

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

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Ֆ Յ Է Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բարսյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դովլադյան,  
Մ. Հ. Իճևիկյան (չլր. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,  
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մազոյան (չլր. խմբագրի  
տեղակալ), Ա. Ս. Նորավյան, Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան  
(չլր. խմբագրի)

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Ахоян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян, 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. Мацюн (зам. глав. редактора), А. С. Норавян, А. Г. Хачатрян

**Ընդհանուր և փոփոխական ֆիմիա**

Ներսեսյան Կ. Ա., Չարիկյան Ռ. Հ., Բեյլերյան Ն. Մ. — *Հանգվածուս քլորոպրենիլազերային ճառագայթումով հարուցված, օքսիդացողիչ պոլիմերացման կինետիկական օրինաչափությունները* . . . . . 597

Հարությունյան Ռ. Ս., Կոստանյան Թ. Ա., Մաղաքյան Ռ. Գ., **Գաբրիելյան Ս. Մ.**, Կոչեղովյան Ա. Ա., Բեյլերյան Ն. Մ. — *Հավելույթների ազդեցությունը ստեարինաթթվի մոնոգլիցերոլների մի քանի ածանցյալների կոլոիդաքեմիական հատկությունների վրա* . . . . . 603

Փիրուսյան Գ. Պ., Մարտիրյան Ա. Հ., Սկուրլատով Յու. Ի., Պետրոսյան Զ. Ա., Հախնազարյան Ա. Ա., Հարությունյան Վ. Ս. — *Ձկնաբլուրնաբերական նշանակության պիրազոլոնների ածանցյալների փոխակերպությունը ջրային միջավայրում* . . . . . 609

**Օրգանական ֆիմիա**

Գևորգյան Ա. Ա., Ջանիցյան Ա. Ա., Առաքելյան Ա. Ս. — *α-Մեթիլ-β-արիլակրոլեինների և նրանց ալեստալների սինթեզը 1,1-դիբրո-2-մեթիլ-3-արիլ-1-պրոպեններից* . . . . . 614

Գլորյանցիկով Ա. Ի., Հարությունյան Վ. Ս., Օ Մի Նամ, Ղոշիկյան Տ. Վ., Առաքելյան Ա. Ս., Ավետիսյան Ա. Ա., Գևորգյան Ա. Ա. — *Ձկնաբլուրնաբերական բրոմիդների բրոմիդներից ստացված բրոմիդների սինթեզը և ջրածնի պերօքսիդ* . . . . . 619

Որսկանյան Ս. Ա., Զոբանյան Ժ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — *Ձկնաբլուրնաբերական ռեակցիաներ: CXLIV. Իզոպրենիլների սինթեզում կառուցվածքային բովանդակությանը դիտարկումների ստացման նոր ճանապարհ. α-Օցիմենոլի և տադետոլի սինթեզը* . . . . . 624

Հայրապետյան Գ. Կ., Միքայելյան Հ. Պ., Մարգարյան Է. Ա., Պողոսյան Ա. Վ., Մարգարյան Կ. Ժ., Հովհաննիսյան Զ. Վ. — *Իզոպրենիլների ածանցյալներ, XXVII. N-Տեղակալված 3,3-դիմեթիլ-6,7-դիմեթոքսի-4-օքսո- (կամ-4-հիդրօքսի)-1,2,3,4-տետրահիդրոիզոպրենիլների սինթեզը և կենսաբանական հատկությունները* . . . . . 629

Մարգարյան Կ. Ս., Մարգարյան Ս. Հ., Ղափալյան Վ. Բ., Հասարյան Գ. Վ., Քիցոյան Ֆ. Ս., **Գաբրիելյան Է. Գ.** — *Ներկայանտ երկաթի, կոբալտի և նիկելի 1,2,4- և 3-ամինո-1,2,4-տրիազոլային պոլիխեմիստների էլեկտրաքեմիական սինթեզը* . . . . . 634

Սիմոնյան Գ. Ս., **Սողոմոնյան Բ. Մ.**, Դոդոյան Շ. Վ., Բեյլերյան Ն. Մ. — *Ներդրություն ածխածնաթթուները որպես շաթայի փոխանցիչներ դիմեթիլֆորմամիդային լուծույթում ակրիլոնիտրիլի պոլիմերացման ժամանակ* . . . . . 640

Բարսեղյան Ա. Զ., Բաղդասարյան Ռ. Վ., Մարտիրոսյան Գ. Թ., Չախարյան Ս. Հ., Դավթյան Ն. Մ. — *Պոլիբրոպրենիլ մոլեկուլազանգվածային բաշխման կարգավորումը* . . . . . 645

**Կարև հաղորդումներ**

Կոստանյան Մ. Ն., Բաբայան Ս. Գ., Բալայան Մ. Ա. — *Ալկիլական մշակման պրոցեսում կլինոպոլիմերի ֆազային փոխարկումների ուսումնասիրությունը* . . . . . 649

Գյուլբուլդայան Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Լ. — *3-Ալիլ-4-մեթիլկարբոստիբիլները և նրանց ծծմբային համանմանները* . . . . . 654

Հովհաննիսյան Գ. Ն., Փոշոտյան Ա. Ժ., Կարապետյան Թ. Գ., Պողոսյան Գ. Մ. — *Էպօքսիդային խեժի պոլիմերում 2,2-դի-(պ-օքսիֆենիլ) պրոպանի և օ-դինիլբենզոլայական թթվի բիս-էսթերով* . . . . . 656

Общая и физическая химия

<i>Нерсисян К. А., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М.</i> — Кинетические закономерности лазерностимулированной окислительной полимеризации хлопрена в массе . . . . .	597
<i>Арутюнян Р. С., Костанян Т. А., Магакян Р. Г., Габриелин С. М., Кочеткова А. А., Бейлерян Н. М.</i> — Влияние добавок на коллоидно-химические свойства некоторых производных моноглицеридов стеариновой кислоты . . . . .	603
<i>Пирумян Г. П., Мартирян А. И., Скурлатов Ю. И., Петросян Дж. А., Ахназарян А. А., Арутюнян В. С.</i> — Трансформация производных пиазолонов рибохозяиственного назначения в водной среде . . . . .	609

Органическая химия

<i>Геворкян А. А., Джанинян А. А., Аракелян А. С.</i> — Синтез $\alpha$ -метил- $\beta$ -арил-акроленнов и их ацеталей из 1,1-дихлор-2-метил-3-арил-1-пропеннов	614
<i>Дворянчиков А. И., Арутюнян В. С., О Ми Нам, Кочкиян Т. В., Аракелян А. С., Аветисян А. А., Геворкян А. А.</i> — Бромгидринирование неопределенных соединений бромистоводородной кислотой и пероксидом водорода . . . . .	619
<i>Ворскаяян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О.</i> — Реакции неопределенных соединений. СХLIV. Новый путь к диеналям — строительному блоку в синтезе изопреноидов. Синтез $\alpha$ -оцименола и тагетола . . . . .	624
<i>Айрапетян Г. К., Микаелян А. П., Маркарян Э. А., Погосян А. В., Маркарян К. Ж., Оганесян Э. В.</i> — Производные изохинолина. XXVII. Синтез N-замещенных 3,3-диметил-6,7-диметокси-4-оксо- (или 4-гидрокси)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов и их биологические свойства	629
<i>Маргарян К. С., Саргисян С. А., Гавалян В. Б., Асратян Г. В., Киоян Ф. С., Дарбинян Э. Г.</i> — Электрохимический синтез 1,2,4- и 3-амино-1,2,4-триазольных полихелатов двухвалентного железа, кобальта и никеля . . . . .	634
<i>Симонян Г. С., Согомонян Б. М., Додорян Ш. В., Бейлерян Н. М.</i> — Третичные аминспирты — передатчики цепи при полимеризации акрилонитрила в растворе диметилформамида . . . . .	640
<i>Барсегиян А. Дж., Багдасарян Р. В., Мартиросян Г. Т., Захарян С. О., Дагтян Н. М.</i> — Регулирование молекулярно-массового распределения полихлоропрена . . . . .	645

Краткие сообщения

<i>Костандян М. Н., Бабаян С. Г., Балаян М. А.</i> — Исследование фазовых превращений клиноптилолита в процессе щелочной обработки . . . . .	649
<i>Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л.</i> — 3-Алкил-4-метилкарбостирилы и их серные аналоги . . . . .	651
<i>Оганесян Д. Н., Пошотян А. Ж., Карапетян Т. Г., Погосян Г. М.</i> — Отверждение эпоксидиановой смолы бис-эфиром 2,2-ди( <i>n</i> -оксифенил)пропана и <i>o</i> -винилбензойной кислоты . . . . .	656

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

<i>Nersessian K. A., Chaltikian R. H., Beylerian N. M.</i> — Kinetic Regularities of Laser Induced Polymerization of Oxidized Chloroprene in Bulk . . .	597
<i>Haroutyunian R. S., Kostonian T. A., Maghakian R. H., Gabrtelian S. M.</i> , <i>Kochetkova A. A., Beylerian N. M.</i> — The Influence of Some Additives on the Colloidal and Chemical Properties of Some Monoglyceride Derivatives of Stearic Acid . . . . .	603
<i>Piroumian G. P., Martirian A. I., Skurlatov Yu. I., Petrossian J. A., Hakhnazarian A. A., Haroutyunian V. S.</i> — Transformations of Pyrazolon Derivatives the Compounds for Fish Farming in Aqueous Medium . . .	609

## Organic Chemistry

<i>Guevorkian A. A., Juntlian A. A., Arakeltan A. S.</i> — Synthesis of $\alpha$ -methyl- $\beta$ -arylacroleins and Their Acetals from 1,1-Dichloro-2-methyl-3-aryl-1-propenes . . . . .	614
<i>Dvorianchikov A. I., Haroutyunian V. S., O Mi Nam, Kochkian T. V., Arakelian A. S., Avetisyan A. A., Guevorkian A. A.</i> — Bromohydrogenation of Unsaturated Compounds by Hydrobromic Acid and Hydrogen Peroxide . . . . .	619
<i>Vorskunian S. A., Chobanian Zh. A., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. CXLIV. The New Route to Dienals—A Building Units in Isoprenoids Synthesis. The Synthesis of $\alpha$ -Ocimenol and Tagetol . . . . .	624
<i>Hayrapetian G. K., Mikaelian H. P., Markarian E. A., Poghosian A. V., Markarian K. Zh., Hovhannisian Z. V.</i> — Isoquinoline Derivatives. XXVII. Synthesis and Biological Properties of N-Substituted 3,3-Dimethyl-6,7-dimethoxy-4-oxo (or-4-hydroxy)-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines . . . . .	629
<i>Margarian K. S., Sargisyan S. A., Gavalian V. B., Hasratian G. B., Kinyon F. S., Darbinian E. G.</i> — The Electrochemical Synthesis of 1,2,4- and 3-Amino-1,2,4-triazole Polychelates Containing Double Valent: metal: Iron, Cobalt and Nickel . . . . .	634
<i>Simonian G. S., Soghomonian B. M.</i> , <i>Dodortan Sh. V., Beylerian N. M.</i> — The Tertiary Aminoalcohols as Chain Transfer Agents in Acrylonitrile Polymerization in Dimethylformamide Solutions . . . . .	640
<i>Barseghian A. J., Baghdassarian R. V., Martirosian G. T., Zakharian S. O., Davtian N. M.</i> — Regulation of Polychloroprene Molecular-Weight Distribution . . . . .	645

## Short Communications

<i>Kostandian M. N., Babayan S. G., Balayan M. A.</i> — An Investigation of Phase Transformations of Clinoptilolite Under the Conditions of Hydrothermal Alkaline Treatment . . . . .	649
<i>Gyulbudaghian L. V., Alexanian I. L.</i> — 3-Alkyl-4-Methylcarbostryles and Their Sulfuric Analogues . . . . .	654
<i>Hovhannisian D. N., Poshotian A. Gh., Karapetian T. G., Poghosian G. M.</i> — The Hardening of Epoxydic Acid Resins by Means of <i>bis</i> -Ester of 2,2-di( <i>p</i> -oxyphenyl)Propane and <i>o</i> -Vinylbenzoic Acid . . . . .	656

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+678.744.422

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
ЛАЗЕРНОСТИМУЛИРОВАННОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА В МАССЕ

К. А. НЕРСЕСЯН, Р. О. ЧАЛТЫКЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 IV 1987

Изучены кинетические закономерности полимеризации в массе окисленного хлоропрена, стимулированной излучением азотного лазера, на основании исследования области поглощения окисленных форм хлоропрена. Определены оптимальные параметры стимулирующего излучения для полимеризации. Рассчитаны абсолютные значения элементарных актов роста и обрыва цепей, а также их температурные зависимости сравнением экспериментальных данных фото- и лазернотимулированных процессов, согласно методу прерывистого освещения.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 11.

Известно, что хлоропрен ХП быстро окисляется на воздухе, образуя перекисные соединения состава 1 мономер: 1 молекула  $O_2$  [1]. Присоединение кислорода происходит в положениях 1,2 и 1,4, причем соотношение соответствующих перекисных форм равно 1 : 2, они имеют среднюю молекулярную массу порядка 4000, а константа распада равна  $K_d = 0,42 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . При окислительной полимеризации сначала распадаются перекисные 1,2-формы [1, 2]. Аналогично в работе [3] показано, что при окислительной полимеризации ХП, включающей и димеризацию, участвуют обе перекисные формы, причем окисленная форма 1,4 начинает участвовать в процессе на сравнительно глубоких степенях превращения мономера. Рассчитаны энергия активации распада перекисной формы 1,2, равная  $E_a = 77,7 \pm 4,2 \text{ кДж/моль}$ , и предэкспоненциальный множитель, равный  $10^9 \text{ с}^{-1}$ , значения которых находятся в хорошем соответствии с данными [2].

Несмотря на сравнительную многочисленность исследований окислительной полимеризации ХП, в литературе нет надежных данных относительно констант элементарных актов роста и обрыва цепей, что, по-видимому, связано с недостаточно хорошей воспроизводимостью результатов и недостаточным уровнем техники определения.

Возможность стимулирования процесса полимеризации различных мономеров уже обсуждалась в литературе [4—7]. Высокие плотности потока фотонов импульсного лазерного излучения позволяют за времена, короткие в сравнении с временами, характерными для роста цепей, создавать очень высокие концентрации первичных радикалов, что приводит к нестационарному протеканию процесса полимеризации. Применение лазерных источников, длительность импульсов которых много меньше среднего времени жизни макрорадикалов, позволяет считать

процесс радикалообразования мгноvenным. Этот факт существенно упрощает анализ кинетических закономерностей полимеризации.

В настоящей работе поставлена задача конкретного изучения кинетики лазернoстимулированной окислительной полимеризации ХП и определения констант элементарных актов роста и обрыва цепей.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Методы очистки ХП и определения констант элементарных актов приводятся в [8] и [9], соответственно. Очищенный ХП подвергался дозированной окислительной обработке, после чего определялась концентрация перекисных соединений по методике [11]. Кинетика полимеризации ХП изучалась dilatометрически. Для выбора источника стимулирующего лазерного излучения предварительно на спектрофотометре «Specord M40» снимались спектры электронного поглощения чистого и окисленного ХП.

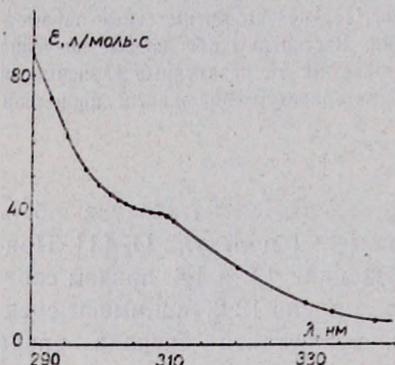


Рис. 1. Зависимость коэффициента молярной экстинкции от длины волны для окисленного хлоропрена.

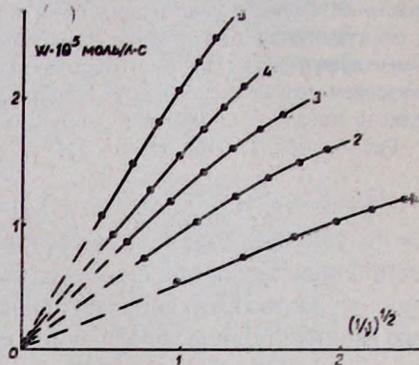


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации окисленного хлоропрена от  $(I_3/\nu)^{0.5}$  частоты следования импульсов, Гц: 1—5, 2—8, 3—11, 4—15, 5—20. Концентрация перекисей  $[ROOR] = 1,1 \cdot 10^{-2} M/l$ .

На спектре окисленного ХП заметно плечо в области 290—360 нм, которое с увеличением концентрации окисленных форм становится более интенсивным. По этим спектрам вычислены коэффициенты экстинкции для разных длин волн (рис. 1). Как видно из рисунка, коэффициент экстинкции ( $\epsilon$ ) на длине волны излучения азотного лазера составляет 8,7 л/М·см. Поэтому для стимулирования окислительной полимеризации ХП нами применялся азотный лазер АЛ-202 ( $\lambda = 337,1$  нм) с пиковой мощностью до 500 кВт, длительностью импульса  $\tau = 5 \cdot 10^{-9}$  с, частотой следования импульсов ( $\nu$ ) от 1 до 50 Гц. Актинометрию проводили на приборе ИМО-2 с погрешностью измерения до 6%. В экспериментах с использованием азоизобутиронитрила при фотостимулировании использовалась ртутная лампа высокого давления ДРШ-500, от которой комбинированным фильтром выделялась линия ртути  $\lambda = 365$  нм ( $\Delta\lambda = 40$  нм). Эксперименты проводились при 298 К с обязательным учетом скорости термической полимеризации.

В работе [9] приводится уравнение, описывающее зависимость скорости полимеризации от параметров импульсного лазерного излучения, по которому можно определить отношение констант скоростей элементарных цепных реакций:

$$W_{\text{цеп}} = A \ln [1 + q (I_0/\nu)^{0,5}], \quad (1)$$

где  $A = K_p [M] / K_0$ , а  $q = (\tau \beta K_0)^{0,5}$ ;  $K_p$  и  $K_0$  — константы скоростей роста и обрыва цепи,  $[M]$  — концентрация мономера,  $\nu$  — частота следования импульсов,  $I_0$  — интенсивность поглощенной энергии за импульс или число  $M$ -фотонов, поглощенных на единицу времени в единице объема,  $\beta$  — эффективность фотоиницирования.

На рис. 2 приводится зависимость скорости лазерностимулированной окислительной полимеризации ХП от  $(I_0/\nu)^{0,5}$ , т. е. при изменении частоты следования импульсов. По экспериментальным данным (рис. 2) определены значения констант  $A$  и  $q$  в формуле (1), откуда, зная эффективность лазерного инициирования ( $\beta = 0,12$ ; определено по изменению концентрации перекисных форм хлоропрена при отключении лазера), можно вычислить значение  $K_p/K_0$  и абсолютные значения  $K_p$  и  $K_0$ . Полученные данные сведены в табл.

Таблица

Значения коэффициентов  $A$  и  $q$ , рассчитанные из рис. 2, и определенные из них значения  $K_p/K_0$  и  $K_p$ ,  $K_0$  в отдельности

$\nu$ , Гц	$A \cdot 10^5$ л/л·с	$q$ л/М <sup>0,5</sup>	$K_p/K_0 \cdot 10^7$	$K_p$ л/М·с	$K_0 \cdot 10^{-8}$ л/М·с
5	1,55	0,37	3,43	156	4,56
8	3,02	0,36	3,50	151	4,32
11	4,15	0,35	3,49	142	4,08
15	5,34	0,34	3,30	127	3,85
20	7,50	0,32	3,47	118	3,41

Усреднением приведенных в таблице данных получаем:

$$K_p/K_0 = (3,44 \pm 0,15) \cdot 10^{-7}.$$

В отдельности из значения  $q$  рассчитана  $K_0 = (4,04 \pm 0,63) \cdot 10^8$  л/М·с, откуда  $K_p = (140 \pm 20)$  л/М·с из значения коэффициента  $A$ , совмещенного со значением  $q$ .

Температурная зависимость  $K_p/K_0$  определялась в интервале 298—318 К, при изменении мощности лазерного излучения и фиксированных: частоте следования импульсов 11 Гц, концентрации перекисных соединений  $1,1 \times 10^{-2}$  М/л. Аналогично определялись значения коэффициентов  $A$  и  $q$  в формуле (1) при различных температурах, откуда вычислялись значения  $K_p/K_0$ . Из зависимости функции  $K_p/K_0$  от  $1/T$  рассчитаны значение  $E_p - E_0$  и предэкспоненциальный множитель, откуда:

$$K_p/K_0 = (9,02 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \exp - (2300 \pm 25)/T.$$

При малых концентрациях пероксидных форм порядка  $10^{-4}$  М/л, при пиковой мощности  $P = 300$  кВт и  $\nu = 5$  Гц член  $I_0/\nu$ , входящий под логарифм, в формуле (1) будет иметь малое значение (0,08). В этом случае логарифмическая функция разлагается в ряд, и вместо формулы (1) будем иметь:

$$W = K_p/K_0 [M] \nu [TK_0 \beta I_0/\nu]^{0,5} = K_p/K_0^{0,5} [M] (\beta \nu I_0)^{0,5}. \quad (2)$$

Так как  $\nu I_0 = I$  — среднее число  $M$ -фотонов на единицу времени в единице объема, то получаем фактически классическую формулу для фотоиницирования [10]. Линейность зависимости скорости полимеризации от корня квадратного из средней интенсивности излучения (рис. 3) показывает, что экспериментальные данные в определенном интервале удовлетворяют классическому фотохимическому уравнению, откуда по тангенсу угла наклона прямолинейной части зависимости можно рассчитать значение  $K_p/K_0^{0,5} = (7,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3} (\text{л}/\text{М} \cdot \text{с})^{0,5}$ . Совмещая это значение с ранее определенным значением  $K_p/K_0$ , можно вычислить абсолютные значения  $K_p$  и  $K_0$ , равные соответственно:  $K_p = (160 \pm 15)$  и  $K_0 = (4,7 \pm 0,3) \cdot 10^4 \text{ л}/\text{М} \cdot \text{с}$ . Эти значения находятся в хорошем соответствии с рассчитанными по данным таблицы.

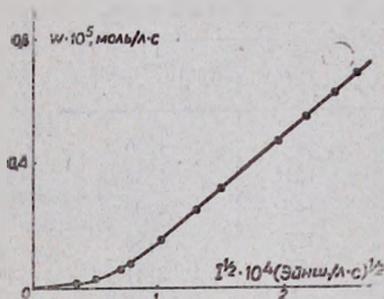


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации окисленного хлоропрена от корня квадратного из средней интенсивности излучения, при концентрации  $[\text{ROOH}] = 10^{-4}$  М/л.

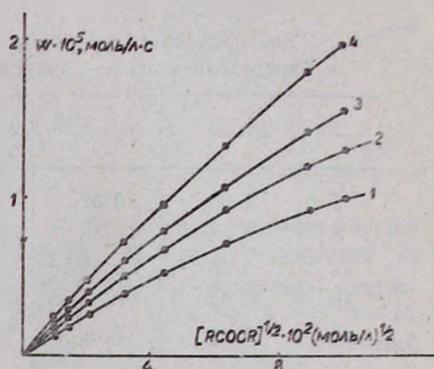
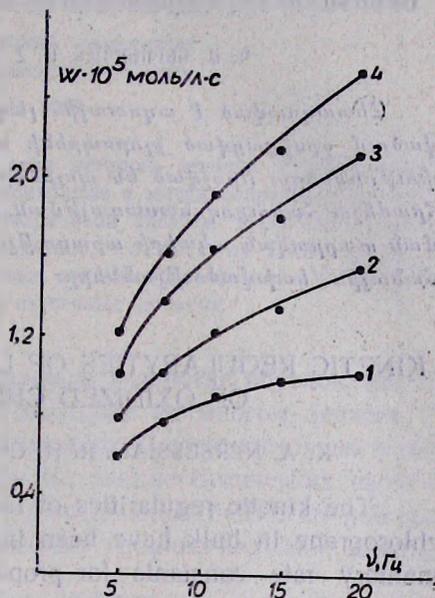


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации окисленного хлоропрена от корня квадратного из концентрации перекисей при различных частотах следования импульсов, Гц: 1 — 5, 2 — 8, 3 — 11, 4 — 20.

