия подреакции. Ведь в реакции $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ вопрос отданных и присоединенных электронов в точности согласуется с нашими рассуждениями относительно реакции (27).

Покажем, наконец, что представление $\text{Mn}^{+4}\text{S}^{+4}\text{O}_4^{-2}$ может привести даже к общепринятому набору (2, 5, 3, 5, 2, 1, 8). Для этого составим следующую естественную схему:

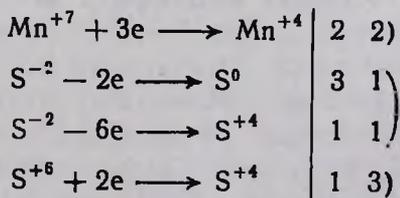


Отсюда получим:



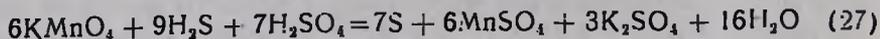
Найдя X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и сокращая на два, получим именно тот набор коэффициентов, который приводится во всех без исключения учебниках по химии, правда, в предположении, что имеется $\text{Mn}^{+2}\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$, а именно, (2, 5, 3, 5, 2, 1, 8).

Если же предположить, что переход (частичный) $\text{S}^{+6} + 6e \rightarrow \text{S}^0$ не осуществляется, то получим схему:

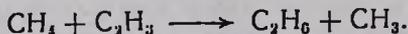


Предполагая, что часть условных ионов S^{+6} остается без изменений, получим:

$4\text{KMnO}_4 + 6\text{H}_2\text{S} + (4 + X_1)\text{H}_2\text{SO}_4 = X_2\text{S} + 4\text{MnSO}_4 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + X_3\text{H}_2\text{O}$;
 отсюда следует: $X_1 = 23$; $X_2 = 143$; $X_3 = 323$ или же



Вышеуказанный пример, очевидно, не единственный, можно привести также более простые случаи. Например, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + \text{O}_2$ с линейно независимыми наборами (5, 2, 6, 1, 5) и (1, 2, 2, 1, 3) или же



**ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՍՏԵՆԻՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ
 ԳՈՐԾԱԿԻՑՆԵՐԸ ԳՏՆՆՈՒ ՄԵՔՈՂԻ ՄԱՍԻՆ**

Վ. Ս. ՀԱԿՈՅԱՆ

Առաջարկված է քիմիական ռեակցիաների հավասարեցնող գործակիցների բոլոր հնարավոր համախմբերը որոնելու ընդհանուր մեթոդ, որի հիման վրա գտնված են այն պայմանները, որոնց դեպքում տվյալ ռեակցիան թույլատրում է հավասարեցնող գործակիցների գծային անկախ համախմբեր: Ելնելով դրանից, փորձ է արված տեսականորեն կանխագուշակել առանձին ռեակցիաների ընթացքի որակա-քանակական հնարավոր ուղիները:

**ON A METHOD OF DETERMINATION OF STOICHIOMETRIC
 COEFFICIENTS OF CHEMICAL REACTIONS**

V. S. HAKOPIAN

A new method for determination of stoichiometric coefficients of chemical reactions is discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кафаров В. В., Писаренко В. Н. — Усп. хим., 1980, т. 49, вып. 2, с. 193.
2. Кафаров В. В., Писаренко В. Н., Масчева Л. А., Смирнова О. Н. — ДАН СССР, 1974, т. 216, № 2, с. 342.
3. Димитров В. П. — Простая кинетика. Наука, СО АН СССР, Новосибирск, 1982, с. 128.
4. Герасимов Я. И. — Курс физической химии. М., Химия, 1969, с. 566.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.136.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЯДА ПАВ НА ПРОЦЕСС
ДЕНДРИТООБРАЗОВАНИЯ В АККУМУЛЯТОРАХ
С ЦИНКОВЫМ АНОДОМ

А. А. ЕДИГАРЯН и С. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 27 XI 1986

Показано, что в присутствии некоторых четвертичных алкиламмониевых соединений, в особенности бромидов, возможно полное ингибирование процесса восстановления цинка из цинкатных растворов, приводящего к нежелательному явлению дендритообразования; восстановление цинка при этом протекает по твердофазному механизму. Однако в связи с неустойчивостью этих веществ в концентрированных растворах щелочи для их практического применения требуется значительное увеличение молекулярной массы.

Рис. 3, библ. ссылок 3.

Большой проблемой в области химических источников тока с цинковым анодом является дендритообразование, приводящее к коротким замыканиям и выходу аккумулятора из строя. В литературе имеются обширные данные, касающиеся закономерностей роста дендритов и исследования различных факторов (влияние концентрации электролита, плотности зарядного тока, нестационарный режим заряда, влияние ПАВ) на процесс дендритообразования [1—3]. В настоящей работе исследовано влияние некоторых ПАВ на процесс восстановления с целью предотвращения дендритообразования.

Поляризационные кривые снимались на потенциостате П-5848. Если особо не оговорено, то исследования проводились в электролитической термостатированной ячейке ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения служил оксидно-ртутный полуэлемент в растворе КОН с концентрацией основного электролита.

Электролит приготавливался на бидистилляте и содержал 8 моль/л КОН и 0,5 моль/л ZnO. Растворение оксида цинка в растворе КОН проводилось в герметически закрываемом стеклянном сосуде непрерывным перемешиванием магнитной мешалкой в течение 24 ч.

Восстановление цинка из цинкатных растворов исследовалось на цинковом электроде, не содержащем активной массы (пластинка из анодного цинка площадью 4 см²), восстановление же цинка из твердой фазы исследовалось на электроде, содержащем активную массу из оксида цинка. Электрод изготовлялся окунанием цинковой пластинки в гомогенную массу, содержащую 2% поливинилбутираля, 10% оксида цинка и 38% этилового спирта, с последующей сушкой на воздухе. При этом использовался раствор КОН концентрации 8 моль/л (не содержащий цинкатных ионов).

разование с такой же интенсивностью, как в отсутствие ПАВ. Исследование показало, что прекращение действия ПАВ обусловлено их разложением в концентрированном растворе КОН. Действительно, если заряд цинкового электрода произвести непосредственно после введения ПАВ в электролит, то дендритообразование совершенно прекращается. Если же произвести заряд спустя 2—3 ч после введения ПАВ, то практически не сказывается его влияние, дендритообразование происходит с такой же интенсивностью, как и в отсутствие ПАВ.

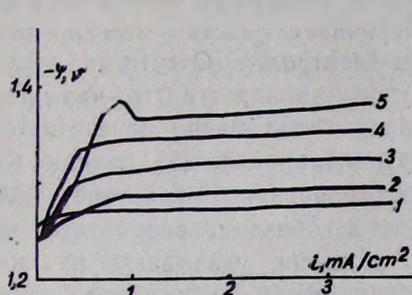


Рис. 1. 1 — Контрольный электролит (без ПАВ), 2 — 1 г/л вещества А, 3 — 1 г/л вещества В, 1 г/л вещества С, 4 — 1 г/л вещества D, 1 г/л вещества Е, 5 — 1 г/л вещества F.

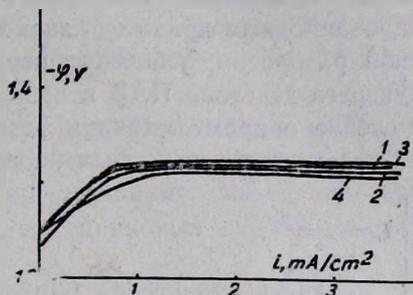
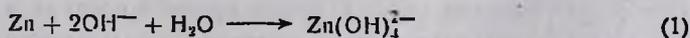


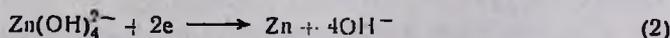
Рис. 2. 1 — Контрольный электролит (без ПАВ), 2 — 1 г/л вещества А, 3 — 1 г/л вещества Е, 4 — 1 г/л вещества F.

Несмотря на практическую невозможность применения указанных веществ для предотвращения явления дендритообразования в силу их химической неустойчивости в электролите, эти результаты указывают на принципиальную возможность подавления дендритообразования с помощью поверхностно-активных веществ. Все дело, однако, заключается в том, чтобы обеспечить их устойчивость в концентрированных растворах КОН. Это может быть достигнуто увеличением молекулярной массы ПАВ с сохранением соответствующих групп четырехзамещенного аммония.

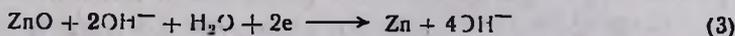
В связи с резко выраженным влиянием вышеприведенных ПАВ на катодный процесс восстановления цинка из цинкатных растворов возникает вопрос об их влиянии на процесс восстановления цинка из твердой фазы — оксида цинка. Здесь можно рассмотреть два механизма восстановления: первый — через промежуточное растворение в КОН с образованием цинкатов:



с последующим восстановлением цинкатных ионов:



Второй механизм — без промежуточного растворения:



В первом случае электродный процесс содержит ту же стадию (2), что и при восстановлении цинка из цинкатных растворов. Следовательно —

но, на электродный процесс восстановления оксида цинка из твердой фазы должны влиять вышерассмотренные ПАВ в такой же мере, как и при восстановлении цинка из цинкатыных растворов. Для проверки этого положения изучалось восстановление оксида цинка в чистом растворе КОН (не содержащем цинкатыных ионов). С этой целью электрод с активной массой из оксида цинка быстро погружался в раствор КОН (для предупреждения растворения оксида цинка), снималась поляризационная кривая восстановления, указанная на рис. 2. Из кривых следует, что влияния ПАВ практически нет. Некоторое изменение хода поляризационных кривых вызвано невоспроизводимостью опытов, вызванной разбросом рабочей поверхности электродов. Отсутствие поляризующего действия ПАВ в данном случае указывает на то, что предположение о промежуточном растворении оксида цинка не соответствует действительности, т. к. на последующий процесс (2) должно было проявляться действие ПАВ.

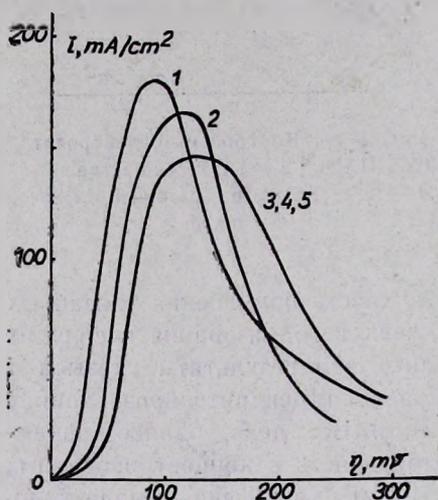


Рис. 3. 1 — Контрольный электролит (без ПАВ), 2 — 1 г/л вещества А, 3 — 1 г/л вещества Б, 4 — 1 г/л вещества В, 5 — 1 г/л вещества Г.

Таким образом, результаты исследования указывают на восстановление оксида цинка непосредственно из твердой фазы по (3). Это положение полностью подтверждается также самим фактом подавления дендритообразования в присутствии указанных ПАВ. В общем случае процесс заряда цинкового электрода представляет два параллельно протекающих процесса — восстановление оксида цинка из твердой фазы и осаждение его из цинкатыных растворов, приводящее к дендритообразованию, причем доля последнего значительно меньше. Если бы оба процесса подвергались тормозящему действию ПАВ, то образование дендритов не исключалось бы. Полное прекращение дендритообразования указывает на то, что упомянутые параллельные процессы протекают по разным механизмам.

Механизм восстановления цинка из цинкатыных растворов исследован в достаточной мере. Однако процесс восстановления оксида цинка по (3) без промежуточного растворения, установленного в настоящей работе, требует дополнительного исследования по выявлению отдельных его стадий.

Представляет интерес влияние вышеуказанных ПАВ на разрядные характеристики цинкового электрода. Для этой цели снимались поляризационные кривые анодного растворения монолитного цинка в рабочем электролите при скорости развертки 0,5 мВ/с (рис. 3). Из кривых следует, что эти вещества несколько подавляют анодный процесс растворения цинка, при этом пассивация наступает при более положитель-

ных потенциалах. Это благоприятно сказывается на разрядный процесс, смещая его к образованию твердой фазы—оксида цинка (замедляется ненужное растворение цинка в электролит).

Таким образом, четвертичные алкиламмониевые соли, в особенности бромиды (вещество F), оказывают ингибирующее действие как на катодный, так и на анодный процессы. В первом случае подавляется процесс восстановления цинкатоных ионов, прекращается дендритообразование, во втором замедляется анодный процесс растворения цинка, способствуя обратимой работе аккумулятора. Оба эти результата весьма ценны для повышения эксплуатационных и электрических характеристик аккумуляторов с цинковым анодом. К сожалению, пока эти качества ПАВ невозможно использовать в упомянутых аккумуляторах из-за неустойчивости их в электролите. Дальнейшие работы по синтезу высокомолекулярных ПАВ, аналогичных F, могут привести к устранению дендритообразования и значительному повышению электрических характеристик аккумуляторов с цинковых анодом.

ՅԻՆԿԻ ԱՆՈՂՈՎ ԱՎՈՒՄՈՒԼՅԱՏՈՐՆԵՐՈՒՄ ԴԵՆԴՐԻՏԱԳՈՅՄԱՆ
ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ ՄԻ ՇԱՐՔ ՄԱՆ-ԵՐԻ ԱԶԻԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ԵԴԻԳԱՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Յուլյց է տրված, որ մի քանի չորրորդային ալկիլամոնիումային միացությունների ներկայությամբ, առավելագույն բրոմիդների, հնարավոր է ցինկատային լուծույթներից ցինկի վերականգնման ոչ ցանկալի դենդրիտադոսացմանը հանգեցնող պրոցեսի լրիվ արգելակում, ընդ որում ցինկի վերականգնումն ընթանում է պինդ ֆազային մեխանիզմով առանց դենդրիտների երևակման: Սակայն, ինչպես ցույց են տվել հետազոտությունները, այդ նյութերը ուժեղ հիմնային միջավայրերում անկայուն են և նրանց գործնական կիրառումը հնարավոր է միայն զուգակցելով մակերևութաակտիվ հատկությունները նրանց կայունության հետ:

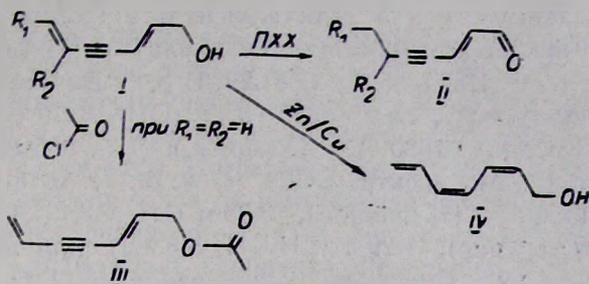
AN INVESTIGATION OF SOME SURFACTANTS INFLUENCE ON
DENDRITOFORMATION PROCESS IN ACCUMULATORS WITH
ZINC ANODES

A. A. YEDIGARIAN and S. H. MARTIROSIAN

It has been shown that in the presence of some tertiary alkylammonium compounds, especially bromides, the total inhibition of zinc reduction from zincate solutions, responsible for the development of the undesirable dendritofomation phenomom, where the reduction of the metal proceeds via solid-phase mechanisms, is possible. Because of lability of those compounds in concentrated alkaline media the considerable rise of molecular weights is necessary for their practical use.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Резников Л. А., Кабанов Б. Н. — Электрохимия, 1973, вып. 1, т. 9, с. 877.
2. Diggle John W., Damjanovic A. — J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, № 1, p. 65.
3. Diggle J. W., Despic D. R., Bockris J. O'M. — J. Electrochem. Soc., 1939, v. 116, № 1, p. 150.



В ИК спектрах альдегидов II присутствует очень интенсивная полоса поглощения тройной связи (в области 2190 см^{-1}), что обусловлено наличием сопряженного карбонила и находится в соответствии с ИК спектрами α -ацетиленовых и сопряженных винилацетиленовых альдегидов и кетонов [6]. Сравнением интегральных интенсивностей сигналов протона альдегидной группы в ПМР спектрах определено соотношение *цис/транс*-изомеров альдегидов II а, б 1:3.

Ацилирование карбинола Ia ацетилхлоридом приводит к ацетоксипроизводному (*транс*-конфигурация) III с высоким выходом.

Гидрированием Ia при помощи цинк-медной пары получен сопряженный триеновый спирт IV.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20 (в тонком слое), спектры ПМР—на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Внутренний стандарт ГМДС. ГЖХ проводилось на приборе ЛХМ—8МД (I модель) с катарометром. Колонка 2 мм×8 мм, наполнитель 5% силикона SE-30 на хроматоне (0,20÷0,25 мм). Газ-носитель—гелий (40—50 мл/мин).

2,6-Гептадиен-4-ин-1-ол (Ia). В реакционную колбу помещают 1 л жидкого аммиака и пропускают винилацетилен. Прибавляют 25 г металлического натрия. Весь эксперимент проводят в атмосфере аргона. Через 40—50 мин, также при -55° , по каплям прибавляют 46,3 г (0,5 моля) 1-хлор-2,3-эпоксипропана. Охлаждающую баню удаляют только через час после его прибавления. Еще через 3 ч термометр и входные трубки устраняют и прибавляют 33 г порошкообразного хлористого аммония двумя порциями при энергичном перемешивании. Реакционную смесь оставляют для испарения аммиака, остаток растворяют в 250 мл воды, многократно экстрагируют эфиром. Экстракты высушивают сульфатом магния, перегонкой выделяют 23,0 г (42,6%) 2,6-гептадиен-4-ин-1-ола. Т. кип. $62^\circ/2,5\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5480. $C_7H_{10}O$. Найдено %: С 77,79; Н 6,54. Вычислено %: С 77,94; Н 7,00. ИК спектр, ν_{max} , см^{-1} : 3200—3500 (ОН), 3110 (CH_2), 3030, 3060 (СН), 2200 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1600 (СН=СН); δ_{max} 960 (СН *транс*), 920 ($=\text{CH}_2$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,3—6,5 м (5H, =СН); 4,17 д (2H, CH_2OH , 4,5 Гц); 5,05 м (1H, ОН). Смолистый остаток 19 г.

5(1'-Циклогексен)-2-пентен-4-ин-1-ол (Iб). Аналогично предыдущему из 9,25 г (0,1 моля) 1-хлор-2,3-эпоксипропана, 23,3 г (0,21 моля)

циклогексенилацетилену и 5 г металлического натрия получают 9 г (56, 1%) 5(1'-циклогексен)-2-гептен-3-ин-1-ола (Iб). Т. кип. 130°/3,5 мм, n_D^{20} 1,5641. $C_{11}H_{14}O$. Найдено %: С 81,29; Н 8,46. Вычислено %: С 81,29; Н 8,46. ИК спектр, ν_{max} , cm^{-1} : 3250—3500 (ОН), 3020 (=СН—циклогексен.), 2200 (С≡С), 1630 (С=С сопряж.); δ_{max} , 965 (СН=, транс), 850 (СН=, цис). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 1,6 м (4Н, —СН₂ циклич.), 2,1 м (4Н, —СН₂ циклич.), 3,95 м (1Н, ОН), 4,10 д (СН₂ОН, 4,5 Гц) (транс-изомер), 4,29 д (СН₂ОН, 5,5 Гц) (цис-изомер), 5,5 + + 6,4 м (3Н, =СН). Смесь транс/цис-изомеров 1,9:1. Смолистый остаток 4,5 г.

