Издается с 1947 г.

Выходит 12 раз в год на русском языке.

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Հ. Գ. Բարայան, Շ. Հ. Բադանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դովլաթյան, Մ. Հ. Ինճիկյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*, Հ. Գ. Խաչատրյան, Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մաճրաշյան, Ս. Գ. Մացոյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*, Ա. Ս. Նորավյան, Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան *(գլխ. խմբագիր)*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян. И. А. Варданян, С. А. Вартанян (глав. редактор), *Г. О. Григорян, В. В. Довлатян, М. Г. Инджикян* (зам. глав. редактора), *А. А. Манташян, С. Г. Мацоян* (зам. глав. редактора), *А. С. Норавян, А. Г. Хачатрян*

© Издательство АН Армянской ССР
Армянский химический журнал, 1988

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Էջ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Նուրբարյան Թ. Կ., Թավադյան Լ. Ա. — *Պարաֆինային ածխաջրածինների հեղուկ-ֆազային օքսիդացման ժամանակ կետոնների փոխարկման հարցի շուրջը* 665

Անալիտիկ քիմիա

Միքաելյան Ջ. Ա., Այծրուճի Վ. Ժ., Խաչատրյան Հ. Գ. — *Թալիումի որոշումը օքսիդա-մանգանային հանքերում սաֆրանին-Տ-ով* 672

Օրգանական քիմիա

Ավետիսյան Ա. Ա., Ղահրամանյան Ա. Ա., Մելիքյան Գ. Ս. — *Ուսումնասիրություններ չհագեցած լակտոնների բնագավառում. Տեղակալված 4-մեթիլ-Δ^3-բուտենոլիդները Միխայելի ռեակցիայում* 675

Ավետիսյան Ա. Ա., Գյոզալյան Ռ. Ի., Մելիքյան Գ. Ս. — *Տեղակալված պիրազոլիդոնների սինթեզը ացետոքացախաթթվական էսթերի հիման վրա* 678

Հարությունյան Ն. Ս., Ղարիբյան Կ. Մ., Գրիգորյան Ռ. Թ. — *β-2,2-Դիմեթիլ-4-բենզիլ-5-տետրահիդրոպիրանիլ-γ-արալկիլտեղակալված ամինոպրոպանոլների սինթեզը և նրանց մասս-սպեկտրոմետրիական ուսումնասիրությունները* 682

Փիլոսյան Ս. Գ., Դաբաևա Վ. Վ., Ենոքյան Բ. Ջ., Աբգարյան Է. Ա., Նորավյան Ա. Ս. — *7,7-Դիմեթիլ-2-քլոր-3-ցիանո-7,8-դիհիդրո-5H-պիրանո (թիոպիրանո) [4,3-b]պիրիդինների և 6,7,7-տրիմեթիլ-2-քլոր-3-ցիանո-5,6,7,8-տետրահիդրո[1,6]նավթիրիդինների սինթեզը* 687

Հայրապետյան Ս. Մ., Այվազյան Գ. Բ., Իսաբեկյան Ս. Ե., Հակոբյան Լ. Ա., Մացոյան Ս. Գ. — *Մեթակրիլաթթվի հետ ստիրոլի համապոլիմերների լուծույթներով կավճի ձևափոխման օրինաչափությունները* 693

Կարապետյան Թ. Գ., Շակարյանց Մ. Վ., Պողոսյան Գ. Մ., Մացոյան Ս. Գ. — *O-Վինիլբենզոյական թթվի իզոմերային բիս-ամիդների ազդեցությամբ էպոքսիդիանային օլիգոմերի պնդեցման կինետիկայի ուսումնասիրությունը* 699

Կարճ հաղորդումներ

Վիգդորովիչ Վ. Ն., Գրիգորյան Ս. Գ., Շամսիև Ռ. Մ. — *Կապարի ցիրկոնատ-տիտանատի և սկանդատ-նիոբատի փոշիների հիդրօքսոպոլիմերային սինթեզը և նրանց բնութագրերը* 705

Ոսկանյան Ս. Ա., Զոբանյան Ժ. Ա., Բադանյան Շ. Հ. — *Չհագեցած միացությունների ռեակցիաներ։* CXLIII. *1-Հալոգեն-1,3-բուտադիենների հիման վրա պատրաստված Գրինյարի ռեագենտների ռեակցիաները* 708

Մինասյան Ս. Ա., Առաքելյան Ե. Ա., Մարգարյան Է. Ա. — *N,N-Դիէթիլամինո-, պիպերիդինո- և մորֆոլինոէթիլամինների ստացման եղանակ* 712