Область концентраций перекисных форм хлоропрена, в которой удовлетворяется классическая формула (2), можно определить по зависимостям скорости полимеризации от корня квадратного из концентрации перекисей, показанным на рис. 4. В этой области скорость полимеризации окисленного ХП практически не зависит от частоты следования импульсов. Однако при концентрациях перекисных соединений порядка  $1,1 \cdot 10^{-2}$  М/л скорость полимеризации сильно зависит от частоты следования импульсов (рис. 5), что проявляется сильнее при высоких пиковых мощностях излучения, т. е. при высоких интенсивностях

Из данных рис. 4 и 5 видно также, что ни при малых и ни при больших концентрациях перекисных соединений, при частоте следования импульсов ниже 5 Гц процесс лазернстимулированной окислительной полимеризации ХП не удается регистрировать. Это связано, по-видимому, с тем, что при малых частотах следования импульсов темновое межимпульсное время сравнительно больше времени жизни первичных олигоперекисных радикалов, и образующиеся за импульс радикалы успевают гибнуть до подачи второго импульса, т. е. стационарная концентрация радикалов стремится к нулю.

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации окисленного хлорпрена ( $[ROOR]=1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$ ) от частоты следования импульсов при различных пиковых мощностях излучения ( $P$ ), кВт: 1 —  $P=5$ , 2 —  $P=10$ , 3 —  $P=200$ , 4 —  $P=300$ .



Для проверки полученных при лазернстимулированной полимеризации окисленного ХП значений  $K_p$  и  $K_0$  мы попытались оценить их также при полимеризации очищенного по методике [8] ХП в присутствии инициатора азобобутиронитрила (АИБН). При концентрации  $[АИБН]=10^{-2} \text{ M/l}$  и  $T=298 \text{ K}$  скорость термической иницированной полимеризации ХП равна  $5,56 \cdot 10^{-6} \text{ M/l} \cdot \text{с}$ . Рассчитав из [10] константу скорости распада АИБН при 298 К ( $K=5,47 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ ) и используя формулу для скорости полимеризации  $W=(K_p/K_0^{0,5}) \cdot (K[АИБН])^{0,5} [M]$ , получим значение  $K_p/K_0^{0,5}=2,2 \cdot 10^{-2} (\text{л/М} \cdot \text{с})^{0,5}$ . Отношение же  $K_p/K_0$  определяли методом прерывистого освещения при стимулировании полимеризации фотоисточником. Для времени жизни макрорадикалов получено значение  $\tau=0,41 \pm 0,05 \text{ с}$ , откуда  $K_p/K_0=(1,94 \pm 0,25) \cdot 10^{-6}$ . Совмещением значений  $K_p/K_0^{0,5}$  и  $K_p/K_0$  для отдельных значений констант получим:  $K_p=(249 \pm 28)$  и  $K_0=(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^8 \text{ л/М} \cdot \text{с}$ .

Сравнивая абсолютные значения констант скоростей роста и обрыва цепей для случаев окислительной и иницированной полимеризации ХП, нетрудно убедиться, что они сильно отличаются. Это может являться следствием изменения механизма процесса полимеризации, в частности, актов роста и обрыва, чего вполне возможно ожидать при пере-

ходе от инициаторов типа АИБН к олигоперекисным с молекулярной массой порядка 4000. Более подробное представление о механизме актов роста и обрыва цепей, по-видимому, можно будет получить изучением молекулярно-массовых распределений для обоих случаев, что не входит в постановку настоящей работы и является предметом отдельного, вытекающего из данной работы, изучения.

ՀԱՆԿՎԱԾՈՒՄ ՔՐՈՐՈՊՐԵՆԻ, ԼԱՉԵՐԱՅԻՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՈՒՄՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ, ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՅԻՉ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Կ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ, Ռ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Հետազոտված է ազոտային լազերի ճառագայթումով հարուցված զանգվածում օքսիդացված քլորոպրենի պոլիմերացման կինետիկական օրինաչափությունները: Որոշված են պոլիմերացման լավագույն ընթացքի համար անհրաժեշտ հարուցող ճառագայթման բնութագրերը: Որոշված են աճի և համաման տարրական ակտերի արագության հաստատունները և նրանց ջերմաստիճանային կախվածությունները:

## KINETIC REGULARITIES OF LASER INDUCED POLYMERIZATION OF OXIDIZED CHLOROPRENE IN BULK

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

The kinetic regularities of laser induced polymerization of oxidized chloroprene in bulk have been investigated. The absolute values of elementary rate constants for propagation and termination reactions and their temperature dependences have been determined.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kern W., Jockusch K., Wolfram A. — Makromol. chem., 1949, v. 7, № 3, p. 223.
2. Hollis C. E. — Chemistry and Industry, 1969, № 31, p. 1030.
3. Ebdon J. R., Lehrle R. S., Robb J. C. — IUPAC Inter. Symp. on Macromolecular chem., Budapest, 1969, v. 3, p. 11.
4. Ораевский А. Н., Пименов В. П., Степанова А. А., Щеглов В. А. — Квант. электроника, 1974, т. 1, № 7, с. 1276.
5. Александров А. Л., Генкин В. Н., Китай М. С., Смирнова И. М., Соколов В. В. — Квант. электроника, 1977, т. 4, № 5, с. 976.
6. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О., Нерсисян К. А., Сафарян Г. Э., Пирумян А. П. — Межвуз. сб. научн. трудов ЕГУ. Химия и хим. технология, 1982, вып. 1, с. 62.
7. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О., Зурнаджян М. Е., Нерсисян К. А. — Межвуз. сб. научн. трудов ЕГУ. Химия и хим. технология, 1983, вып. 2, с. 23.
8. Нерсисян К. А., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 1 (161), с. 155.
9. Сафарян Г. Э., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 7, с. 429.
10. Багдасарьян Х. С. — Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, с. 51.
11. Нерсисян К. А., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 2, с. 92.

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОНОГЛИЦЕРИДОВ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. С. АРУТЮНЯН, Т. А. КОСТАНЯН, Р. Г. МАГАКЯН, | **С. М. ГАБРИЕЛЯН** |.

А. А. КОЧЕТКОВА и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Ереванский завод химических реактивов

Поступило 6 II 1987

Изучено влияние алифатических спиртов ряда метанол—деканол, хлорида натрия и сахара на поверхностную активность, адсорбционные и мицеллообразующие свойства некоторых производных моноглицерида стеариновой кислоты (ПМГСК) в системах вода—толуол и вода—бензол при 25°. Показано, что для этих ПАВ характерно наличие двух ККМ (критическая концентрация мицеллообразования). Установлено, что коллоидные свойства зависят от природы изученных добавок.

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 2.

Широкое применение ПАВ в народном хозяйстве обусловлено их коллоидно-химическими свойствами. Последние во многом зависят от наличия в системе добавок различных веществ. Целью настоящей работы является исследование зависимости коллоидно-химических свойств некоторых ПМГСК в системах вода—толуол и вода—бензол от добавок хлорида натрия («х. ч.»), сахара и свежеперегнанных нормальных спиртов (метанол—дексанол). Методики экспериментов и расчетов приведены в [1].

Исследования показали, что на изотермах межфазного натяжения существуют два излома (рис. 1), чему соответствуют две ККМ [2]. Коллоидно-химические свойства в области ККМ<sub>2</sub> приведены в [1]. Значения ККМ<sub>1</sub> и других коллоидных характеристик системы приведены в табл. 1, из которой видно, что в случае ПМГСК, молекулы которых содержат полярные группы, адсорбция больше, а площадь, занимаемая одной молекулой ПМГСК в насыщенном адсорбционном слое, меньше. Эти ПМГСК значительно влияют и на межфазное натяжение ( $\sigma$ ) (табл. 1). ККМ<sub>1</sub>, как и другие коллоидные характеристики, зависят от природы полярных групп в молекулах ПМГСК.

Коллоидно-химические свойства зависят и от природы органической фазы (табл. 1). В зависимости от природы органической фазы изменяется степень взаимодействия между органической и водной фазами, что

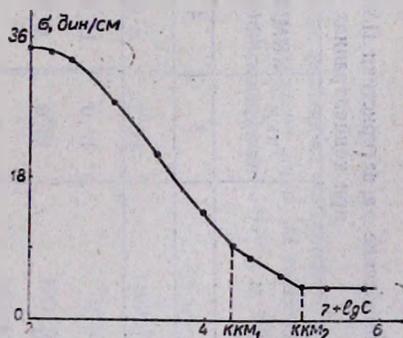


Рис. 1. Изотерма межфазного натяжения для ПМГСК № 7 в системе вода—толуол.

Коллоидно-химические характеристики ПМГСК в системе вода-толуол (I) и вода-бензол (II)  
при концентрациях ПМГСК ниже ККМ<sub>1</sub>,  $t=2^\circ$

Таблица 1

№	ПМГСК	$\tau_{\text{ККМ}}$ , дин/см	ККМ · 10 <sup>3</sup> , моль/л	$G_{\text{ККМ}} \cdot 10^{-6}$ , дин · см <sup>2</sup> /моль	$\Gamma_{\text{max}} \cdot 10^{10}$ , моль/см <sup>2</sup>	$S_{\text{min}} \cdot 10^{15}$ , см <sup>2</sup>	$S \cdot 10^{-3}$ , л/моль	$-\Delta G$ , кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9
I								
1	RCHOH-CH <sub>2</sub> OH	10,0	15,85	2,0	5,1	3,3	0,13	17,1
2	RCHOH-CH <sub>2</sub> OCOCH-CH <sub>3</sub>   OCOCH <sub>3</sub>	18,0	0,79	22,3	3,2	5,1	0,17	23,2
3	RCHOH-CH <sub>2</sub> OCOCH-CH <sub>3</sub>   Cl	27,5	4,76	1,7	2,7	5,8	0,04	18,7
4	RCHOH-CH <sub>2</sub> OCOCH-CH <sub>2</sub> -COOH   HN-CHO	6,2	2,12	13,9	4,5	3,7	0,31	22,3
5	RCHOH-CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> -COOH /  \ HCOO  COOH	8,5	0,35	76,7	3,6	4,1	0,42	25,2
6	RCHOH-CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH   OCOCH <sub>3</sub>	6,0	0,32	93,6	6,5	2,6	1,06	25,5
7	RCHOH-CH <sub>2</sub> OCOCH-CH <sub>3</sub>   HN-COCH <sub>3</sub>	9,8	1,95	13,9	35,4	2,7	0,13	20,9
8	RCHOH-CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> CHCOOH   HN-COCH <sub>3</sub>	5,8	1,24	27,3	3,1	5,3	0,34	22,4



отражается на адсорбции ПМГСК на границе раздела фаз. Так, например, влияние изученных ПМГСК на величину  $\sigma$  на границе раздела фаз вода/бензол сравнительно меньше, чем в системе вода—толуол. Природа органической фазы существенно влияет на ККМ. Чем меньше полярность среды, тем легче будут ассоциироваться молекулы ПМГСК, и поэтому в системе вода—бензол ККМ<sub>1</sub> значительно меньше, чем в системе вода—толуол.

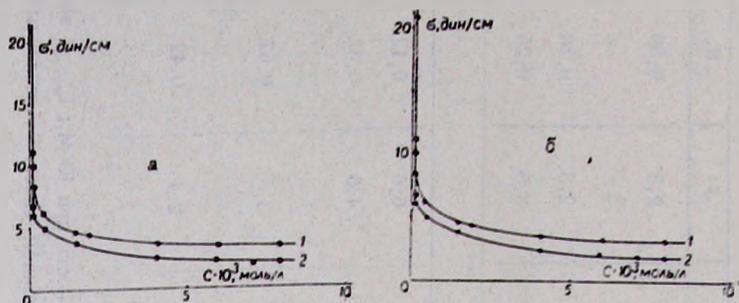


Рис. 2. Изотермы межфазного натяжения ПМГСК № 6 в системе вода—толуол (2) и вода—бензол (1) в присутствии NaCl (а) и сахара (б).  $[NaCl] = 1\%$ ;  $[сахар] = 7,5\%$  от водной фазы.

Свойства фаз можно изменять не только меняя природу фаз, но и вводя в них различные добавки. Из данных табл. 2 и рис. 2, 3 следует,

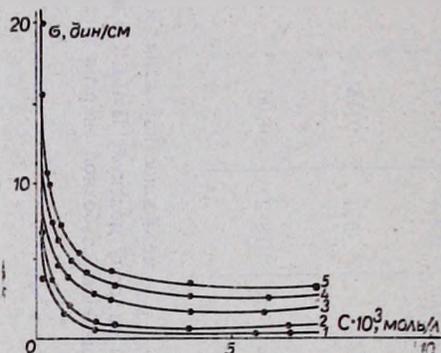


Рис. 3. Изотермы межфазного натяжения ПМГСК № 6 в системе вода—толуол в зависимости от природы спирта: 1—метанол, 2—этанол, 3—бутанол, 4—гексанол, 5—леканол.  $[спирт] = 3,23 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

что в присутствии хлорида натрия и сахара  $\sigma$  изученных систем меньше, а поверхностная активность больше, чем в их отсутствие. Сахар и NaCl водорастворимы, и мало вероятен их переход в органическую фазу. В присутствии этих добавок, по-видимому, разрушается структура воды, вследствие чего она становится более гидрофобной, и увеличивается степень взаимодействия между водной и органической фазами, что приводит к уменьшению  $\sigma$ . Надо учесть, что молекулы сахара, в отличие от ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$ , могут адсорбироваться на границе раздела фаз и совместно с молекулами ПМГСК образовывать адсорбционный слой. В таких случаях часто наблюдаются явление синергизма и усиление каких-либо свойств системы. В данном случае это выражается сравнительно большим изменением ККМ<sub>1</sub> и поверхностной активности (табл. 2).

С удлинением алкильного радикала в спиртах усиливаются их по-

Таблица 2

Влияние добавок на коллоидно-химические характеристики ПМГСК № 6 в системе вода/толуол (1) и вода/бензол (2) при 25°. [спирт] =  $3,28 \cdot 10^{-3}$  моль/л; [NaCl] = 1%; [сахар] = 5,5% от водной фазы

Система	$\sigma_0^*$ дин/см	$\sigma_{\text{ККМ}}$ дин/см	$\text{ККМ}_1 \cdot 10^3$ моль/л	$G_{\text{ККМ}} \cdot 10^{-6}$ дин·см <sup>2</sup> /моль	$\Gamma_{\text{мах}} \cdot 10^{10}$ моль/см <sup>2</sup>	$S_{\text{mic}} \cdot 10^{15}$ см <sup>2</sup>	$S \cdot 10^{-3}$ л/моль	$-\Delta G$ кДж/моль
1								
Без добавок	35,7	6,0	0,32	93,9	6,5	2,6	1,06	25,5
Метанол	33,5	4,3	0,28	103,5	8,3	2,0	1,58	25,7
Этанол	32,3	4,5	0,27	101,0	8,1	2,1	1,47	25,8
Бутанол	24,1	4,8	0,20	97,1	6,9	2,4	0,89	26,6
Гексанол	20,6	6,3	0,19	75,1	6,2	2,7	0,85	26,7
Деканол	18,6	7,1	0,17	68,8	5,9	2,8	0,51	27,0
Хлорид натрия	34,8	5,8	0,20	141,8	7,3	2,3	1,93	26,6
Сахар	33,5	5,2	0,16	174,5	8,3	2,0	2,30	27,1
2								
Без добавок	34,1	9,1	0,16	151,7	5,0	3,8	0,67	27,0
Хлорид натрия	33,8	8,5	0,15	171,1	5,2	3,2	1,16	27,4
Сахар	32,2	8,3	0,04	531,1	6,1	2,7	1,35	30,3

\*  $\sigma_0$  — межфазное натяжение в отсутствие ПМГСК.

верхностно-активные свойства, поэтому в отсутствие ПМГСК они снижают  $\delta$  в полном согласии с ожидаемым (табл. 2). Однако в присутствии ПМГСК наблюдается обратное явление (табл. 2, рис. 3). В изученных системах возможно возникновение водородных связей (или связей другого характера) между молекулами спирта и ПМГСК, что будет препятствовать переходу молекул ПМГСК из объема органической фазы в межфазный слой. С другой стороны, возможна и совместная адсорбция молекул спирта и ПМГСК на границе раздела фаз, вследствие чего часть молекул более поверхностно-активного ПМГСК будет замещаться молекулами менее поверхностно-активного спирта. Оба фактора могут привести к малому влиянию спирта на изменение  $\sigma$ , поэтому в ряду метанол—деканол  $\sigma$  увеличивается (рис. 3). Соответствующим образом изменяются и другие поверхностные характеристики изученных систем (табл. 2).

В присутствии добавок различных веществ значительно уменьшается ККМ<sub>1</sub> (исследования проводились только для ПМГСК № 6), что также может быть следствием как изменения свойств фаз, так и взаимодействия с молекулами ПМГСК. Спирты практически не влияют на ККМ<sub>2</sub>, а NaCl и сахар уменьшают ее. В присутствии сахара в системе вода—бензол она равна  $0,158 \cdot 10^{-3}$ , а в системе вода—толуол— $1,669 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В случае NaCl ККМ<sub>2</sub> равна соответственно  $0,710 \cdot 10^{-3}$  и  $1,691 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

ՀԱՎԵԼՈՒՅԹՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՏԵԱՐԻՆԱԹԹՎԻ ՄՈՆՈԳԼԻՑԵՐԻԻ ՄԻՔԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԿՈԼԼՈԻԴԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Թ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԱԴԱԹՅԱՆ,

Ս. Մ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ

Ա. Ա. ԿՈՉԵՏԿՈՎԱ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանոլ-դեկանոլ շաքարի ալիֆատիկ սպիրտների, նատրիումի քլորիդի և շաքարի ազդեցությունը ջուր-տուրուլ և ջուր-բենզոլ համակարգերում ստեարինաթթվի մոնոգլիցերիդի մի քանի ածանցյալների մակերևույթային ակտիվության, ազսորբցիոն և միցելազոյացման հատկությունների վրա 25°-ում: Ցույց է տրված, որ այդ մակերևույթային ակտիվ նյութերի համար բնութագրական է երկու միցելազոյացման կրիտիկական կոնցենտրացիա:

THE INFLUENCE OF SOME ADDITIVES ON THE COLLOIDAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SOME MONOGLYCERIDE DERIVATIVES OF STEARIC ACID

R. S. HARCUTYUNIAN, T. A. KOSTANIAN, R. H. MAGHAKIAN,

S. M. GABRIELIAN

A. A. KOCHETKOVA and N. M. BEYLERIAN

The influence of aliphatic alcohols series from methanol to decanol as well as sodium chloride and sugar on surface activity, adsorption and micelleformation properties of some monoglyceride derivatives of:

stearic acid has been studied at 298 K in water/toluene and water/benzene systems. It has been established the presence of two characteristic critical micelleformation concentrations (CMC) for those surfactants. It has been established that (CMC)<sub>1</sub> and other colloid properties depend on the nature of the employed additives.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арутюнян Р. С., Минасян С. Г., Костанян Т. А., Габриелян С. М., Аветисян А. А., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 82.
2. Поверхностно-активные вещества. Справочник/Под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого — Л., Химия, 1979, с. 19.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 609—613 (1988 г.)*

УДК 541.144.8 : 632.95

### ТРАНСФОРМАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОНОВ РЫБОХОЗЯЙСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Г. П. ПИРУМЯН, А. И. МАРТИРЯН, Ю. И. СКУРЛАТОВ,  
Дж. А. ПЕТРОСЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и В. С. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет  
Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 19 VI 1987

Изучена трансформация насыщенных и ненасыщенных производных пиразолонов в водной среде. Выявлены закономерности гидролиза, катализа ионами металлов переменной валентности и донными отложениями, распределения в системе *n*-октанол—вода, прямого и сенсбилизированного фотоллиза, кислотно-основные свойства этих соединений.

Табл. 1, библиографических ссылок 10.

В последние годы все большее внимание уделяется интенсификации прудового рыбоводства. С этой целью, в частности, ведется поиск химических соединений, оказывающих стимулирующее действие на рыб и формирование качества водной среды в рыбоводных прудах. Положительное действие оказывает группа производных пиразолонов, синтезированных на кафедре органической химии Ереванского государственного университета. Эти соединения [1] прошли токсикологическую и биологическую проверку в Азовском научно-исследовательском институте рыбного хозяйства и Институте химической физики АН СССР.

При практическом использовании этих соединений возникает вопрос об их поведении в природных условиях. Нами была изучена химическая трансформация некоторых из этих соединений в типичных процессах, которые реализуются в природных условиях [2].

#### Объекты исследования

В качестве объектов исследования взяты нижеследующие производные пиразолонов:

1. Фенилгидразон-3,3-диметил-5-оксопиразолидин-2-карбальдегид (препарат А<sup>2</sup>-57).

2. Оксалат 3-метил-4-бутил-4-2-гидразинокарбонилэтил-2-пиразолин-5-она (препарат ВАС-229).

3. 3-Метил-4-2-гидразинокарбонилэтил-2-пиразолин-5-он (препарат ВАС-195).

Препарат А<sup>2</sup>-57 обладает альгецидным действием на сине-зеленые водоросли при сохранении жизнедеятельности зеленых водорослей, а также антимикробной активностью. Препарат ВАС-229 обладает антимикробной активностью (личинки белуги живут, сапрофитные бактерии гибнут). Препарат ВАС-195 стимулирует активность фитопланктона и развитие рыб. Эти соединения хорошо растворимы в воде.

### Методы исследования

При изучении трансформации указанных соединений были использованы методы изучения поведения химикатов в природных водах, предложенные в [3, 4]. Гидролиз соединений изучали при рН=10—12,3 при комнатной температуре. Температурную зависимость щелочного гидролиза изучали при рН=12. Опыты проводили как на воздухе, так и в атмосфере аргона (марки «ос. ч.»). За концентрацией реагентов следили спектрофотометрически. Спектры поглощения указанных соединений снимали на приборе «Specord M40». Они характеризуются максимумом поглощения в УФ области: ВАС-195,  $\lambda=250$  нм ( $\epsilon_{250}=5000$ , рН=9), ВАС-229,  $\lambda=247$  нм ( $\epsilon_{247}=2900$ ), А<sup>2</sup>-57,  $\lambda=278$  нм, ( $\epsilon_{278}=2400$ ).

Кислотно-основные свойства указанных соединений изучали методом потенциометрического титрования. Оказалось, что ВАС-195 имеет одну кислотную группу, титруемую щелочью с  $pK \approx 8,8$ , а ВАС-229—также одну кислотную группу с  $pK \approx 8,4$ . В связи с этим опыты с ВАС-195 и ВАС-229 проводили при разных рН среды.

Фотохимические исследования проводились как под воздействием солнечного света в кварцевых пробирках, так и с использованием фильтрованного света ртутной лампы ПРК-2 (фильтры БС-3, БС-6,  $\lambda=313, 365$  нм). В качестве химического актиметра использовали 3,4-дихлоранилин [5]. Вклад фотосенсибилизированных реакций изучали при добавках фульвокислот (фирмы FLUKA) [6].

Каталитические превращения соединений изучали в присутствии ионов меди  $Cu^{+2}$  и железа  $Fe^{+2}$  при рН=7 (0,1М фосфатный буфер) и рН=9 (0,1 М боратный буфер) и T=25°, 60°. Каталитические превращения этих соединений изучали также в присутствии донных отложений, взятых из озера Севан.