2,6-Гептадиен-4-ин-1-аль (IIа). 2,16 г (0,02 моля) карбинола Ia приливают к суспензии 13,0 г (0,06 моля) хлорохромата пиридина в сухом хлористом метиле (100 мл). Наблюдается экзотермия и мгновенное почернение реакционной смеси. Через 2 ч содержимое отфильтровывают. Перегонкой выделяют 1,6 г (75, 6%) 2,6-гептадиен-4-ин-1-ола (IIб). Т. кип. 70°/12 мм, n_D^{20} 1,5600. C_7H_8O . Найдено %: С 79,23; Н 5,30. Вычислено %: С 79,25; Н 5,66. ИК спектр, ν_{max} , cm^{-1} : 3115 (СН₂), 3020, 3070 (СН), 2190 (С≡С, очень сильное), 2730 (СН альдегидное), 1580 (С=СН₂), 1610 (С=С), 1690 (С=О); δ_{max} 970 (СН_{trans}), 930 (=СН₂). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 10,12 д (СОН, $J=8,0$ Гц, цис), 9,59 (СОН, $J=6,7$ Гц транс), 6,73 м (Н_Б, $J_{AB}=15,2$ Гц, транс), 6,41 м (Н_А) (транс), 5,5 + 6,1 м (3Н, СН=СН₂) Смесь транс/цис-изомеров ≈ 3:1.

5(1'-Циклогексен)-2-пентен-4-ин-1-аль (IIб). Аналогично предыдущему из 1,62 г (0,01 моля) 5(1'-циклогексен)-2-пентен-4-ин-1-ола (Iб) синтезируют 1,0 г (62,4%) IIб. Т. кип. 120°/5 мм, n_D^{20} 1,5792. $C_{10}H_{12}O$. Найдено %: С 82,62; Н 7,62. Вычислено %: С 82,40; Н 7,50. ИК спектр, ν_{max} , cm^{-1} : 3020 (—С=), 2740 (СН альдегидное), 2190 (С≡С, очень сильное), 1680 (С=О сопряж.), 1620 (С=С циклич.), 1585 (С=С сопряж.); δ_{max} 965 (СН транс), 850 (СН цис) ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 9,97 д (СНО, $J=8,0$ Гц), 9,42 д. д. (СНО, $J=6,6$ и 0,7 Гц), 5,9 ÷ 6,7 м (3Н, =СН), 1,6 м (4Н, СН₂ циклич. в α положении), 2,0 м (4Н, СН₂ циклич. в β -положении). Смесь транс/цис-изомеров ≈ 5:1.

1-Ацетокси-2,6-гептадиен-4-ин (III). К раствору 1,08 г (0,01 моля) карбинола Ia в эфире прибавляют 1,2 г (0,012 моля) триэтиламина. Затем при —10° прикапывают 0,94 г (0,012 моля) ацетилхлорида. Через 1,5 ч к реакционной смеси до слабкокислой реакции добавляют 10% раствор соляной кислоты. Смесь экстрагируют эфиром и объединенные экстракты высушивают сульфатом натрия. Перегонкой получают 0,84 г (77,6) 1-ацетокси-2,6-гептадиен-4-ина. Т. кип. 65°/3 мм, n_D^{20} 1,4760. $C_9H_{10}O_2$. Найдено %: С 72,00; Н 6,67. Вычислено %: С 71,55; Н 6,07. ИК спектр, ν_{max} , cm^{-1} : 3020, 3050 (=СН), 3110 (СН₂), 2210 (С≡С), 1720—1740 (С=О), 1640 (С=С конц.), 1600 (С=С), 1220—1265 (С—О); δ_{max} 960 (С—Н транс), 920 (=СН₂). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 2,02 с (3Н, ОСН₃), 4,60 д (2Н, ОСН₃, $J=5,0$ Гц), 6,12 м (1Н, Н_А, $J_{AB}=16,0$ Гц), 5,83 м (1Н, Н_Б), 5,35 + 6,10 м (3Н, СН=СН₂). Транс-изомер.

2,4,6-Гептатриен-1-ол (IV). К нагретой до кипения суспензии 17,65 г (0,277 моля) цинка в 6 мл дистиллированной воды в одну порцию приливают горячий раствор 4,4 г (0,026 моля) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 45 мл воды. Перемешивают 10 мин и декантируют. Содержимое колбы промывают 2×30 мл горячей воды, добавляют горячий раствор 25 г едкого кали в 123 мл воды. Нагревают при 90° 40 мин. Полученный катализатор промывают водой до нейтральной реакции, добавляют 60 мл 33% раствора изопропилового спирта, нагревают до кипения и прикапывают 4,76 г (0,04 моля) карбинола. Реакционную смесь фильтруют и экстрагируют эфиром. Экстракты сушат сульфатом натрия. Перегонкой получают 4,1 г (84,2%) 2,4,6-гептатриен-1-ола (IV). Т. кип. $82^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5598. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$. Найдено %: С 76,21; Н 9,26. Вычислено %: С 76,35; Н 9,09. ИК спектр, ν_{max} , cm^{-1} : 3200—3500 (ОН), 3100 (CH_2), 3010, 3140 (СН), 1630 (С=С), 1610 (С=С $_2$), 1565 (С=С, дисопряж.); δ_{max} 910, 950, 960 (С=С $_2$).

ՉՀԱԳՆՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CXLI. ԴԻՎԻՆԻԼԱԿԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ, ՆՐԱՆՑ ՕՔՍՈ- ԵՎ ԱՑԵՏՔՍԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

S. S. ՄԻՆԱՍՅԱՆ. Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Վինիլ- և ցիկլոհեքսենիլացետիլենների և էպիքլորհիդրինի փոխազդեցության մասին և ն դիվինիլացետիլենային կարբինոլներ՝ 2,6-հեպտադիեն-1-ին-1-օլ և 5 (1-ցիկլոհեքսեն)-2-պենտեն-3-ին-1-օլ: Վերջիններս հեշտուլթյամբ օքսիդանում են պիրիդինի քլորոքրոմատով առաջացնելով համապատասխան չհագեցած ալդեհիդներ, իսկ ացետիլքլորիդով ացետիլացվում են մինչև ացետօքսիածանցյալներ:

Նույն է տրված ստացված կարբինոլների հիդրոգենացման հնարավորությունը մինչև տրիենոլներ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXLI. SYNTHESIS OF DIVINYLACETYLENIC CARBINOLS, THEIR OXO- AND ACETOXYDERIVATIVES

T. T. MINASSIAN, H. A. PANCISSIAN and Sh. H. BADANIAN

It has been shown that the interaction of vinyl and cyclohexenyl-acetylenes with epichlorohydrin leads to the formation of the corresponding divinylcarbinols: 2,6-heptadien-4-yn-1-ol and 5 (1-cyclohexen)-2-penten-3 yn-1-ol. They readily oxidize by pyridine chlorochromate resulting in the formation of the corresponding unsaturated aldehydes. Acetylation by acetyl chloride leads to the acetyl derivatives. The possibility of hydrogenation of the synthesized carbinols resulting in the formation of the corresponding trienols has also been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 703522 (1979), СССР/Баданян Ш. О., Минасян Т. Т., Чобанян Ж. А.—
Бюлл. изобр. 1979, № 46.
2. Авт. свид. 789495 (1980), СССР/Баданян Ш. О., Минасян Т. Т.—Бюлл. изобр. 1980,
№ 47.
3. Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7,
с. 424.
4. Авт. свид. 1133256 (1983), СССР/Баданян Ш. О., Ворсканян С. А., Чобанян
Ж. А.—Бюлл. изобр. 1985, № 1.
5. Brandsma L.—Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier Publishing Co., Amster-
dam, London, N. Y., 1971, p. 63.
6. Минасян Т. Т.—Реакции ениновых соединений с хлорохроматом пиридина и хро-
милхлоридом. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван,
1984, с. 67.

Армянский химический журнал, т. 41, № 8, стр. 482—486 (1988 г.)

УДК 547.592.2+547.592.3+547.592.13

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АНГИДРИДА 3-ХЛОР- Δ^4 -ЦИКЛОГЕКСЕН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

С. П. АВАГЯН, Н. Г. МАРТИРОСЯН и Э. С. ВОСКАНЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 9 VII 1986

Конденсацией 1-хлор-1,3-бутадиена—отхода производства хлоропрена—с малеиновым ангидридом получен аддукт с выходом до 50%. Дегидрохлорированием аддукта триэтиламинол получен ангидрид 1,4-циклогексадиен-1,2-дикарбонической кислоты, а нагреванием с 5% раствором едкого натра при 80° с последующей кислотной обработкой—1,4-циклогексадиен-1-карбоновая кислота. Показано, что кипячение аддукта в абс. метиловом спирте приводит к образованию диметилового эфира 3-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбонической кислоты, дегидрохлорированием которого получены диметилвые эфиры изомерных 1,4-, 2,6-, 3,5- и 2,4-циклогексадиен-1,2-дикарбонических кислот с преобладанием последнего.

Библ. ссылок 7.

Известно [1], что 2-галогензамещенные бутадиены легко вступают в конденсацию с малеиновым ангидридом, образуя аддукты почти с количественными выходами. Аддукт, полученный из 2-хлор-1,3-бутадиена, выпускаемого в промышленном масштабе, получил широкое применение в качестве основы для ненасыщенных полиэфирных смол, отвердителя эпоксидных смол и др. [2].

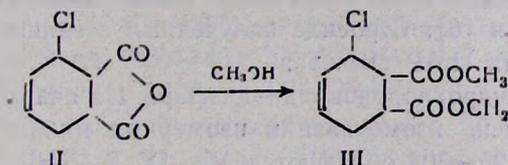
В отличие от 2-галогензамещенных бутадиенов свойства аддукта на основе 1-галогензамещенных бутадиенов мало изучены.

Онищенко и др. показали [3], что лишь *транс*-изомер 1-хлор-1,3-бутадиена (α -хлоропрена) вступает в реакцию диенового синтеза с малеиновым ангидридом (50—55°, 12 ч) с образованием аддукта, выход которого не превышает 10% (отвечает содержанию *транс*-изомера). Свойства полученного аддукта из-за трудности его получения и низкого выхода не исследовались.

В связи с тем, что в настоящее время α -хлоропрен является много-тоннажным отходом производства хлоропрена из бутадиена, изучение его реакции с малеиновым ангидридом, а также превращений полученных продуктов представляет большой практический интерес.

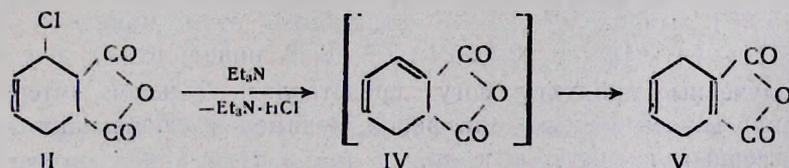
Установлено, что при использовании 1-хлор-1,3-бутадиена (I) — отхода производства из-за высокого содержания в нем *транс*-изомера выход аддукта—ангидрида 3-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (II) — достигает 50%. Конденсацию хлорбутадиена I с малеиновым ангидридом проводили при 60—65° в течение 4 ч.

Показано, что ангидрид II в абс. метаноле при кипячении в течение 2 ч образует диметилевый эфир 3-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (III).



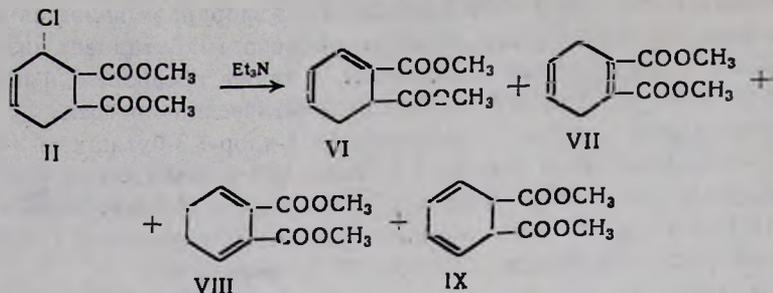
Необходимо отметить, что ангидрид Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты при кипячении в абс. метаноле в тех же условиях образует не ди-, а монометилевый эфир Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты [4]. Образование диэфира III, вероятно, объясняется каталитическим действием хлористого водорода, отщепляющегося в незначительном количестве во время реакции.

При дегидрохлорировании ангидрида II триэтиламино в эфире при 25—30° вместо ожидаемого ангидрида 2,4-циклогексадиен-1,2-дикарбоновой кислоты (IV) получен ангидрид 1,4-циклогексадиен-1,2-дикарбоновой кислоты (V) [5].



Аналогичная изомеризация наблюдалась при пиролизе (200°) 3-ацетокси- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты [5]. Полученный результат говорит о том, что даже при низких температурах происходит изомеризация ангидрида с $\Delta^{2,4}$ -системой двойных связей в более устойчивый ангидрид с $\Delta^{1,4}$ -системой двойных связей.

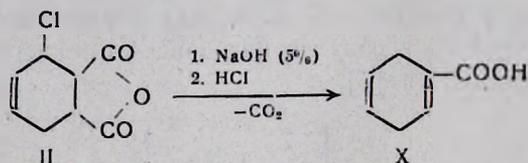
При дегидрохлорировании диэфира III триэтиламино в эфире в тех же условиях (25—30°) получен диметилевый эфир 2,4-циклогексадиен-1,2-дикарбоновой кислоты VI с примесью изомерных диметилевых эфиров 1,4- (VII), 2,6- (VIII) и 3,5- (IX) циклогексадиен-1,2-дикарбоновых кислот, по данным ГЖХ, находящихся в соотношении 95, 7 : 2, 7 : 0, 5 : 1.1. Повышение температуры дегидрохлорирования (60—65°) приводит к увеличению доли изомерных циклогексадиенов, соединения VI—IX получают, по данным ГЖХ, в соотношении 89,3 : 7, 2 : 1, 6 : 1,9.



Наличие сопряженной системы двойных связей в соединениях VI, VIII и IX подтверждено данными УФ спектра, $\lambda_{\text{макс}}$ (этанол), нм : 288 (VI), 274 (VIII), 256 (IX); соединение VII не дает поглощения в области 220—310 нм [6]. Строение полученных соединений подтверждено также данными ПМР спектров.

В случае дегидрохлорирования диэфира III спиртовым раствором едкого кали степень изомеризации изомерных циклогексадиенов увеличивается: при 25—30° образуются VI—IX и V в соотношении 71, 6:12, 2:3, 4:12, 1:0,7, а при 60—65°—56,5:14,9:8,4:13,6:6,6 (по данным ГЖХ). Установлено, что диэфир VI при кипячении в абс. бензоле (5 ч) не подвергается термической изомеризации и не наблюдается образования изомерных циклогексадиенов.

При нагревании ангидрида II с 5% раствором едкого натра при 80° с последующей кислотной обработкой образуется 1,4-циклогексадиен-1-карбоновая кислота (X) с выходом 68,4% [7].



Полученные продукты могут представлять большой интерес для получения ненасыщенных полиэфиров, полимеров, сшивающих агентов, лекарственных препаратов и др.

Экспериментальная часть

УФ спектры получены на спектрофотометре «Specord M-40» в этаноле, ИК спектры—на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—на «Varian T-60» (60 МГц) в CCl_4 или CDCl_3 (внутренний стандарт ТМС).

ГЖХ анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с колонкой 2,5 м×3 мм, наполненной 5% SE-30 на хезасорбе AW, скорость газаносителя (гелий) 40—60 мл/мин, 130—140°.

Ангидрид 3-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (II). Смесь 88,5 г (1 моль 1,49 г (0,5 моля) малеинового ангидрида и 0,1 г гидрохинона нагревали 4 ч при 60—65°. Выпавший кристаллический продукт отфильтровали, получили 90,9 г (48,7%) ангидрида II, т. пл. 130—131° [3].

Диметилловый эфир 3-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (III). Раствор 20 г (0,1 моля) ангидрида II в 150 мл абс. метилового спирта кипятили 2 ч. После отгонки метилового спирта перегонкой получили 22,9 г (92%) диэфира III, т. кип. 140—143°/3 мм, содержащего, по данным ГЖХ, 5% диэфира VI. ПМР спектр, δ , м. д.: 5,90—5,70 м (2H, 4 и 5=CH), 4,80 ш (1H, 3-CH), 3,67 уш (6H, 2-COOSCH₃), 3,60—2,20 м (4H, 1-CH, 2-CH, 6-CH₂).

Ангидрид 1,4-циклогексадиен-1,2-дикарбоновой кислоты (V). К раствору 93,2 г (0,05 моля) ангидрида II в 500 мл абс. эфира при перемешивании при 20—25° прибавляли 51 г (0,5 моля) триэтиламина. Перемешивание продолжали при 25—30° в течение 4 ч. Наблюдалось обильное выделение гидрохлорида триэтиламина. Выпавший гидрохлорид отфильтровали. После отгонки эфира получили 73,2 г (97,7%) белого порошка, т. пл. 136—138°, который после перекристаллизации из этилацетата имел т. пл. 145—146° [5]. ПМР спектр, δ , м. д.: 5,82 т (2H, 4 и 5=CH), 3,10 д (4H, 2-CH₂, J=1,2 Гц).

Дегидрохлорирование диметилового эфира II триэтиламином. К раствору 58,1 г (0,25 моля) диэфира II* в 200 мл абс. эфира при перемешивании при 25—30° прибавляли 25,5 г (0,25 моля) триэтиламина. Перемешивание продолжали при той же температуре в течение 3 ч. Наблюдалось обильное выделение гидрохлорида триэтиламина. Реакционная смесь, по данным ГЖХ, содержит 95,7% VI, 2,7% VII, 0,5% VIII и 1,1% IX. После отфильтровывания гидрохлорида триэтиламина и отгонки эфира фракционированием выделили 38,2 г (78%) диэфира VI, т. кип. 112—113°/2 мм, n_D^{20} 1,5060, d_4^{20} 1,1718 [5]. ПМР спектр, δ , м. д.: 7,16 т (1H, J=4 Гц, 3=CH), 6,05—6,20 м (2H, 4 и 5=CH), 3,60 с (3H, 2-COOSCH₃), 3,55 с (3H, 1-COOSCH₃), 3,40—3,00 м (1H, 1-CH), 2,50—2,88 м (2H, 6-CH₂); для VII—5,8 м (2H, 4 и 5=CH), 3,38 м (4H, 2CH₂), 3,66 с (6H, 2-COOSCH₃). При дегидрохлорировании диэфира II при 60—65° получили смесь изомерных VI—IX, по данным ГЖХ, находящихся в соотношении 89,3: 7,2:1,6:1,9, т. кип. 112—122°/2 мм, n_D^{20} 1,5030.