Աղեկյան Ա. Ա., Նազարյան Վ. Մ., Պիրջանով Լ. Շ., Մարգարյան Է. Ա. — *Արիլալկիլամինների ածանցյալներ։* XXIV. *1-Արիլալկիլամինո-3-ֆենօքսիտեղակալված-2-պրոպանոլներ* 713

Գասպարյան Գ. Ց., Դուրգարյան Ն. Ա., Հովակիմյան Մ. Ժ., Իննիկյան Մ. Հ. — *պ-Դիէթինիլբենզոլի պոլիմերացումը եռկոորդինացված ֆոսֆորի միացությունների ազդեցության տակ* 716

Հայրապետյան Ս. Մ., Փոքրիկյան Գ. Վ., Բադալյան Ա. Կ., Գևորգյան Ս. Բ., Հակոբյան Լ. Ա., Մացոյան Ս. Գ. — *Պոլիվինիլացետալների լցոնավորումը նրանց սինթեզի պրոցեսում* 717

Մարգարյան Կ. Ս., Սարգսյան Ս. Ա., Պողոսյան Գ. Մ. — *Ագրեգացիոն պրոցեսները ակրիլամիդի և տրիակրիլոիլհեքսահիդրո-սիմ-տրիազինի անուջային համապոլիմերացման ժամանակ* 720

Նամակներ խմբագրությանը

Ղազարյան Փ. Ի., Ավագյան Ս. Վ., Վարդանյան Ի. Ա., Գևորգյան Ա. Ա. — *3-Իզոպրոպենիլբուտանոլիդների սինթեզը 2-մեթիլ-3,4-էպօքսի-1-բուտենի (իզոպրենի օքսիդի) հիման վրա* 722
Պողոսյան Գ. Մ. — *Իզոքրոմանային օղակի բացումը կալիումի հիդրօքսիդով՝ 2-էթիլբենզոյական թթվի առաջացմամբ* 723

Քննարկման կարգով

Սաֆարյան Գ. Է., Ներսեսյան Կ. Ա., Զալինյան Ռ. Հ., Սիմոնյան Լ. Խ., Բեյլերյան Ն. Մ. — *Պոլիվինիլացետատի բլոկների պատվաստումը պոլիմերացվող տեղերին* 724

Խ ր ո ն ի կ ա

Ավետիսյան Ա. Ա. 727

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Нубарян Т. К., Тавадян Л. А. — К вопросу о превращениях кетонов при жидкофазном окислении парафиновых углеводородов 665

Аналитическая химия

Микаелян Дж. А., Арцруни В. Ж., Хачатрян А. Г. — Определение таллия в оксидно-марганцевых рудах сафранином Т 672

Органическая химия

Аветисян А. А., Каграманян А. А., Меликян Г. С. — Исследования в области ненасыщенных лактонов. Замещенные 4-метил-Δ^{α}-бутенолиды в реакции Михаэля 675
Аветисян А. А., Гезалян Р. И., Меликян Г. С. — Синтез замещенных пиразолидонов на основе ацетоуксусного эфира 678
Арутюнян Н. С., Гарибян К. М., Григорян Р. Т. — Синтез β-2,2-диметил-4-бензил-4-тетрагидропиранил-γ-аралкилзамещенных аминопропанолов и их масс-спектроскопические исследования 682
Пилосян С. Г., Дабаева В. В., Енокян Б. Дж., Абгарян Э. А., Норавян А. С. — Синтез 7,7-диметил-2-хлор-3-циано-7,8-дигидро-5H-пирано (тиопирано)/4,3-b/пиридинов и 6,6,7-триметил-2-хлор-3-циано-5,6,7,8-тетрагидро/1,6/нафтиридина 687
Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Исабекян С. Е., Акопян Л. А., Мацоян С. Г. — Закономерности модификации мела латексами сополимеров стирола с метакриловой кислотой 693
Карапетян Т. Г., Шакарянц М. В., Погосян Г. М., Мацоян С. Г. — Исследование кинетики отверждения эпоксидианового олигомера под действием изомерных *бис*-амидов-*о*-винилбензойной кислоты 699

Краткие сообщения

Вигдорович В. Н., Григорян С. Г., Шамсиев Р. М. — Гидроксополимерный синтез порошков цирконата-титаната свинца, скандата-ниобата свинца и их характеристики 705
Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Реакции непредельных соединений. CXLIII. Реакции реагентов Гриньяра, приготовленных на основе 1-галоген-1,3-бутадиенов 708
Минасян С. А., Аракелян Е. А., Маркарян Э. А. — Способ получения N,N-диэтиламино-, пиперидино- и морфолиноэтиламинов 712