Сорбционные характеристики веществ оценивали коэффициентом распределения их в системе вода—*n*-октанол [7]. Для определения коэффициента распределения изучали зависимость содержания этих соединений в водной фазе (100 мл) от добавок *n*-октанола (10—100 мл).

### Результаты и их обсуждение

Как установлено в [8], процессы трансформации загрязняющих веществ в природных водах включают гидролиз, фотохимические превра-

щения, каталитические превращения с участием ионов металлов переменной валентности и превращения йод под действием свободных радикалов. Последние будут обсуждаться в дальнейших публикациях. Для большого числа органических загрязняющих веществ существенны процессы сорбции взвешенными частицами, донными отложениями и биотой. Поэтому нами были изучены сорбционные характеристики производных пиразолонов. Оказалось, что лишь в случае А<sup>2</sup>-57 наблюдается заметное распределение в системе вода—*n*-октанол (коэффициент распределения  $\approx 1,8$ ). В случае ВАС-229 наблюдается слабая сорбция (коэффициент распределения=0,5), а в случае ВАС-195 сорбция не наблюдается (как при собственных рН, так и при рН=9), т. е. следует предположить, что в естественных условиях не происходит значительного бионакопления или накопления этих соединений в донных отложениях. Их химическая трансформация осуществляется в основном в водной среде.

Согласно [7], каталитический вклад растворенных в природных водах кислот и оснований в гидролиз загрязняющих веществ пренебрежительно мал, и скорость их гидролиза в природных водах близка к скорости гидролиза в дистиллированной воде. Устойчивость соединений к микробиологическому гидролизу связана с устойчивостью к щелочному гидролизу [9]. Поэтому нами был изучен гидролиз производных пиразолонов в щелочной среде. Замена воздуха аргоном не повлияла на скорость их трансформации. Это показывает, что превращения этих соединений в щелочной среде связаны не с их окислением, а с гидролизом.

Константы скорости щелочного гидролиза ВАС-229 и А<sup>2</sup>-57 при  $T=25^\circ$  приведены в таблице.

В интервале температур 25—60° энергия активации щелочного гидролиза ВАС-229 составила  $30,5 \pm 0,5$  кДж/моль. Для ВАС-195 также обнаружена возможность щелочного гидролиза, но т. к. продукты гидролиза поглощают свет в том же диапазоне длин волн, что и исходное вещество, получение количественных характеристик процесса гидролиза с применением спектрофотометрической методики затруднено.

Как показано в [4], в природных водах каталитические превращения загрязняющих веществ осуществляются в основном за счет ионов меди и железа. Ионы меди находятся при значениях рН природных вод 6—9 в форме растворенных комплексов, тогда как ионы железа в окисленной форме образуют нерастворимую гидроокись [10]. Ионы железа в природных водах находятся в растворимой форме только в виде  $Fe^{+2}$  и каталитически неактивных фульватных комплексов  $Fe^{+3}$  [3]. Нами было изучено влияние ионов  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  производных пиразолонов при рН=7 и 9. Оказалось, что при рН=7 ионы  $Fe^{+2}$  ( $10^{-4}M$ ) проявляют выраженные каталитические свойства в процессе окисления этих соединений кислородом воздуха.

Таблица

Соединение	$k, M^{-1} \cdot ч^{-1}$
ВАС-229	$2,5 \pm 0,3$
А <sup>2</sup> -57	$4,0 \pm 0,5$

При  $pH=9$  каталитическая активность  $Fe^{+2}$  падает, вероятно, из-за гидролиза  $Fe^{+3}$ . Ионы  $Cu^{+2}$  проявляют наибольшую активность в случае А<sup>2</sup>-57 и ВАС-195. В отношении А<sup>2</sup>-57 каталитическая активность  $Cu^{+2}$  слабо зависит от  $pH$ .

Судя по данным спектрофотометрического анализа, производные пиразолонов могут образовывать комплексы с ионами металлов переменной валентности и проявлять электронодонорные свойства.

Донные отложения проявляют значительную каталитическую активность в отношении всех изученных соединений. Время полупревращения производных пиразолонов в присутствии седиментов (3% по весу) составляет 10—40 мин в зависимости от места отбора проб донных отложений. Несмотря на отсутствие выраженных эффектов сорбции, производные пиразолонов подвержены эффективным каталитическим превращениям на поверхности взвешенных частиц. Продукты реакции имеют поглощение в том же диапазоне длин волн, что и продукты гидролиза этих соединений, отличающиеся по спектрам от продуктов реакций окисления. По-видимому, в трансформации этих соединений на взвешенных частицах могут играть роль внеклеточные гидролитические ферменты и бактерии.

Большое влияние на процесс трансформации веществ в природных водах оказывает солнечный свет. Фотохимическая трансформация веществ осуществляется как в результате прямого, так и сенсibilизированного фотолиза. При прямом фотолизе свет поглощается самим веществом. Сенсibilизаторами фотохимических превращений в природных водах служат фульвокислоты [6].

При  $\lambda=365$  нм прямой фотолиз изученных соединений не наблюдается. Сенсibilизированный фотолиз был изучен в дистиллированной воде в присутствии добавок фульвокислоты. Было обнаружено, что фульвокислота ( $<10$  мг/л) и растворенный кислород не влияют на скорость трансформации производных пиразолонов при  $\lambda=313$  нм. Таким образом, даже при концентрациях фульвокислот, превышающих их содержание в природных водах, вклад фотосенсibilизированных реакций в фотохимическую трансформацию этих соединений незначителен.

Проведенные исследования показывают, что вышеуказанные производные пиразолонов, имеющие рыбохозяйственное значение, подвержены эффективной химической и микробиологической трансформации, в особенности на мелководных участках. В то же время эти соединения не подвержены значительному биологическому накоплению, не обладают токсичностью в отношении рыб и, следовательно, могут быть рекомендованы в качестве добавок в рыбохозяйственных водоемах без последующих экологических последствий.

Для полной картины поведения этих веществ в природных водоемах необходимо в дальнейшем выяснить свойства промежуточных продуктов химической трансформации этих веществ.

ԶԿԵԱՐԴՅՈՒՆԱՔԵՐԱԿԱՆ ՆՇԱՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՊԻՐԱԶՈԼՈՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ  
ՓՈՆԱԿԵՐՊՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐՏԻՐՅԱՆ, ՅՈՒ. Ի. ՍԿՈՒՐԼԱՏՈՎ Զ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ,  
Ս. Ա. ՀԱՆՆԱԶԱՐՅԱՆ Ե Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պիրազոլոնների հազեցած և չհազեցած ածանցյալների փոխակերպությունը ջրային միջավայրում: Պարզված են այդ միացությունների հիդրոլիզի, փոփոխական վալենտականության մետաղների իոններով և հատակային նստվածքազոլյացումներով կատալիզի, ջուր—ն—օկտանոլ համակարգում բաշխման, ուղղակի և սենսիբիլիզացված ֆոտոլիզի օրինաչափությունները և թթվա-հիմքային հատկությունները:

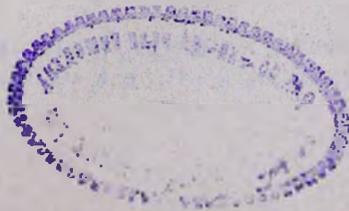
TRANSFORMATIONS OF PYRAZOLON DERIVATIVES  
THE COMPOUNDS FOR FISH FARMING IN AQUEOUS MEDIUM

G. P. PIROUMIAN, A. I. MARTIRIAN, Yu. I. SKURLATOV,  
J. A. PETROSSIAN. A. A. HAKHNAZARIAN and V. S. HAROUTYUNIAN

The regularities of hydrolysis and catalysis by transition metal cations, the bottom deposits, the distribution in water-*n*-octanol system, the direct and sensibilized photolysis, as well as the acid-base properties of the title compounds have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Ковалев Г. В., Пугаева Л. И., Антадзе М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 688.
2. Сычев А. Я., Травин С. О., Дука Г. Г., Скурлатов Ю. И. — Каталитические реакции и охрана окружающей среды. Кашинев, Штинница, 1983, с. 130.
3. Скурлатов Ю. И., Эрнестова Л. С., Шпотова Т. В. — В кн.: «Прогнозирование поведения пестицидов в окружающей среде» (Труды советско-американского симпозиума, Ереван, октябрь, 1981). Л., Гидрометеонадат, 1984, с. 212.
4. Скурлатов Ю. И., Шпотова Т. В., Штамм Е. В., Эрнестова Л. С. — Труды Института экспериментальной метеорологии. М., Гидрометеонадат, 1982, вып. 12 (98), с. 84.
5. Эрнестова Л. С., Скурлатов Ю. И., Бокман Дж., Зепп Р., Шпотова Т. В. — Метеорология и гидрология, 1985, № 10, с. 59.
6. Skurlatov Yu. I., Zepp R. G., Baughman G. L. — J. Agric. Food Chem., 1983, v. 31, p. 1065.
7. Бокман Дж. Л., Кариков С. В., Перис Д. Ф., Вульф Н. Л., Стин У. Ч. — В кн.: «Прогнозирование поведения пестицидов в окружающей среде» (Труды советско-американского симпозиума, Ереван, октябрь, 1981). Л., Гидрометеонадат, 1984, с. 169.
8. Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г., Эрнестова Л. С. — Изв. АН Молд. ССР, сер. биол. и хим. наук, 1983, № 5, с. 3.
9. Wolfe N. L., Paris D. F., Steen W. C., Baughman G. L. — Environmental Science and Technology, 1980, № 9, p. 1143.
10. Линник П. Н., Набиванец Б. И. — Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л., Гидрометеонадат, 1986, с. 104.



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.53+547.539+547.571

СИНТЕЗ  $\alpha$ -МЕТИЛ- $\beta$ -АРИЛАКРОЛЕИНОВ И ИХ АЦЕТАЛЕЙ  
ИЗ 1,1-ДИХЛОР-2-МЕТИЛ-3-АРИЛ-1-ПРОПЕНОВ

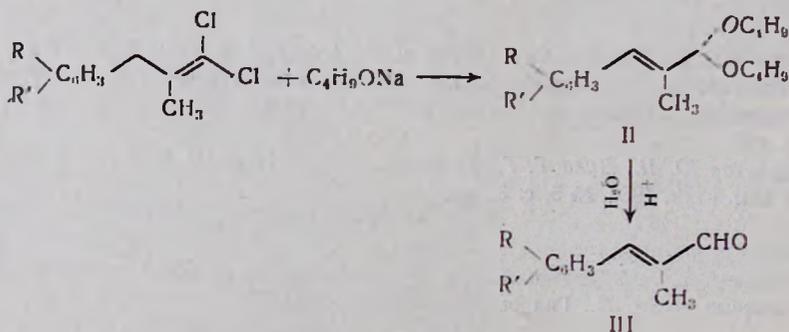
А. А. ГЕВОРКЯН, А. А. ДЖАНИНЯН и А. С. АРАКЕЛЯН  
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван  
Поступило 10 XII 1986

Показано, что взаимодействие 1,1-дихлор-2-метил-3-арил-1-пропенов со спиртовыми щелочами приводит к ацеталам  $\alpha$ -метил- $\beta$ -арилакролеинов II. Гидролизом последних разбавленной соляной кислотой получены  $\alpha$ -метил- $\beta$ -арилакролеины III.  
Табл. 2, библиографические ссылки 5.

Благодаря успехам, достигнутым при алкилировании 2-метил-1,1,3-трихлор-1-пропеном ароматических углеводородов, 1,1-дихлор-2-метил-3-арил-1-пропены стали доступными полупродуктами [1] органического синтеза. Ретросинтетический анализ показывает, что эти соединения могут служить полупродуктами для получения предшественников большого ряда известных душистых альдепидов ароматического ряда (цикламенальдегида, пноналя и т. д.) и их ацеталей [2].

Предпосылками для планирования таких синтезов служили данные литературы по реакциям некоторых 3-арил-1-хлор-1-пропенов [3], согласно которым, последние при взаимодействии со спиртовыми щелочами приводят к эфирам аллиловых спиртов или ацеталам  $\alpha$ -арилакролеинов [4].

Нами показано, что, как и ожидалось, полученные 1,1-дихлор-2-метил-3-арил-1-пропены [1] легко реагируют с бутилатом натрия, например, при кипячении со спиртовой щелочью, образуя ацетали  $\alpha$ -метил- $\beta$ -арилакролеинов с выходами 65—72%. Последние при гидролизе разбавленной соляной кислотой приводят к  $\alpha$ -метил- $\beta$ -арилакролеинам с выходами 55—70%.



II, III. а. R=R'=H; б. R=CH<sub>3</sub>, R'=H; в. R=R'=CH<sub>3</sub> (мета); г. R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'=H;  
д. R=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=H; е. R=OCH<sub>3</sub>, R'=H; ж. R=иэо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'=H.

Соотношение *o*- и *n*-изомеров определили исходя из данных ПМР спектров. Как видно из таблицы, всегда преобладает *n*-изомер. В некоторых случаях (II г, д) протоны групп ОСНО и =СН проявляются в областях 4,6—4,9 и 6,1—6,8, соответственно, в виде четырех синглетов, что, по-видимому, указывает на присутствие геометрических изомеров у каждой пары позиционных изомеров.

Для соединения IIв ПМР спектр неинформативен, и исходя из него нельзя сделать вывод о составе реакционной смеси. Однако в литературе известно, что при алкилировании *m*-ксилола аллилбромидом образуется смесь двух изомеров, где заместители находятся в 1,3,4- и 1,2,3-положениях бензольного кольца [5]. Основываясь на этих данных можно с уверенностью сказать, что и в нашем случае образуется такая же смесь изомеров. Действительно, ГЖХ анализ показывает, что продукт реакции является смесью двух соединений с преобладанием (~2:8) менее полярного изомера. Основываясь на этом можно предположить, что при алкилировании *m*-ксилола основным изомером является 1,3,4-, а не 1,2,3-региоизомер.

### Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность полученных соединений контролировали совокупностью данных ГЖХ, ПМР и ИК спектроскопии. ГЖХ проводили на приборах ЛХМ-80—1 и ЛХМ-8Д с катарометрами на набивных колонках длиной 2 и 3 м и диаметром 3 мм, наполненных 15% «Ariezon L» и 15% ПЭГА на «Chromatopon NAW». Температура разделения 130—180°, скорость газа-носителя (гелий) 50—60 мл/мин. ИК спектры сняты на приборе ИКС-14А, ПМР спектры—на «Perkin Elmer R-12В» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ГМДС.

*Получение ацеталей  $\alpha$ -метил- $\beta$ -арилакролеинов.* К бутилату натрия, полученному из 2,3 г (0,1 моля) натрия и 50 мл бутилового спирта, постепенно прибавляют 0,05 моля 3-арил-2-метил-1,1-дихлор-1-пропена. После этого реакционная масса нагревалась в течение 2—3 ч при 100—125°. Затем добавляют воду, органический слой отделяют и высушивают над  $K_2CO_3$ . Некоторые физико-химические константы полученных ацеталей, а также данные ИК и ПМР спектров приведены в табл. 1.

*Получение  $\alpha$ -метил- $\beta$ -арилакролеинов.* К 0,025 моля дибутилацеталей  $\alpha$ -метил- $\beta$ -арилакролеинов прибавляют по каплям 10 мл 20% раствора соляной кислоты. Нагревают при 98—100° 1—3 ч, экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния. Эфир отгоняют и перегонкой в вакууме получают  $\alpha$ -метил- $\beta$ -арилакролеины, выходы, некоторые физико-химические константы, данные ИК и ПМР спектров которых приведены в табл. 2.

Таблица 1

Некоторые характеристики ацеталей  $\alpha$ -метил- $\beta$ -арилакролеинов IIа-ж

Соедине- ние	R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Найденно, %		Вычислено, %		Соотноше- ние о- и п-изомеров	ПМР спектр, $\delta$ , м. д., $J \equiv Гц$	ИК спектр, $\nu$ , см <sup>-1</sup>
							С	Н	С	Н			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
IIа	H	H	65	146—147/2	1,5000	0,9426	78,21	10,00	78,26	10,14	—	0,93 м (6H, CH <sub>3</sub> ); 1,3—1,7 м (8H, CH <sub>2</sub> ); 1,78 д (3H, =CCH <sub>3</sub> , 1,5); 3,43 м (4H, OCH <sub>2</sub> ); 4,57 с (1H, OCHO); 6,58 ш (1H, =CH); 7,25 ш (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	770, 810, 1030, 1150, 1600, 1610, 1625, 1635, 3020, 3045, 3080
IIб	CH <sub>3</sub>	H	68	148—150/2	1,5023	0,9752	78,56	10,44	78,62	10,34	45:55	0,90 м (6H, CH <sub>3</sub> ); 1,3—1,7 м (8H, CH <sub>2</sub> ); 1,62 и 1,78 ш (3H, =CCH <sub>3</sub> ); 2,18 и 2,25 ш (3H, CH <sub>3</sub> аром.); 3,40 ш (4H, OCH <sub>2</sub> ); 4,65 и 4,71 с (1H, OCHO); 6,50 ш (1H, =CH); 7,03 ш (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	780, 820, 1100, 1110, 1600, 1620, 1640, 1680, 3010, 3030, 3075
IIв	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	67	153/2	1,5020	0,9556	78,56	10,66	78,95	10,53	—	0,94 м (6H, CH <sub>3</sub> ); 1,35—1,65 м (11H, CH <sub>2</sub> и =CCH <sub>3</sub> ); 2,1—2,3 м (6H, CH <sub>3</sub> аром.); 3,2—3,6 м (4H, OCH <sub>2</sub> ); 4,70 с (1H, OCHO); 6,05 ш 6,55 ш (1H, =CH); 6,75—7,05 м (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )	730, 750, 780, 840, 860, 880, 1100, 1610, 1640, 1670, 1690, 3020, 3040, 3080

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Иг	$C_2H_5$	H	68	150 - 151/2	1,5038	0,9754	78,82	10,53
Ид	$C_2H_5O$	H	72	155 - 156/2	1,5082	1,0234	75,12	10,00
Ие	$CH_3O$	H	71	152 - 153/2	1,5049	1,0221	74,53	9,85
Иж	$(CH_3)_2CH$	H	72	150 - 151,2	1,5036	0,9593	79,00	10,55

## Продолжение таблицы

10	11	12	13	14
78,95	10,53	39:61	0,92 м (6H, CH <sub>3</sub> ); 1,23 т (3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , 7,2); 1,4—1,7 м (1H, CH <sub>2</sub> и =CCH <sub>3</sub> ); 2,63 к (2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3,2—3,6 м (4H, OCH <sub>2</sub> ); 4,6, 4,7, 4,78 и 4,88 с (1H, OCHO); 6,1, 6,25, 6,61 и 6,72 с (1H, =CH); 7,00—7,41 м (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	760, 820, 1100, 1110, 1600, 1615, 1635, 1680, 3010, 3030, 3075
75,00	10,00	36:64	0,85 м (6H, CH <sub>3</sub> ); 1,33 т (3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , 7,0); 1,7—1,85 м (1H, CH <sub>2</sub> и =CCH <sub>3</sub> ); 3,3 м (4H, OCH <sub>2</sub> ); 3,98 и 4,00 к (2H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4,71, 4,8, 4,84 и 5,2 с (1H, OCHO); 6,37 ш (1H, =CH); 6,8 6,81 м (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	760, 820, 1100, 1110, 1245, 1600, 1610, 1640, 1680, 3000, 3040, 3080
74,51	9,80	48:52	0,90 м (6H, CH <sub>3</sub> ); 1,3—1,7 м (1H, CH <sub>2</sub> и =CCH <sub>3</sub> ); 3,32 ш. т (OCH <sub>2</sub> , 6,0); 3,73 и 3,77 с (2H, OCH <sub>3</sub> ); 4,57 и 5,10 с (1H, OCHO); 6,19 м (1H, =CH); 6,7—7,5 м (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	770, 810, 1040, 1100, 1235, 1600, 1610, 1620, 1640, 3020, 3040, 3090
78,99	10,97	28:72	0,91 м (6H, CH <sub>3</sub> ); 1,22 д (6H, CH <sub>3</sub> , 6,7); 1,5 м (8H, CH <sub>2</sub> ); 1,80 д (3H, =CCH <sub>3</sub> , 1,2); 2,54 м (1H, CH); 3,45 ш (4H, OCH <sub>2</sub> ); 4,71 с (1H, OCHO); 6,60 ш (1H, =CH); 7,25 ш (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	765, 785, 845, 860, 1100, 1610, 1630, 1650, 1680, 3020, 3040, 3070

Некоторые характеристики  $\alpha$ -метил- $\beta$ -арилакролеинов IIIа-ж

Таблица

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Найдено, %		Вычислено, %		Соотношение о- и п-изомеров	ПМР спектр, $\delta$ , м. д., $J=Гц$	ИК спектр, $\nu$ , см <sup>-1</sup>
							С	Н	С	Н			
IIIа	H	H	50	99-100/2	1,5988	1,0538	81,9	6,98	82,19	6,85	—	1,73 и 1,98 д (3H, CH <sub>3</sub> , 1,3); 7,1-7,5 м (6H, =CH и C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 9,48 и 9,70 с (1H, CHO)	705, 760, 800, 830, 860, 880, 165, 1630, 1685, 3040, 3070, 3090
IIIб	CH <sub>3</sub>	H	58	110-112/2	1,5764	1,0262	82,28	7,68	82,50	7,50	50:50	1,95 д (3H, =CCH <sub>3</sub> , 1,1); 2,25 и 2,31 с (3H, CH <sub>3</sub> аром.); 6,81-7,52 м (5H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> и =CH); 9,48 и 9,52 с (1H, CHO)	705, 760, 800, 830, 860, 890, 1610, 1630, 1685, 3040, 3080
IIIг	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	69	113-114/2	1,5720	1,0359	82,56	8,31	82,75	8,04	19:81	1,18 т (3H, CH <sub>3</sub> , 7,2); 1,95 д (3H, =CCH <sub>3</sub> , 1,2); 2,6 к (2H, CH <sub>2</sub> , 7,2); 6,8-7,3 м (5H, =CH и C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 9,45 и 9,70 с (1H, CHO)	705, 765, 805, 835, 860, 895, 1610, 1630, 1690, 3045, 3085
IIIд	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O	H	70	110-111/2	1,5808	1,0467	75,53	7,48	75,79	7,37	41:59	1,38 и 1,40 т (3H, CH <sub>3</sub> , 7,0); 1,93 и 2,02 с (3H, =CCH <sub>3</sub> ); 4,02 и 4,04 к (2H, OCH <sub>2</sub> , 7,0); 6,8-7,5 м (5H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> и =CH); 9,45 и 9,57 с (1H, CHO)	755, 820, 860, 1120, 1190, 1250, 1600, 1620, 1675, 3000, 3040, 3080
			68	129-130/2	1,5994	1,1265	74,86	6,95	75,00	6,82	50:50	1,96 и 1,99 д (3H, =CCH <sub>3</sub> , 1,2); 3,86 и 3,90 с (3H, OCH <sub>3</sub> ); 6,95-7,75 м (5H, =CH, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 9,68 и 9,80 с (1H, CHO)	735, 830, 895, 1180, 1250, 1600, 1620, 1685, 3010, 3030, 3070
IIIж	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	67	138-140/6	1,5565	1,0250	82,84	8,76	82,97	8,51	36:64	1,22 и 1,25 д (6H, CH <sub>3</sub> , 7,2; 2,02 м (3H, =CCH <sub>3</sub> ); 2,60 м (1H, CH); 7,0-7,4 м (5H, =CH и C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 9,61 и 9,72 с (1H, CHO)	710, 770, 800, 830, 860, 900, 1610, 1630, 1685, 3020, 3060

$\alpha$ -Մեթիլ- $\beta$ -ԱրիլԱԿՐՈԼԵՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՑԵՏԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ  
1,1-ԳԻՔԼՈՐ-2-ՄԵԹԻԼ-3-ԱՐԻԼ-1-ՊՐՈՊԵՆՆԵՐԻՑ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ա. ԶԱՆԻՅԱՆ Լ Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 1,1-դիքլոր-2-մեթիլ-3-արիլ-1-պրոպենների փոխազդեցությունը սպիրտային հիմքերի հետ բերում է  $\alpha$ -մեթիլ- $\beta$ -արիլակրոլեինների: Վերջիններիս նոսր ալաթթվով հիդրոլիզով ստացվում են  $\alpha$ -մեթիլ- $\beta$ -արիլակրոլեիններ:

SYNTHESIS OF  $\alpha$ -METHYL- $\beta$ -ARYLACROLEINS AND THEIR ACETALS FROM 1,1-DICHLORO-2-METHYL-3-ARYL-1-PROPENES

A. A. GUEVORKIAN, A. A. JANINIAN and A. S. ARAKELIAN

It has been shown that the reaction of 1,1-dichloro-2-methyl-3-aryl-1-propenes with sodium alcoholates leads to the formation of acetals of  $\alpha$ -methyl- $\beta$ -arylacroleins. The latter when hydrolyzed by diluted muriatic acid result in the formation of  $\alpha$ -methyl- $\beta$ -arylacroleins.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Джанинյан А. А., Паносян Г. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 4, с. 215.
2. Arctander S. — Perfume and Flavor Chemicals, Copenhagen, 1969, v. 1, 2.
3. Bert L. — Bull. soc. chim. France, 1925, v. 37, p. 879.
4. Захаркин Л. И., Корнева В. В. — Изв. АН СССР, ОХН, 1957, т. II, № 11, с. 1344.
5. Абдурасулева А. Ф., Таджимухамедов Х. С., Ахмедов К. Н. — Уэб. хим. ж., 1984, № 6, с. 31.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 619—624 (1988 г.)