Дегидрохлорирование диэфира II спиртовым раствором едкого кали. К раствору 45 г (0,19 моля) диэфира II в 300 мл метилового спирта при перемешивании при 25—30° прибавляли 11,1 г (0,198 моля) едкого кали в 100 мл метилового спирта. Перемешивание продолжали при той же температуре в течение 3 ч. После отфильтровывания KCl и отгонки растворителя получили 35,2 г (92,9%) масла, т. кип. 112—123°/2 мм, n_D^{20} 1,5000, смесь изомерных VI—IX и V, по данным ГЖХ, находящихся в соотношении 71,6:12,2:3,4:12,1:0,7. При дегидрохлорировании диэфира II при 60—65° получили смесь изомерных VI—IX и V, т. кип. 122—131°/2 мм, n_D^{20} 1,4939, по данным ГЖХ, находящихся в соотношении 56,5:14,9:8,4:13,6:6,6.

1,4-Циклогексадиен-1-карбоновая кислота (X). К 23,3 г (0,124 моля) ангидрида II прибавляли раствор 24,5 г (0,61 моля) едкого натра в 600 мл воды и нагревали при перемешивании при 80° в течение 2 ч.

* Содержит 5% диэфира VI.

Раствор после охлаждения отфильтровали, фильтрат подкислили 60 мл HCl. После прекращения выделения CO₂ раствор охлаждали до 0°, полученные белые кристаллы отфильтровали и сушили. Получили 10,6 г (68, 4%) кислоты X, т. пл. 121—122° (из воды) [7]. Спектр ПМР, δ, м. д.: 7,13 м (1H, 2=CH), 5,80—5,40 м (2H, 4 и 5=CH), 2,90 уш (4H, 3-CH₂, 6-CH₂), 11,00 с (1H, COOH).

3-ՔԼՈՐ-Δ⁴-ՑԻԿԼՈՆԵՔՍԵՆ-1,2-ԴԻԿԱՐԲՈՆԱԹՔՎԻ ԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՄԻ ՇԱՐՔ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Պ. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ե. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ

1-Քլոր-1,3-բուտադիենը՝ քլորոպրենի արտադրության թափոնը, կոնդենսացնելով մալեինական անհիդրիդի հետ ստացված է մոտ 50% ելքով միացման արգասիք (ադուկտ)։ Ադուկտի դեհիդրոքլորացումը տրիէթիլամինով բերում է 1,4-ցիկլոհեքսադիեն-1,2-դիկարբոնաթթվի անհիդրիդի գոյացման, իսկ տաքացումը 80°-ում նատրիումի հիդրօքսիդի 5%-նոց լուծույթով և հաջորդաբար թթվային մշակումով՝ 1,4-ցիկլոհեքսադիեն-1-կարբոնաթթվի։ Ցույց է տրված, որ ադուկտի եռացումը բացարձակ մեթիլ սպիրտում բերում է 3-քլոր-4-ցիկլոհեքսեն-1,2-դիկարբոնաթթվի դիմեթիլեթերի գոյացմանը։ Վերջինիս դեհիդրոքլորացումով ստացվում են 2,4-, 1,4-, 2,6- և 3,5-ցիկլոհեքսադիեն-1,2-դիկարբոնաթթվի իզոմեր դիմեթիլեթերներ։

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 3-CHLORO-Δ⁴-CYCLOHEXENE-1,2-DICARBOXYLIC ACID ANHYDRIDE

S. P. AVAGIAN, N. G. MARTIROSIAN and E. S. VOSKANIAN

By the condensation of 1-chloro-1,3-butadiene with maleic anhydride the adduct has been obtained. Some transformations of the latter have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Carothers, J. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby — J. Am. Chem. Soc., 1931, v. 53, p. 4203; W. H. Carothers, A. M. Collins, J. E. Kirby — J. Am. Chem. Soc., 1933, v. 55, p. 786; Пат. 1967862 (1934). США/W. H. Carothers, A. M. Collins — С. А., 1934, v. 28, p. 5994.
2. Г. М. Мкрян, Ф. Х. Сигрян, С. М. Гаспарян—Информ. листок Арм. НИИТИ, № 8, 1978.
3. А. С. Онищенко, Н. И. Аролова — ДАН СССР, 1960, т. 132, № 1, с. 138.
4. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров — Изв. АН СССР, сер. хим., 1954, № 1, с. 63.
5. В. Ф. Кучеров, Н. Я. Григорьева, И. Н. Назаров—Изв. АН СССР, сер. хим., 1959, № 5, с. 849.
6. W. J. Barley, R. Barklay, R. A. Baylouny — J. Org. Chem., 1962, v. 27, № 5, p. 1851.
7. Пат. 3288847 (1966), США/L. J. Hughes, W. F. \a'es — С. А., 1967, v. 66, 37506h.

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2-ДИМЕТИЛ-5-(3',4'-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗИЛИДЕН) ТЕТРАГИДРО-4-ПИРАНОНОВ

Г. И. МАНУЧАРЯН, А. С. АСАТРЯН, А. О. ТОСУНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 3 II 1987

Конденсацией соответствующих производных бензальдегида с 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном получены 2,2-диметил-5-(3',4'-замещенный бензилиден)тетрагидропиран-4-оны. Последние переведены в насыщенные кетоны и затем в основания Шиффа. Восстановлением оснований Шиффа боргидридом натрия синтезирован ряд новых аминофенолов и их алкоксильных производных. Осуществлено деметилирование 2,2-диметил-4-N-(анизидил)-5-(4'-изопропоксибензил)тетрагидропирана в соответствующий аминофенол.

Табл. 2, библиографические ссылки 1.

Известно, что ароматические альдегиды в кислой среде конденсируются с циклогексаноном, образуя 2,6-бисбензилиденциклогексаноны, например, 2,6-бис-(3'-метокси-4'-гидроксибензилиден) - циклогексанон (циквалон) [1].

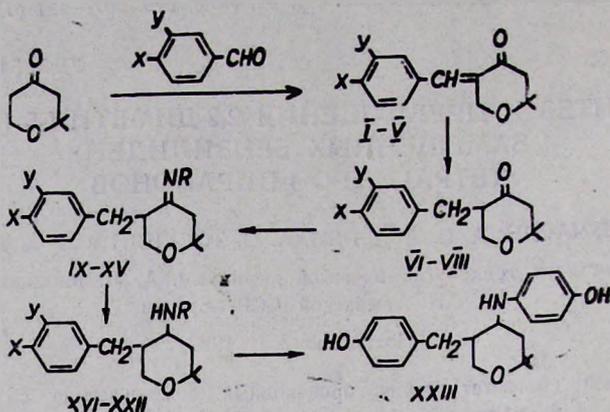
Целью настоящей работы является конденсация как ванилина, так и его аналогов (4-гидрокси, 4-метокси-, 4-изопропокси- и 3,4-диметоксibenзальдегидов) с 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном и получение различных производных аминофенолов для исследования их биологических свойств.

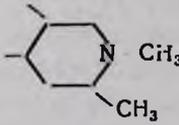
Установлено, что в условиях получения циквалона ванилин и его аналоги конденсируются с 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном с образованием 2,2-диметил-5-(3',4'-замещенных бензилиден)тетрагидро-4-пиранонов I—V. Восстановлением продуктов конденсации—кетониров I—III в автоклаве в присутствии никелевого катализатора Ренея получены насыщенные кетоны—2,2-диметил-5-(3',4'-замещенный бензил)тетрагидро-4-пираноны VI—VIII.

Кипячением VI—VIII в толуоле в присутствии паратолуолсульфокислоты с различными первичными аминами (анизидин, бензиламин, 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин, 3-феноксипропиламин, циклогексилламин) получены основания Шиффа IX—XV. Восстановлением последних боргидридом натрия синтезированы аминофенолы и их алкоксильные производные—2,2-диметил-5-(3',4'-замещенный бензил)-4-алкиларил-аминотетрагидропираны XVI—XXII.

Кипячением соединения XX (X, OCH(CH₃)₂, U, N) в 48% бромистоводородной кислоте в результате дезалкилирования получен аминофенол XXIII.

Чистота и структура синтезированных соединений (а также промежуточных продуктов) подтверждены данными ИК, масс-, ПМР спектроскопии и ТСХ.



	X	Y	R
I, VI	—OH	—OCH ₃	—
II, VII	—OCH ₃	H	—
III, VIII	—OCH(CH ₃) ₂ H	H	—
IV	—OCH ₃	—OCH ₃	—
V	—OH	H	—
IX, XVI	—OCH ₃	H	C ₆ H ₄ OCH ₃
X, XVII	—OCH ₃	H	—CH ₂ C ₆ H ₅
XI, XVIII	—OCH ₃	H	—C ₆ H ₁₁
			CH ₃
XII, XIX	—OCH ₃	H	 C ₁₀ H ₁₅ N
XIII, XX	—OCH(CH ₃) ₂ H	H	—C ₆ H ₄ OCH ₃
XIV, XXI	—OCH(CH ₃) ₂ H	H	—CH ₂ C ₆ H ₅
XV, XXII	—OCH(CH ₃) ₂ H	H	—(CH ₂) ₃ OC ₆ H ₅

Фармакологические исследования показали, что соединение XVI увеличивает объемную скорость коронарного кровотока, а соединения XIX, XVI и XXII обладают местноанестезирующим действием.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в тонком слое, ПМР спектры— на приборе «Varian T-60» в CCl₄, CHCl₃, внутренний стандарт ТМС. Индивидуальность синтезированных соединений проверена методом ТСХ на пластинке «Silufol UV-254», проявление—парами йода.

2,2-Диметил-5-(3',4'-замещенный бензильден)тетрагидро-4-пираноны I—V. Через раствор 0,1 моля 3,4-дизамещенного бензальдегида, 0,1 моля 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранона в 50 мл абс. этанола при 0—15° пропускают ток сухого хлористого водорода до полного насыщения. Смесь оставляют на ночь при 24°. На следующий день осадок фильтруют, промывают эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе. а). В случае алкоксильных производных реакцию массу подщелачивают 10% водным раствором едкого натра, экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат сульфатом магния. б). В случае гидроксипроизводных

(I и V) продукт обрабатывают 10% раствором едкого натра до полного растворения осадка. Затем к раствору добавляют уксусную кислоту до кислой реакции. Массу оставляют до появления желтых кристаллов, фильтруют, промывают водой, а затем небольшим количеством этанола и сушат в вакуум-эксикаторе. Выходы и константы полученных α,β -ненасыщенных кетонов I—V приведены в табл. 1.

Таблица 1
Соединения I—V и VI—VIII

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				С	Н		С	Н
I	65	—	135	69,11	6,68	$C_{15}H_{16}O_4$	68,68	6,92
II	73	189/2	36	72,96	7,11	$C_{15}H_{18}O_3$	73,14	7,37
III	78	265/5	40	73,58	8,26	$C_{17}H_{22}O_3$	74,42	8,08
IV	50	214/3	68	69,76	7,29	$C_{16}H_{20}O_4$	69,54	7,30
V	55	220/3	63	72,48	7,42	$C_{14}H_{16}O_3$	72,39	6,94
VI	88	226/3	—	68,17	7,43	$C_{15}H_{20}O_4$	68,16	7,63
VII	86	185/3	—	72,18	7,81	$C_{15}H_{20}O_3$	72,55	8,12
VIII	82	186/2	—	74,01	8,50	$C_{17}H_{24}O_3$	73,88	8,75

Для соединения I: ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (C=O), 1580—1600 (C=C аром. и —C=C— сопр.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,25 с (6H, 2-CH₃), 2,5 с (2H, 3-CH₂), 3,8 с (3H, OCH₃), 4,85 д (2H, 6-CH₂), 6,6—6,8 м (3H, C₆H₃), 7,40 т (1H, =CH). M⁺ 262. R_f 0,44 (бензол : хлороформ : эфир, 4 : 2 : 1).

2,2-Диметил-5-(3',4'-замещенные бензил)тетрагидро-4-пираноны VI—VIII. 0,1 моля α,β -ненасыщенного кетона I—III, растворенного в 150 мл абс. этанола в присутствии Ni-катализатора Ренея, гидрируют в автоклаве под давлением 25 атм при 50°. После фильтрования катализатора и удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выходы и константы насыщенных кетонов VI—VIII приведены в табл. 1.

Для соединения VII: ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1700 (C=O), 1600 (C=C аром.). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,1—1,2 д (6H, 2CH₃), 2,25 с (2H, 3-CH₂), 2,5—4 м (5H, 5CH, 6CH₂, CH₂, Ph), 3,60 с (3H, OCH₃), 6,6—7,1 м (4H, C₆H₄). R_f 0,57 (метанол : бензол, 1 : 3).

Основания Шиффа IX—XV. Раствор 0,1 моля насыщенного кетона VII, VIII и 0,1 моля соответствующего первичного амина в 100 мл толуола кипятят в присутствии паратолуолсульфокислоты до полного удаления воды (ловушка Дина-Старка). Реакционную массу промывают водой и сушат сульфатом магния. Выходы и константы соединений IX—XV приведены в табл. 2. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (N=C).

Амины XVI—XXII. К 0,1 моля соответствующего основания Шиффа, растворенного в 75 мл метанола, по порциям добавляют 0,2 моля боргидрида натрия с такой скоростью, чтобы температура смеси не подни-

малась выше 18°. На следующий день раствор амина подкисляют 2N раствором соляной кислоты, метанол удаляют под уменьшенным давлением, остаток растворяют в воде и подщелачивают раствором едкого натра. Амин экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат сульфатом магния. Выходы и константы полученных аминов XVI—XXII приведены в табл. 2.

Таблица 2

Соединения IX—XV и XVI—XXII

Соединение	Выход, %	Т. кип. °C/мм	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %				Т. пл. гид-рохлоридов
			C	H	N	Cl		C	H	N	Cl	
IX	56,6	252/4	74,60	7,94	3,14	—	C ₂₂ H ₂₇ O ₃ N	74,76	7,70	3,96	—	—
X	51,5	247/7	77,99	8,01	4,29	—	C ₂₃ H ₂₇ O ₂ N	78,30	8,06	4,15	—	—
XI	31,5	230/3	76,52	9,50	3,57	—	C ₂₁ H ₃₁ O ₂ N	76,55	9,48	4,25	—	—
XII	24,0	222/2	73,79	10,47	7,50	—	C ₂₃ H ₃₆ O ₂ N ₂	74,15	9,74	7,52	—	—
XIII	44,6	228/1	75,50	8,20	3,96	—	C ₂₄ H ₃₁ O ₃ N	75,56	8,19	3,67	—	—
XIV	33,4	228/1	79,30	9,00	4,57	—	C ₂₁ H ₃₁ O ₂ N	78,86	8,55	3,83	—	—
XV	45,9	222/1	75,94	8,41	3,16	—	C ₂₆ H ₃₅ O ₃ N	66,25	8,61	3,42	—	—
XVI*	69,0	225/2	66,76	7,56	3,34	8,51	C ₂₃ H ₃₀ O ₃ NCI	67,42	7,72	3,57	9,05	108
XVII*	61,0	205/2	70,03	8,16	4,75	6,67	C ₂₂ H ₃₀ O ₂ NCI	70,29	8,04	3,73	9,43	78
XVIII*	84,0	215/3	63,15	8,88	3,90	9,74	C ₂₁ H ₃₄ O ₂ NCI	68,55	9,31	3,81	9,64	96
XIX	75,0	215/1	73,93	10,12	6,90	—	C ₂₃ H ₃₈ O ₂ N ₂	73,75	10,23	7,48	—	174
XX	77,0	228/1	75,68	8,71	3,14	—	C ₂₄ H ₃₃ O ₃ N	75,16	8,67	3,65	—	35
XXI*	74,5	226/1	71,69	8,71	3,68	9,01	C ₂₄ H ₃₄ O ₂ NCI	71,35	8,48	3,47	8,78	79
XXII*	81,2	225/2	69,91	8,36	3,65	8,11	C ₂₃ H ₃₆ O ₃ NCI	69,70	8,55	3,13	7,91	160

* Анализ гидрохлоридов.

Для амина XX: ИК спектр, ν , см⁻¹: 1660 (C=C, аром.), 3300—3400 (NH). ПМР спектр, δ , м. д: 1,2 с (6H, 2-CH₃), 1,30 д (6H, CH(CH₃)₂); 2,2—4,2 м (9H, 3-CH₂, 4-CH, 5-CH, 6-CH₂, CH₂Ph, NH), 3,85 с (3H, OCH₃), 4,40 м (1H, OCH(CH₃)₂), 6,7—7,7 м (8H, 2C₆H₄). M⁺ 383. R_f 0,52 (метанол: бензол, 1:3).

2,2-Диметил-4-(4'-оксифенил)-5-(4''-оксibenзил)тетрагидропиран (XXIII). Смесь 19,4 г соединения XX, растворенного в смеси 10 мл уксусной и 60 мл 48% бромистоводородной кислот, кипятят 15 ч при 110°. После охлаждения реакцию массу нейтрализуют 10% раствором карбоната натрия до pH 8. Продукт реакции экстрагируют этиловым эфиром уксусной кислоты, промывают водой и сушат сульфатом магния. Экстракт концентрируют до 10—15 мл и добавляют 20 мл гексана. Образовавшийся осадок сушат в вакуум-эксикаторе.

Выход соединения XXIII 5,7 г (35%), т. пл. 167—8°. Гидрохлорид, т. пл. 193—196°. Найдено %: C 66,15; H 7,56; N 4,00; Cl 9,93. C₂₀H₂₆O₃NCI. Вычислено %: C 66,01; H 7,20; N 3,85; Cl 9,74. M⁺ 327.

2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ-5-(3',4'-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԲԵՆԶԻԼԻԴԵՆ)
ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՎ-4-ՊԻՐԱՆՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՆ ՈՒ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Գ. Ի. ՄԱՆՈՒՋԱՐՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՍՍԱՏՐԻԱՆ, Զ. Զ. ԹՈՍԱՏՆԻԱՆ Լ Ս. Զ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ

Վանիլինի, 4-օքսի-, 4-մեթօքսի-, 4-իզոպրոպօքսի-, 3,4-դիմեթօքսի-
բենզալդեհիդների և 2,2-դիմեթիլտետրահիդրո-4-պիրանոնի փոխազդամբ
ստացված են 2,2-դիմեթիլ-5-(3,4-տեղակալված բենզիլիդեն) տետրահիդրո-
4-պիրանոններ: Վերջինների վերականգնումով ստացված հազեցած կետոն-
ները փոխազդելով զանազան առաջնային ամինների հետ պատրաստված են
համապատասխան Շիֆի հիմքերը, որոնց վերականգնումով սինթեզված են
համապատասխան ամիններ: 2,2-Դիմեթիլ-4-N(անիզիդիլ)-5-(4'-իզոպրոպ-
օքսիբենզիլ)տետրահիդրոպիրանը դեմեթիլացված է դեպի համապատաս-
խան ամինոֆենոլը:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF 2,2-DIMETHYL-5-
(3',4'-SUBSTITUTEDBENZYLIDENE)TETRAHYDRO-4-PYRANONES

G. I. MANUCHARIAN, A. S. ASSATRIAN, H. H. TOSSUNIAN
and S. H. VARTANIAN

By the reaction of the corresponding benzaldehyde derivatives and 2,2-dimethyltetrahydro-4-pyranone, 2,2-dimethyl-5-(3',4'-substitutedbenzylidene)tetrahydro-4-pyranones have been prepared.