Агекян А. А., Назарян В. М., Пирджанов Л. Ш., Маркарян Э. А. — Производные арилалкиламинов. XXIV. 1-Арилалкиламино-3-феноксизамещенные 2-пропанолы 713
Гаспарян Г. Ц., Дургарян Н. А., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г. — Полимеризация *п*-диэтинилбензола под действием соединений трехкоординированного фосфора 716
Айрапетян С. М., Покрикян Г. В., Бадалян А. К., Геворкян С. Б., Акопян Л. А., Мацоян С. Г. — Наполнение поливинилацеталей в процессе их синтеза 717
Маргарян К. С., Саргисян С. А., Погосян Г. М. — Адсорбционные процессы при анодной сополимеризации акриламида и триакрилоилгексагидро-*симм*-триазина 720

Письма в редакцию

Казарян П. И., Авакян С. В., Варданян Р. А., Геворкян А. А. — Синтез 3-изопропенилбутанолидов на основе 2-метил-3,4-эпокси-1-бутена (оксида изопрена) 722
Погосян Г. М. — Раскрытие изохроманового кольца при помощи едкого кали с образованием 2-этилбензойной кислоты 723

В порядке дискуссии

Сафарян Г. Э., Нерсесян К. А., Чалтыкян Р. О., Симонян Л. Х., Бейлерян Н. М. — Прививка блоков поливинилацетата к полимеризующемуся стиролу 724

Хроника

Аветисян А. А. 727

CONTENTS

General and Physical Chemistry

Nubarian T. K., Tavadian L. A. — On Ketones Transformations in Liquid Phase Oxidation of Saturated Hydrocarbons 665

Analytical Chemistry

Mikaelian J. A., Artsrouni V. J., Khachatrian A. G. — Thallium Determination in Manganese-Oxidic Ores by Safranine T 672

Organic Chemistry

Avetissian A. A., Kaghramanian A. A., Melikian G. S. — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. Substituted 4-Methyl-Δ^3-butenolides in Michael Reaction 675
Avetissian A. A., Gezalian R. I., Melikian G. S. — Synthesis of Substituted Pyrazolidones on the Basis of Acetoacetic Ester 678
Haroutyunian N. S., Gharibian K. M., Grigorian R. T. — Synthesis of β-2,2-Dimethyl-4-tetrahydropyranyl-γ-aralkylsubstituted Aminopropanols and Their Mass-Spectral Investigation 682
Pilossian S. G., Dabayeva V. V., Yenokian B. J., Abgarian E. A., Noravian A. S. — Synthesis of 7,7-Dimethyl--2-chloro-3-cyano-7,8-dihydro-5H-pyrano(thiopyrano)/4,3-b/pyridines and 6,7,7-Trimethyl-2-chloro-3-cyano-5,6,7,8-tetrahydro/1,6/naphthyridines 687
Hayrapetian S. M., Ayvazian G. B., Issabekian S. E., Hakopian L. A., Matsoyan S. G. — Regularities of Chalk Modification by Styrene-Methacrylic Acid Copolymer Latexes 693

Karapetian T. G., Shakarlants M. V., Poghossian G. M., Matsoyan S. G. — The Hardening Kinetics of Epoxydianic Oligomer Under the Influence of Isomeric *bis*-Amides of *o*-Vinylbenzoic Acid 699

Short Communications

Vigdorovich V. N., Grigorian S. T., Shamslev R. M. — Hydroxypolymeric Synthesis of Zirconate Titanate Lead Powder (Dust) and Scandate-Niobate Lead Powder (Dust) and Their Characteristics 705
Vorskanian S. A., Chobanian Zh. A., Badanian Sh. H. — Reactions of Unsaturated Compounds. CXLIII. Reactions of Grignard Reagents of 1-Halo-1,3-butadienes 708
Minassian I. A., Arakelian Ye. A., Markarian E. A. — A Method of Preparation of N,N-Diethylaminopiperidino- and Morpholinoethylamines 712
Aghekian A. A., Nazarian V. M., Pirjanov L. Sh., Markarian E. A. — Derivatives of Arylalkylamines. XXIV. 1-Arylalkyl-3(R)-phenoxysubstituted-1-amino-2-propanols 713
Gasparian G. Ts., Durgarian N. A., Hovakimian M. Zh., Injikian M. H. — Polymerization of *p*-Diethynylbenzene Uuder the Influence of Tricoordinated Phosphorus 716
Hayrapetian S. M., Pokrikian G. V., Badalian A. K., Guevorkian S. B., Hakopian L. A., Matsoyan S. G. — Filling of Polyvinylacetals in the Process of Synthesis 717
Margarian K. S., Sargissian S. A., Poghossian G. M. — Investigation of Adsorption Processes in Copolymerization of Acrylamide with Triacryloylhexahydro-*symm*-triazine on Anode 729