УДК 547.222+547.311+547.811+547.412.2

БРОМГИДРИНИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
БРОМИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ  
И ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

А. И. ДВОРЯНЧИКОВ, В. С. АРУТЮНЯН, О. МИ НАМ, Т. В. КОЧИКЯН,  
А. С. АРАКЕЛЯН, А. А. АВЕТИСЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван  
Ереванский государственный университет

Поступило 6 V 1987

Изучена реакция получения бромгидринов ряда циклических и ациклических этиленовых соединений взаимодействием последних с бромистоводородной кислотой и пероксидом водорода. Показано, что селективность бромгидрирования не всегда зависит от концентраций применяемой бромистоводородной кислоты и пероксида водорода. Разработано низкотемпературное дегидробромирование образующихся смесей бромгидринов и дибромидов без специальной очистки. Образуются соответствующие оксиды с высокими выходами.

Табл. 2, библиограф. ссылок 12.

Недавно было показано, что карбкатионоидные частицы, образующиеся в ходе сольволиза некоторых третичных хлоридов, предпочтительнее стабилизируются присоединением пероксида водорода, нежели воды. Однако гидропероксиды, как таковые, удается выделить не во всех случаях. При наличии в субстрате даже слабых электроакцепторных групп (например,  $\gamma$ -алкоксильной группы) они легко восстанавливаются выделяющимся в ходе реакции хлористым водородом, превращаясь в соответствующие спирты [1].

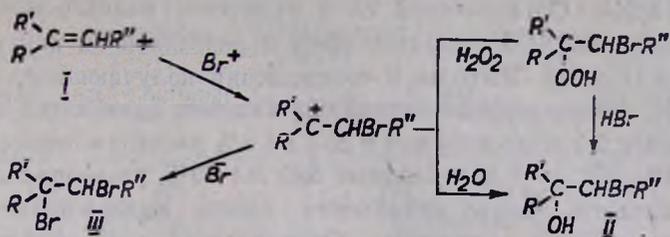
Исходя из этого следовало ожидать, что аналогично поведут себя также карбкатионоидные частицы, генерированные другими известными способами, например, электрофильным галогенированием, в том числе смесью галогеноводородной кислоты и пероксида водорода. Действительно, примеры таких реакций описаны в литературе [2—7]. Но, как и следовало ожидать,  $\beta$ -галогенгидропероксиды удается выделить редко и с низкими выходами, особенно в случае сопряженного бромирования. Видимо, выделяющийся в ходе реакций бромистый водород легче, чем хлористый водород, восстанавливает как пероксид, так и промежуточно образующийся бромгидропероксид, превращая последний в бромгидрин.

Поскольку обычно полагают, что при этом происходит сопряженное присоединение воды, а не пероксида водорода, применяют разбавленные растворы кислот и пероксида водорода; прибавляют пероксид водорода к смеси реагентов, а не наоборот—галогеноводородную кислоту к смеси неопределенного соединения и пероксида водорода.

В настоящем сообщении показано, что селективность бромгидринирования не всегда зависит от концентраций применяемых пероксида водорода и бромистоводородной кислоты. Например, стирол дает бромгидрин с исключительно высокой селективностью даже при применении продажных 40% бромистоводородной кислоты и 30% пероксида водорода. Высокие выходы бромгидринов получаются также в случае 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана (МДГП) и 4-метилтетрагидропирана (МТГП) (табл. 1). Алкены и аллиловые галогениды с концентрированными реагентами образуют смеси бромгидринов и дибромидов с более низким содержанием бромгидрина. Последние удается получить с более высокими выходами при значительном разбавлении реакционной смеси (см. экспериментальную часть).

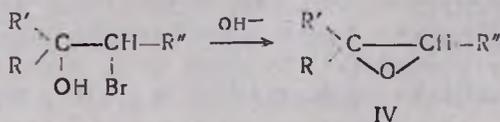
Бромгидринирование активных этиленовых соединений легко идет даже при комнатной температуре, а для соединений, имеющих электроакцепторные заместители, требуется нагревание (до 40—70°). В реакцию вовлечены 1-гексен-, 1-гептен-, 1-октен-, стирол, МДГП, МТГП, бромистый аллил, 1-метил-3-хлор-1-пропен, 1,4-дихлор-2-бутен, диметилвинилэтинилкарбинол (табл. 1).

Бромгидринирование 1,3-дихлор-2-бутена и хлористого пренила идет с образованием сложной смеси продуктов.



- а.  $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$ ; б.  $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$ ; в.  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$ ;  
 г.  $\text{R}=\text{Ph}$ ,  $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$ ; д.  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'+\text{R}''=\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ;  
 е.  $\text{R}+\text{R}'=(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{O}$ ,  $\text{R}''=\text{H}$ ; ж.  $\text{R}=\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$ ;  
 з.  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{R}''=\text{H}$  и  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{R}''=\text{H}$ ;  
 к.  $\text{R}=\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$   
 $\text{OH}$

Из-за близости температур кипения дибромидов III и бромгидринов II разделение их простой перегонкой удается с большим трудом. Поэтому для раскрытия препаративной ценности этого пути бромгидрирования нами изучено низкотемпературное дегидробромирование образующихся смесей дибромидов и бромгидринов без специальной их очистки. Выяснилось, что в этих условиях бромгидрины дегидробромируются в соответствующие оксиды, а дибромиды остаются без изменения (табл. 2).



Получающиеся оксиды имеют заметно более низкую температуру кипения, чем соответствующие дибромиды, и легко отделяются от них простой разгонкой.

Таким образом, показано, что метод бромгидрирования этиленовых соединений действием бромистоводородной кислоты и пероксида водорода может служить удобным препаративным способом для получения соответствующих оксидов.

### Экспериментальная часть

ГЖХ анализ осуществляли на приборе ЛХМ-80-1, детектор—карометр, стальные колонки длиной 2 и 3 м и диаметром 3 мм, наполненные 15% Ариезон L и 15% ПЭГА на хроматоне NAW. Скорость газоносителя (гелий) 40—60 мл/мин, температура разделения 130—180°.

**Получение смеси бромгидринов и дибромидов.** а. К смеси 0,05 моля олефина и 11,3 г (0,05 моля) 30% пероксида водорода, нагретой до 40°, прикапывают при интенсивном перемешивании в течение 2 ч 11,1 г (0,055 моля) 40% бромистоводородной кислоты. Скорость прикапывания контролируют так, чтобы температура не поднялась выше 70°. После окончания прикапывания бромистоводородной кислоты смесь выдерживают еще 1 ч, избыток пероксида разлагают 10% водным ра-

створом  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром, сушат  $\text{MgSO}_4$ , удаляют эфир и разгонкой в вакууме выделяют смеси II и III. Выходы и соотношения получающихся галогенидов II и III, температурные интервалы кипения приводятся в табл. 1.

б. К смеси 0,5 моля олефина и 255 мл 6% раствора пероксида водорода при 50—55° за 4 ч добавляют 588 мл 10% раствора бромистоводородной кислоты. После добавления смесь выдерживают 1 ч при такой температуре и охлаждают. Органический слой отделяют, отгоняют непрореагировавший исходный олефин и разгонкой в вакууме выделяют смеси II и III (табл. 1).

Таблица 1

Этиленовое соединение	Соотношение 1:4 % $\text{HBr}$ : 3 % $\text{H}_2\text{O}_2$	Температура проведения реакции (продолжи- тельность, ч)	Выход про- дуктов, рас- считанный по II и III, %		Соотно- шение II:III	Температур- ный интервал кипения, °С/мм рт. ст.
			II	III		
1-Гексен	1:1,5:1,1*	50—55 (4)	78	2	95:5	125—126/25
1-Гептен	1:1,5:1,1*	50—55 (4)	70	1	98:2	111—112/19
	1:1,1:2	40—70 (2)	52	26	60:40	100—101/15
1-Октен	1:1,5:1,1*	50—55 (4)	76	1	98:2	130—133/16
Стирол	1:1,1:2	40—70 (2)	82	—	100:0	101—102/4
МДГП	1:1,1:1,2	50—70 (2)	62	6	88:12	112—115/15
МТГП	1:1,1:2	50—70 (2)	55	9	82:18	115—117/12
Аллилбромид	1:1,1:2	40—70 (2)	33	24	51:49	92—93/11
1-Метил-3-хлор- -1-пропен	1:1,1:2	20—30 (1; 5)	30	17	56:44	69—71/12
1,4-Дихлор-2-бу- -тен	1:1,1:2	40—70 (2)	51	33	55:45	110—115/11
Диметилвинил- этинилкарбинол	1:1,1:2	40—60 (2)	36	2	95:5	135—137/8

\* Использовались 6%  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 10% бромистоводородная кислота.

**Получение 1,2-эпоксисоединений.** а. К смеси 4 г (0,1 моля) едкого натра и 50 мл эфира прикапывают за 0,5 ч 0,03 моля бромгидрина. Температура реакционной смеси поднимается до 30°. При этой температуре перемешивают еще 3 ч. Затем охлаждают, отфильтровывают, удаляют эфир и разгонкой выделяют 1,2-эпоксисоединение и непрореагировавший дибромид III. Выходы и некоторые физико-химические данные приводятся в табл. 2.

б. Сырую реакционную смесь, полученную из 0,5 моля олефина, 75,5 мл (0,75 моля) 30% пероксида водорода и 161 мл 20% бромистоводородной кислоты, помещают в колбу и при перемешивании добавляют 40 г (0,1 моля) едкого натра в виде 40% раствора. Через 3 ч смесь экстрагируют эфиром, экстракт промывают подкисленной водой, затем водой и сушат  $\text{MgSO}_4$ . Удаляют эфир и разгонкой выделяют 1,2-эпоксисоединения (табл. 2).

Некоторые характеристики оксидов IV

Исходная смесь II и III	Соотноше- ние II:III	Выход оксида*, %	Т. кип., °C/мм рт. ст.	$n_D^{20}$	Лите- ратура
I'a + IIIa	95:5	70	115—117/680	1,4070	8
IIб + IIIб	98:2	75	141—143/680	1,4164	8
IIв + IIIв	98:2	72	155—156/680	1,4170	8
IIIд + IIIд	88:12	78	45—46/11	1,4500	9
IIIе + IIIе	82:18	86	49—50/12	1,4520	10
IIIи + IIIи	55:45	93	73—79/14	1,4775	11
IIIк + IIIк	95:5	89	74—75/7	1,4780	12

\* Считая на содержание бромгидрина II в смеси II + III.

### ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՐՈՄՀԻԴՐԻՆԱՑՈՒՄԸ ԲՐՈՄՋՐԱԾՆԱԿԱՆ ԹԹՎՈՎ ԵՎ ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ

Ա. Ի. ԴՎՈՐՅԱՆՉԻԿՈՎ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Օ ՄԻ ՆԱՄ, Տ. Վ. ՂՈՉԻԿՅԱՆ,  
Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ե Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մի շարք ցիկլիկ և ացիկլիկ օլեֆինների բրոմհիդրինների ստացման ռեակցիան օլեֆինների, բրոմջրածնական թթվի և ջրածնի պերօքսիդի փոխազդեցությամբ: Ցույց է տրված, որ բրոմհիդրինացման ընտրողականությունը միշտ չէ որ կախված է օգտագործվող բրոմջրածնական թթվի և ջրածնի պերօքսիդի կոնցենտրացիաներից: Մշակված է  $\alpha$ -օքսիդների ստացման հարմար եղանակ համապատասխան բրոմհիդրինների ցածրջերմաստիճանային դեհիդրոբրոմացմամբ:

### BROMOHYDROGENATION OF UNSATURATED COMPOUNDS BY HYDROBROMIC ACID AND HYDROGEN PEROXIDE

A. I. DVORIANCHIKOV, V. S. HAROUTYUNIAN, O MI NAM,  
T. V. KOCHIKIAN, A. S. ARAKELIAN, A. A. AVETISSIAN  
and A. A. GUEVORKIAN

Preparation of bromohydrines of cyclic and acyclic olefines series by the reaction of the latter with hydrobromic acid and hydrogen peroxide has been investigated. It has been shown that the selectivity of the reaction does not always depend on the concentration of the introduced hydrobromic acid and hydrogen peroxide. A low-temperature dehydrobromination of bromohydrines and dibromides without preliminary purification has been worked out. The corresponding oxides are formed in high yields.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А., — ХГС, 1986, № 9, с. 1286.
2. Рахимов А. И. — Химия и технология органических перекисных соединений, М., Химия, 1979.

3. Муганлинский Ф. Ф., Гусейнов М. М. — ЖВХО им. Менделеева, 1985, т. 30, № 3, с. 340.
4. Пат. 1414976 (1975), Великобритания/Weigert W., Klebe H., Meffert A., Kaebisch G., Langenfeld A. — С. А., 1973, v. 79, 65781f.
5. Пат. 216258 (1973), Франция/Weigert W., Klebe H., Meffert A., Kaebisch G., Langenfeld A. — С. А., 1973, v. 79, 65781.
6. Пат. 2118935 (1983), Великобритания/Comgall R., Raymond J., Heavon V. — РЖХ, 1984, 15 377.
7. Пат. 3733313 (1972), США/Johnson A., Nudenberg W. — РЖХ, 1974, 61181П.
8. Малиновский М. С. — Окиси олефинов и их производные. М., Госхимиздат, 1961, с. 441.
9. Казарян П. И., Хизанцян Н. М., Геворкян А. А. — ХГС, 1984, № 2, с. 267.
10. Olsen S., Bredoch R. — Chem. Ber., 1938, B. 91, № 8, S. 189.
11. Малиновский М. С., Дрюк В. Г., Авраменко В. И. — ЖОрХ, 1968, т. 4, вып. 10, с. 1725.
12. Баданян Ш. О., Минасян Т. Т., Киноян Ф. С., Паносян Г. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 4, с. 224.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 624—629 (1988 г)

УДК 547.36+547.38

## РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### СХLIV. НОВЫЙ ПУТЬ К ДИЕНАЛЯМ—СТРОИТЕЛЬНОМУ БЛОКУ В СИНТЕЗЕ ИЗОПРЕНОИДОВ. СИНТЕЗ $\alpha$ -ОЦИМЕНОЛА И ТАГЕТОЛА

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VI 1987

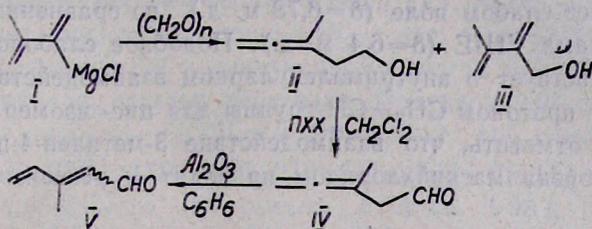
На основе реакции окисления первичных диеновых карбинолов пиридинийхлорохроматом разработаны методы получения ключевых соединений (диеналей) для синтеза изопреноидов. Взаимодействие диеналей с алкильными и аллильными реагентами Гриньяра использовано в синтезе 4-гидрокситерпенов в частности, тагетола и  $\alpha$ -оцименола.

Библ. ссылок 8.

Синтез и изучение функционально замещенных диенов представляют большой интерес благодаря их широкому распространению среди природных и физиологически активных веществ. Именно этим, по-видимому, объясняется то обстоятельство, что из года в год растет число публикаций, посвященных таким системам. Наглядным подтверждением сказанному является синтез ипсенола и Ips-диенола—феромонов короедов на основе диеналей [1]. Однако, хотя к настоящему времени разработано несколько способов построения диеналей, их получение связано с значительными трудностями, поскольку применяются мало-доступные исходные соединения.

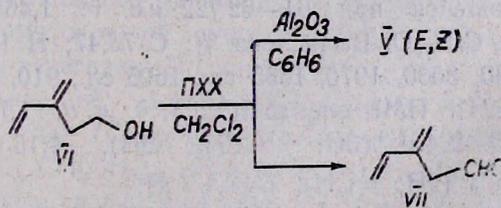
С целью осуществления полного синтеза ряда изопреноидов, тагетола,  $\alpha$ -оцименола и карбинолов из семейства 4-гидрокситерпенов мы сочли целесообразным разработать методы получения диеналей исходя из первичных диеновых и алленовых карбинолов. Ранее было сооб-

щено о синтезе  $\beta$ -алленовых вторичных спиртов и о том, что они под действием пиридинийхлорохромата (ПХХ) в среде хлористого метилена превращаются в  $\beta$ -кетоаллены [2, 3]. В данной работе приводятся результаты взаимодействия 2-метил-3-(1,3-бутадиенил) магнийхлорида (I) с параформом, протекающего региоселективно с образованием смеси II и III в соотношении 9:1, окислением которой ПХХ удалось выделить  $\beta$ -алленовый альдегид IV.



Выяснено, что альдегид IV в присутствии оксида алюминия (как щелочного, так и нейтрального) в бензоле посредством прототропии превращается в 3-метил-2,4-пентадиен-1-аль (V). Соотношение образующихся E-, Z-изомеров V зависит от характера применяемого оксида алюминия. Так, при применении щелочного оксида алюминия изомеризация соединения IV протекает с высокой стереоселективностью с образованием *цис*-V, в случае же нейтрального образуется смесь E- и Z-изомеров в соотношении  $\sim 1:1$ .

Известно, что отличительной особенностью реакций окисления в ряду гомоаллильных систем является то, что наряду с основным процессом имеет место перемещение кратных связей [4]. На примере 3-метил-4-пентен-1-ола нам удалось варьированием как условий реакции, так и обработки реакционной смеси направить окисление в сторону образования либо сопряженного (V), либо несопряженного (VII) альдегидов. Так, окисление соединений VI ПХХ при 20—25° в течение 2,5 ч с пропусканием реакционной смеси через слой силикагеля приводит только к 3-метил-4-пентен-1-олю (VII), при пропускании же реакционной смеси через слой нейтрального оксида алюминия основным продуктом становится сопряженный изомер V, причем в виде E-, Z-форм ( $\sim 1:1$ ). Отметим, что последние получают также при увеличении продолжительности реакции окисления независимо от условий обработки.



Далее нами показано, что реакция 3-метил-2,4-пентадиен-1-оля (V) изобутилмагнийбромидом приводит к тагетолу VIIIa, а с 2-метил-2-пропенилмагнийхлоридом — к E-, Z-оцименулу VIIIb [5].



ленного комплекса. Через 2,5—3 ч (хроматографический контроль) реакционную смесь отфильтровали, осадок промыли хлористым метиле- ном. Растворитель отогнали, а остаток перегнали в вакууме. Выделили 0,6 г (61%) соединения IV. Т. кип. 47—48°/28 мм,  $n_D^{20}$  1,4640. ИК спектр (в  $CCl_4$ ),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1970, 860 ( $CH_2=C=C$ ), 1740 (CHO). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,78 т (3H, =CCH<sub>3</sub>,  $J=3,2$  Гц), 2,97 д. т (2H, CH<sub>2</sub>,  $J_1=J_2=2,3$  Гц), 4,8 кв. т (2H, =CH<sub>2</sub>,  $J_1=3,2$  и  $J_2=2,3$  Гц), 9,82 т (1H, CHO,  $J=2,3$  Гц). Лит. данные [7]: т. кип. 62°/65 мм,  $n_D^{20}$  1,4610.

*цис*-, *транс*-3-Метил-2,4-пентадиен-1-аль (V). а). К 4,08 г (0,04 мо- ля) нейтрального оксида алюминия в 15 мл абс. бензола прилили 0,96 г (0,01 моля) соединения IV и кипятили 1,5 ч, затем отфильтровали, ра- створитель отогнали, остаток перегнали. Получили 0,64 г (66%) сое- динения V, т. кип. 61—62°/21 мм,  $n_D^{20}$  1,5142. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3110, 3025, 1670, 1620, 1590, 995, 935 ( $CH_2=CH-C(CH_3)=CH-CHO$ ), ПМР спектр *цис*-изомера (из смеси),  $\delta$ , м. д.: 1,98 д (3H, =CCH<sub>3</sub>,  $J=1,5$  Гц), 4,9—5,85 м (3H, =CH<sub>2</sub>, =CH), 7,33 д. д (1H, CH<sub>2</sub>=CH,  $J_1=18$  и  $J_2=10,5$  Гц), 10,02 д (1H, CHO,  $J=2,0$  Гц); *транс*-изомера: 2,18 д. д (3H, =CCH<sub>3</sub>,  $J=1,2$  Гц), 6,40 д. д (1H, CH<sub>2</sub>=CH), 9,98 д (1H, CHO,  $J=2,0$  Гц). Остальные сигналы аналогичны сигналам *цис*-изо- мера [8].

б). К суспензии 6,48 г (0,03 моля) ПХХ в 50 мл сухого хлористого метилена прибавили 1,47 г (0,015 моля) соединения VI, перемешивали при 25—30° 2,5 ч (за окончанием реакции следили по ГЖХ). Затем реакционную смесь пропустили через слой нейтрального оксида алюми- ния (~10 г), растворитель удалили, остаток перегнали. Получили 0,71 г (48%) соединения V, т. кип. 60—61°/21 мм,  $n_D^{20}$  1,5144.

3-Метил-4-пентен-1-аль (VII). Аналогично вышеописанному из 1,47 г (0,015 моля) соединения VI и 6,48 г (0,03 моля) ПХХ (пропуска- ли через слой силикагеля ~10 г) получили 0,75 г (52%) VII, т. кип. 58—59°/58 мм,  $n_D^{20}$  1,4685.

ИК спектр  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3100, 3025, 1660, 1590, 990, 910 ( $CH_2=CH-C=CH_2$ ), 1720 (CHO). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 3,17 д (2H, CH<sub>2</sub>,  $J=2,2$  Гц), 4,85—5,27 м (4H, 2CH<sub>2</sub>=), 6,43 д. д (1H, =CH,  $J=18,0$  и 10,0 Гц), 9,42 т (1H, CHO,  $J=2,2$  Гц) [8].