The latter compounds have been converted into saturated, ketones then to Schiff bases and finally by the reduction with sodium borohydride to aminophenols and their alkoxyderivatives. Demethylation of 2,2-dimethyl-4-N-(anisidyl)-5-(4'-isopropoxybenzyl)tetrahydropyran gives: the corresponding aminophenol.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Vorländer D. — Ber., 1925, v. 58, № 1, p. 118.

Армянский химический журнал, т. 41, № 8, стр. 491—495 (1988 г.)

УДК 541.64 : 547.79 : 661.723.7

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1- и 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ
С ХЛОРОПРЕНОМ

В. Г. ХАРАТЯН, В. Б. ГАВАЛЯН, Г. В. АСПАТЯН, Л. Х. СИМОНЯН,
Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

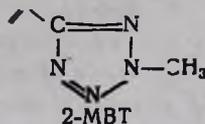
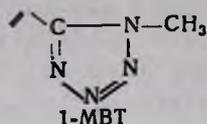
Поступило 30 VII 1986

Впервые получены сополимеры 1-метил-5-винилтетразола (1-МВТ) и 2-метил-5-
винилтетразола (2-МВТ) с хлоропреном (ХП). Рассчитаны константы сополимери-
зации r_1 и r_2 и параметры Аллрса — Прагса (Q и e).

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 11.

В последнее время заметно возрос интерес к полимерам и сополимерам С-винилтетразолов [1—6].

В настоящей работе исследована радикальная сополимеризация 1-МВТ и его структурного изомера 2-МВТ с промышленным мономером—хлоропреном.



Экспериментальная часть

1-МВТ и 2-МВТ получены по методике [7] и очищены многократной фракционной перегонкой в вакууме. Очищенные мономеры имели следующие константы: 1-МВТ— n_D^{20} 1,5060, d_4^{20} 1,1262, т. кип. 95—98°/1 мм; 2-МВТ— n_D^{20} 1,4838, d_4^{20} 1,0768, т. кип. 68—69°/12 мм. Чистоту мономеров контролировали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД, колонка 1,5 м×0,03 м, заполненная инертном АУ-НМДС (0,20—0,25 мм), пропитанным 10% карбовакса 20М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин, ток детектора 90 мА, температура 250°, температура испарителя 200°. Использовали соединение XII, двукратно перегнанное непосредственно перед опытами. В качестве растворителей применяли хлороформ (ХЛФ) и диметилформаид (ДМФА) марки «ч.». ХЛФ предварительно обезвоживали над хлоридом кальция и перегоняли. Сополимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах при 60° в среде ХЛФ в присутствии ДАК (0,5 вес. % от суммы мономеров), суммарная концентрация мономеров 10 моль/л. Реакционную смесь в ампулах многократно замораживали жидким азотом, вакуумировали и под давлением азота размораживали. Давление азота в ампулах перед запаиванием составляло 200 мм рт. ст.

Сополимеры выделяли и очищали переосаждением из раствора ХЛФ в метанол дважды. Выходы сополимеров не превышали 12%. Состав сополимеров определяли элементарным анализом на азот.

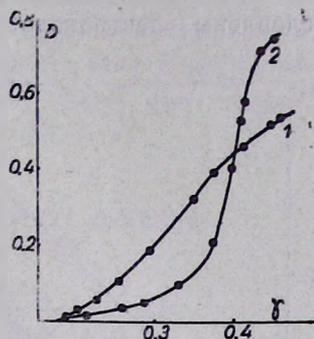
Константы сополимеризации γ_1 и γ_2 определены методом Файнемана-Росса [8]. Образование сополимеров подтверждено методами турбидиметрического титрования и ИК спектроскопии, элементарным анализом и растворимостью сополимеров. Турбидиметрическое титрование осуществляли на приборе ФЭТ-1 с применением растворителя ДМФ и осадителя—80% метанола в воде. ИК спектры сополимеров сняты в виде пленок на КВг на приборе UR-20 и сопоставлены со спектрами полихлоропрена [9] и синтезированных нами гомополимеров на основе 1-МВТ и 2-МВТ.

Обсуждение результатов

По данным турбидиметрического титрования (рис. 1), кривая титрования для образца сополимера 1-МВТ-ХП сдвинута влево и имеет более плавный вид, чем кривая для образца 2-МВТ-ХП. По всей ве-

роятности, заметное различие кривых титрования для образцов сополимеров является следствием разной активности 1-МВТ и 2-МВТ. Об этом свидетельствуют данные сополимеризации (табл. 1), на основании которых построены кривые состава (рис. 2).

Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования образцов сополимеров 1—МВТ-ХП (1) и 2—МВТ-ХП (2), содержащих 87 и 92% ХП, соответственно: О — оптическая плотность, γ — объемная доля осадителя.



Вид кривых состава сополимеров указывает на то, что, независимо от молярного соотношения сомономеров в исходной смеси, макромолекулярные цепи обоих сополимеров обогащены звеньями ХП.

Данные сополимеризации 1-МВТ и 2-МВТ с ХП

Таблица 1

1-МВТ				2-МВТ			
M_1	выход, %	% N	m_1	M_1	выход, %	% N	m_1
0,10	8,14	4,24	0,07	0,10	9,53	0,90	0,01
0,20	8,97	4,82	0,08	0,20	7,13	1,82	0,03
0,30	8,42	9,80	0,16	—	—	—	—
0,40	8,43	10,45	0,17	0,40	2,97	3,41	0,05
0,50	8,38	13,17	0,22	—	—	—	—
0,60	7,40	16,30	0,27	0,60	4,72	7,55	0,12
0,70	7,10	22,10	0,38	—	—	—	—
0,80	12,0	30,38	0,54	0,80	4,13	16,33	0,28
0,90	6,88	36,01	0,66	0,90	3,28	25,00	0,44

* M_1 и m_1 — молярные доли 1-МВТ и 2-МВТ в мономерной смеси и сополимере, соответственно.

В табл. 2 приведены значения констант сополимеризации γ_1 и γ_2 (рис. 3), а также параметры Q—e Алфрея-Прайса (значения Q и e для XII взяты из [10] и равны 7,26 и —0,02, соответственно). Малые значения констант сополимеризации свидетельствуют о низкой реакционной способности 1-МВТ и 2-МВТ в реакции с соединением XII. Сравнение значений констант показывает, что присоединение растущего центра с радикалом XII к 1-МВТ по сравнению с 2-МВТ протекает примерно в четыре раза активнее ($1/\gamma_1=0,34$ и $1/\gamma_2=0,09$). Вид кривых состава сополимеров, а также значения произведений констант сопо-

лимеризации ($r_1 \cdot r_2 < 1$) указывают на статистический характер распределения мономерных звеньев в макромолекулярной цепи, но склонность к чередованию сомономеров больше для сополимера 1-МВТ-ХП. Высокое значение Q для 1-МВТ (2,51) свидетельствует о большей резонансной стабильности его радикала по сравнению с радикалом 2-МВТ ($Q=0,68$). Отрицательные величины e для обоих мономеров обусловлены электронодонорностью тетразольного кольца.

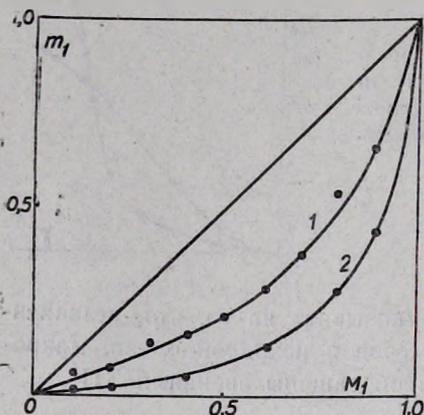


Рис. 2. Зависимость состава сополимера 1-МВТ-ХП (1) и 2-МВТ-ХП (2) от исходного соотношения мономеров. M_1 и m_1 — мольные доли 1-МВТ в исходной смеси и сополимере, соответственно.

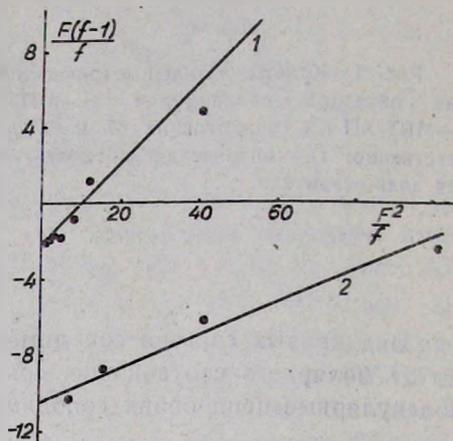


Рис. 3. Определение констант сополимеризации 1-МВТ с ХП (1) и 2-МВТ с ХП (2) методом Файнемана—Росса. F и f — соотношение мольных долей мономеров в исходной смеси и сополимере, соответственно.

Таким образом, исследование сополимеризации 1-МВТ и 2-МВТ с ХП выявило существенное влияние положения заместителя (метильная группа) на реакционную способность винильной группы и системы в целом, что находится в согласии с результатами проведенных недавно [11] квантовохимических расчетов, где в частности показано, что ароматичность тетразольного кольца у 1-МВТ выше, чем у 2-МВТ.

Таблица 2
Константы сополимеризации и параметры Алфрея-Прайса

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$	Q	e
1-МВТ	ХП	$0,18 \pm 0,03$	$2,94 \pm 0,5$	0,53	2,51	-0,82
2-МВТ	ХП	$0,08 \pm 0,02$	$10,76 \pm 0,78$	0,87	0,68	-0,39

1- եվ 2-ՄԵԹԻԼ-5-ՎԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶՈՒՆԵՐԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ
ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՀԵՏ

Վ. Հ. ԽՈՐԱՏՅԱՆ, Վ. Բ. ԴԱՎԱՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ,
Ե. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ստացված են 1-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի (1-ՄՎՏ) և 2-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի (2-ՄՎՏ) համապոլիմերները քլորոպրենի հետ: Որոշված են հապոլիմերման հաստատունները, իսկ վերջիններիս հիման վրա հաշված են Ալֆրեյ-Պրայսի բնութագրական մեծությունները (Q և e):

COPOLYMERIZATION OF 1- AND 2-METHYL-5-VINYL-
TETRAZOLES WITH CHLOROPRENE

V. H. KHARATIAN, V. B. GHAVALIAN, G. V. HASRATIAN,
L. Kh. SIMONIAN, R. G. DARBINIAN and S. G. MATSOYAN

The copolymerisation of 1-methyl-5-vinyltetrazole (1-MVT) and 2-methyl-5-vinyltetrazole (2-MVT) with chloroprene (CHP) has been carried out. The copolymerization constants r_1 and r_2 have been calculated by Fineman-Ross method. For the system 1-MVT-CHP $r_1=0,18$, $r_2=2,94$, for 2-MVT-CHP $r_1=0,08$, $r_2=10,76$. Alfrey-Price parameters (Q , e) have also been calculated on the basis of r_1 and r_2 constants.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Wouters G., Smets G. — Makromolek. Chem., 1982, v. 183, p. 1861.
2. Матвеева О. Н., Гальбрайт Л. С., Фрончек Э. В., Морозов В. А. — Химия древесины, 1982, № 1, с. 43.
3. Кригер А. Г., Грачев В. П., Смирнов Б. Р., Фрончек Э. В., Морозов В. А., Королев Г. В. — ВМС, Б, 1985, т. 27, № 3, с. 231.
4. Круглова В. А., Кижняев В. И. — ВМС, Б, 1985, т. 27, № 4, с. 243.
5. Кижняев В. И., Круглова В. А., Раговский Г. В., Протасова Л. Е., Верещагин Л. И., Гареев Г. А. — ВМС, А, 1986, т. 28, № 4, с. 765.
6. Круглова В. А., Анненков В. В., Бузылова С. Р. — ВМС, Б, 1986, т. 28, № 4, с. 257.
7. Пат. 3351627 (1967), США/Генри Р. А. — РЖХим, 1969, 23Н231П.
8. Flanagan M., Ross S. D. — J. Polym. Sci., 1950, v. 5, № 2, p. 259.
9. Ордуханян К. А., Тоноян В. Дж., Багдасарян Р. В. — ЖПС, 1975, т. 23, вып. 4, с. 663.
10. Хэм Д. — Сополимеризация. М., Химия, 1971, с. 601.
11. Харатян В. Г., Гавалян В. Б., Мацлян Н. Ш., Асратян Г. В., Бубель О. Н., Рахманьян Е. М., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 751.

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОМЕРНЫХ 1-ВИНИЛ-3-МЕТИЛ-4-ФОРМИЛ- и 1-ВИНИЛ-5-МЕТИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛОВ

О. С. АТТАРЯН, В. Б. ГАВАЛЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН,
Г. В. АСРАТЯН и Э. Г. ДАРВИНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

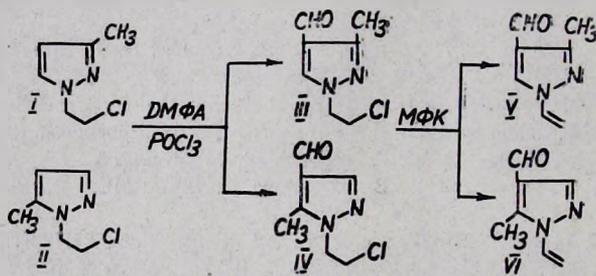
Поступило 25 III 1987

Разработан метод синтеза и исследована полимеризация изомерных 1-винил-3-метил-4-формил- и 1-винил-5-метил-4-формилпиразолов. Изучены термические свойства образующихся полимеров.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Производные пиразола и полимеры винилазолов находят применение в медицинской практике [1, 2].

В настоящей работе предложен метод синтеза и изучена способность к полимеризации изомерных 1-винил-3-метил-4-формил- (V) и 1-винил-5-метил-4-формилпиразолов (VI). Наличие химически активных формильных групп в указанных соединениях расширит возможности дальнейших превращений подивинилпиразолов и может привести к образованию биологически активных соединений. Винилпиразолы V, VI получены из технически доступных [3] хлорэтилпиразолов I, II по схеме:



Установлено, что формилирование по Вильсмайеру-Хааку протекает гладко, без каких-либо осложнений при прибавлении хлорокиси фосфора к нагретому раствору соединений I и II в диметилформамиде (ДМФА). Оптимальное соотношение компонентов, обеспечивающее максимальный выход (80—85%) продуктов формилирования, составляет I, II : POCl₃ : ДМФА—1 : 2 : 6.

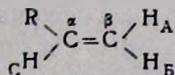
Переход к винилпиразолам осуществляли дегидрохлорированием 1-(β-хлорэтил)-3-метил-4-формил- (III) и 1-(β-хлорэтил)-5-метил-4-формилпиразолов (IV) в условиях межфазного катализа в системе водная щелочь—органический растворитель—катализатор при 75°. Роль органической фазы выполняет бензол, а катализатором служит хлорид триэтилбензиламмония (ТЭБАХ). В принятых условиях процесс

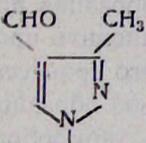
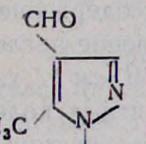
дегидрохлорирования соединений III, IV, в отличие от других хлорэтилпиразолов [4], протекает легко и практически завершается за 15 мин.

Строение соединений V и VI подтверждено методом ИК спектроскопии, а отнесение изомеров сделано на основании данных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C (табл. 1).

Таблица 1

Параметры спектров ЯМР ^1H и ^{13}C изомерных винилпиразолов



R	Химические сдвиги, δ , м. д.										C*
	H _A	H _B	H _C	CH ₃	CHO	H*	C _α	C _β	CH ₃	CHO	
	5,89	5,03	7,00	2,59	9,86	7,86	131,9	102,3	12,8	183,1	150,9 (C ³) 122,2 (C ⁴) 132,9 (C ⁵)
	5,74	4,98	6,95	2,42	9,86	8,03	128,2	104,5	9,5	183,6	141,8 (C ³) 121,8 (C ⁴) 141,9 (C ⁵)

* Цикла

В спектрах соединений V и VI обнаруживаются широкие полосы поглощения карбонильной группы с максимумами при 1680, 1690 см^{-1} и винильных групп, представленные в виде коротких плеч в области 1640, 1645 см^{-1} , соответственно. У обоих изомеров имеется колебание при 1650 см^{-1} , характерное для пиразольного кольца.

Показано, что винилпиразолы V и VI активно полимеризуются в растворе ДМФА в присутствии радикального инициатора—динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) с образованием линейно-растворимых полимеров. Полимеризация обоих изомеров в массе сопровождается «сшивкой», и продукты реакции не растворимы в органических растворителях. Из данных по полимеризации (табл. 2) видно, что изомер VI проявляет большую активность в процессе радикальной полимеризации. Такое отличие можно объяснить тем, что положение метильного заместителя в изомерах заметно влияет на поляризацию винильной группы. Действительно, согласно данным ЯМР ^{13}C (табл. 1), в изомере VI сигнал атома C_β смещен в слабое поле и, следовательно, согласно [5], N-винильный фрагмент более поляризован в результате акцепторного π-индукционного эффекта гетерокольца. Благодаря этому изомер VI более активен по отношению к атаке радикала.

Поли-V, VI представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые только в диполярных апротонных растворителях

(ДМФА, ДМСО). Термогравиметрический анализ (ТГА) поли-V, VI показал, что по термическому поведению они существенно отличаются. По кривым термогравиметрии (ТГ) для поли-V, после незначительной

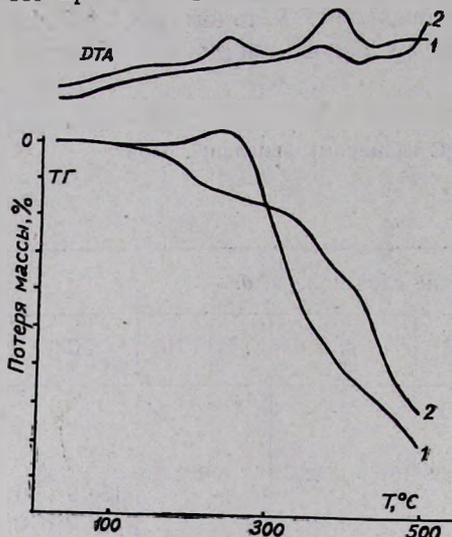


Рис. Кривые термогравиметрического анализа образцов полимеров: 1 — поли-V, 2 — поли-VI.