2,6-Диметил-5,7-октадиен-4-ол (VIIIa). К реагенту Гриньяра, полу- ченному из 4,5 г (0,033 моля) изобутилбромиды и 0,8 г (0,033 моля) маг- ния в 30 мл эфира, прибавили по каплям 2,4 г (0,025 моля) соединения V при 20—25°. Через 2 ч реакционную смесь охладили до -5° и гидро- лизовали 5 мл насыщенного раствора хлористого аммония, экстрагиро- вали эфиром, промыли водой, сушили (MgSO<sub>4</sub>). После отгонки рас- творителя остаток перегнали. Получили 2,32 г (60%) соединения VIII a, т. кип. 83—84°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4830. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3370, 3095, 1645, 1605, 1595, 995, 900 ( $CH_2=CH-C(CH_3)=CH$ , OH). ПМР спектр  $\delta$ , м. д.: 0,9 д [6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $J=6,0$  Гц], 0,95—1,9 м (3H, CH, CH<sub>2</sub>), 1,78 ш (3H, =CCH<sub>3</sub>), 3,4 ш (1H, OH), 4,0—4,7 м (1H, CHOH), 4,8— 5,4 м (3H, =CH<sub>2</sub>, =CH), 6,35 д. д (1H, CH<sub>2</sub>=CH *транс*,  $J_1=17,6$  и  $J_2=10,6$  Гц), 6,76 д. д (1H, CH<sub>2</sub>=CH *цис*-). Найдено %: С 77,78; Н 11,81, С<sub>10</sub>Н<sub>18</sub>О. Вычислено %: С 77,92; Н 11,68.

2,6-Диметил-1,5,7-октатриен-4-ол (VIIIб). Аналогично вышеописанному из 3,0 г (0,033 моля) 2-метил-1-хлор-2-пропена, 0,8 г (0,033 моля) магния и 2,4 г (0,025 моля) соединения V получили 2,43 г (64%) VIIIб, т. кип. 92—93 /12 мм,  $n_D^{20}$  1,4972. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3360, 3090, 3030, 1645, 1605, 1595, 990, 900 [ $CH_2=CH-C(CH_3)=CH$ , OH]. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,76 уш. с (6H, =CCH<sub>3</sub>), 2,08—2,35 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2,8 уш (1H, OH), 4,4—5,6 м (6H, 2CH<sub>2</sub>=, =CH, CHOH), 6,38 д. д (1H, CH<sub>2</sub>=CH *транс*,  $J_1=17,8$  и  $J_2=10,7$  Гц), 6,78 д. д (1H, CH<sub>2</sub>=CH *цис*). Лит. данные [5]:  $\delta=6,4$  м. д., CH<sub>2</sub>=CH (для *транс*-VIIIб).

2-Метил-6-метилен-1,7-октадиен-4-ол (IX). Аналогично предыдущему из 0,033 моля 2-метил-2-пропенилмагнийхлорида и 2,4 г (0,025 моля) соединения VII получили 2,36 г (63%) IX, т. кип. 79—80°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4785. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3410, 3095, 3020, 1650, 1600, 1000, 905, 865. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,75 уш. с (3H, =CCH<sub>3</sub>), 2,05—2,5 м (5H, 2CH<sub>2</sub>, OH), 3,5—3,95 м (1H, CHOH), 4,75—5,4 м (6H, 3CH<sub>2</sub>=), 6,35 д. д (1H, CH<sub>2</sub>=CH,  $J_1=18$  и  $J_2=10$  Гц [6]).

### ՉԸԱԿԵՑԱՄ ՄԻՍՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CXIV. ԻՉՈՊՐԵՆՈԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻՄ ԿՍՈՒՌԵՎԱՏՔԱՅԻՆ ՈՂՈՎ ՀԱՆԳԻՍՍՈՑՈՂ ԳԻՆՆԱԿՆԵՐԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ԵՐ ՀԱՆՈՊԱՐԷ.  $\alpha$ -ՕՑԻՄԵՆՈՐ ԵՎ ՏԱԿԵՑՈՐ ՍԻՆԹԵԶԸ

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

Պիրիզինիումը քլորոքրոմատով ստացնալին գիննալին կարբինոլների օքսիդացման սեպիցիալի հիման վրա մշակված է իզոպրենոիդների սինթեզում կիրառվող հանդուցային միացությունների՝ գիննալների, ստացման մեթոդները Գրինյարի ալիլալյին հալիլային սեպիմոտների փոխազդեցությունը գիննալների հետ օդատարածված է 4-հիդրոքսիտերպենների, մասնավորապես սապետոլի, և  $\alpha$ -օցիմենոլի սինթեզում:

### REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXIV. THE NEW ROUTE TO DIENALS- A BUILDING UNITS IN ISOPRENOIDS SYNTHESIS. THE SYNTHESIS OF  $\alpha$ -OCIMENOL AND TAGETOL

S. A. VORSKANIAN, Zh. A. CHOBANIAN and Sh. H. BADANIAN

The methods for preparation of the key compounds (dienals) in the isoprenoids synthesis on the base of primary dienic alcohols oxydation by pyridiniumchlorochromate have been elaborated. The interaction of dienals with Grignard reagents has been used in the synthesis of 4-hydroxyterpenes (tagetol and  $\alpha$ -ocimenol).

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Моисеевков А. М., Лебедева К. В., Ческис Б. А. — Усп. хим., 1984, т. 53, вып. 10, с. 1709.
2. Чобанян Ж. А., Ворсканян С. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 3, с. 167.

3. Ворскляня С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 424.

4. Минасян Т. Т., Киноян Ф. С., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 9, с. 579.

5. Carbers C. F., Scott E. — Tetrah. Lett., 1976, № 6, p. 507.

6. Mori K., Takigawa T., Matsuo T. — Tetrah., 1979, v. 25, № 8, p. 933.

7. Cresson P., Atlani M. — С. г., 1967, v. С 265, p. 942. С. А., 1968, v. 68, 2147С.

8. Karlson S., Froyen P., Skattebol L. — Acta Chem. Scand., 1976, v. 30B, p. 664.

Армянский химический журнал. т. 41, № 10, стр. 629—634 (1988 г.)

УДК 547.833.7

## ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

### XXVII. СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ 3,3-ДИМЕТИЛ-6,7-ДИМЕТОКСИ-4-ОКСО- (ИЛИ 4-ГИДРОКСИ)-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Г. К. АЙРАПЕТЯН, А. П. МИКАЕЛЯН, Э. А. МАРҚАРЯН,  
А. В. ПОГОСЯН, К. Ж. МАРҚАРЯН и З. В. ОГАНЕСЯН

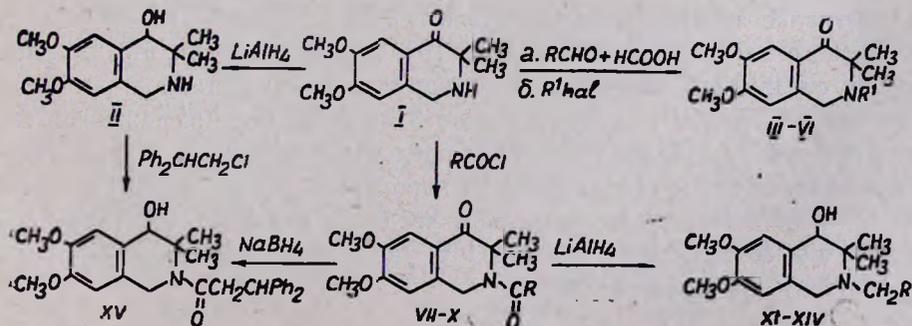
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VI 1987

Изучены возможности N-алкилирования и N-ацилирования 3,3-диметил-6,7-диметоксип-4-оксо-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (I) различными реагентами, а также восстановления карбонильной группы алюмогидридом лития (АГЛ) и боргидридом натрия (БГН). Проверено влияние целевых продуктов на сердечно-сосудистую и центральную нервную системы.

Табл. 2, библиографических ссылок 12.

Ранее нами исследованы различные пути синтеза замещенных изохинолинов, содержащих в четвертом положении спироциклоалкановый или тетрагидропирановый заместители и обладающих спазмолитическими, коронарорасширяющими, адрено- и симпатолитическими свойствами [1—3]. В настоящем сообщении описываются синтез и биологические свойства производных 2,3,6,7-замещенных тетрагидроизохинолинов, содержащих в четвертом положении карбонильную или гидроксильную группы.



VII, XI. R = CH<sub>3</sub>; VIII, XII. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; IX, XIII. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>;  
X, XIV. R = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>.

В замещенном 4-оксоизохинолине (I) [4] кетонная и амидная группы образуют межмолекулярную водородную связь, которая в ИК спектре выявляется сдвигом поглощения  $C=O$ -группы в сторону низких частот на  $20\text{ см}^{-1}$  (от  $1680\text{ см}^{-1}$  в соединении III до  $1660\text{ см}^{-1}$  в I) [5]. В результате нуклеофильность атома азота и реакционность карбонильной группы в замещенном 4-оксоизохинолине I значительно ослаблены. Так, N-метилирование тетрагидроизохинолина I не удается осуществить йодистым метилом, целевой 3,3-диметил-6,7-диметокси-N-метил-4-оксо-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (III) с количественным выходом был получен реакцией Эшвейлера-Кларка [6]. Применением бензальдегида и муравьиной кислоты из замещенного 4-оксоизохинолина I с хорошим выходом (77, 5%) получено N-бензильное производное IV. Синтез последнего непосредственным бензилированием соответствующего 4-оксоизохинолина I хлористым бензилом в запаянной ампуле в спиртовом растворе привел к целевому продукту с 41,5% выходом.

N-Ацилирование 4-оксо-(и гидрокси)изохинолинов I и II хлорангидридами кислот в кипящем хлороформе протекает с высокими выходами.

Понижение реакционной способности карбонильной группы показано ее восстановлением. В частности, карбонильная группа не подвергается восстановлению БГН, а восстанавливается только АГЛ. В случае же N-ацильных производных VII—X АГЛ восстанавливает обе карбонильные группы, а БГН, как и ожидалось, только кетонный карбонил.

Следует отметить также, что 4-оксоизохинолины III и X ни в каких условиях не взаимодействуют с гидроксиламином и аминами. Здесь, очевидно, кроме электронных эффектов [7], определенную роль играет также стерический фактор—наличие двух метильных групп в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе.

Действие производных 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов II—VI и XI—XIV на  $\alpha$ -адренорецепторы и на проведение возбуждения через постганглионарные симпатические нервы [8] изучалось в конечной концентрации 0,05 мМ. Установлено, что все соединения не проявляют существенной активности, за исключением гидрохлорида XIV, который обладает сильным, но не длительным блокирующим влиянием на  $\alpha$ -адренорецепторы семявыносящего протока. В условиях же целостного организма это соединение в дозе 10 мг/кг (внутривенно) проявляет слабую активность.

Изучение антиаритмических свойств гидрохлоридов III—VI и XI—XIV осуществлено в дозах 3 и 5 мг/кг [9]. Опыты показали, что из испытанных соединений наибольшей антиаритмической активностью обладает гидрохлорид VI, который в дозе 3 мг/кг на фоне выраженной гипотензии предупреждает трепетание предсердий в течение 15 мин. Изучение влияния тех же соединений на коронарный кровоток [10] в дозах 0,1; 1,0 и 3,0 мг/кг при внутривенном введении показало, что гидрохлорид III в дозе 0,1 мг/кг в течение 1 ч увеличивает объемную скорость коронарного кровотока на 36%.

## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 (ДГР) в вазелиновом масле, ПМР спектры—на спектрометре «Varian T-60» (США) 60 МГц, химические сдвиги приведены в м. д. (6 шкала) относительно внутреннего стандарта ТМС. Масс-спектр снят на масс-спектрометре МХ-1320 с системой прямого ввода образца в источник ионов. ТСХ проведена на  $Al_2O_3$  II ст. активности, элюент: А—бензол : ацетон (4 : 1); Б—бензол; В—эфир : гексан (3 : 1); Г—бензол : ацетон (2 : 1). Перекристаллизация осуществлена из: а—этанол : эфира; б—гексана; в—этанола; г—эфира; д—бензол : эфира.

*2-Бензил-3,3-диметил-6,7-диметокси-4-оксо-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (IV)*. а. К. 2,35 г (0,01 моля) I прибавляют 4,6 г (0,10 моля) муравьиной кислоты и 13,8 г (0,13 моля) бензальдегида. Реакционную смесь кипятят 9—10 ч, подщелачивают 10% NaOH, экстрагируют хлороформом (2×150 мл), органический слой промывают водой, растворитель отгоняют. Остаток растворяют в абс. эфире и получают гидрохлорид (табл. 2).

Аналогично из I и формальдегида получают 2,3,3-триметил-6,7-диметокси-4-оксо-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин III (табл. 2).

б. Смесь 2,35 г (0,01 моля) I и 1,26 г (0,01 моля) бензилхлорида в 100 мл этанола в запаянной ампуле нагревают на водяной бане 12 ч. Этанол отгоняют, гидрохлорид соединения IV перекристаллизовывают из смеси этанол-эфир, т. пл. 229°, выход 1,5 г (41,5%).

Аналогично взаимодействием I с 3,3-дифенилпропилхлоридом [11] или бромистым аллилом получают гидрохлориды V и VI (табл. 2).

Масс-спектр VI:  $M^+$  = 275(18), 261(8), 260(40), 235(25), 234(100), 232(22), 218(10), 218(10), 206(7), 204(8), 191(9), 190(10), 178(52), 151(70), 150(83), 135(13), 107(16), 96(57), 92(20), 77(18).

*2-Ацетил-3,3-диметил-6,7-диметокси-4-оксо-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (VII)*. К смеси 3,5 г (0,0149 моля) I и 2,04 г (0,02 моля) триэтиламина в 200 мл хлороформа при перемешивании прикапывают 2,46 г (0,02 моля) бромистого ацетила в 50 мл бензола, затем кипятят смесь 8 ч. По окончании реакцию смесь подщелачивают 10% NaOH, хлороформный слой промывают водой, обрабатывают 10% соляной кислотой, хлороформ отгоняют. Остаток кристаллизуется из гексана (табл. 2).

Аналогично взаимодействием 4-оксо- и 4-гидроксипроизводных изохинолина I и II с хлорангидридами бензойной, 3-фенилпропионовой [12] и 3,3-дифенилпропионовой кислот [11] получают N-ацильные производные замещенных 4-оксоизохинолинов VIII—X и N-(3,3-дифенил-)пропионильное производное 4-гидроксиизохинолина XV (табл. 2).

*4-Гидрокси-3,3-диметил-6,7-диметокси-2-(3,3-дифенилпропионил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (XV)*. К 4,4 г (0,01 моля) соединения X, растворенного в 100 мл метанола, при 0—5° небольшими порциями добавляют 0,75 г (0,2 моля)  $NaNH_4$ . Продолжают перемешивание смеси при 0—5° 4 ч, оставляют на ночь, метанол отгоняют, к остатку добавляют 100 мл воды, экстрагируют хлороформом, после отгонки которого

остаток кристаллизуется из эфира, т. пл. 159—160° (д), выход 29 г (72, 3%).

Таблица I'

Данные ИК и ПМР спектров соединений II—XV

Соединение	ИКС, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	ПМР спектр, растворитель, $\delta$ , м. д.
1	2	3
II	1590—1610 (C=C, аром.), 2800—3400 (шир. полоса ОН) и 3280, 3315 (N—H)	Ацетон $d_n$ : 1,1 с (6H, 2CH <sub>3</sub> ); 3,7 с (6H, 2CH <sub>3</sub> O); 3,8 с (2H, ArCH <sub>2</sub> N); 4,1 с (1H, CHOH); 6,5 и 6,9 с (2H, H-аром.)
III	1590—1610 (C=C, аром.), 1680 (C=O)	CDCl <sub>3</sub> : 1,3 с (6H, 2CH <sub>3</sub> ); 2,4 с (3H, NCH <sub>3</sub> ); 3,8 с (2H, ArCH <sub>2</sub> N); 3,8 с (6H, 2CH <sub>3</sub> O); 6,6 и 7,4 с (2H, H-аром.)
IV*	—	DMCO $d_0$ : 1,7 с (6H, 2CH <sub>3</sub> ); 3,8 с (6H, 2CH <sub>3</sub> O); 4,3 и 4,5 с (4H, 2ArCH <sub>2</sub> N); 6,9 и 7,3 с (2H, H-аром.); 7,4—7,6 м (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
V*	—	CD <sub>3</sub> OD: 1,7 с (6H, 2CH <sub>3</sub> ); 2,4 м (2H, —CH <sub>2</sub> —); 4,0 с (6H, 2CH <sub>3</sub> O); 3,8—4,2 м (3H, CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> N и ArCH); 7,3—7,8 м (12H, H-аром.)
VI*	—	CD <sub>3</sub> OD: 1,8 с (6H, 2CH <sub>3</sub> ); 3,9 е—4,2 с+т (8H, 2CH <sub>3</sub> O + CH—CH <sub>2</sub> N); 4,8 с (2H, ArCH <sub>2</sub> N); 5,6—6,2 м (3H, CH <sub>2</sub> =CH—); 7,2 и 7,6 с (2H, H-аром.)
VII	1590—1610 (C=C, аром.), 1640 (C=O, амидн.), 1660 (C=O)	CDCl <sub>3</sub> : 1,7 с (6H, 2CH <sub>3</sub> ); 2,2 с (3H, CH <sub>3</sub> CO); 3,9 д (6H, 2CH <sub>3</sub> O); 4,5 с (2H, ArCH <sub>2</sub> N); 6,6 и 7,3 с (2H, H-аром.)
VIII	1590—1615 (C=C, аром.), 1640 (C=O, амидн.), 1665 (C=O)	—
IX	1590—1600 (C=C, аром.), 1660 (C=O, амидн.), 1670 (C=O)	CCl <sub>4</sub> : 1,7 с (6H, 2CH <sub>3</sub> ); 2,2—2,7 м (4H, ArCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO); 3,8 с (6H, 2CH <sub>3</sub> O); 4,5 с (2H, ArCH <sub>2</sub> ); 6,6 и 7,3 с (2H, H-аром.); 7,2 с (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
X	—	DMCO, $d_c$ : 1,5 с (6H, 2CH <sub>3</sub> ); 2,9 т (1H, Ar <sub>2</sub> CH); 3,2 д (2H, CH <sub>2</sub> CO); 3,65 с и 3,85 с (6H, 2CH <sub>3</sub> O); 4,5 с (2H, ArCH <sub>2</sub> N); 6,8—7,2 т (12H, H-аром.)
XII*	1595—1610 (C=C, аром.), 2750—2950 (NH), 3100—3600 (O—H, ассоц.)	—
XIII*	1590—1610 (C=C, аром.), 2600—2800 (NH), 3100—3600 (O—H, ассоц.)	CD <sub>3</sub> OD: 1,3 с и 1,6 с (6H, 2CH <sub>3</sub> ); 2,2 м (2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ); 2,7 т (2H, CH <sub>2</sub> N); 3,3 с (1H, ArCHOH); 3,8 с (6H, 2CH <sub>3</sub> O); 4,4 д (2H, ArCH <sub>2</sub> N); 6,8—7,3 м (7H, H-аром.)

1	2	3
XIV*	1590—1600 (C=C, аром), 30,0—3300 (O—H, ассоц)	CD <sub>3</sub> OD: 1,0—1,3 с (6H, 2CH <sub>3</sub> ); 2,4—3,5 м (4H, Ar <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> + 1H, CHOH); 3,7 с (6H, 2CH <sub>3</sub> O); 3,8—4,4 м (4H: ArCH <sub>2</sub> N + NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ); 6,7 и 6,9 с; 7,2 и 7,4 м (12H, H-аром.)
XV	1595—1610 (C=C, аром), 1645 (C=O, амидн.), 3500 (O—H)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N: 1,7 с (6H, 2CH <sub>3</sub> ); 3,3 д (2H, CHCH <sub>2</sub> CO); 3,7 и 3,8 с (6H, 2CH <sub>3</sub> O); 6,9—7,4 м (12H, H-аром.)

\* Приводятся данные спектров гидрохлоридов.

2-Бензил-4-гидрокси-3,3-диметил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (XII). К суспензии 0,85 г (0,022 моля) АГЛ в 25 мл ТГФ прибавляют 4,4 г (0,010 моля) VIII и смесь кипятят 12 ч. Затем комплекс АГЛ и его избыток разлагают 10% NaOH, отфильтровывают, растворитель отгоняют. Остаток растворяют в эфире и получают гидрохлорид (табл. 2).

Таблица 2

N-Замещенные 3,3-диметил-6,7-диметокси-4-оксо- (или 4-гидрокси)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины II—XIV

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %				R <sub>f</sub> (система)
			C	H	N	Cl	C	H	N	Cl	
II*	81	205—207 (а)	—	—	4,69	12,80	—	—	5,11	12,96	0,23 (А)
III*	98	221—222 (б)	—	—	5,04	12,62	—	—	4,89	12,42	0,76 (А)
IV*	41	229—230 (в)	66,06	6,92	3,82	10,01	66,38	6,69	3,87	9,79	0,61 (А)
V*	75	259—260 (в)	—	—	3,40	7,13	—	—	3,02	7,60	0,75 (А)
VI*	83	244—245 (а)	—	—	4,40	11,38	—	—	4,49	11,37	0,69 (А)
VII	38	131—132 (г)	64,50	6,63	5,44	—	64,96	6,90	5,04	—	0,65 (А)
VIII	92	136—137 (г)	70,71	6,18	4,03	—	70,81	6,23	4,13	—	0,33 (Б)
IX	83	128—129 (д)	72,46	7,20	3,41	—	71,91	6,86	3,81	—	0,44 (Б)
X	93	163—164 (г)	75,60	6,96	3,41	—	75,83	6,59	3,15	—	0,51 (Б)
XI*	45	75—76 (а)	59,80	8,21	4,81	12,20	59,68	8,01	4,64	11,76	0,39 (Б)
XII*	70	193—200 (а)	66,25	7,03	3,42	10,18	65,99	7,20	3,85	9,75	0,80 (А)
XIII*	43	207—209 (а)	—	—	3,35	8,95	—	—	3,57	9,05	0,34 (Б)
XIV	42	205—207 (а)	—	—	3,30	8,06	—	—	2,99	7,56	0,6 (Б)
XV	92	159—160 (д)	76,06	6,71	2,74	—	75,78	7,01	3,14	—	0,49 (Г)

\* Приводятся данные гидрохлоридов.

Аналогично восстановлением амидов VII, IX и XV получают гидрохлориды XI, XIII, XIV (табл. 2).

## ԻԶՈՔԻՆՈԼԻՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXVII. N-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 3,3-ԴԻՄԵԹԻԼ-6,7-ԴԻՄԵԹՕԲՍԻ-4-ՕՔՍՈ-(ԿԱՄ 4-ՀԻԴՐՕՔՍԻ)-1,2,3,4-ՏԵՏՐԱԷԻԴՐՈՒԶՈՔԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Կ. ՀԱՅՐԱՊԵՏԻԱՆ, Հ. Պ. ՄԻԿԱԵԼԻԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ, Ա. Վ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ,  
Կ. Ժ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Զ. Վ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՅՅԱՆ

3,3-Դիմեթիլ-6,7 - դիմեթօքսի-4- օքսո-1,2,3,4- տետրահիդրոիզոքինոլինի կառուցում առկա կետոնային և ամինային խմբերը օգտագործված են նոր կենսաբանական ակտիվ միացությունների ստացման համար: Ուսումնասիրված են ամինային խմբի N-ալկիլացման և N-ացիլացման, ինչպես նաև կետոնային խմբի վերականգնման հնարավորությունները տարբեր ուղղանիմաներով:

## ISOQUINOLINE DERIVATIVES

### XXVII. SYNTHESIS AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF N-SUBSTITUTED 3,3-DIMETHYL-6,7-DIMETHOXY-4-OXO-(OR-4-HYDROXY)-1,2,3,4-TETRAHYDROISOQUINOLINES

G. K. HAYRAPETIAN, H. P. MIKAELIAN, E. A. MARKARIAN,  
A. V. POGHOSSIAN, K. Zh. MARKARIAN and Z. V. HOVHANISSIAN

Amino and keto-groups of 3,3-dimethyl-6,7-dimethoxy-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline have been used for the preparation of the new biological active compounds. N-alkylation and N-acilation of aminogroup as well as the reduction of keto-group with lithium aluminum hydride or sodium borohydride have been studied. The influence of the title compounds on cardio-vascular as well as central nervous systems has been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Миджоян А. Л., Маркарян Э. А., Арустамян Ж. С., Марашян Э. С. — ХГС, 1971, № 5, с. 637.
2. Маркарян Э. А., Арустамян Ж. С., Василян С. С., Маркарян К. Ж. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 10, с. 829.
3. Айрапетян Г. К., Арустамян Ж. С., Партев Д. З., Саркисян Л. М., Маркарян Э. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 11, с. 707.
4. Harcourt D. N., Waigh P. D. — J. Chem. Soc. (C) — 1971, № 5, p. 967.
5. Беллами Л. — Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М., Мир, 1971, с. 164.
6. Benneville P. L., Macartney J. H. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 7, p. 3073.
7. Leseche B., Gilbert J., Viel C. — J. Het. Chem., 1981, v. 18, № 1, p. 143.
8. Авакян О. М. — Фарм. и токс., 1984, т. 47, № 5, с. 104.
9. Берн Г. — Функции химических передатчиков вегетативной нервной системы. М., ИЛ, 1961, с. 45.
10. Қаверина Н. В. — Фарм. и токс. 1958, т. 21, № 1, с. 39.
11. Пат. 244655 (1948), США/Bockmuhl M., Erhart G., Eisleb O., Stein L. — С. А., 1949, v. 43, p. 1810h.
12. Bergs H., Wittfeld C., Frank H. — Ber., 1934, v. 67B, № 3, p. 1617.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 1,2,4- И 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛЬНЫХ ПОЛИХЕЛАТОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

К. С. МАРГАРЯН, С. А. САРГИСЯН, В. Б. ГАВАЛЯН, Г. В. АСРАТЯН,

Ф. С. КИНОЯН и **Э. Г. ДАРБИЯН**

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 V 1987

В работе электрохимическим методом синтезированы 1,2,4-триазольные и 3-амино-1,2,4-триазольные полихелаты железа, кобальта и никеля. Установлено, что комплексообразование происходит в анодном пространстве. Исследовано строение и термическое поведение полученных полихелатов, идентифицированы продукты термического разложения полихелатов в области температур 20—500°.

Рис. 4, табл. 1, библиографических ссылок 14.

В предыдущих работах [1, 2] электрохимическим методом были синтезированы триазольные полихелаты некоторых двухвалентных металлов.

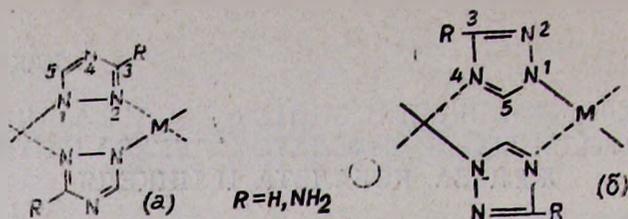
В продолжение этих исследований в настоящей работе обсуждаются данные по электрохимическому синтезу (ЭС) и строению 1,2,4-триазольных (ТР) и 3-амино-1,2,4-триазольных (АТР) полихелатов двухвалентных железа, кобальта и никеля в водной среде. Изучены также их основные термические свойства.

ЭС полихелатов в электролизёре с диафрагмой показал, что в водной среде комплексообразование происходит в анодном пространстве в результате электрорастворения анода в присутствии азота, аналогично работе [3].

Первоначально происходит адсорбция ТР или АТР, последующее депротонирование которых приводит к образованию полихелатов, выпадающих из раствора.

Не исключено также, что ТР и АТР как слабые органические кислоты диссоциируют на анионы, которые затем соединяются с катионами металлов [4].

В полихелатах N—M  $\sigma$ -связь образуется за счет азота иминной группы триазольного кольца, координационная же связь может образоваться в результате донорно-акцепторного взаимодействия «пиридиновых» атомов азота N<sub>2</sub> или N<sub>4</sub> с атомом металла. Координация по атому N<sub>2</sub> более предпочтительна, т. к. в этом случае имеет место образование шестичленного хелатного узла (а), в отличие от восьмичленного, в случае координации по N<sub>4</sub> (б).



Состав и строение полихелатов подтверждены данными ИК спектроскопии, а также результатами элементного и термогравиметрического (ТГА) анализов. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что эти соединения рентгеноаморфны. Полученные соединения представляют собой окрашенные неплавкие порошки, не растворимые в воде и органических растворителях.

Обращает на себя внимание тот факт, что полихелаты содержат различное количество связанной воды, хотя количество лигандов, координирующихся с ионами металлов, во всех соединениях равно двум (табл.).

Таблица  
Свойства 1,2,4-триазольных и 3-амино-1,2,4-триазольных полихелатов

№	Элементарное звено полихелата	Цвет полихелата	Количество связанной воды		Выход по азоту, %	Элементный анализ			
			вычислено, %	найдено по ТГА, % (°C)		найдено / вычислено * %			
						C	H	N	M
I	$(C_2H_2N_3)_2Fe \cdot H_2O$	Светло-коричневый	8,5	8,0 (150)	100	22,30	2,38	39,73	27,70
						22,80	2,84	40,03	26,60
II	$(C_2H_2N_3)_2Co \cdot 2H_2O$	Коричневато-красный	15,6	17,6 (155)	80	20,41	3,70	35,90	24,86
						20,78	3,46	36,37	25,44
III	$(C_2H_2N_3)_2Ni \cdot 2H_2O$	Голубой	15,6	16,6 (190)	98,5	20,80	3,37	35,80	24,93
						20,83	3,40	36,40	25,40
IV	$(C_2H_3N_4)_2Fe \cdot H_2O$	Коричневый	7,5	9,8 (130)	85	19,30	3,80	45,90	24,00
						20,00	3,33	46,60	23,34
V	$(C_2H_3N_4)_2Co \cdot 2H_2O$	Красновато-розовый	13,8	14,9 (200)	81,3	17,56	4,13	41,94	21,87
						18,39	3,83	42,92	22,58
VI	$(C_2C_3N_4)_2Ni \cdot 3H_2O$	Светло-зеленый	19,4	21,3 (210)	91	17,08	3,87	41,08	20,67
						17,20	4,30	40,18	21,90

В отличие от исходного лиганда (ТР) в ИК спектрах соединений I—III (рис. 1) полностью отсутствуют полосы поглощения при 943 и 1181  $см^{-1}$ , характерные для деформационных колебаний N—H [5, 6], валентные колебания N—H-группы в твердом ТР не проявляются. По данным работы [6, 7], в области 600—800  $см^{-1}$  расположены торсионные колебания триазольного кольца  $N_1$  и  $N_2$ , по изменению активности и относительной интенсивности которых можно судить о координации ТР и АТР. Из рис. 1 видно, что полоса поглощения в области 630  $см^{-1}$  прак-

тически отсутствует и интенсивность полос поглощения меняется в области  $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$ . Спектроскопическая картина в этой области, как видно из рис. 1 и 2, меняется плавно, что свидетельствует в пользу координации по атому  $N_2$ , на что указывают авторы работы [8]. Выше отмечалось, что ТР в твердом виде, по литературным [5, 6, 9] и нашим данным, не дает поглощения свободной связи  $N\text{--}H$ , а наблюдается сплошное поглощение в области  $3200\text{--}2400\text{ см}^{-1}$  с несколькими максимумами. Обсуждение поглощения свободной связи  $N\text{--}H$  в полученных нами соединениях еще более затруднено из-за присутствия в них связанной воды, поэтому обсуждаются полосы поглощения, характерные для деформационных  $N\text{--}H$  колебаний. Некоторые отличия в ИК спектрах соединений I—III в области  $1070\text{--}1340\text{ см}^{-1}$ , по-видимому, обусловлены разной природой металла-комплексобразователя.

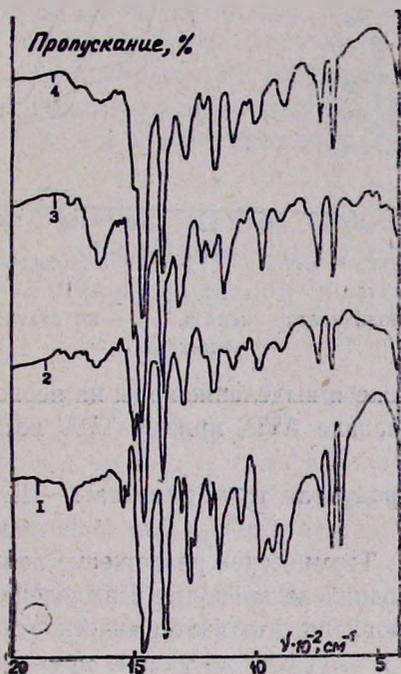


Рис. 1. ИК спектры ТР и полихелатов на его основе в вазелиновом масле: 1 — ТР, 2 — полихелата железа, 3 — кобальта, 4 — никеля.

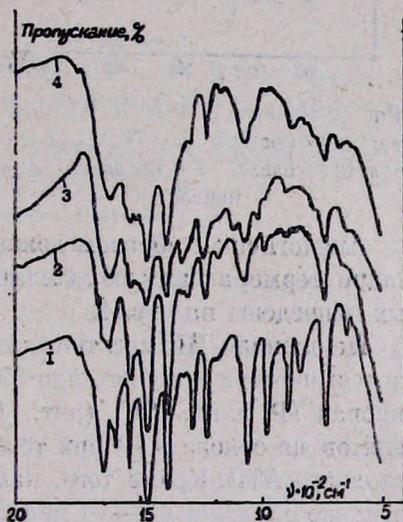


Рис. 2. ИК спектры АТР и полихелатов на его основе в вазелиновом масле: 1 — АТР, 2 — полихелата железа, 3 — кобальта, 4 — никеля.

ИК спектры АТР и полученных на его основе полихелатов (рис. 2) были сопоставлены со спектрами АТР и его молекулярных комплексов, приведенных в работе [10]. Как видно из рис. 2, ИК спектры АТР и полихелатов на его основе довольно близки, а некоторые отличия в области  $1540\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ , по всей вероятности, обусловлены наложением полос поглощения деформационных колебаний  $N\text{--}H$ -группы в АТР [11] и связанной воды [12].

По данным ТГА (рис. 3 и 4), термическое разложение полученных соединений, за исключением соединения I, имеет стадийный характер. Первая стадия в температурной области  $40\text{--}210^\circ$ , а вторая— $210\text{--}480^\circ$ .

На первой стадии полихелаты теряют в весе от 8 до 22, а во второй стадии 50—55%. Предположение о том, что на первой стадии термического разложения отщепляется именно связанная вода, подтверждено изотермическим нагреванием соединений I—VI с последующим анализом жидких продуктов деструкции. Методом ГЖХ однозначно установлено, что изотермическое нагревание образцов I—III при 150—190° приводит к выделению в качестве единственного продукта связанной воды.

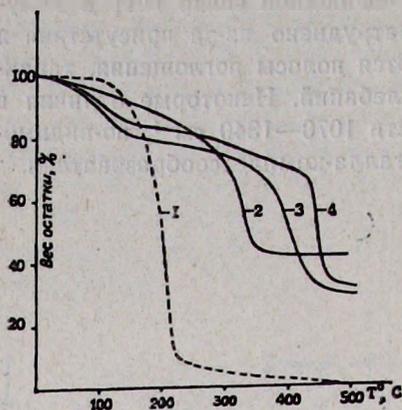


Рис. 3. Кривые ТГА ТР и полихелатов на его основе: 1 — ТР, 2 — полихелата железа, 3 — кобальта, 4 — никеля.

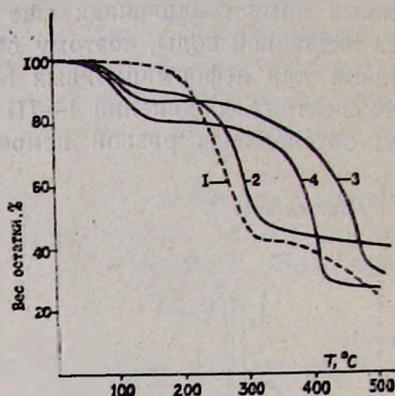


Рис. 4. Кривые ТГА АТР и полихелатов на его основе: 1 — АТР, 2 — полихелата железа, 3 — кобальта, 4 — никеля.

Аналогичным образом доказано также и выделение воды на первой стадии термораспада полихелатов на основе АТР, кривые ТГА которых приведены на рис. 4.

По данным ИК спектроскопии, в продуктах термораспада I—III в изотермических условиях при 320°—410° соответственно был идентифицирован ТР, т. пл. 121° (лит. [13] 121°). Термическое разложение полихелатов на основе АТР при тех же условиях не приводит к выделению исходного АТР. Кроме того, нами установлено, что изотермическое нагревание образцов IV—VI при 240, 340 и 350°, соответственно приводит к образованию аммиака и воды. Наличие аммиака в продуктах термораспада полихелатов на основе АТР подтверждено качественно реактивом Несслера.

Рассмотрение литературных данных [2—6, 8—10, 14] и данных, полученных в настоящей работе, дает основание предполагать, что ТР и АТР являются лигандами, выполняющими роль мостика при образовании полиядерных координационных соединений — полихелатов.

#### Экспериментальная часть

Электрохимический синтез соединений I—VI осуществляли по методике, описанной в работе [1, 2] в электролизере с диафрагмой и без диафрагмы. В качестве растворителя использовали воду. Образующееся вещество в процессе электролиза осаждается на дне ванны, затем фильтруется, промывается ацетоном или эфиром и высушивается до постоян-

ной массы. ТГА соединений проводили на воздухе, на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) системы «Паулик-Паулик-Эрдей». Навеска образцов составляла 80—100 мг, скорость повышения температуры 5°/мин.

Изотермическое нагревание образцов I—VI проводили в откакумированных ( $10^{-2}$  Торр) и запаянных стеклянных ампулах в течение 1 ч. Ампулы с образцами помещали в печь нагретую до необходимой температуры, которая поддерживалась с точностью  $\pm 2^\circ$ . После нагревания ампулы охлаждали до комнатной температуры и вскрывали. Жидкие продукты деструкции, конденсирующиеся в холодной зоне ампулы, анализировали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД, детектор-катарометр, колонка 1,5 м  $\times$  3 мм, наполненная инертном AW-НМДС + 10% карбовакса 20М, скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин, температура испарителя 200°, скорость повышения температуры 8° мин. Твердые продукты деструкции идентифицировали по температуре плавления и методом ИК спектроскопии. ИК спектры образцов и продуктов деструкции сняты на приборе UR-20 и «Specord UV-VIS» в вазелиновом масле или в виде прессованных таблеток с бромистым калием.

ԻՐԿՎԱԼԵՆՏ ԵՐԿԱԹԻ, ԿՈՐԱԼՏԻ ԵՎ ՆԻԿԵԼԻ 1,2,4- և 3-ԱՄԻՆՈ-1,2,4 - ՏՐԻԱԶՈԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻԽԵԼԱՏՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶԸ

Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐԻԱՆ, Ս. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Բ. ԳԱՎԱԼԻԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՐԱԹՅԱՆ,  
Յ. Ս. ԲԻՆՈՅԱՆ և **Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆԻԱՆ**

Էլեկտրաքիմիական մեթոդով սինթեզված են երկաթի, կոբալտի և նիկելի 1,2,4-տրիազոլային և 3-ամինո-1,2,4-տրիազոլային պոլիխելատներ: Ցույց է տրված, որ կոմպլեքսագոյացումը տեղի է ունենում անոդային մարզում: Հետազոտված է նրանց կառուցվածքը և թերմիկ հատկությունները 20—500°C տիրույթում:

## THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF 1,2,4- AND 3-AMINO-1,2,4-TRIAZOLE POLYCHELATES CONTAINING DOUBLE VALENT-METAL: IRON, COBALT AND NICKEL

K. S. MARGARIAN, S. A. SARGISSIAN, V. B. GAVALIAN, G. B. HASRATIAN,  
F. S. KINOYAN and **E. G. DARBINIAN**

The method of electrochemical synthesis of 1,2,4- and 3-amino-1,2,4-triazole polychelates containing iron, cobalt and nickel has been worked out. It has been established that chelatoformation takes place in anode space. The structure and thermal behaviour of the polychelates as well as the nature of the products of their thermal decomposition in 20—500°C temperature range have been investigated.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аракелян Н. М., Папаян С. А., Исабекян С. Е., Дарбинян Э. Г. — Электрохимия, 1983, т. 19, № 7, с. 940.
2. Аракелян Н. М., Папаян С. А., Исабекян С. Е., Дарбинян Э. Г. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 6, с. 406.

3. Маргарян К. С., Саргисян С. А., Аракелян Н. М., Васильев Ю. Б. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 349.
4. Богдашов Н. Н., Гарновский А. Д., Осипов О. А., Григорьев В. П., Гонтмахер Н. М. — ЖОХ, 1976, т. 46, № 3, с. 675.
5. Baugard D., Le Galve N., Saint Roch B., Novak A. — J. Chem. Phys., 1967, v. 64, № 12, p. 5152.
6. Haasnoot J. G., Ger Vos, Groeneveld W. L. — Z. Naturforsch., 1977, B 32b, № 11, p. 1421.
7. Гринштейн В. Я., Страздин А. А., Гринвалде А. К. — ХГС, 1970, № 2, с. 248.
8. Лавренова Л. Г., Ларионов С. В., Гранкина З. А., Икорский В. Н. — ЖНХ, 1983, т. 28, № 2, с. 442.
9. Мельников В. В., Столпакова В. В., Гидаспов Б. В. — ХГС, 1972, № 11, с. 1567.
10. Леонова Т. Г., Лавренова Л. Г., Ларионов С. В., Икорский В. Н., Гранкина З. А. — Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1984, вып. 1, № 2, с. 82.
11. Чипен Г. И., Гринштейн В. Я. — Изв. АН Лат. ССР, сер. хим., 1962, № 3, с. 401.
12. Накамото К. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М., Мир, 1966, с. 214.
13. Potts K. T. — Chem. Rev., 1961, v. 61, № 2, p. 108.
14. Vos G., De Kok A J., Verschoor G. C. — Z. Naturforsch., 1981, B36b, № 7, S. 809.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 640—645 (1988 г.)

УДК. 541.64.68+678.744.422

### ТРЕТИЧНЫЕ АМИНОСПИРТЫ-ПЕРЕДАТЧИКИ ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА В РАСТВОРЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Г. С. СИМОНЯН, **Б. М. СОГОМОНЯН**, Ш. В. ДОДОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 I 1987

Изучено влияние фенилдиэтанол-(Ф), триэтанол-(Т), этилдиэтанол-(Э) и диэтилэтанолминов (Д) на среднюю степень полимеризации акрилонитрила (АН), инициированной азонобутиронитрилом (АИБН) в диметилформамиде (ДМФ). Найдена симбатность между числом спиртовых групп в молекуле аминоспиртов и способностью последних к передаче цепи.

Определены константы скорости передачи цепи перечисленными аминоспиртами в интервале температур от 40 до 60°.

Рис. 3, табл. 3, библиографические ссылки 24.

Ранее нами было изучено влияние Ф, Т, Э и Д на скорость полимеризации и инициирования АН в растворе ДМФ, инициированной пероксидом бензоила (ПБ) [1—4]. Было установлено, что с увеличением числа спиртовых групп в молекуле амина эффективность инициирования (F) увеличивается. Интересно было изучить влияние тех же аминоспиртов на среднюю степень полимеризации ( $\bar{P}$ ) с целью выяснения, симбатно ли изменяется способность аминоспирта к передаче цепи с увеличением числа спиртовых групп в его молекуле.

При применении систем амин—пероксид в качестве инициаторов полимеризации возможно дополнительное влияние продуктов окисления аминов на все элементарные акты. Это осложняет выяснение меха-

низма действия аминов, поэтому целесообразнее изучать влияние аминов в отсутствие пероксида.

В этой связи применение АИБН в качестве инициатора должно упростить суждение о роли аминов в различных актах полимеризации, т. к. исключается возможность непосредственного взаимодействия с инициатором [5—8], система избавляется от осложнений, вызванных продуктами такого взаимодействия, и облегчается суждение о роли аминов в акте передачи цепи, т. к. передачей цепи АИБН можно пренебречь [9].

### Экспериментальная часть

Полимеризацию АН проводили в растворе ДМФ в интервале температур 40—60°. Инициатором служил АИБН, перекристаллизованный из метанола. АН, предварительно промытый от ингибитора раствором NaOH, сушили над CaCl<sub>2</sub> и перегоняли. ДМФ сушили над CaCl<sub>2</sub> и перегоняли. Ф очищали перекристаллизацией из метанола. Т, Э и Д очищали перегонкой в вакууме в атмосфере гелия и хранили в темноте. Кинетику полимеризации изучали dilatометрически [10]. При 10% конверсии полимер осаждался этанолом, содержащим ингибитор полимеризации (гидрохинон). Полимер неоднократно промывался водой, затем этанолом и высушивался в вакууме при 40°. Средняя молекулярная масса  $\bar{M}$  полиакрилонитрила определялась вискозиметрически в ДМФ при 25° по формуле:

$$[\eta] = 3,92 \cdot 10^4 [M]^{0,75} \quad [11].$$

### Полученные результаты и их обсуждение

Изучение влияния указанных аминов на скорость полимеризации АН (рис. 1) показало, что они практически не действуют на скорость полимеризации. Графическая зависимость  $1/P$  от  $[A]/[АН]$  (рис. 2), вытекающая из уравнения Майо-Багдасаряна,

$$\frac{1}{P} = (1 + \alpha) \frac{K_{об} W_{пм}}{K_p^2 [АН]^2} + C_{АН} + C_I \frac{[J]}{[АН]} + C_{SH} \frac{[SH]}{[АН]} + C_p \frac{[P]}{[АН]} + C_A \frac{[A]}{[АН]}$$

дает возможность рассчитать коэффициент передачи цепи ( $C_{пер}$ ) и константу скорости передачи цепи ( $K_{пер}$ ) через молекулу аминспирта. Мы пользовались упрощенным вариантом уравнения Майо-Багдасаряна.

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + C_{пер} \frac{[A]}{[АН]}$$

Известно, что АИБН в передаче цепи не участвует [9], а коэффициент передачи через АН мал:  $\approx 10^{-5}$  [12]. Что касается растворителя как передатчика, то его концентрация практически остается неизменной. Кроме того, константа передачи цепи через ДМФ—величина малая:  $\approx 10^{-4}$  [13—15].

Из табл. 1 видно, что с увеличением числа гидроксильных групп в молекуле аминок спирта коэффициент передачи цепи увеличивается, а энергия активации передачи уменьшается. Следует подчеркнуть, что имеет место линейная зависимость между  $\lg C$  и числом гидроксильных групп в молекуле аминок спирта. Величина  $\lg C$  для Ф ложится на прямую с абсциссой  $\Pi_{OH} = 4$ . Аналогичный факт был замечен в графической зависимости  $\lg F - \Pi_{OH}$  [4].

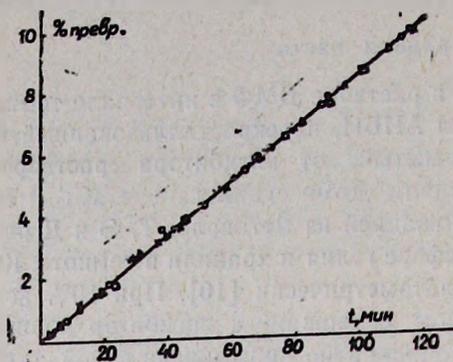


Рис. 1. Кривая зависимости глубины превращения АН в ДМФ от времени в присутствии различных аминов. моль/л: [АН] = 3,5; [АИБН] = 0,07; [Амин] = 0,1.  $t^\circ = 40^\circ$ , ● — без амина,  $\Delta$  — Ф,  $\circ$  — Т,  $\times$  — Э,  $\square$  — Д.

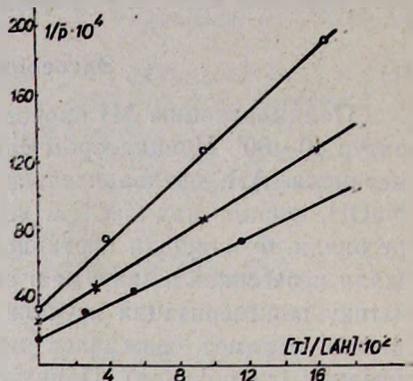


Рис. 2. Зависимость  $1/\bar{P}$  от  $[T]/[АН]$  в интервале температур  $40-60^\circ$ .

Таблица 1

Амин	$C_{пер.} \cdot 10^2$			$E_{пер.} - E_p$ , кДж/моль	$A_{пер.}/A_p$ $10^{-6}$	$E_{пер.}$ , кДж/моль	$A_{пер.} \cdot 10^{-12}$ , л/моль
	$40^\circ$	$50^\circ$	$60^\circ$				
Ф	6,8	9,5	12,8	26,4	0,136	47,3	0,34
Т	5,0	7,0	10,2	29,7	0,421	50,6	1,08
Э	4,1	6,0	8,8	33,5	1,420	54,4	3,63
Д	2,6	4,0	6,0	37,3	3,880	58,2	9,94

Такая же закономерность получена при полимеризации стирола в водных эмульсиях [16] и акриламида в водном растворе [17]. При полимеризации винилацетата в массе [18] получено:

$$C_{пер.}^T = 1,8 \cdot 10^2 \exp(-25,1 \text{ кДж/моль} / RT)$$

$$C_{пер.}^Э = 3,3 \cdot 10^4 \exp(-31,8 \text{ кДж/моль} / RT)$$

$$C_{пер.}^Д = 2,0 \cdot 10^5 \exp(-41,8 \text{ кДж/моль} / RT)$$

С первого взгляда картина та же: с уменьшением числа ОН-групп происходит одновременное увеличение  $E_{пер.} - E_p$  и  $A_{пер.}/A_p$ , только с той разницей, что у нас порядок предэкспонента не изменяется.

Используя значения константы скорости роста для двух температур  $K_p = 475$  при  $20^\circ$  и  $K_p = 1340$  при  $60^\circ$  (л/моль·с) [19] и  $E_p$

[20, 21], получаем  $K_p = 2,56 \cdot 10^5 \exp(-20,9 \text{ кДж/моль/RT})$ . С помощью этих величин получаем:

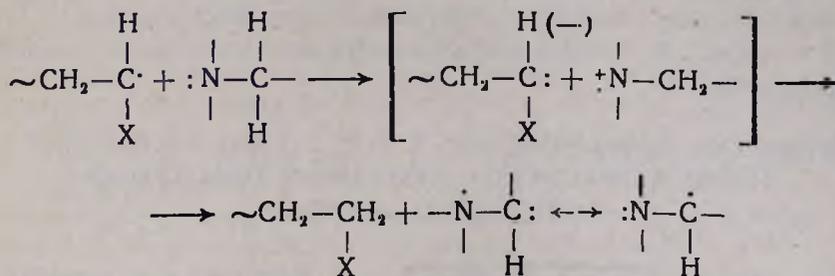
$$K_{\text{пер.}}^{\Phi} = (0,34 \pm 0,01) \cdot 10^{12} \exp(-47,3 \pm 0,84 \text{ кДж/моль/RT}) \text{ л/м} \cdot \text{с}$$

$$K_{\text{пер.}}^{\Gamma} = (1,08 \pm 0,02) \cdot 10^{12} \exp(-50,6 \pm 1,3 \text{ кДж/моль/RT}) \text{ л/м} \cdot \text{с}$$

$$K_{\text{пер.}}^{\Xi} = (3,63 \pm 0,02) \cdot 10^{12} \exp(-54,4 \pm 0,84 \text{ кДж/моль/RT}) \text{ л/м} \cdot \text{с}$$

$$K_{\text{пер.}}^{\Delta} = (9,94 \pm 0,03) \cdot 10^{12} \exp(-53,2 \pm 1,3 \text{ кДж/моль/RT}) \text{ л/м} \cdot \text{с}$$

В [22] механизм акта передачи цепи через амин представлен следующим образом:



Автор получил  $E_{\text{пер.}} = a + bI$  и  $C_{\text{пер.}} = A - BI$ , где  $I$  — потенциал ионизации амина.

Таблица 2

Соед.	NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
$I, \text{ эв}$	10,25	7,7	9,32	7,5	11,65	10,25	12,99	10,85	9,245	8,5

Таблица 3

Амин	Ф	Т	Э	Д
$I, \text{ эв}$	4,26	4,9	5,65	6,5
$\mu$	4,3	3,57	2,37	1,66

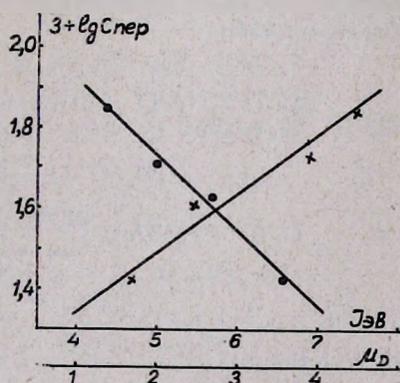


Рис. 3. Зависимость  $\lg C_{\text{пер.}}$  от  $\mu$  и  $I$  при температуре 40°.

Представляет интерес выяснить, имеют ли место эти соотношения применительно к аминоспиртам. Трудность заключается в том, что в литературе нет данных о потенциале ионизации аминоспиртов. Пользуясь известными значениями потенциалов ионизации для некоторых соединений (табл. 2) [23] и оценив вклад в эту величину алкильной, гидроксильной и фенильной групп, нами расчетным путем получено значение потенциала ионизации четырех использованных аминоспиртов (табл. 3).

Расчет показывает, что понижение потенциала ионизации вещества, вызванное одной фенильной группой, равносильно влиянию двух этокси-групп:

$$I_{NH_2}/I_{C_6H_5NH_2} = 10,25 \text{ эв}/7,7 \text{ эв} = 1,33 \text{ и } I_{TЭА}/I_0 = 7,5 \text{ эв}/5,65 \text{ эв} = 1,33.$$

Аналогичный вывод следует также из сравнения имеющихся в литературе величин дипольных моментов амиака, аминов, алкил- и ариламиноспиртов [24].

Следовательно, то обстоятельство, что точка, соответствующая  $\Phi$ , оказывается против абсциссы  $\Pi_{OH} = 4$ , не является случайным.

На основании вычисленных значений  $I$  и  $\mu$  для интересующих нас аминосспиртов выявлена линейная зависимость  $\lg C_{пер.} - I$  и  $\lg C_{пер.} - \mu$  (рис. 3), подтверждающая приведенный выше механизм передачи цепи.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՇՂԹԱՅԻ ՓՈԽԱՆՑԻԶՆԵՐԻ ԳԻՄԵԹԻԼՅՈՐՄԱՄԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՈՒՄ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆՅԱՆ, Շ. Վ. ԴՈԴՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ֆենիլդիէթանոլ-, տրիէթանոլ-, էթիլդիէթանոլ- և դիէթիլէթանոլամինների ազդեցությունը դիմեթիլֆորմամիդային լուծույթում ալրիլոնիտրիլի ազդեցությունից ազդեցված պոլիմերացման միջին աստիճանի վրա:

Գտնված է կախվածություն ամինոսպիրտների շղթա փոխանցելու ունակության և նրանց մոլեկուլում սպիրտային խմբերի թվի միջև: 40—60° տիրույթում որոշված են նշված ամիններով շղթայի փոխանցման արագության հաստատունները:

## THE TERTIARY AMINOALCOHOLS AS CHAIN TRANSFER AGENTS IN ACRYLONITRILE POLYMERIZATION IN DIMETHYLFORMAMIDE SOLUTIONS

G. S. SIMONIAN, B. M. SOGHOMONIAN, Sh. V. DODORIAN and N. M. BEYLERIAN

The influence of phenyldiethanol-, triethanol-, ethyldiethanol- and diethylethanolamines on the average degree of acrylonitrile polymerization initiated by azo-bis-isobutyronitrile in dimethylformamide solutions has been studied. A correlation between the number of hydroxyl groups in aminoalcohol molecules and their chain transfer ability has been found. The transfer rate constants and their temperature dependences in the 40—60°C temperature range have been obtained.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Согомонян Б. М., Симонян Г. С. — Межвуз. сб. научных трудов, Химия и химич. технология, Ереван, 1983, вып. 2, с. 50.

2. Согомонян Б. М., Симонян Г. С. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 1, с. 3.
3. Бейлерян Н. М., Согомонян Б. М., Симонян Г. С. — Материалы респ. конф., «Научные достижения химиков-народному хозяйству», Вильнюс, 1984, с. 259.
4. Симонян Г. С., Согомонян Б. М., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1987, т. 28, вып. 1, с. 198.
5. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Авакян А. К. — Уч. зап. ЕГУ, 1970, № 3, с. 72.
6. Согомонян Б. М. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 4, с. 216.
7. Bamford C. H., Jenkins A. D., Johnson R. — Trans. Farad Soc., 1959, v. 55, № 7, p. 1451.
8. Meltzer Th., Tobolsky A. — J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 20, p. 5178.
9. Peebles L. H. — J. Polymer Sci., 1965, A 1, v. 3, № 2, p. 353.
10. Гладышев Г. П. — Полимеризация виниловых мономеров, Алма-Ата, Наука, 1964, с. 173.
11. Олуоп Р. Ф. — J. Polymer Sci., 1956, v. 22, № 100, p. 13.
12. Олуоп Р. Ф. — J. Polymer Sci., 1956, v. 22, № 100, p. 19.
13. Миловская Е. Б., Журавлева Ж. Г. — ВМС, 1967, А т. 9, № 5, с. 1128.
14. Sugiyama Kazuo, Nakaya Tadao Imoto Minoru — Makromol. Chem., 1972, B 161, p. 219.
15. Sugiyama Kazuo, Nakaya Tadao, Imoto Minoru — Kobunkí ronbunshu, 1974, v. 32, № 2, p. 258.
16. Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 10, с. 842.
17. Акопян Р. М., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 5, с. 343.
18. Мхитарян С. Л., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 388.
19. Багдасарьян Х. С. — Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, с. 125.
20. Ревзин А. Ф., Багдасарьян Х. С. — ЖФХ, 1964, т. 37, № 4, с. 1020.
21. Dainton F., Eanton R. — J. Polymer Sci., 1959, v. 39, № 139, p. 313.
22. Бейлерян Н. М. — Системы амин-перекись как источник свободных радикалов и своеобраз. инициат. радикал. полимеризации. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, 1974.
23. Справочник химика. Госхимиздат, 1963, т. 1, с. 329.
24. Осипов О. А., Минкин В. М., Горновский А. Д. — Справочник по дипольным моментам. М., Высшая школа, 1971.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 645—649 (1988 г.)

УДК 541.64 : 547.322

## РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

А. ДЖ. БАРСЕГЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН, Г. Т. МАРТИРОСЯН,  
С. О. ЗАХАРЯН и Н. М. ДАВТЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 26 XI 1986

Установлено, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена в качестве регуляторов молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) с успехом можно применять моноизотиурониевые и бисизотиурониевые соли в качестве структурирующих агентов.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

Как было установлено нами ранее [1], при эмульсионной полимеризации хлоропрена в качестве регулятора ММ и ММР с успехом можно применять бензилтиуронийхлорид, который в условиях полимера-

зации в водно-щелочной среде легко превращается в бензилмеркаптан.

В продолжение этих исследований нами изучена эмульсионная полимеризация хлоропрена с применением в качестве регуляторов других доступных изотиуруриновых солей, а именно, моноизотиуруриновых солей—аллилизотиуруринийбромида, 3-хлоркротилизотиуруринийхлорида; диизотиуруриновых солей—1,4-бисизотиуруриний-2-бутендибромида и 1,4-бисизотиуруриний-2-бутендихлорида.

Следует отметить, что если в случае аллилизотиуруринийбромида и 3-хлоркротилизотиуруринийхлорида можно было ожидать аналогию с бензилизотиуруринийхлоридом, то в случаях 1,4-бисизотиуруриновых солей следовало ожидать образования полимера, содержащего частично гель, т. к. в этих случаях образуются 1,4-бисмеркаптаны. Применение бисизотиуруриновых солей могло представить как теоретический, так и практический интерес, т. к., с одной стороны, до нашего исследования в литературе полностью отсутствовали данные по регулированию молекулярной массы бисмеркаптаном, с другой, в последнее время гелеобразующие полимеры находят все более широкое применение.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Эмульсионная полимеризация хлоропрена проводилась при 40° в атмосфере воздуха. В качестве инициатора применен персульфат калия, в качестве регулятора—аллилизотиуруринийбромид, 3-хлоркротилизотиуруринийхлорид, 1,4-бисизотиуруриний-2-бутендиброид и 1,4-бисизотиуруриний-2-бутендихлорид.

Регулятор вносился в систему в начале процесса полимеризации (в водную фазу в сухом виде). Эмульгатором служил алкилсульфонат натрия (Е-30 среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$ ) в комбинации с канифольным мылом.

Количество непрореагировавшего регулятора определялось методом амперометрического титрования [2].

Пробы, взятые при разных глубинах полимеризации, стабилизировались антиоксидантом НГ 2246 и выделялись этиловым спиртом. Полимеры высушивались при 50° при остаточном давлении 100 мм рт. ст. Среднемассовую ММ ( $M_w$ ) определяли на круговой нефелометрической установке [3], среднечисловую ММ ( $M_n$ )—расчетным путем [4] и средневязкозиметрическую ММ ( $M_v$ )—вязкозиметром типа Уббелодэ. Молекулярная масса проб рассчитывалась по формуле [5] для бензольных растворов полихлоропрена.

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

Результаты измерений приведены в таблице.

Показано, что аллилизотиуруринийбромид и 3-хлоркротилизотиуруринийхлорид соответственно регулируют молекулярную массу полихлоропрена по аналогии с бензилизотиуруринийхлоридом, а 1,4-бисизотиуруриновые соли приводят к частичному образованию гельсодержащего полимера, т. к. в этих случаях образуются 1,4-бисмеркаптаны.

Данные таблицы показывают, что после 60% конверсии растворимость полихлоропрена резко падает, происходит сшивание макромоле-

Зависимость ММ полихлоропрена от степени конверсии и концентрации вводимых в водную фазу изотиуруриновых солей ( $C$  — начальная концентрация изотиуруриновых солей в г на 1000 г хлоропрена,  $N_{и.с.}$  — число молей израсходованных изотиуруриновых солей,  $N_{п.}$  — среднестатистическое число молей полученного полимера, инициатор ДАК)

C	Конверсия, %	Растворимость в бензоле, %	Расход изотиуруриновых солей, г	Средний ММ · 10 <sup>-3</sup>			Отношение $N_{и.с.}/N_{п.}$	Отношение $\overline{M}_w/\overline{M}_n$
				$\overline{M}_n$	$\overline{M}_v$	$\overline{M}_w$		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Аллилизоиурурионийбромид</b>								
4	23	100	0,12	188	295	375	0,50	2,00
	45	100	0,26	226	380	470	0,66	2,08
	67	100	0,42	308	532	658	0,98	2,21
	80	82	—	—	—	—	—	—
	92	54	—	—	—	—	—	—
6	20	100	0,16	149	238	295	0,59	1,98
	42	100	0,36	165	275	338	0,72	2,05
	65	100	0,63	200	342	436	0,98	2,18
	80	100	0,78	240	410	545	1,19	2,27
	92	100	0,91	272	480	652	1,37	2,40
8	22	100	0,23	124	178	230	0,67	1,85
	40	100	0,50	131	200	246	0,83	1,88
	65	100	0,84	157	230	298	1,03	1,90
	76	100	1,02	183	295	365	1,24	1,99
	91	100	1,20	209	330	420	1,40	2,10
10	20	100	0,26	84	121	152	0,55	1,80
	45	100	0,65	108	143	198	0,79	1,83
	75	100	1,20	147	220	280	1,19	1,90
	92	100	1,52	178	253	358	1,49	2,01
12	28	100	0,61	65	92	118	0,72	1,82
	56	100	1,19	71	106	131	0,76	1,85
	75	100	1,67	78	117	144	0,88	1,85
	93	199	2,14	86	132	170	0,98	1,98
<b>3-Хлоркродилизоиурурионийхлорид</b>								
4	20	100	0,25	132	230	268	0,82	1,95
	40	100	0,42	158	265	325	0,82	2,05
	65	100	0,71	199	371	434	1,08	2,18
	80	75	—	—	—	—	—	—
	95	55	—	—	—	—	—	—
6	18	100	0,35	92	138	175	0,88	1,90
	35	100	0,55	101	152	196	0,89	1,95
	60	100	1,00	122	185	252	1,02	2,06
	80	100	1,30	160	256	345	1,37	2,15
	95	100	1,62	202	350	478	1,68	2,35
7	20	100	0,43	73	118	136	0,78	1,86
	33	100	0,61	78	120	150	0,72	1,91
	53	100	1,00	81	122	157	0,76	1,95
	78	100	1,51	108	175	225	1,04	2,08
	95	100	1,89	170	290	370	1,38	2,10
8	20	100	0,50	66	98	122	0,81	1,85
	47	100	1,03	70	100	130	0,76	1,85
	80	100	1,85	97	150	185	1,11	1,90
	94	100	2,14	113	180	222	1,23	1,97

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>1,4-Бисизотиуроний-2-бутендибромид</b>								
4	20	100	0,80	184	307	395	1,96	2,15
	43	100	1,36	325	618	768	2,79	2,36
	64	85	—	868	1980	2562	—	2,95
	79	22	—	—	—	—	—	—
	90	14	—	—	—	—	—	—
6	20	100	1,20	106	188	227	1,69	2,15
	37	100	1,92	178	312	400	2,52	2,30
	50	100	2,22	238	481	575	2,89	2,42
	67	100	2,52	531	1117	1444	5,46	2,72
	80	26	—	—	—	—	—	—
90	11	—	—	—	—	—	—	
8	23	100	1,76	128	176	258	2,66	2,02
	45	100	2,88	197	335	430	3,45	2,18
	64	100	3,36	459	811	1056	6,60	2,30
	80	37	—	—	—	—	—	—
	90	19	—	—	—	—	—	—
99	15	—	—	—	—	—	—	
10	20	100	2,00	103	150	205	2,81	2,00
	30	100	2,81	120	186	240	3,06	2,00
	44	100	3,50	149	265	320	3,24	2,15
	60	100	4,12	317	518	713	5,92	2,25
	78	15	—	—	—	—	—	—
95	9	—	—	—	—	—	—	

1,4-Бисизотиуроний-2-бутендихлорид + K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

2	10	100	0,24	292	535	637	2,48	2,26
	22	100	0,44	385	770	905	2,79	2,35
	34	100	0,60	592	1217	1576	3,80	2,66
	70	23	—	—	—	—	—	—
	80	12	—	—	—	—	—	—
90	8	—	—	—	—	—	—	
3	10	100	0,3	207	368	455	2,25	2,20
	20	100	0,6	292	487	675	3,19	2,31
	35	100	0,93	405	760	1006	3,89	2,50
	67	33	—	—	—	—	—	—
	79	19	—	—	—	—	—	—
87	14	—	—	—	—	—	—	
6	18	100	1,14	123	210	262	2,87	2,08
	43	100	2,10	231	428	510	4,05	2,21
	68	100	2,52	587	1170	1455	7,83	2,48
	88	44	—	—	—	—	—	—
	97	12	—	—	—	—	—	—
8	17	100	1,28	110	177	225	3,00	2,03
	41	100	2,64	172	295	370	4,00	2,15
	50	100	2,96	252	440	368	5,39	2,25

кул, а до 60% конверсии ММ резко увеличивается (примерно в 4—5 раз); показано также, что при применении моноизотиурониевых солей на одну молекулу полимера расходуется в среднем одна молекула, а при применении бисизотиурониевых солей—2—3.

Из вышесказанного видно, что моноизотиурониевые соли можно применять как регуляторы ММ полихлоропрена, а бисизотиурониевые соли—как структурирующие агенты.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱԶԱՆԳՎԱԾԱՅԻՆ  
ԲԱՇԽՄԱՆ ԿԱՐԳԱՎՈՐՈՒՄԸ

Ա. Զ. ԲԱՐՍԵԳՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԴԴԱՍՅԱՆ, Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ,  
Ս. Հ. ԶԱԽԱՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ քլորոպրենի էմուլսիոն պոլիմերացման պրոցեսում որպես մոլեկուլային զանգվածի և մոլեկուլազանգվածային բաշխման կարգավորիչ հաշոգոթյամբ կարելի է կիրառել մոնոիզոթիուրոնիումի աղեր, իսկ որպես ստրուկտուրացնող ագենտ՝ բիս-իզոթիուրոնիումային աղեր:

REGULATION OF POLYCHLOROPRENE MOLECULAR-WEIGHT  
DISTRIBUTION

A. J. BARSEGHIAN, R. V. BAGHDASSARIAN, G. T. MARTIROSIAN,  
S. O. ZAKHARIAN and N. M. DAVTIAN

It has been established that in emulsion polymerization of chloroprene as a regulator of molecular weight and molecular-weight distribution monoisothiouonium salts can be used, as to bisisothiouonium salts, the latter can be used as structure-forming reagents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Барсегян А. Дж., Багдасарян Р. В., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 9, с. 581.
2. Мелконян Л. Г., Багдасарян Р. В., Бунатянц Ж. В. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 6, с. 402.
3. Цветков В. Н., Сказка В. С. — Оптика и спектроскопия, 1959, т. 7, № 6, с. 808.
4. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданов К. Н., Изюмников А. Л. — Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М., Химия, 1964, с. 188.
5. Геворкян А. В., Багдасарян Р. В., Мелконян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 4, с. 245.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 649—654 (1988 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 549.674 : 542.65

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
КЛИНОПТИЛОЛИТА В ПРОЦЕССЕ  
ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ

М. Н. КОСТАНДЯН, С. Г. БАБАЯН и М. А. БАЛАЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Рвахром», Ереван

Поступило 1 X 1986

Известно, что при щелочной обработке природных алюмосиликатов могут происходить полиморфные превращения минералов, сущность ко-

торых заключается в перегруппировке кремнеалюмоокислородных тетраэдрических блоков и изменении распределения связи Si—Al [1].

Для исследования фазовых превращений в процессе щелочной обработки продукта использовали природный цеолит—клиноптилолит Номберянского месторождения Армянской ССР (фр. < 500 мкм).

Процесс модифицирования клиноптилолита осуществляли путем варьирования концентрации натриевой щелочи в пределах 0,5÷12 н. Щелочную обработку клиноптилолита производили при  $371 \pm 2$  К в термостате в условиях тщательного перемешивания ( $n = 300 \pm 50$  об/мин) в течение 5 ч. Твердую фазу отделяли от жидкой на вакуум-фильтре. Отмывку конечного продукта производили дистиллированной водой комнатной температуры. Продукт сушили при  $393 \pm 5$  К в течение 4 ч.