потери (1,45% при 180°) наблюдается увеличение массы образца, достигающего максимального значения (3,03%) при 245° (рис.). Увеличение массы, по кривым ДТА, начинается при 180° и имеет экзотермический характер.

Проведенное нами изотермическое исследование в интервале температур 160—240° с последующим анализом ИК спектров термообработанных образцов поли-V позволило установить протекание окислительного процесса. Сопоставление спектров образцов поли-V до и после термообработки в кислородсодержащей среде показало появление поглощения в области 1710 см⁻¹, характерного для валентных коле-

баний карбоксильных групп. Неизменность остальных полос поглощения дает основание предположить, что окисляющимся центром в полимере является формильная группа. Отметим отсутствие полосы карбоксильной группы для образцов поли-V, термообработанных в вакууме. Примечательно, что в ИК спектрах поли-VI уже присутствуют полосы, характерные для поглощения карбоксильных групп. Вероятно, окисление формильных групп до карбоксильных в исходном поли-VI и приводит к существенному изменению его термического поведения по сравнению с поли-V. Например, при тех же температурах (180 и 245°) потери массы для образца поли-VI составляют 6,4 и 15,5%, соответственно. Следовательно, выделение и хранение поли-VI необходимо проводить в среде, исключающей доступ кислорода.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H сняты на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с частотой 60 МГц в ССl₄ (внутренний стандарт ТМС), а ¹³C—на спектрометре «Bruker WP-200» с частотой 200, 08 МГц в ССl₄ (внутренний стандарт ССl₄). ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка 1,5 м × 3 мм, заполненная инертном АW-НМДС (0,20—0,25 мм), пропитанным 10% карбовакса 20М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин. ИК спектры сняты на приборе UR-20, мономеров—в тонком слое, полимерных образцов—в виде прессованных таблеток с бромистым калием. Вискозиметрические измерения проводили в вискози-

метре Уббелюде. ТГА полимеров на воздухе осуществляли на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) системы «Паулик-Паулик-Эрдей» при скорости нагрева $5^{\circ}/\text{мин}$ в интервале $20-500^{\circ}$, навеска полимерных образцов около 50 мг.

Таблица 2

Условия полимеризации и характеристические вязкости поли-V, VI, полученных в ДМФА, $[M]=1 \text{ моль/л}$, $[I]=0,01 \text{ моль/л}$, $t=7^{\circ}$

Мономер	Продолжительность полимеризации, мин	Выход полимера, %	$[\eta]$ в ДМФА при 20° , дл.г
V	10	15,9	—
	25	29,7	—
	55	53,2	—
	85	75,5	0,30
VI	10	55,3	—
	25	75,4	—
	70	92,8	0,52

Изотермическое нагревание полимеров проводили в запаянных ампулах (среда—воздух или вакуум 10^{-2} Тор) в течение 1 ч при соответствующей температуре. Ампулы с образцами помещали в печь, в которой поддерживалась заданная температура с точностью $\pm 2^{\circ}$. После охлаждения ампулы вскрывали и полимерные образцы анализировали методом ИК спектроскопии. Соединения I, II получали и выделяли из смеси по методике, описанной в [3, 4].

1-(β -Хлорэтил)-3-метил-4-формилпиразол (III). К нагретой до 90° смеси 14,4 г (0,1 моля) соединения I и 43,8 г (0,6 моля) ДМФА при перемешивании в течение 1 ч осторожно прибавляли 30,7 г (0,2 моля) хлорокиси фосфора так, чтобы температура экзотермической реакции не превышала 120° . Охлажденную ледяной водой смесь нейтрализовали водным раствором ацетата калия, экстрагировали хлороформом, сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток разгоняли в вакууме. Получено 14,4 г (83, 7%) соединения III с т. кип. $122^{\circ}/1 \text{ мм}$, которое при стоянии кристаллизуется, т. пл. $37-38^{\circ}$. Найдено %: N 16,82. $C_7H_9N_2Cl$. Вычислено %: N 16,22. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1680 (C=O), 1560 (кольцо).

1-(β -Хлорэтил)-5-метил-4-формилпиразол (IV). Аналогично из 14,4 г (0,1 моля) соединения II, 43,8 г (0,6 моля) ДМФА и 30,7 г (0,2 моля) хлорокиси фосфора получено 14,5 г (84, 2%) соединения IV с т. кип. $125^{\circ}/1 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,5426$, $d_4^{20} 1,2488$. Найдено %: N 16,53. $C_7H_9ON_2Cl$. Вычислено %: N 16,22. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1690 (C=O), 1560 (кольцо).

1-Винил-3-метил-4-формилпиразол (V). Смесь 17,2 г (0,1 моля) соединения III, 11,2 г (0,2 моля) едкого кали, 1,2 г ТЭБАХ, 5 мл воды и 50 мл бензола, интенсивно перемешивая, нагревали при 75° в течение

ние 15 мин. Бензольный слой отделяли, промывали водой, сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток разогнали в вакууме. Получено 9,7 г (71,4%) соединения V с т. кип. 74—75°/1 мм, n_D^{20} 1,5620, которое при стоянии кристаллизуется, т. пл. 26°. Найдено %: N 20,69. $C_7H_8ON_2$. Вычислено %: N 20,57.

1-Винил-5-метил-4-формилпиразол (VI). Аналогично из 17,2 г (0,1 моля) соединения IV, 11,2 г (0,2 моля) едкого кали, 1,2 г ТЭБАХ, 5 мл воды и 50 мл бензола получено 8,5 г (62,5%) соединения VI с т. кип. 75—76°/1 мм, n_D^{20} 1,5680, в виде вязкой жидкости. Найдено %: N 20,77. $C_7H_8ON_2$. Вычислено %: 20,57.

Полимеризация. Перед полимеризацией мономеры дважды перегоняли в вакууме. Полимеризацию проводили, как описано в [4]. Глубину превращения определяли методом ГЖХ. Полимеры очищали пересаживанием из раствора в ДМФА эфиром, сушили при 55° и в вакууме 10 мм.

ԻԶՈՄԵՐ 1-ՎԻՆԻԼ-3-ՄԵԹԻԼ-4-ՖՈՐՄԻԼ- ԵՎ
1-ՎԻՆԻԼ-5-ՄԵԹԻԼ-4-ՖՈՐՄԻԼՊԻՐԱԶՈՒՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶՆ
ՈՒ ՊՈՂԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ, Վ. Բ. ՂԱՎԱԼՅԱՆ, Գ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ,
Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ և Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ

Մշակված է իրոմեր 1-վինիլ-3-մեթալ-4-ֆորմիլ- և 1-վինիլ-5-մեթիլ-4-ֆորմիլպիրազոլների սինթեզը և հետազոտված է նրանց պոլիմերացումը: Ուսումնասիրված են գոյացող պոլիմերների թերմիկ հատկությունները:

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 1-VINYL-3-METHYL-4-FORMYL- AND 1-VINYL-3-METHYL-4-FORMYLPYRAZOLES

H. S. ATTARIAN, V. B. GHAVALIAN, G. A. ELIAZIAN,
G. V. HASRATIAN and E. G. DARBINIAN

It has been worked out the method of synthesis of 1-vinyl-3-methyl-4-formyl- and 1-vinyl-5-methyl-4-formylpyrazoles and their polymerization has been studied. The thermal properties of the polymers have been described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Brzrowski Z., Pac-Pomarnacka P., Dekarz B., Angielski S., Woycikowski C. — Acta pol. Pharm., 1976, v. 33, № 4, p. 461.
2. Круглова В. А., Анненков В. В., Землянушкова О. В., Қазимировская В. Б., Шелкова Т. В., Кижняев В. И., Бойко Н. Н., Верецагина Л. И. — Тез. докл. VII Всесоюз. симпоз. «Синтетические полимеры медицинского назначения», Минск, 1985, с. 88.
3. Авт. свид. 1135743 (1985), СССР/Дарбинян Э. Г., Агтарян О. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Мацоян С. Г. — Бюлл. изобр. 1985, № 3.
4. Агтарян О. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 8, с. 511.
5. Сигалов М. В., Камабин Г. А., Пройдаков А. Г., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, № 12, с. 2676.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

А. А. МАТНИШЯН, Л. Г. РАШИДЯН, Ш. К. АВАНЗЯН,
Э. Р. АРАКЕЛОВА и А. С. ВАГАНСАРЯН

АФ ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 17 III 1987

Показано, что структура полиацетилена (ПАц) зависит от условий синтеза—растворителя и концентрации катализатора. Найдено, что полимер с большим размером кристаллита медленнее подвергается окислению.

С помощью данных рентгеноструктурных исследований, сканирующего электронного микроскопа и ИК спектров охарактеризованы морфология, структура и свойства ПАц.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 12.

Одним из доступных и технологически легко осуществимых методов стереоспецифической полимеризации ацетилена является процесс на каталитической системе, содержащей соли кобальта в сочетании с боргидридом натрия [1]. От скорости образования макромолекул и их кристаллизации зависит дальнейшая организация полимерных цепей. Исходя из этого изменения концентрации катализатора, типа растворителя и некоторых других факторов будут влиять на кристалличность и морфологию ПАц. Более того, по данным работы [2], различные морфологические характеристики могут быть получены в разных частях одного и того же образца из-за эффектов растворителя, расширения и сжатия образцов из-за локального нагрева. В работах последних лет однозначно показано, что пленки стереорегулярного ПАц состоят из запутанных фибрилл, в которых независимо от каталитической системы оси макромолекул направлены вдоль оси фибрилл [3], в отличие от ранее предполагаемых ламелярных структур [4].

Целью работы является нахождение закономерностей изменения структуры и морфологии ПАц в зависимости от условий проведения процесса (влияние растворителя и концентрации катализатора), а также связи между структурой и некоторыми свойствами полученных полимеров.

Как было показано раньше [1], полимеризацию ацетилена при низкой температуре в присутствии $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—NaBH}_4$ можно проводить в ряде органических растворителей. Исследования показали, что в ряде растворителей—ДМФА, ТГФ, ПК (пропиленкарбонат), ГМФТ, диоксан—синтез осуществляется при достаточно умеренных температурах с образованием фибриллярной морфологии, кроме диоксана, в котором фибриллы не обнаружены. Диаметр фибрилл ПАц, полученного в ДМФА и ТГФ, достигает значения 1300 Å (рис. 1а) и падает с уменьшением концентрации катализатора. В растворе ПК диаметр фибрилл ПАц достигает значения 360 Å (рис. 1б) и слабо изменяется от концен-

трации катализатора. Выход, размер кристаллита ПАц, оцененный на дифракционной картине для наиболее интенсивного рефлекса в районе $2\theta = 23-25^\circ$, в указанном ряду растворителей падает (табл. 1). Исследование кристалличности образцов ПАц, полученных в ДМФА, ТГФ и ПК, показало, что с уменьшением концентрации катализатора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ от 0,1 до 0,05% размер кристаллита в ДМФА и ПК увеличивается и одновременно наблюдается увеличение числа наблюдаемых рефлексов. Дальнейшее снижение концентрации приводит к снижению как размера кристаллита, так и числа обнаруженных рефлексов. Размер же кристаллита у ПАц, полученного в ТГФ, наибольший при 0,03% концентрации $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Из данных дифрактограмм ПАц, полученных в различных средах (табл. 1), следует, что полимер с содержанием до 87% *цис*-изомеров с характерными межплоскостными расстояниями ($d = 3,80; 2,85; 2,17 \text{ \AA}$) [5] получается в ДМФА. Полимер, полученный в диоксане, с размером кристаллита 75 \AA имеет рефлексы с $d = 3,72; 3,56 \text{ \AA}$, которые могут быть приписаны *транс*-изомеру [6] ПАц. Преимущественное содержание *транс*-изомеров следует и из рефлексов ПАц, полученных в ПК и ТГФ (табл.). Это связано как с влиянием растворителя, так и с техникой приготовления образцов для рентгеноструктурных исследований, при которых происходит частичная *цис-транс*-изомеризация ПАц. В расчетах изомерного состава *транс*-цисоидный изомер приписывают *транс*-форме, в то время как в рентгенограммах этот изомер изоморфен *цис*-трансоидной форме и относится к кристаллической решетке *цис*-изомера. Отсутствие на дифрактограммах образцов ПАц, полученных в ДМФА, рефлексов *транс*-изомера объясняется, по-видимому, тем, что *транс*-цисоидных изомеров больше, чем *транс*-трансоидных, а в ПК и ТГФ наблюдается обратная картина. [7]. Рефлексы ПАц, приведенные в табл., в основном соответствуют литературным данным [5, 6], кроме рефлексов $3,17-3,20 \text{ \AA}$, которые, по-видимому, характеризуют некую новую модификацию ПАц [8].

Столь значительное влияние на структуру ПАц среды, концентрации катализатора и ряда других факторов, таких как температура, время старения катализатора и даже порядок прибавления компонентов катализатора, позволяет предположить, что катализ осуществляется на поверхности каталитического кластера, образующегося при восстановлении Co^{2+} . Стабильность кластера зависит от лигандной оболочки, формирующейся в процессе приготовления и созревания катализатора [9]. Для проведения полимеризации необходима «стереохимическая» нежесткость молекул, т. е. легкость обмена лигандов на ацетилен. Повышение стабильности кластера приводит к падению его активности, что и наблюдается в среде ДМФА и ГМФТ; в последнем случае полимеризация практически не идет.

Изменения в структуре ПАц, вызванные условиями синтеза, сказываются и на свойствах полученных пленок. ПАц, полученный методом напыления или поливом из жидкой фазы с плотностью $0,6-0,7 \text{ г/см}^3$, обеспечивает свободный доступ кислорода к фибриллам и поэтому легко окисляется на воздухе. Скорость окисления пленок ПАц на воздухе не ограничивается диффузией кислорода в межфибрилляр-

ные пустоты, но лимитируется диффузией в объем самой фибриллы. Поэтому исследование скорости окисления позволяет уловить влияние морфологии и кристалличности на стабильность пленок к окислению на воздухе. По данным ИК спектров, в процессе окисления обнаруживаются поглощения в областях 1680 и 1720 см^{-1} , отнесенные к деформационным колебаниям карбонильных групп α,β -ненасыщенных и изолированных кетонов [10]. Кинетика окисления изучалась по изменению интенсивностей полос поглощения карбонильных групп. Получены линейные зависимости $\frac{D_{\infty} - D_t}{D_{\infty}}$ от времени, где D_{∞} получена экспериментально при окислении пленок в течение 4 месяцев. Как следует из рис. 2, скорость окисления, определенная по полосе 1680 см^{-1} , наибольшая для полимера, полученного в ТГФ, и наименьшая для полимера, полученного в ДМФА. Скорость образования изолированных кетонов (1720 см^{-1}) приблизительно одинакова в перечисленных растворителях.



Рис. 1. Морфология ПАц, полученного в: а) ДМФА, б)ТГФ. Увеличение $\times 28000$.

Условия проведения синтеза и свойства ПАц

Таблица

Растворитель	Концентрация $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Выход кат., г/г	Размер кристаллита, Å	Межплоскостные расстояния d , Å	Увеличение массы прессованных таблеток ПАц на воздухе через 4 месяца, %
ДМФА	0,10	29	114	3,78; 2,85; 2,18	4,00
"	0,05	42	130	3,80; 3,20; 2,85; 2,18	
"	0,03	26	105	3,78; 2,87; 2,17	
ТГФ	0,10	19	104	3,73; 2,80	5,50
"	0,05	32	104	3,74; 2,83; 2,16	5,38
"	0,03	30	110	3,73; 3,17; 2,15	4,50
ПК	0,10	17	88	3,64; 3,18; 2,79	6,00
"	0,05	26	110	3,74; 3,17; 2,83; 2,12	
"	0,03	22	98	3,64; 3,17; 2,12	

Стабильность ПАц, полученного в указанных растворителях, определялась также по поглощению кислорода прессованными таблетками на воздухе (по привесу табл.). Скорость окисления таблеток замедляется из-за ограниченной диффузии кислорода. Исследование изменения соотношений изомеров при старении пленок ПАц на воздухе, определенных по интенсивностям полос поглощения 740 см^{-1} для *цис*- и

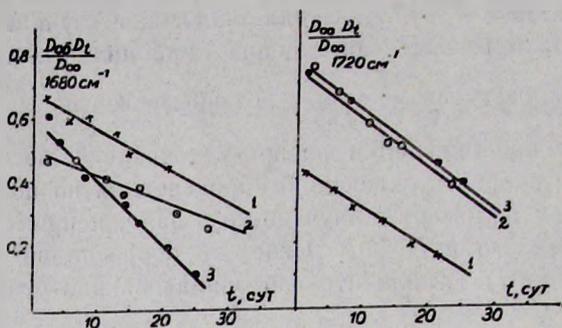


Рис. 2. Кинетика окисления на воздухе пленок ПАц, полученных в: 1 — ПК, 2 — ДМФА, 3 — ТГФ. $D_{\infty \text{ПК}} = 3,1462$; $D_{\infty \text{ТГФ}} = 1,5261$; $D_{\infty \text{ДМФА}} = 0,5307$ (163 см^{-1}) $D_{\infty \text{ПК}} = 1,5493$; $D_{\infty \text{ТГФ}} = 1,224$; $D_{\infty \text{ДМФА}} = 0,3710$ (1720 см^{-1}).

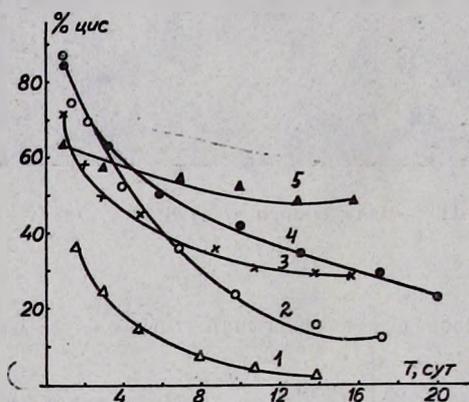


Рис. 3. Изменение содержания *цис*-изомера во времени на воздухе. ПАц, полученный в: 1 — диоксане, 2 — спирте, 3 — ТГФ, 4 — ДМФА, 5 — ПК.

1015 см^{-1} для *транс*-изомеров (С-Н внеплоскостные деформационные колебания), позволяет заключить, что условия полимеризации оказывают значительное влияние и на скорость изомеризации ПАц. Как видно из рис. 3, изомеризация ПАц, полученного в диоксане, почти полностью завершается на 13 сутки, в спирте же — на 36 сутки (90,1% *транс*-изомера), в ТГФ через тот же промежуток времени образуется 86% *транс*-изомера, в ДМФА — 75%. ПАц, полученный в ПК, практически не изменяет свой изомерный состав через 13 суток, что, по всей вероятности, объясняется наличием связанных с ПАц остатков ПК, которые способствуют структурированию полимера и затрудняют изомеризацию. Процессы окисления и изомеризации взаимосвязаны. Как следует из ра-

боты [11], *цис-транс*-изомеризация ускоряется под влиянием агентов донорно-акцепторного типа. Кислород вначале образует с ПАц КПЗ и инициирует изомеризацию; последняя сопровождается разрыхлением структуры и облегчает окисление ПАц. Таким образом, исходя из структурных особенностей ПАц можно заключить, что полимер с большим размером кристаллита медленнее подвергается окислению на воздухе.