Образцы клиноптилолита, подвергнутые щелочной обработке, анализировали химическим методом. Результаты химического анализа клиноптилолита представлены в табл. 1.

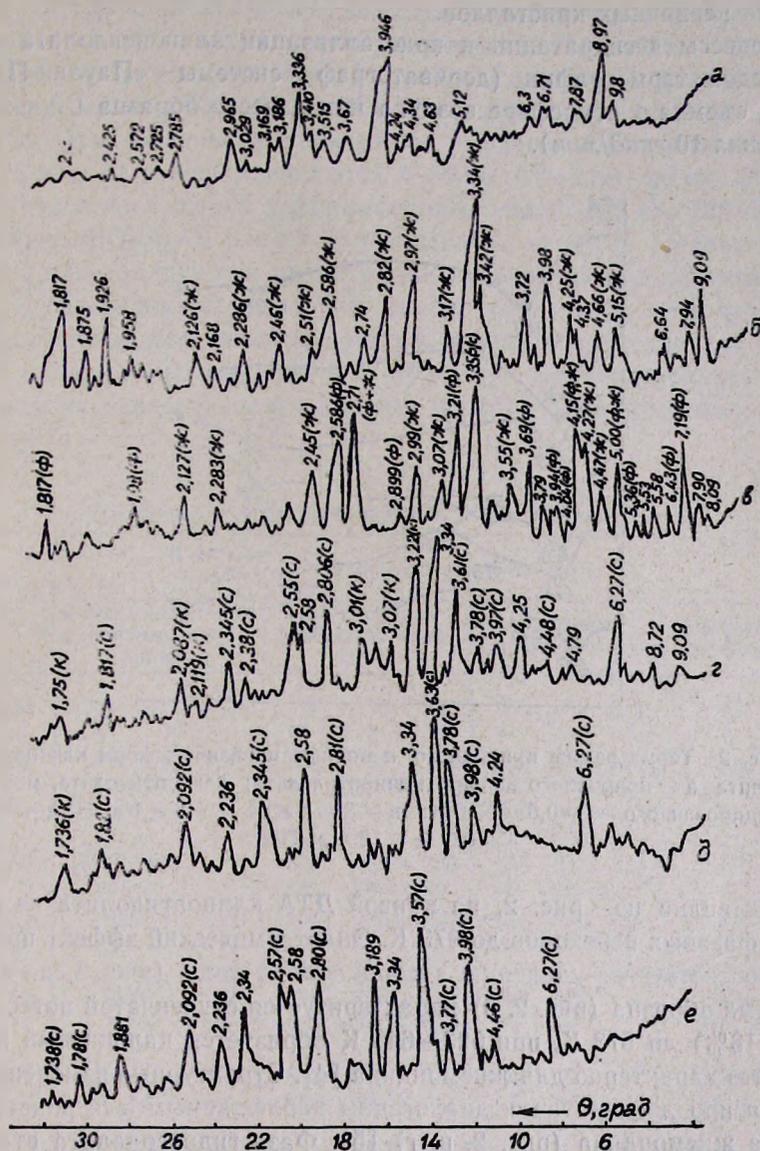
Таблица 1  
Химический состав модифицированных форм клиноптилолита

№ обр.	Концентрация NaOH, н	Окисидные компоненты, масс. %						$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
а.	—	68,70	12,08	4,44	0,95	1,45	2,12	9,70
б.	0,5	68,10	13,10	4,76	1,89	1,64	1,95	8,87
в.	3,0	55,90	18,87	6,00	2,81	4,50	2,29	5,03
г.	6,0	48,80	20,25	7,25	3,20	6,00	2,20	4,11
д.	9,0	46,00	20,45	7,70	3,34	8,87	2,24	3,83
е.	12,0	45,00	21,85	7,74	3,50	9,12	2,35	3,50

Рентгенофазовый анализ образцов клиноптилолита проводили на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью сканирования 2 град/мин в CoK $\alpha$ -излучении. Исследования показали, что при обработке клиноптилолита 0,5 н раствором NaOH в течение 5 ч образуются кристаллы жисмондина (рис. 1, б). При увеличении концентрации натриевой щелочи процесс полиморфизма заметно усложняется. Так, при обработке клиноптилолита 3 н раствором NaOH наблюдали наложение двух фаз филлипсита и жисмондина (рис. 1, в), причем обе фазы относятся к первой структурной группе классификации цеолитных систем [2]. Сравнение моделей структур филлипсита и жисмондина показало их большое сходство. Большинство межплоскостных расстояний в кристаллах совпадает, что приводит к близкому подобию рентгенограмм. При этом число тетраэдров SiO<sub>4</sub> в единице объема одинаково, вследствие чего значения плотностей и доля свободного объема также идентичны.

Рентгенографические исследования показали, что увеличение концентрации раствора NaOH способствует превращению клиноптилолита в фельдшпатонды. При использовании 6 н раствора NaOH образуется канкринит и гидросодалит (рис. 1, г). Концентрации раствора NaOH 9 и 12 н приводят к образованию фазы основного содалита (рис. 1, д, е).

Параметр элементарной ячейки полученного цеолита ( $a=8,843 \pm 0,006 \text{ \AA}$ ) идентичен по своему значению с цеолитом HS или Zh ( $a=8,86 \text{ \AA}$ ) [3].



Гис. 1. Диффрактограммы природно-о и модифицированных форм клиноптилолита: а — природный цеолит-клиноптилолит; б — клиноптилолит, модифицированный 0.5 н раствором NaOH; в — 3 н раствором NaOH; г — 6 н раствором NaOH; д — 12 н раствором NaOH ( $\Gamma=371 \pm 2 \text{ К}$ ,  $\tau=5 \text{ ч}$ ).

Кристаллооптические и рентгеноструктурные исследования показали на частичное превращение кристаллической фазы клиноптилолита в основной содалит. Для увеличения содержания гидросодалита в общей массе цеолита длительность процесса щелочной обработки бы-

ла увеличена до 24 ч. Продление процесса кристаллизации продукта способствует качественному улучшению новообразованного минерала. Дифрактограммы после 120 ч процесса подтверждают отсутствие посторонних фаз, кроме основного содалита, и достаточную полноту реконструкции первичных кристаллов.

Процессы дегидратации и кристаллизации клиноптилолита изучали методом термографии (дериватограф системы «Паулик-Паулик-Эрдей», съемка в атмосфере воздуха при навеске образца 1 г, скорость нагревания 10 град/мин).

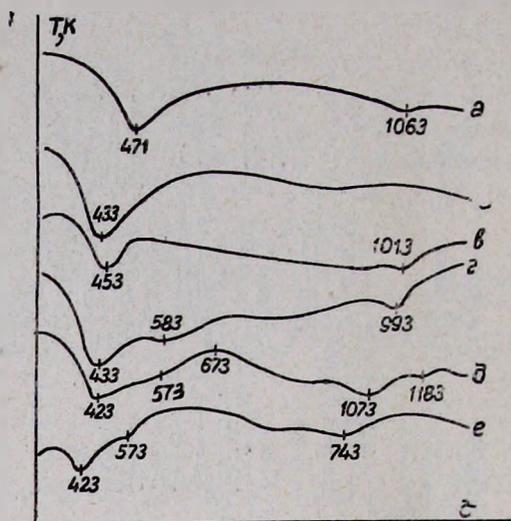


Рис. 2. Термограммы природного и модифицированных форм клиноптилолита: а — природного цеолита-клиноптилолита; клиноптилолита, модифицированного: б — 0,5 н NaOH; в — 3 н NaOH; г — 6 н NaOH; д — 9 н NaOH; е — 12 н NaOH.

Как видно из рис. 2, на кривой ДТА клиноптилолита не наблюдается фазовых переходов до 973 К. Эндотермический эффект при 423—453 К соответствует удалению адсорбционной воды (рис. 2, а—е). Термограмма образца (рис. 2, б) характеризуется ступенчатой потерей массы (~18%) до 573 К, при 623—648 К образуется кальциевый полевой шпат, что характерно для жисмондина [4]. Структурные изменения филлипсита при дегидратации аналогичны наблюдаемым для родственного цеолита жисмондина (рис. 2, в, г) [5]. Фаза гидросодалита стабильна до 1173 К, выше указанной температуры образуется его высокотемпературная форма [6] (рис. 2, д, е).

Дополнительная информация о сохранении кристаллической структуры клиноптилолита, влияния состава на изменения его структурных характеристик при модифицировании была получена при изучении спектров поглощения минерала в ИК области. Колебательные спектры снимали в области частот 400—1200 см<sup>-1</sup> на спектрометре UR-20 (суспензия в вазелиновом масле). Значения колебательных частот сведены в табл. 2, из которой видно, что ИК спектры модифицированных форм

клиноптилолита претерпевают существенные изменения при постепенном разрушении кристаллической структуры цеолита. Корреляция полосы поглощения в области  $580\text{ см}^{-1}$  с атомной долей Al в кристаллической структуре клиноптилолита является мерой контроля за изменением соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в структуре цеолита. Изменение соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в каркасе цеолита значительно влияет на интенсивность и положение полосы  $650\text{--}820\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний  $\text{TO}_4$ . При увеличении содержания тетраэдрических координированных атомов Al полосы смещаются в область низких частот. На положение полос поглощения деформационных колебаний при  $420\text{--}500\text{ см}^{-1}$  отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  влияет в значительно меньшей степени. Причем по мере кристалличности цеолита указанная полоса колебаний уширяется. Исследованиями показано полное совпадение результатов ИК-спектроскопического анализа с рентгеноструктурными данными по выявлению наблюдаемых изменений в структуре клиноптилолита (рекристаллизации клиноптилолита в новый цеолит) в процессе щелочной обработки.

Таблица 2

ИК спектры модифицированных форм клиноптилолита

№ обр.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Полосы поглощения, $\text{см}^{-1}$										
		антисимметричные валентные колебания			симметричные валентные колебания			колебания слвоенных колец			деформационные колебания T—O	
а.	9,70	1200	1110	1010	800	790	730	670	610	515	470	420
		сл.	плечо		сл.	сл.	ср.	сл.	с.	сл.	с.	ср. сл.
б.	8,87	1180	1010		805	785	740	700	595	525	475	420
		плечо			сл.	дуплет	ср.	690	ср.	сл.	ср.	с. сл.
								680	сл.			
								тр.	сл.			
в.	5,03	1100	1010		805	785	735	685	580	520	460	440
		плечо			сл.	дуплет	ср.	сл.	ср.	ср. сл.	ср.	сл. сл.
г.	4,11	1030	980		805	785	730	665	580	520	470	445
		сл.	пл.		дуплет	ср.	ср.	сл.	ср.	ср.	ср.	сл. сл.
						с.	с.			сл.		
д.	3,83	1020	990		805	785	730	665	580	—	470	435
		сл.	пл.		сл.	дуплет	ср.	сл.	сл.		ср.	сл. сл.
							сл.					
е.	3,50	1096	986		805	785	729	660	585	—	460	433
		сл. пл.	с.		сл.	дуплет	ср.	ср.	сл.		ср.	с. ср. с.

Обозначения: с — сильная; ср. с. — умеренно сильная; ср. — средняя; ср. сл. — умеренно слабая; сл. — слабая; пл. — плечо; тр. — триплет.

Таким образом, изучение фазовых превращений клиноптилолита в процессе щелочной обработки позволяет заключить, что в зависимости от концентрации минерализирующего агента кристаллизуется тот или иной тип минерала. Механизм, вероятно, включает в себя не выделение реакционноспособного кремнезема при последующей кристаллизации, а перестройку твердого компонента с образованием нового вида кристаллов с низким содержанием кремнезема и их количественным накоплением во времени за счет постепенного расходования первичной струк-

туры минерала. Аналогичный вывод о перестройке структуры клиноптилолита в процессе щелочной обработки был сделан в работе [7].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Донней Г., Виар Ж., Сабатье Г. — Структурный механизм термических и концентрационных превращений в силикатах. — В сб.: Физика минералов. М., Мир, 1964.
2. Брек Д. — Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с. 152, 168.
3. Жданов С. П., Бунтарь Н. Н. — ДАН СССР, 1962, т. 147, № 5, с. 1118.
4. Reeuwijk L. P. — Amer. Mineral., 1971, v. 56, № 5, p. 165
5. Peterson D. L., Helfferich F., Blizya G. C. — J. Phys. Chem. Solids, 1965, v. 26, № 3, p. 835.
6. Жданов С. П., Бунтарь Н. Н., Егорова Е. Н. — ДАН СССР, 1964, т. 154, № 2, с. 419.
7. Крупенникова А. Ю., Мамулашвили М. В., Цицишвили Г. В. — Фазовые переходы при перекристаллизации клиноптилолита. Клиноптилолит. Труды симпозиума по вопросам исследования и применения клиноптилолита. Тбилиси, Мецнереба, 1977, с. 68.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 654—656 (1988 г.)

УДК 547.831.212.214.823.825

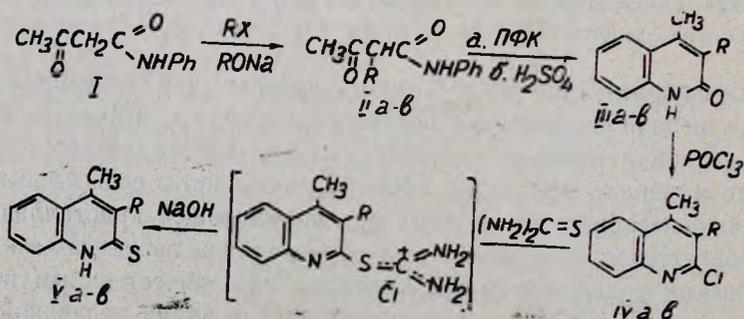
## 3-АЛКИЛ-4-МЕТИЛКАРБОСТИРИЛЫ И ИХ СЕРНЫЕ АНАЛОГИ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНЯН

Ерванский государственный университет

Поступило 21 1 1987

Исследования в области производных карбостирила продолжают оставаться в центре внимания многих химиков-органиков. В последнее время запатентовано множество соединений этого класса, обладающих интересными биологическими свойствами [1]. В этой связи определенный интерес представляют тио-аналоги карбостирила—2-тиоксохинолины [2]. С целью получения новых потенциально биологически активных производных этого ряда нами разработан препаративный метод синтеза 3-замещенных 2-тиоксо-4-метилхинолинов на основе соответствующих 2-оксохинолинов, полученных циклизацией анилидов  $\alpha$ -алкилацетоуксусных кислот, по схеме:



## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, ПМР-спектр—на спектрометре «Varian T-60» в четыреххлористом углероде с внутренним стандартом ТМС. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ (на окиси алюминия II степени активности, проявитель—пары йода).

**Анилиды  $\alpha$ -алкилацетоуксусных кислот IIa-в.** К алкоголяту натрия [из 100 мл абс. спирта и 2,3 г (0,1 моля) металлического натрия] прибавляют 17,7 г (0,1 моля) анилида ацетоуксусной кислоты (I) [3]. Через 10 мин при перемешивании добавляют 0,1 моля соответствующего алкилбромида и кипятят на водяной бане 3—4 ч до слабоосновной реакции. Спирт отгоняют, остаток обрабатывают водой (50 мл), отфильтровывают, осадок перекристаллизовывают из 50% спирта. Физико-химические данные совпадают с литературными [4].

**2-Оксо-3-алкил-4-метилхинолины IIIa-в.** а) Смесь 0,1 моля анилидов IIa-в и 50 г ПФК нагревают при 60° 10 ч. Реакционную смесь выливают на лед, полученный продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта.

б) 0,1 моля IIa-в в 30 мл 96% серной кислоты нагревают на кипящей водяной бане около 1 ч. Реакционную смесь обрабатывают аналогично (а). Полученные IIIa-в не дают депрессии температуры плавления в смеси с полученным в (а). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1640 (C=O амид.). Физико-химические данные совпадают с литературными [4].

**2-Хлор-3-алкил-4-метилхинолины IVa-в.** Смесь 0,1 моля соединений IIIa-в и 70 мл хлорокиси фосфора нагревают на кипящей водяной бане 3 ч. Затем отгоняют избыток хлорокиси фосфора в вакууме, к остатку прибавляют 200 г толченого льда и оставляют на ночь. После нейтрализации водного раствора полученный продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта. Физико-химические данные совпадают с литературными [4].

Таблица

2-Тиоксо-3-алкил-4-метилхинолины Va-в

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub> <sup>*</sup>	Молекулярная формула	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	S	N	S
Va	79	269	0,49	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NS	6,97	15,59	6,89	15,76
Vб	81	254	0,51	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NS	6,33	14,61	6,45	14,74
Vв	77	240	0,52	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NS	6,12	13,99	6,06	13,85

\* В системе хлороформ:ацетон, 1:2.

**2-Тиоксо-3-алкил-4-метилхинолины Va-в.** Смесь 0,1 моля соединения IVa-в, 0,13 моля тиомочевины в 100 мл безводного ацетона нагревают на водяной бане 5 ч. Ацетон отгоняют, осадок растворяют в 50 мл 10% NaOH (нагревают 1 ч), нейтрализуют уксусной кислотой до pH 5. Выпавшие желтые кристаллы соединения Va-в отфильтровывают и пере-

кристаллизуются из спирта (табл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1290 ( $\text{C}=\text{S}$ -тиоамид). ПМР спектры  $\nu$ ,  $\delta$ , м. д.: 1,84 т. ( $3\text{H}, \text{CH}_3$ ); 2,66 с ( $3\text{H}, \text{CH}_3$ ); 3,21 кв ( $2\text{H}, \text{CH}_2$ ); 7,30—8,20 м ( $4\text{H}$ , аром.); 9,02 с ( $1\text{H}, \text{NH}$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 53—23307—53—23313 (1978); 53—41672 (1978). Яп./Накагава Рёдзин, Найта-Минору, Ока Кимиаки—РЖХ, 1979, 210155П—210162П.
2. Заявка 53—21177 (1978), Яп./Ниси Такао, Уэда Кэй, Накагава Рёюки—РЖХ, 1979, 50169П.
3. Фирц-Давид Г. Э., Бланже Э. — Основные процессы синтеза красителей. М., ИЛ, 1957, 130 с.
4. Searles A. L., Lindwall H. G. — J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 6, p. 989.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 656—658 (1988 г.)

УДК 54.64 : 678/68

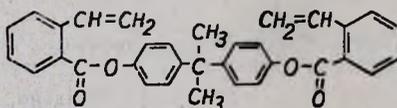
### ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДИАНОВОЙ СМОЛЫ бис-ЭФИРОМ 2,2-ДИ(*n*-ОКСИФЕНИЛ)ПРОПАНА И *o*-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Д. Н. ОГАНЕСЯН, А. Ж. ПОШОТЯН, Т. Г. КАРАПЕТЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 IV 1986

Для отверждения эпоксидных смол широко используют амины, амиды, двухосновные кислоты и их ангидриды [1]. Описано также взаимодействие эпоксидных смол со сложными полиэфирами [2]. Нами изучено отверждение эпоксидиановой смолы (ЭД-20) бис-эфиром 2,2-ди(*n*-оксифенил)пропана и *o*-винилбензойной кислоты.



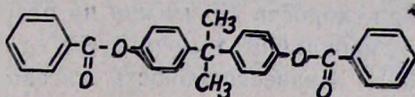
С этой целью снимались ИК спектры отмеченной композиции, помещенной между кристаллами КВг до и после нагревания при  $150^\circ$  до полного отверждения. За процессом отверждения следили по изменению полос поглощения эпоксидной, винильной и карбонильной групп [3].

В ходе отверждения в спектре вместо полосы при  $1730 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$  в группировке  $\text{Ag}-\text{CO}-\text{O}-\text{Ag}$ ) появляется полоса поглощения в области  $1740 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$  в группировке  $\text{Ag}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2$ ), при этом происходит одновременное уменьшение интенсивности  $920 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к суммарным колебаниям эпоксидного цикла и винильной группы. Такое явление наблюдалось и в работе [2].

При глубоких степенях превращения (через 1,5 ч при  $150^\circ$ ) наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при  $920 \text{ см}^{-1}$  на

88%. Следует отметить также, что при отверждении композиции в течение 30 мин при 150° заметно уменьшается интенсивность полосы при 1610 см<sup>-1</sup>, характерной для двойных связей, что связано с расходом винильных групп в результате полимеризации бис-эфира I.

С целью выяснения влияния винильных групп I на процесс отверждения проведено отверждение ЭД-20 также бис-эфиром 2,2-ди-(*p*-окси-фенил)пропана и бензойной кислоты в аналогичных условиях.



Оказалось, что в этом случае также имеет место исчезновение эпоксидных групп. При этом отверждение смолы идет не до конца, в отличие от I. В результате участия винильных групп в процессе отверждения образуется структура «сетка в сетке», чем и объясняется высокая термостойкость композиции (т. начала разложения 280°).

По сравнению с известным клеем ВК—32—ЭМ введение в состав клея повышает теплостойкость в 6—10 раз, увеличивает прочность клеевого соединения стали-3 при 100, 150 и 200°, сокращает время отверждения от 3 до 1,5 ч (см. табл.).

Таблица

Сравнительные данные прочностей клеевых соединений промышленного клея ВК-32-ЭМ и клея, содержащего в качестве отвердителя соединение I

Режим отверждения и некоторые свойства клеев	Клей ВК-32-ЭМ [1]	Полученный клей
Содержание отвердителя в масс. % к ЭД-20	9,9	8
Режим отверждения:		
а) температура, °С	150	150
б) время, ч	3	1,5
в) давление, кг/см <sup>2</sup>	0,5—1	0,5—1
Жизнеспособность, сут.	6—10	60
Предел прочности при сдвиге стали-3 (МПа) при 20, 100, 150, 200°	27,0; 6,0; 0; 0	8,05; 6,95; 5,65; 3,05

### Экспериментальная часть

**Исходные соединения.** Эпоксидную диановую смолу ЭД-20 очищали пересаживанием петролейным эфиром из раствора в диэтиловом эфире с последующим высушиванием в вакууме до постоянной массы. бис-Эфир I получали известным способом [4]. Из 5 г (0,03 моля) хлорангидрида *o*-винилбензойной кислоты и 3 г (0,015 моля) 2,2-ди-(*p*-окси-фенил)пропана получали 6,94 г (92, 5%) соединения I с т. пл. 89—90° (из этанола). Найдено %: С 80,75; Н 5,82. С<sub>33</sub>Н<sub>28</sub>О<sub>4</sub>. Вычислено %: С 81,14; Н 5,77.

Аналогичным способом синтезировали соединение II. Из 4,2 г (0,03 моля) хлорангидрида бензойной кислоты и 3,42 г (0,015 моля) 2,2-ди-(*n*-оксифенил)пропана получили 3,9 г (85, 2%) соединения II с т. пл. 157—158°. Найдено %: С 79,9; Н 5,54. С<sub>29</sub>Н<sub>24</sub>О<sub>4</sub>. Вычислено %: С 79,80; Н 5,62.

Измерения механической прочности и теплостойкости клеевых соединений пластин стали-3 при различных температурах проводили испытанием на сдвиг при скорости 10 мм/мин на разрывной машине Р-5 с термокамерой с регулированием температуры от 0 до 200° по ГОСТ 147559—69 (1460—69). Жизнеспособность клеевого соединения определяли временем от момента приготовления клея до момента, когда клей становится не пригодным к употреблению [1].

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кардашов Д. А. — Синтетические клеи. М., Химия, 1976, с. 113, 120, 138, 504.
2. Комарова Л. И., Салазкин С. Н., Коршак В. В., Виноградова С. В., Николайчик В. И., Заборская Е. Э., Вулгакова И. А. — ВМС, 1974, т. 16Б, № 10, с. 718.
3. Наканиси К. — Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., Мир, 1965, с. 43.
4. Погосян Г. М., Жамкочян Г. А. Мацюян С. Г. — Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 3, с. 330.