Экспериментальная часть

Рентгенографические исследования прессованных таблеток ПАц проводили на дифрактометре ДРОН—2,0 ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$). Пленки толщиной 15—20 $\mu\text{к}$ для съемки ИК спектров получены напылением ПАц на KRS-стекле (UR-20). Соотношения изомеров рассчитывали по оптической плотности полос поглощения 740 см^{-1} для *цис*- и 1015 см^{-1} —для *транс*-изомеров [12].

$$\begin{aligned} \% \text{ цис} &= 100 \% \frac{1,4D_{\text{цис}}}{1,4D_{\text{цис}} + D_{\text{транс}}} && 1,4\text{-коэффициент} \\ &&& \text{адсорбции} \\ \% \text{ транс} &= 100 \% \frac{D_{\text{транс}}}{1,4D_{\text{цис}} + D_{\text{транс}}} \end{aligned}$$

Таблетки ПАц для окисления готовили из мелкоизмельченного порошка под давлением 70 кг/см^2 ($\Theta = 0,7 \text{ см}$, $1 \sim 0,15\text{—}0,17 \text{ см}$).

Синтез ПАц проводили по известной методике [8].

ԼՈՒՄԻՉԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Հ. Ա. ՄԱՆԻՇԻԱՆ, Լ. Հ. ՌԱՇԻԴԻԱՆ, Շ. Կ. ԱՎԱՆՅԱՆ,
Է. Ռ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ և Ա. Ս. ՎԱՀԱՆՍԱՐԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ պոլիացետիլենի (ՊԱց) կառուցվածքը կախված է սինթեզի պայմաններից՝ լուծիչից, պոլիմերացման ջերմաստիճանից և կատալիզատորի կոնցենտրացիայից: Գտնված է, որ պոլիմերը, որին բնորոշ է կրիստալիտի մեծ չափեր, ավելի դանդաղ է օքսիդանում:

Ռենտգենատրոկտոգրային անալիզի, էլեկտրոնային մանրադիտակի և իկ սպեկտրների միջոցով բնութագրված են ՊԱց-ի մորֆոլոգիան, կառուցվածքը և հատկությունները:

INFLUENCE OF THE SOLVENT NATURE ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYACETYLENE

H. A. MATNISHIAN, L. H. RASHIDIAN, Sh. K. AVANZIAN,
E. R. ARAKELOVA and A. S. VAHANSARIAN

It has been shown that the structure of polyacetylene (PAC) depends on the conditions of synthesis: a nature of the solvent, a temperature of polymerization and a concentration of the catalyst. It has been established that the polymer with a large size of crystallite oxidizes much slower.

On the basis of data of X-ray studies as well as scanning electronic microscopy and IR spectral studies morphology, structure and properties of PAC have been characterized.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Luttinger L. B.* — Chem. Ind. (London), 1950, p. 1135. *Luttinger L. B.* — J. Org. Chem., 1962, v. 27, № 11, p. 1591; *Luttinger L. B., Colthup E. C.* — J. Org. Chem., 1962, v. 27, № 11, p. 3752.
2. *Diets W., Cukor P., Rubner M., Jopson H.* — J. Electron. Natur., 1980, v. 10, № 4, p. 683; *Diets W., Cukor P., Rubner M., Jopson H.* — Synth. Metals, 1982, v. 4, № 2, p. 191.
3. *Fincher C. R. J., Chen C. E., Heeger A. J., MacDiarmid A. C., Hastings J. B.* — Phys. Rev. Lett., 1982, v. 49, № 3, p. 100; *Chien J. C. W., Karasz F. E., Shimamura K.* — Macromolecules, 1982, v. 15, № 4, p. 1012.
4. *Lieser G., Wegner G., Müller W., Enkelmann V.* — Macromolec. Chem. Rapid Commun., 1980, v. 1, № 10, p. 627; 1980, v. 1, № 10, p. 621.
5. *Baughman R. H., Hsu S. L., Pez G. P., Sigrorælli A. Z.* — J. Chem. Phys., 1978, v. 68, № 12, p. 5403.
6. *Chien J. C. W., Karasz F. E.* — Macromolecules, 1982, v. 15, № 4, p. 1012; *Robin P., Pouget J. P., Comes R., Gibson H. W., Epstein A. J.* — J. de Physique, 1993, v. 47, № 6, p. 63—77.
7. *Terlemezian L., Mihailov M.* — Macromol. Chem. Rapid Commun., 1982, v. 3, p. 613.
8. *Матнишян А. А., Аракелова Э. Р., Решибян Л. Г., Вигансарян А. С.* — ВМС, 1986, т. 28Б, № 5, с. 362.
9. *Купник А. Я.* — Кластеры в химии. М., Знание, 1981.
10. *Pochan J. W., Gibson R. W., Balley F. G.* — J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 1980, v. 18, p. 447.
11. *Yamabe T., Akagi K., Shtrakawa H., Ohzeki K., Fukui K.* — Chemica Scripta, 1981, v. 17, № 9, p. 157.
12. *Gibson H. W., Weagley R. J., Prest W. M., Mosher I. R., Kaplan S. I.* — J. de Physique, 1983, v. 44, № 6, p. C3—123.

Армянский химический журнал, т. 41, № 8, стр. 506—511 (1988 г.)

УДК 678.769

РАСТВОРИМЫЕ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Н. Ж. ЗУРАВЯН, В. М. КОБРЯНСКИЙ, Т. О. НАГАПЕТЯН,
Э. А. МОВСИЯН и А. А. МАТНИШЯН

Научно-производственное объединение
«Полимерклея», Кировакан

Поступило 24 II 1987

Исследованы закономерности получения композиций полиацетиленов полимеризацией ацетиленов на каталитической системе $\text{NaNH}_4\text{—Co}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии поливинилбутирала и поливинилхлорида. Изучена морфология полученных композиций. Показано постепенное изменение морфологии от фибриллярной к глобулярной при увеличении концентрации поливинилбутирала или поливинилхлорида в исходных композициях. Обнаружена связь между морфологией и растворимостью. Получены «растворимые» композиции, представляющие собой коллоидные растворы.

Рис. 1, библиографические ссылки 8.

Известно, что полиацетилен (ПА) обладает интересным комплексом электрофизических свойств [1, 2]. Однако возможности переработки ПА ограничены, т. к. он неплавок, нерастворим и плохо перерабатывается в пленки и изделия.

Одним из способов, позволяющих устранить указанные выше недостатки, является получение композиций, в состав которых входит ПА. Известно несколько методов получения композиций. Самым простым является смешение ПА с используемыми в промышленности полимерами [3]. Другим распространенным методом является полимеризация ацетилена в матрице другого полимера на каталитической системе Циглера-Натта [4, 5].

В настоящей работе исследовались закономерности получения композиций ПА полимеризацией ацетилена на каталитической системе $\text{NaBH}_4\text{—Co}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии поливинилбутираля и поливинилхлорида и изучена морфология полученных композиций.

Экспериментальная часть

Композиции получали полимеризацией ацетилена в растворе поливинилбутираля (ПВБ) в этиловом спирте или поливинилхлорида (ПВХ) в тетрагидрофуране (ТГФ) на каталитической системе $\text{NaBH}_4\text{—Co}(\text{NO}_3)_2$. Полимеризацию проводили в герметичном реакторе объемом 500 мл, соединенном через тефлоновый кран с дозатором объемом 100 мл. В реакторе готовили раствор ПВБ в этиловом спирте (или ПВХ в тетрагидрофуране). В полученном растворе растворяли необходимое количество $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, затем раствор дегазировали и охлаждали до -80° . После охлаждения в раствор пропускали необходимое количество ацетилена. В дозаторе готовили раствор NaBH_4 в этиловом спирте (ТГФ), который дегазировали и охлаждали до -80° . Охлажденный раствор NaBH_4 через тефлоновый кран добавляли в реактор. Полученную реакционную смесь перемешивали и выдерживали 10—30 мин при -80° , затем температуру повышали до -70 (-20°), после чего начиналась полимеризация ацетилена. При заданной температуре полимеризация продолжалась от 30 мин до 4-х ч. Концентрации реагентов и компонентов катализатора меняли в интервале: NaBH_4 —от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от $3,4 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ацетилен—0,1—1 моль/л. Концентрации ПВБ варьировали от 0,2 до 1,5 масс.%, а ПВХ—от 0,2 до 10 масс. %.

Этиловый спирт очищали по стандартной методике [6]. Ацетилен очищали пропусканием через серную кислоту, колонки с активированным углем, пятиокисью фосфора, едким кали с последующим 2-кратным перемораживанием в вакууме. NaBH_4 хранили в инертной атмосфере. Активность NaBH_4 определяли титрованием по стандартной методике [7]. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «х. ч.» в виде кристаллогидрата использовали без специальной очистки. Промышленный ПВБ ГОСТ 9439—73 содержал 25% гидроксильных групп. ПВХ марки ПВХ-С-70.

Пленки ПА получали поливом из обработанной суспензии или раствора на горизонтальную подложку с последующей сушкой или рас-

пылением суспензии в токе инертного газа. Толщина пленок составляла 10—30 мкм. Толщину пленок определяли на приборе ВТ-30Н. Электронно-микроскопические исследования поверхности проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-35С фирмы «Джеол» (Япония). Предварительно на поверхность пленки напылялся слой золота толщиной 200 Å. Исследование суспензий проводили на просвечивающем электронном микроскопе марки ЭМВ-100 Å.

ИК спектры в области 400—4000 см⁻¹ снимали на приборе JR-75 Карл-Цейс-Иена на пленках, нанесенных на стекла KRS. Для всех образцов применяли пленочные образцы толщиной 10—30 мкм. Содержание ПВБ контролировали по ИК спектрам, а ПВХ—по элементному анализу.

Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали, что полимеризация ацетилена в растворе ПВБ протекает в тех же условиях, что и в чистом растворителе. Для серии опытов, проведенных при концентрациях ацетилена 1 моль/л: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — $3,42 \cdot 10^{-3}$ моль/л, NaNH_4 — $1,05 \cdot 10^{-2}$ моль/л и концентрациях ПВБ 0,3, 0,6, 0,9, 1,2, 1,5 масс. % было показано, что в результате полимеризации получается двухфазная система. Первая фаза представляет собой структурированный гель темно-вишневого цвета, содержащий композицию ПВБ с ПА в этиловом спирте. Вторая фаза—прозрачный или окрашенный раствор. В прозрачном растворе не было обнаружено следов ПВБ. Интенсивность окраски раствора возрастала при увеличении концентрации ПВБ в реакционной смеси. С увеличением концентрации ПВБ от 0,2 до 1,5 масс. % в композиции падает скорость полимеризации (по увеличению индукционного периода реакции от 5 до 30 мин) и повышается температура полимеризации до —40° при содержании ПВХ или ПВБ до 1,5 масс. %. Отношение объемов гелеобразной и жидкой фаз также зависело от концентрации ПВБ и времени выдержки системы после окончания полимеризации. Сразу после окончания полимеризации объем жидкой фазы составляет от 5 до 20% от общего объема в зависимости от концентрации реагентов. Через сутки после окончания полимеризации при хранении системы в инертной среде при 25° объем жидкой фазы может достигать 50% от общего объема, т. е. наблюдается четко выраженное структурирование гелеобразной фазы, сопровождающееся уменьшением ее объема. Ранее было показано, что это связано с образованием шнуров по реакции Дильса-Альдера [8]. С увеличением концентрации ПВБ в композициях увеличивается время гелеобразования. Содержание ПА в растворе зависело от исходной концентрации ПВБ. При концентрациях ПВБ 0,6 масс. % раствор оставался неокрашенным и не содержал ПА, который появлялся при концентрации ПВБ 0,9 масс. %. Содержание ПА в жидкой фазе увеличивалось с ростом концентрации ПВБ. Найдено, что с ростом концентрации ПВБ увеличивается и выход полимера. Так, например, при содержании ПВБ 1,5 масс. % выход ПА увеличивается на 10—15%.

В ИК спектрах полученных композиций ПА с ПВБ и ПВХ присутствуют полосы поглощения при 740 и 440 см^{-1} , связанные с *цис*-изомером и при 1010 см^{-1} с *транс*-изомером. Кроме того, присутствуют полосы поглощения, характерные для ПВБ и ПВХ. Изменение концентрации полимеров и ацетилена не приводило к изменению характера спектров, менялись только интенсивности полос поглощения, характеризующих отношение концентраций ПА и полимеров.



Рис. Электронно микроскопические фотографии внешней поверхности пленок композиций ПА с ПВБ при содержании ПВБ: а — 0,2, б — 0,9 и в — 1,5 масс. %.

Проведенные исследования показали, что при низкой концентрации ПА в композициях до 0,2 масс. % исходная морфология ПА сохраняется (рис., а). В этом случае морфология ПА также состоит из переплетенных между собой фибрилл диаметром $250\text{--}400\text{ \AA}$. Аналогичная картина наблюдается в изломе пленок ПА. По отсутствию на рисунке концов фибрилл ориентировочно можно оценить длину фибрилл, которая, вероятно, измеряется десятками микрон. Показано также, что плотность упаковки фибрилл можно менять подбором растворителя и изменением концентрации ПА в суспензии. Во всех образцах никаких новых образований, кроме фибрилл, не наблюдалось. Удалением растворителя и обработанной ультразвуком суспензии на вакуумной установке удалось получить объемные образцы низкой плотности до $0,1\text{ г/см}^3$. При этом фибриллярная морфология не менялась, наблюдалось только изменение плотности упаковки фибрилл. Полученные таким способом композиции не растворяются в органических растворителях. При увеличении концентрации ПВБ или ПВХ в композициях наблюдается постепенное изменение морфологии, что выражается в уменьшении размеров фибрилл ПА. В композиции ПА с ПВБ при концентрации ПВБ 0,9 масс. % (рис., б) фибриллы укорачиваются и утолщаются и по своей морфологии напоминают глобулы. При дальнейшем увеличении в композициях содержания ПВБ или ПВХ фибриллы не обнаруживаются, наблюдается только наличие глобул с диаметром $300\text{--}400\text{ \AA}$ (рис., в).

Композиции, в которых обнаруживается глобулярная морфология, растворимы в органических растворителях и представляют собой коллоидные растворы. Возможным объяснением растворимости является то, что в этих композициях нарушается возможность межмолекулярного взаимодействия цепей полисопряженных полимеров и предотвращается образование сшивок или агрегирование цепей, характерное для таких полимеров. Это и приводит к возможности перехода композиций в коллоидное состояние.

Аналогичные результаты были получены для композиций ПА с ПВХ, хотя в этом случае образование коллоидных растворов менее выражено. Однако они образуют гибкие пластичные пленки при содержании ПА от 10 до 60%, способны легироваться акцепторами и относительно стабильны на воздухе.

Таким образом, исследование закономерностей получения композиций ПА полимеризацией ацетилена в присутствии ПВБ или ПВХ показало постепенное изменение морфологии от фибриллярной к глобулярной при увеличении концентрации ПВБ (ПВХ) в исходных композициях. Показано, что при этом появляется «растворимость» композиций.

ՊՈԼԻԱԶԵՏԻԼԵՆԻ ԼՈՒՄԵԼԻ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐ

Ն. Ժ. ԶՈՒՐԱԲՅԱՆ, Վ. Մ. ԿՈՅՐԻԱՆՍԿԻ, Տ. Օ. ՆԱՀԱՊԵՏՅԱՆ,
Է. Ա. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ և Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված են պոլիվինիլբուտիրալի և պոլիվինիլքլորիդի ներկայությամբ $\text{NaBH}_4\text{—Co}(\text{NO}_3)_2$ կատալիտիկ համակարգով ացետիլենի պոլիմերացմամբ պոլիացետիլենի կոմպոզիցիաների ստացման օրինաչափությունները: Հետազոտված է ստացված կոմպոզիցիաների մորֆոլոգիան: Ցույց է տրված պոլիացետիլենի մորֆոլոգիայի աստիճանական փոփոխումը ֆիբրիլյարից գլոբուլյարի պոլիվինիլբուտիրալի կամ պոլիվինիլքլորիդի կոնցենտրացիայի ավելացման դեպքում:

Գտնված է կոմպոզիցիաների մորֆոլոգիայի և լուծելիության միջև եղած կապը: Ստացված են պոլիացետիլենի լուծելի կոմպոզիցիաներ, որոնք իրենցից ներկայացնում են կոլոիդային լուծույթներ:

SOLUBLE POLYACETYLENE COMPOSITIONS

N. Zh. ZURABIAN, V. M. KOBRIANSKY, T. O. NAHAPETIAN,
E. A. MOVSISSIAN and H. A. MATNISHIAN

The regularities of polyacetylene compositions formation by acetylene polymerization on $\text{NaBH}_4\text{—Co}(\text{NO}_3)_2$ catalytic system in the presence of polyvinylbutyral and polyvinylchloride have been studied. Morphology of the compositions has been studied. It has been shown a gradual change of polyacetylene morphology from fibrillar to globular with polyvinylbutyral or polyvinylchloride concentration increase. It has been found the relationship between morphology and solubility. The „soluble“ polyacetylene compositions, as colloid solutions have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Chiang C. K., Fincher C. R. Jr., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. I., Gau S. C., MacDiarmid A. G., — Phys. Rev. Letters, 1977, v. 39, p. 1098.
2. Chiang C. K., Gau S. C., Fincher C. R. Jr., Park Y. W., MacDiarmid A. G., Heeger A. J. — Phys. Letters, 1978, v. 33, p. 188.
3. Заявка ФРГ № 3113331 (1982)—РЖХ, 1983, т. 16, С 515 П.

4. Rubner M. F., Tripathy S. K., Georger J., Cholewa P. — *Macromolecules*, 1983, v. 16, № 6, p. 870.
5. Lee K. I., Harriet J. — *Polym. Bull.*, 1983, v. 10, № 1—2, p. 105.
6. Гордон А., Форд Р. — *Спутник химика*. М., Мир, 1976, с. 444.
7. Гейлорд Н. — *Восстановление комплексными гидридами металлов*. М., ИЛ, 1959. с. 22.
8. Wegner G. — *Macromol. Chem.*, 1981, v. 182, № 4, p. 155.

Армянский химический журнал, т. 41, № 8, стр. 511—516 (1988 г.)

УДК 541.133:512.952

ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРНОЕ ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И ТРИАКРИЛОИЛГЕКСАГИДРО- СИММ-ТРИАЗИНА

К. С. МАРГАРЯН, С. А. САРГИСЯН, Г. М. ПОГОСЯН и Ю. Б. ВАСИЛЬЕВ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 II 1987

Исследовано влияние различных факторов (плотности тока, концентрации мономеров, времени электролиза, природы металла и т. д.) на качество, массу и толщину полимерных пленок, полученных на основе акриламида и триакрилоилгексагидро-симм-триазина. Показано, что на поверхности стального катода происходит прочная адсорбция мономеров, которая указывает на то, что инициирование полимеризации и рост макромолекулярной цепи имеют гетерогенный характер.

Рис. 5, библиограф. ссылки 7.

В последнее время большое внимание исследователей привлекают электрохимические методы получения полимерных пленок и покрытий на токопроводящих подложках, обладающих различными свойствами (защитными, электроизоляционными, биосовместимыми и т. д.) [1, 2]. Однако до настоящего времени число найденных систем, на основе которых можно было бы получать электрополимерные покрытия, представляющие практический интерес, невелико, и слабо изучено влияние различных факторов электролиза на качество, массу, толщину покрытия и прочность его сцепления с поверхностью подложки.

Нами было показано, что при электролизе водных растворов акриламида (АА) и триакрилоилгексагидро-симм-триазина (ТГГТ), содержащих в качестве электролита и инициатора $ZnCl_2$, на ряде металлов (Ti, Al, Cu, Ni, Ст.—3, Pt) получают полимерные пленки, имеющие высокие физико-механические показатели. Для практического применения этого процесса необходимо иметь подробные данные о влиянии различных факторов электролиза на качество, массу и толщину пленок, чему и посвящена настоящая работа.

Электрохимическое инициирование полимеризации (ЭХИП) проводили в стеклянном электролизере без диафрагмы. В качестве источника питания использовали гальваностат ТЕС-23 или потенциостат П-5827М. Потенциодинамические кривые сняты на импульсном полярографе ПО-5122 модель 0,4. В качестве катодов служили пластины, из-

готовленные из различных металлов (Ti, Al, Cu, Ni, Ст.—3, Pt), а в качестве анода—пластины из платины. Рабочие электроды перед опытом подвергали механической шлифовке, обезжириванию ацетоном или эфиром, травлению в концентрированной соляной кислоте и многократной промывке. Основные исследования были проведены на стальном катоде. Толщину покрытий определяли микрометрическим и магнитным методами. ИК спектры полимеров снимали на спектрометре «Specord UV-VIS», используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с КВг. ТГА пленок проводили на воздухе на дериватографе «МОМ» (Венгрия) системы «Паулик-Паулик-Эрдей». Навеска образцов составляла 20—50 мг, скорость повышения температуры 5°/мин.

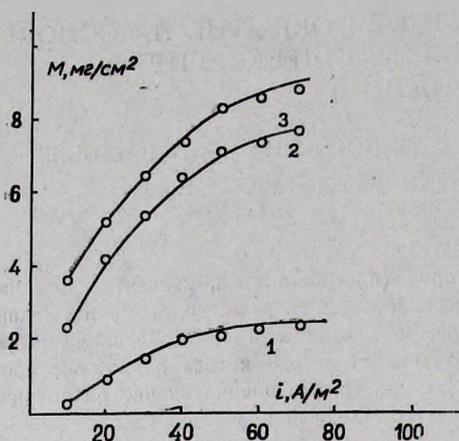


Рис. 1. Зависимость массы M ($\text{мг}/\text{см}^2$) полимерных пленок от плотности тока (i , $\text{А}/\text{м}^2$) при $t=27^\circ$ и $\tau_{\text{эл}}=180$ с. (остав раствора, $\text{мл}/\text{л}$: 1—АА-4, ZnCl_2 —0,2, 2—АА-4, ТГГТ—0,15, ZnCl_2 —0,25, 3—АА-4, ТГГТ—0,15, ZnCl_2 —0,5, поливиниловый спирт—50 $\text{г}/\text{л}$, H_3PO_4 —0,05.

В ИК спектрах полиакриламидных пленок (ПАА) проявляются полосы поглощения амидной группы в области 1665 см^{-1} и $-\text{NH}_2$ -группы в областях 1420 — 1460 и 2930 см^{-1} . В ИК спектрах полимерных пленок, полученных из водного раствора АА и ТГГТ, появляются полосы при 1500 — 1700 см^{-1} , характерные для триазинового кольца [3]. Эти результаты указывают на то, что при ЭХИП получается сополимер этих мономеров.

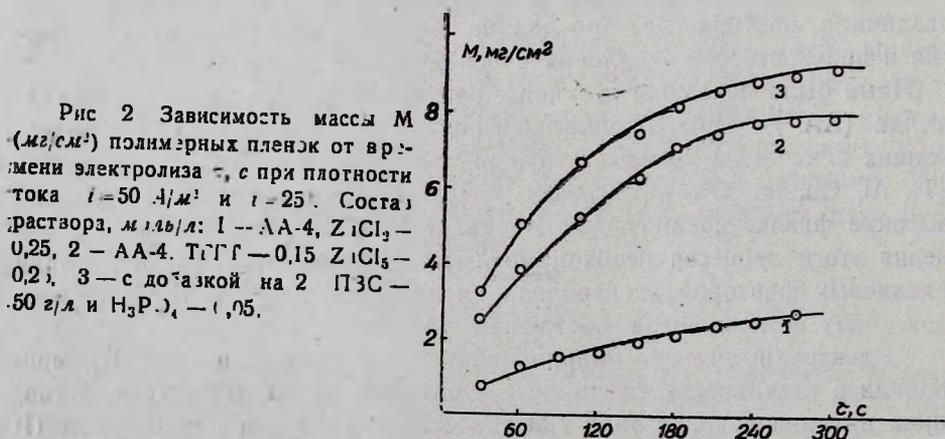


Рис. 2. Зависимость массы M ($\text{мг}/\text{см}^2$) полимерных пленок от времени электролиза t , с при плотности тока $i=50\text{ А}/\text{м}^2$ и $t=25^\circ$. Состав раствора, $\text{мл}/\text{л}$: 1—АА-4, ZnCl_2 —0,25, 2—АА-4, ТГГТ—0,15, ZnCl_2 —0,2, 3—с дозацией на 2 ПЗС—50 $\text{г}/\text{л}$ и H_3PO_4 —0,05.

На рис. 1 показаны зависимости массы пленки от плотности тока, полученные для растворов различного состава при $t=25^\circ$ и $\tau=180$ с.

При увеличении плотности тока масса пленок возрастает, причем при низких плотностях тока ($i < 30 \text{ A/м}^2$) получается пленка плсхого качества, а при увеличении плотности тока ($i < 70 \text{ A/м}^2$) качество и равномерность пленок ухудшается вследствие усиления газовыделения под пленкой.

При добавлении в раствор сшивающего агента ТГГТ масса пленки резко увеличивается (рис. 1, кр. 2), а полученная пленка отличается от чисто полиакриламидной как по качеству, так и по составу. Она прозрачна и равномерна по толщине, обладает твердостью и хорошим сцеплением с металлом подложки, не растворима в воде и в наиболее широко используемых органических растворителях.

Динамика формирования полимерной пленки на катоде в исследуемой системе при гальваностатическом режиме электролиза представлена на рис. 2. Образование пленки практически начинается сразу после включения тока, со временем увеличиваются масса и толщина пленки, но при $> 240 \text{ с}$ увеличение массы вследствие блокировки металла полимером замедляется.

Для повышения качества пленок в раствор мономеров вводили поливиниловый спирт (ПВС), переходящий в присутствии фосфорной или борной кислот при катодной поляризации в нерастворимый гидрогель [4, 5]. Масса, толщина и термостабильность пленок при добавлении в раствор ПВС и фосфорной кислоты (рис. 1, кр. 3; рис. 2, кр. 3, рис. 4, кр. 3) выше, чем полученных из растворов мономеров.

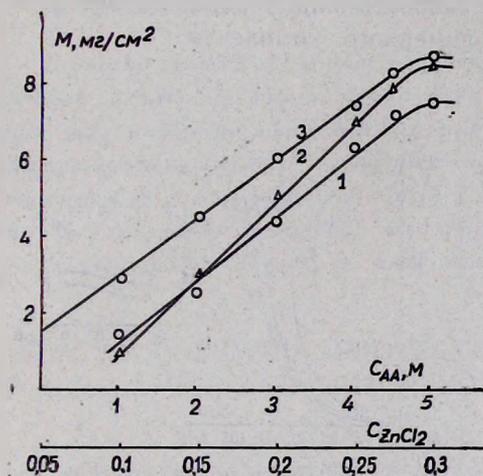


Рис. 3. Зависимость массы M (мг/см^2) полимерных пленок от концентрации AA, M (моль/л): 1 — ТГГТ — 0,15, $ZnCl_2$ — 0,25, 2 — с добавкой ПВС — 50 г/л и H_3PO_4 — 0,0, 3 — от концентрации $ZnCl_2$ в растворе, содержащем, моль/л : AA — 4, ТГГТ — 0,15. Плотность тока 50 A/м^2 .

Наиболее важными факторами, определяющими качество пленок, скорость их образования, массу и толщину, являются концентрации AA , ТГГТ и хлорида цинка. Из рис. 3 видно, что масса пленки линейно возрастает с увеличением концентрации AA и при $C_{AA} = 4-4,5 \text{ M}$ стремится к пределу. Масса полимерных пленок линейно зависит также от концентрации хлорида цинка.

Одной из важнейших характеристик полученных полимерных пленок является термостабильность, поэтому нами исследованы термические свойства этих пленок, термогравиметрические (ТГ) кривые которых приведены на рис. 4, из которого видно, что сополимер на об-

нове АА и ТГГТ наиболее стабилен и при 260° теряет 8% веса, в то время как ПАА в той же области теряет 25% веса. Полимерная пленка на основе АА и ТГГТ, полученная с добавлением в систему ПВС и фосфорной кислоты, имеет более высокую термостабильность и при 260° теряет 5% веса.

Толщина полученных полимерных пленок составляет от 10 до 100 мкм в зависимости от условий проведения эксперимента (плотности тока, времени электролиза, концентрации компонентов и т. д.).

Существенно влияние на формирование пленок оказывает природа катодного материала. Показано, что скорость образования пленки возрастает в ряду $Ti < Al < Cu < Ni < Ст.-3 < Pt$. Состав раствора, моль/л: (АА-4, ТГГТ—0,15, $ZnCl_2$ —0,25, $i=60$ А/м²).

Материал катода	Ti	Al	Cu	Ni	Ст.-3	Pt
Скорость роста пленки						
$V_m \cdot 10^{-2} \cdot мг/см^2 \cdot с$	0,22	0,59	3,50	3,92	4,05	5,21

Этот ряд совпадает с рядом электрокаталитической активности металлов в реакциях электровосстановления органических соединений. Платина является хорошо известным электродом-катализатором для электровосстановления. На металлах Ti и Al скорость роста самая низкая. Это можно объяснить тем, что на этих металлах росту полимерных пленок мешают окислы металлов. Следует отметить, что, как указывается в работе [6], окисные пленки повышают перенапряжение разряда цинка, приводя к уменьшению скорости инициирования, обеспечиваемого восстановлением цинк-мономерного комплекса.

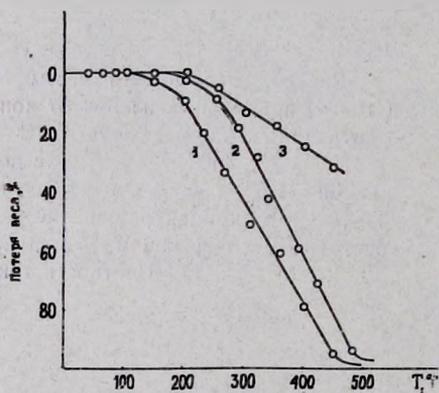


Рис. 4. Термо-ривиметрические кривые: 1 — полиакриламид, 2 — сополимер на основе АА и ТГГТ, 3 — с добавкой в раствор мономеров ПВС-50 г/л и H_3PO_4 — 0,05 М.

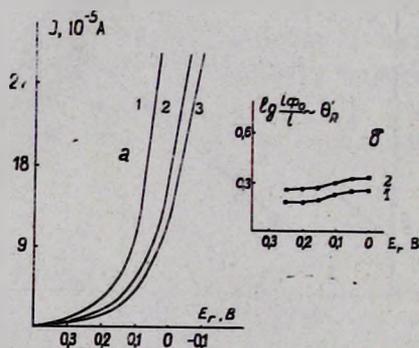


Рис. 5 а) Потенциодинамические поляризационные кривые стального катода. $V = 0,125$ с⁻¹. 1 — Фон (0,2 М NaCl), 2 — 10^{-3} (моль/л) АА, 3 — $5 \cdot 10^{-3}$ (моль/л) АА. б). Зависимость адсорбции АА от потенциала стального катода 1 — 10^{-3} (моль/л) АА, 2 — $5 \cdot 10^{-3}$ (моль/л) АА.

Повышение температуры реакционной смеси до 60° незначительно влияет на массу и толщину пленок. Перемешивание отрицательно влияет на качество, равномерность и массу пленок, по-видимому, вслед-

«ствие уноса активных центров полимеризации, как отмечалось в работе [7]. При образовании полимерных пленок важную роль играет адсорбция исходного мономера на поверхности. По сути дела прочная хемосорбция исходного мономера на поверхности подложки обеспечивает прочность сцепления образующегося электрохимически полимерного покрытия с поверхностью подложки. Как видно из рис. 5, введение малых количеств акриламида в фоновый раствор 0,2 М NaCl приводит к резкому торможению катодного процесса (вероятно, ионизации молекулярного кислорода), что можно объяснить прочной хемосорбцией акриламида на поверхности стали. С увеличением концентрации АА адсорбция возрастает (рис. 5б), но в то же время в узкой изученной зоне потенциалов мало меняется с изменением потенциала.

Таким образом, качество, масса, толщина и защитные свойства образующихся электрополимерных пленок на основе АА и ТГГТ при электролизе водных растворов, содержащих в качестве электролита и инициатора $ZnCl_2$, сильно зависят от целого ряда факторов, наиболее важными из которых являются: природа мономера и сомономера, концентрация мономеров и $ZnCl_2$, катодная плотность тока, время электролиза, природа металла-подложки, размещение и температура.

ԷԼԵԿՏՐՈՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՊԱՇՏՊԱՆԻՉ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐ

ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ԵՎ ՏՐԻԱԿՐԻԼՈԻԼԶԻՔՍԱՀԻԴՐՈ-սԻժ-ՏՐԻԱԶԻՆԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ս. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և ՅՈՒ Բ. ՎԱՍԻԼԵՎ

Ուսումնասիրված է տարբեր գործոնների (հոսանքի խտություն, մոնոմերների կոնցենտրացիայի, էլեկտրոլիզի ժամանակի, մետաղի բնույթի և այլն) ազդեցությունը պոլիամիդի և տրիակրիլոլհեքսահիդրո-սիժ-տրիազինի էլեկտրապոլիմերացմամբ ստացված պոլիմերային թաղանթների որակի, մասսայի և հաստության վրա: Ցույց է տրված, որ պողպատի կատոդի վրա տեղի է ունենում մոնոմերների ադսորբցիա, որն ապացույց է պոլիմերիզացիայի հարուցման և շղթայի աճի հետերոգեն բնույթի:

ELECTROPOLYMERIC PROTECTIVE COATING ON THE BASIS OF ACRYLAMIDE AND TRIACRYLOYLHEXAHYDRO-*symm*-TRIAZINE

K. S. MARGARIAN, S. H. SARGSIAN, G. M. POGHOSSIAN
and Yu. B. VASSILIYEV

The influence of some factors, such as current density, monomers concentrations, nature of cathode's material, as well as a time of electrolysis on quality, build up and thickness of polymeric films formed on the basis of the title monomers has been studied. It has been shown that on a surface of steel cathode a strong adsorption of monomers takes place which points out that both an initiation of polymerization and chain propagation have heterogenous origin,

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Мышленникова В. А. — Электрохимические полимерные покрытия, Л., Химия, 1982, 127 с.
2. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — Полимерные покрытия на металлах, М., Наука, 1976, 86 с.
3. Коршак В. В., Пачкратое В. А., Комарова Л. И., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М., Виноградова С. В. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1983, № 10, с. 2369.
4. Даниелян А. А., Саргисян С. А., Погосян Г. М. — Новости электрохимии органических соединений, XI Всесоюзное совещание по электрохимии органических соединений, Тезисы докл., Львов, 1986, с. 293.
5. Властюк Н. В., Дейнега Ю. Ф., Натансон М. З. — Укр. хим. ж., 1976, т. 42, № 8, с. 852.
6. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — ВМС, 1983, т. 25А, № 8, с. 1702.
7. Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Омельченко И. Ю., Журенков Э. Э. — ЖПХ, 1980, т. 53, № 3, с. 698.

Армянский химический журнал, т. 41, № 8, стр. 516—519 (1988 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 666.295.658.507

ГЛАЗУРНЫЕ СОСТАВЫ НА БАЗЕ ГОРНЫХ ПОРОД ЗАКАВКАЗЬЯ

А. И. ДАЛАКИШВИЛИ

Закавказский региональный научно-исследовательский институт, Тбилиси

Поступило 29 V 1986

Ранее [1—4] было показано, что базальты Чиатурского месторождения могут служить сырьем для темно-цветных глазурных составов, которые дают возможность значительно расширить ассортимент керамических изделий. Матовые глазурные составы, имитирующие текстуру дерева, обеспечивают эстетическую оригинальность декоративным керамическим изделиям, которые могут иметь различные применения, особенно для оформления интерьеров помещений.

В настоящей работе поставленная цель достигается разработкой новых составов глазурных масс, в которых в качестве основного исходного сырья использованы горные породы различных месторождений Закавказья и отходы разработок горных пород: базальты (Чиатурское месторождение), перлиты (Параванское и Лусаванское месторождения), а также доломиты (Абапойское месторождение).

В табл. 1 приведены шихтовые составы глазурных смесей. Как видно из табл. 2, химические составы перлитов Параванского (Груз. ССР) и Лусаванского (Арм. ССР) месторождений отличаются лишь несколько меньшим содержанием Al_2O_3 и TiO_2 в последних.

При расчетах составов глазурных масс это отличие не учитывалось, и из приведенных составов (табл. 2 и 3) составы № 3, 4 и 5 были приготовлены на базе перлитов как Параванского, так и Лусаванского месторождений.

Таблица 1

Шихтовые составы глазурных смесей, масс. %

Сырье	С м е с и				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Базальт	89,0	86,0	45,0	41,0	49,5
Каолин	5,0	5,0	—	—	—
Перлит	—	—	26,0	33,0	21,5
Песок	—	—	11,5	10,0	12,0
Доломит	—	—	6,0	5,0	7,0
Бой фарфоровый	—	—	4,0	4,0	3,0
Глина	—	—	2,5	2,0	3,0
Оксид кобальта	4,0	3,0	6,0	5,0	3,0
Оксид цинка	2,0	6,0	3,0*	4,3*	2,0*

Для корректировки шихт были использованы также кварцевый песок Таманского, каолин Просяновского, глина Часов-Ярского месторождений, фарфоровый бой, оксиды кобальта и цинка. Шихтовые составы (табл. 2) во всех случаях тонко измельчали до прохождения через сито № 0053. Варка глазурных масс проводилась в шамотных литровых тиглях в печи с силитовыми нагревателями при 1300—1320° с выдержкой около 2 ч. Готовность стекла проверялась отсутствием узелков на вытянутых нитках. Расплав вливался в воду. В составах смесей № 3—5 был использован также бой фарфора Тбилисского керамического комбината МПСМ Груз. ССР химического состава (масс. %) SiO_2 —55,5; Al_2O_3 —7,8; Fe_2O_3 —0,1; CaO —6,4; MgO —1,6; Na_2O —4,2; BaO —5,7; ZnO —4,0; ZrSiO_4 —14,6. Эти составы (№ 3—5) имели светло-серый цвет, в отличие от составов № 1 и 2, у которых цвет черный. После нанесения на керамику эти глазурные составы ложатся ровным матовым разливом без натеков, имеют хороший эстетический вид и выдерживают около 50 изменений теплосмен (погружение из кипящей воды в холодную) без разрушения и цекообразования.

Предлагаемые составы глазурных покрытий деревянной текстуры ранее не были известны и не содержат дефицитных и дорогостоящих добавок.

Механизм образования матовых покрытий керамических поверхностей можно представить как двухстадийный: в первой стадии из глазурного полива по всей поверхности изделий выпадают дендритовые крупинки, на которых затем нарастают мелкие кристаллические образования, в результате чего полив приобретает матовость. Рентгенофазовый анализ таких крупинок—кристаллических образований—показал, что основной кристаллической фазой является метасиликат кальция (CaSiO_3), рассеянный равномерно по всей поверхности полива и служащий основой—зародышем, на котором начинают нарастать другие кристаллические образования: гиперстен— $(\text{Mg,Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и диопсид— $\text{Ca,Mg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Образование последних, по-видимому, обусловлено наличием оливиновых группировок в расплаве базальта, ко-

торые, реагируя с избытком SiO_2 , образуют гиперстеновые структуры. Последние затем и кристаллизуются на поверхности. Для образования диопсида основанием служит доломит, который, разлагаясь, вступает во взаимодействие с SiO_2 расплава с образованием диопсида.



В табл. 4 приведены результаты рентгенофазовых характеристик минеральных образований—гиперстена и диопсида.

Таблица 2

Химический состав сырьевых материалов (масс. %)

Оксиды	Базальт	Перлит параванский	Перлит лусаванский	Глина	Доломит	Песок	Каолин
SiO_2	46,53	70,54	72,16	46,68	0,71	96,56	46,94
Al_2O_3	15,75	16,12	13,85	36,15	0,85	1,32	39,32
Fe_2O_3	9,20	0,59	0,89	1,07	1,66	0,56	0,36
CaO	10,70	0,76	1,27	0,66	32,49	0,14	—
MgO	9,90	0,25	0,79	0,61	18,58	0,14	0,31
Na_2O	2,81	3,52	3,25	0,83	—	0,84	—
K_2O	1,86	4,55	4,65	0,96	—	—	—
MnO	0,28	0,10	0,23	—	—	—	—
TiO_2	1,96	1,89	0,54	—	—	—	—
п. п. п.	1,01	1,97	1,84	10,04	45,70	0,32	13,07
SO_3	—	0,29	—	—	0,66	0,12	—

Таблица 3

Химический состав матовых глазурных масс (масс. %)

Оксиды	С о с т а в				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
SiO_2	44,27	43,82	57,75	59,32	55,99
Al_2O_3	17,08	15,81	14,13	14,40	13,88
Fe_2O_3	8,31	8,12	4,83	4,39	5,16
CaO	9,65	9,43	8,98	8,12	19,04
MgO	8,31	7,43	6,93	6,10	7,58
Na_2O	2,54	2,47	2,54	2,70	4,49
K_2O	1,82	1,79	2,56	2,52	2,53
MnO	0,25	0,24	0,16	0,14	0,16
TiO_2	1,76	1,73	1,38	0,14	1,40
BaO	—	—	0,12	1,45	0,17
Co_2O_3	4,01	3,05	6,00*	5,08*	3,00*
ZnO	2,00	6,11	3,16*	4,53*	2,12*
ZrSiO_4	—	—	0,58	0,58	0,44
SO_3	—	—	0,04	0,14	0,19

* Сверх 1:00%.

Рентгенофазовые характеристики гиперстена и диопсида

Гиперстен	Межплоскостные расстояния рефлексов дифракции, Å	3,20	2,89	1,49	3,36
	Относительная интенсивность, %	100	80	80	30
Диопсид	Межплоскостные расстояния рефлексов дифракции, Å	2,99	2,53	2,89	4,69
	Относительная интенсивность, %	100	40	30	1

Составы глазурных масс после лабораторных прошли промышленные испытания (за исключением составов, составленных на основе перлитов Лусаванского месторождения).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гаприндашвили Г. Г. — Разработка составов глазурных масс на основе щелочесодержащих вулканических горных пород. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Тбилиси, 1965.
2. Гонгадзе Р. Н. — Глазури скоростного режима обжига для строительной керамики на основе перлита. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Ленинград, 1986.
3. Далакишвили А. И. — Матер. докл. 1 респ. научно-техн. конф. молодых ученых. Тбилиси, 1973.
4. Далакишвили А. И. — Стекло и керамика, 1975, № 5.

Армянский химический журнал, т. 41, № 8, стр. 519—521 (1988 г.)

УДК 547.53+547.539

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ БЕНЗИЛЬНЫМИ ГАЛОГЕНИДАМИ ПОД ВЛИЯНИЕМ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА

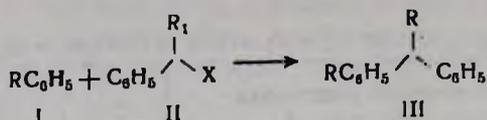
А. С. АРАКЕЛЯН, А. А. ДЖАНИНЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 III 1987

Недавно нами было показано, что ароматические углеводороды алкилируются некоторыми аллиловыми галогенидами в присутствии кристаллогидратов хлорного железа [1].

Продолжая поиски по расширению этой реакции, мы обнаружили, что в реакцию легко вступают хлористый и бромистый бензилы, а также α -хлорэтилбензол—гидрохлорид стирола.

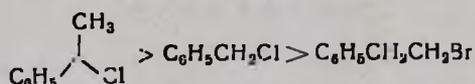


- I, II, III: а. R=R'=H, X=Br; б. R=R'=H, X=Cl; в. R=R'=H; X=Cl.
 г. R=CH₃, R'=H, X=Cl; д. R=OCH₃, R'=H, X=Cl;
 е. R=H, R'=CH₃, X=Cl; ж. R=R'=CH₃, X=Cl

Выходы алкилатов достигают 95%.

1,2-Дихлор- и 1,2-дибромэтилбензолы в рассматриваемых условиях не алкилируют бензол и его производные.

В случае алкилирования производных бензола образуется смесь о- и п-изомеров с преобладанием п-изомера (табл.). По относительной активности (ГЖХ контроль), как и следовало ожидать (хлориды реагируют легче бромидов [2]), бензильные галогениды располагаются в следующий ряд по убывающей реакционной способности.



Интересно отметить, что в отсутствие ароматического углеводорода указанные бензильные галогениды легко самоконденсируются.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре ИКС-14А, спектры ПМР— на приборе «Perkin-Elmer R-12» с рабочей частотой 60 МГц в ССl₄ (внутренний стандарт ГМДС). ГЖХ осуществляли на приборе ЛХМ-80-1, на колонках 200 и 300 см, наполненных 15% «Apiezon L» на хроматоне N-AW и 15% ПЭГА на хроматоне N-AW, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин при 170—180°.

Алкилирование ароматических углеводородов бензильными галогенидами. В колбу помещают 25 мл ароматического соединения, 0,5 г (0,002 моля) FeCl₃·6 H₂O и 0,05 моля бензилгалогенида. Смесь нагревают при 75—80° ~ 1 ч, затем выливают в воду, органический слой отделяют, избыток ароматического соединения отгоняют и перегоняют алкилированный аддукт. Выходы, некоторые физико-химические характеристики, а также данные ПМР и ИК спектров приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Джаниян А. А., Памоян Г. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 4, с. 215.
2. Томас Ч. — Безводный хлористый алюминий в органической химии. М., ИЛ, 1949, 1000 с.
3. Helton C. F., Kurtz R. A. — J. Am. Chem. Soc., 1943, v. 65, № 6, p. 10:1.
4. Lal, Dutt — J. Indian Chem. Soc., 19:2 v. 9, № 9, p. 565; Beilst., III, В1 6, S. 3358
5. Маликовски; М. С. — ЖОХ, 1947, т. 17, вып. 12, с. 2235.
6. McKenzie M., — Ber., 1932, v. 65, № 11—12, p. 209.
7. Keynold C., Fuson, Mckusick B. C. — J. Am. Chem. Soc., 19:3, v. 65, № 1, p. 60.

Таблица

Некоторые характеристики соединений III

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Соотношение o- и p-изомеров	ПМР, δ , м. д., $J=Гц$	ИК, ν , $см^{-1}$	Литература
IIIa	86	129—131/13	1,5756	1,0009	—	3,73 с (2H, CH ₂), 7,04 уш. с (10H, C ₆ H ₅)	1595, 1655, 1690, 3005, 3020, 3070, 3090	3
IIIб	59	117—118/7	1,5756	1,0007	—	—	—	3
IIIв	55	155—157/8	1,6281	1,3985	—	3,88 и 4,08 с (2H, CH ₂); 6,9—7,4 м (9H, C ₆ H ₅ и C ₆ H ₄)	1598, 1655, 1685, 3025, 3060, 3080	7
IIIг	95	115—117/4	1,5738	0,9851	46 : 54	2,1 уш. с (3H, CH ₃); 3,73 уш. с (2H, CH ₂); 6,75—7,23 (9H, C ₆ H ₅ и C ₆ H ₄)	1690, 1680, 3040, 3070, 3090	3
IIIд	85	149—150/10	1,5790	0,9986	50 : 50	3,49 и 3,56 с (3H, OCH ₃); 3,73 и 3,85 с (2H, CH ₂); 6,65—7,2 м (9H, C ₆ H ₅ и C ₆ H ₄)	1250, 1605, 1615, 3020, 3040, 3080, 3100	4
IIIе	38	116—120/3	1,5740	0,9974	—	1,55 д (3H, CH ₃); 4,1 к (1H, CH); 7,22 уш. с (10H, C ₆ H ₅)	1600, 1690, 3010, 3030, 3070, 3095	5
IIIж	92	112—113/2,5	1,5660	0,9851	30 : 70	1,5 д (3H, CO ₂); 2,15 уш. с (3H, =CCH ₃); 4,08 к (1H, CH); 7,0 уш. с (4H, C ₆ H ₄); 7,12 уш. с (5H, C ₆ H ₅)	1595, 1655, 1680, 1695, 3005, 3020, 3070, 3085	6

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КЕТОЛАКТОНОВ
И КЕТОКИСЛОТXIX. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-(3'-ОКСОБУТИЛ)-4-
ЗАМЕЩЕННЫХ 4-ПЕНТАНОЛИДОВВ. С. АРУТЮНЯН О МИ НАМ, Т. В. КОЧИКЯН,
Т. Ю. МАРКАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

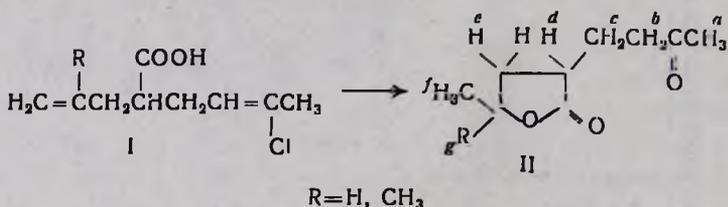
Ереванский государственный университет

Получено 21 IV 1987

Ранее нами был описан способ получения 2-(3'-оксобутил)-4-замещенных-4-бутанолидов сернокислотным гидролизом 2-(3'-хлоркротил)-4-замещенных-4-бутанолидов 85% серной кислотой [1, 2].

Лактоны подобного строения являются хорошей сырьевой базой для синтеза индолиллактионов, которые применяются для лечения различных сердечных заболеваний [3, 4]. С целью введения второго заместителя в четвертое положение кетолактонов типа II изучен сернокислотный гидролиз аллил(металлил)-γ-хлоркротилуксусных кислот I.

Показано, что сернокислотный гидролиз указанных кислот I сопровождается циклизацией с образованием 2-(3'-оксобутил)-4-замещенных-4-пентанолидов II.



Реакция протекает гладко и обеспечивает высокие выходы целевых кетолактонов II. Способ принципиально новый и дает возможность из ациклических кислот получить соединения, содержащие одновременно две функциональные группы и два заместителя в четвертом положении лактонного кольца. Полученные кетолактоны легко образуют семикарбазоны и дают положительную реакцию на иодоформ, характерную для метилкетонов. Кроме сказанного, соединения II охарактеризованы данными ИК и ПМР спектров. Исходные кислоты I получены гидролизом и декарбокислированием соответствующих малоновых эфиров. Чистота и индивидуальность всех соединений проверена методами ГЖХ и ТСХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в тонком слое, ПМР спектры — на приборе «Hitachi-Perkin-Elmer R 20B» с рабочей частотой 60 МГц в четыреххлористом углероде, внутренний стандарт ТМС. ТСХ проведен на пластинках «Silufol UV-254» в системе спирт:бензол:гексан—3:3:10, проявление—парами йода. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД с детектором-катарометром. Размеры колонок.

2000×3 мм. Твердая фаза хроматон N-AW 5% SE-301. Температура колонок 150—180°. Газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин.

Аллил- и метилаллилмалоновые эфиры получены по прописи [5].

Аллил-γ-хлоркротилмалоновый эфир получен алкилированием аллилмалонового эфира 1,3-дихлор-2-бутеном по [6]. Выход 85%, т. кип. 105—106°/2 мм, n_D^{20} 1,4640, d_4^{20} 1,0752. Найдено %: С 58,12; Н 7,25; Cl 12,08. $C_{14}H_{21}ClO_4$. Вычислено %: С 58,23; Н 7,28; Cl 12,30.

Метилаллил-γ-хлоркротилмалоновый эфир получен аналогично из 42,8 г (0,2 моля) метилаллилмалонового эфира, 4,6 г (0,2 моля) металлического натрия в 80 мл абс. этанола и 14,8 г (0,2 моля) 1,3-дихлор-2-бутена. Выход 48,4 г (80%), т. кип. 103—104°/1 мм, n_D^{20} 1,4670, d_4^{20} 1,0641. Найдено %: С 59,38; Н 7,70; Cl 11,68. $C_{15}H_{23}ClO_4$. Вычислено %: С 59,50; Н 7,60; Cl 11,73.

Аллил-γ-хлоркротилуксусная кислота. К раствору 48 г (1,2 моля) едкого натра в 48 мл воды при перемешивании добавляют 117 г (0,4 моля) аллил-γ-хлоркротилмалонового эфира. Образовавшуюся твердую массу нагревают на водяной бане 4 ч и обрабатывают по [6]. Выход 70,2 г (93,1%), т. кип. 105°/2 мм, n_D^{20} 1,4770, d_4^{20} 1,0575. Найдено %: С 57,32; Н 7,00; Cl 18,92. $C_9H_{13}ClO_2$. Вычислено %: С 57,29; Н 6,89; Cl 18,83.

Метилаллил-γ-хлоркротилуксусная кислота получена аналогично предыдущему из 60,5 г (0,2 моля) метилаллил-γ-хлоркротилмалонового эфира и 24 г (0,6 моля) едкого натра в 24 мл воды. Выход 38,2 г (94,3%), т. кип. 99—101°/1 мм, n_D^{20} 1,4770, d_4^{20} 1,0473. Найдено %: С 59,32; Н 7,38; Cl 17,65. $C_{10}H_{15}ClO_2$. Вычислено %: С 59,26; Н 7,40; Cl 17,53.

2-(3-Оксобутил)-4-пентанолид. К 18,9 г (0,1 моля) аллил-γ-хлоркротилуксусной кислоты при охлаждении водой медленно прикапывают 30 мл 96% серной кислоты. После добавления продолжают перемешивание до конца выделения хлористого водорода. По окончании смесь выливают на ледяную воду, экстрагируют хлороформом, экстракты промывают водой и сушат над безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме при 102—103°/1 мм. Выход 14,1 г (83%), n_D^{20} 1,4580, d_4^{20} 1,0733, R_f 0,55. Найдено %: С 63,48; Н 8,15; $C_9H_{14}O_3$. Вычислено %: С 63,53; Н 8,24. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1775 С=О (лактон); 1720 С=О (кетон); 1140 (СОС). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,3 д (3Н, CH_3 , f); 2,05 с (3Н, CH_3 , a); 1,75—1,95 м (4Н, 2 CH_2 , c+e); 2,5—2,8 м (3Н, $CH+CH_2$, b+d); 4,5—4,6 м (1Н, CH ,). Семикарбазон: т. пл. 152—153° (водный спирт). Найдено %: N 18,60. $C_{10}H_{17}N_3O_3$. Вычислено %: N 18,50.

2-(3-Оксобутил)-4,4-диметил-4-бутанолид получен аналогично предыдущему из 20,3 г (0,1 моля) метилаллил-γ-хлоркротилуксусной кислоты и 30 мл 96% серной кислоты. Выход 16,4 г (89%), т. кип. 109—110°/1 мм, n_D^{20} 1,4560, d_4^{20} 1,0448, R_f 0,65. Найдено %: С 65,35; Н 8,65. $C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 65,22; Н 8,70. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1775 С=О (лактон); 1720 С=О (кетон); 1150 СОС. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,3 с (6Н, 2 CH_3 , g+f); 2,05 с (3Н, CH_3 , a); 1,7—1,95 м (4Н, 2 CH_2 , c+e); 2,4—2,8 м (3Н, $CH+CH_2$, b+d). Семикарбазон: т. пл. 182—183° (водный спирт). Найдено %: N 17,55. $C_{11}H_{19}N_3O_3$. Вычислено %: N 17,43.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 455079 (1974), СССР/Арутюнян В. С., Саркисян О. А., Залинян М. Г. и Дангян М. Т. — Бюлл. изобр. 1974, № 48.
2. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Аветисян А. А. — Химия и технология фурановых соединений, Межвуз. сб., Краснодар, 1984, № 1, с. 23.
3. Пат. 3528223 (1970) США/Dickel D. F., De Stevens G. — С. А., 1971, v. 74, № 5, 22694.
4. Пат. 3686211 (1971), США/Dickel D. F., De Stevens G. — С. А., 1972, v. 77, № 23, 151925.
5. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, М., Мир, 1965, с. 469.
6. Дангян М. Т., Залинян М. Г. — Научн. труды ЕГУ, 1956, т. 53, вып. 3, с. 16.