Letters of the Editor

Ghazarian P. I., Avakian S. V., Vardanian P. A., Guevorkian A. A. — Synthesis of 3-Isopropenylbutanolides on the Basis of 3-Methyl-3,4-epoxy-1-butene (Isopropene Oxide) 722
Poghossian G. M. — Isobroman Ring Opening Under the Action of Potassium Hydroxide Leading to 2-Ethylbenzoic Acid Formation 723

As a Matter for Discussion

Safarian O. E., Nersessian K. A., Chaltikian R. H., Simonian L. Kh., Beylerian N. M. — Inoculation of Polyvinylacetate Blocks to Polystyrene 724

Chronicle

Avetissian A. A. 727

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 665—672 (1988 г.)

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 66.094.3+542.943 : 66.069.728.2 : 547.27

К ВОПРОСУ О ПРЕВРАЩЕНИЯХ КЕТОНОВ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Т. К. НУБАРЯН и Л. А. ТАВАДЯН

НПО «ПРОМАВТОМАТИКА», Кировакан

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 VI 1987

Изучено влияние карбонильных соединений на процесс высокотемпературного жидкофазного окисления парафиновых углеводородов.

Рис. 4, табл. 2, библ. ссылок 12.

В качестве сырья для получения низкомолекулярных жирных кислот применяют прямогонные газовые бензины или отдельные нефтяные фракции, состоящие в основном из парафиновых углеводородов, с точкой кипения, обычно не превышающей 423 К. Практическая перспективность сложного радикально-цепного процесса жидкофазного окисления [1] определяется его селективностью при малых энергетических затратах и высоких скоростях химического процесса. Решение этих задач предусматривает знание механизма процесса и его кинетических параметров. Особенный интерес при жидкофазном окислении парафиновых углеводородов до низкомолекулярных жирных кислот вызывает механизм образования и дальнейших превращений кетонов.

Целью настоящей работы является изучение влияния возвращаемых в процесс жидкофазного окисления газового бензина промежуточных карбонильных соединений на соотношение кислот C_1—C_3 в оксидате, а также, ввиду того, что основным компонентом газового бензина является *н*-пентан [2], анализ возможных путей образования и превращения кетонов при высокотемпературном жидкофазном окислении пентана.

Экспериментальная часть

Для решения первой задачи опыты проводились в лабораторном реакторе из нержавеющей стали при условиях, соответствующих промышленным на НПО «Наирит». Температура 433—453 К, давление 4.10^3—5.10^3 *кПа*, весовое отношение воздух/газовый бензин удовлетворяет кинетическому режиму процесса.

Анализ оксидата и отдельных его фракций, содержащих кетоны, производился методом ГЖХ на хроматографе «Цвет-4» с пламенно-ионизационным детектором, на колонке с внутренним диаметром 3 *мм* и длиною 3 *м*, заполненной цеолитом (0,25—0,5 *мм*), пропитанным 10% силиконовой жидкостью F-1150 при температуре колонки 373—375 К с использованием газа-носителя (гелия) марки «в. ч.».

Оксидат, полученный в результате окисления газового бензина, выкипающего в пределах 309—353 К, содержащего 70% *н*-пентана, при температуре 443 К, давлении 4900 *кПа* и времени пребывания в реакционной зоне 3 *ч* (степень конверсии углеводородного сырья 50—60%) разделялся путем ректификации на 5 фракций. В результате анализа фракций оксидата было определено, что наибольшими концентрациями кетонов характеризуются фракции, выкипающие в пределах 313—333 К (плотностью d_{20}—0,78) и 353—371 К (d_{20}—0,87). Результаты анализов фракций приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав фракций оксилата, содержащих кетоны

Определяемые компоненты	Состав фракций оксидата, вес. %	
	313—333 К	353—371 К
Ацетон	58,4	9,0
Метилпропилкетон	4,0	56,2
Метилэтилкетон	3,1	4,3
Диэтилкетон	—	7,0
Метилацетат	10,0	0,9
Метилформиат + ацетальдегид	0,2	—
Непрореагировавшие углеводороды	20.6	—
Вода	5,0	12,0
Кислоты	—	11,2

Таким образом, преобладающим компонентом фракции оксидата 313—333 К является ацетон, фракция же, выкипающая в пределах 353—371 К, содержит преимущественно метилпропилкетон.

Специально поставленными опытами были исследованы кинетические закономерности поглощения кислорода в процессе окисления газового бензина как при периодическом, так и при непрерывном ведении процесса.

В зоне реакции при темпреатуре 448—353 К и давлении 4900 *кПа* варьировали скорость подачи воздуха так, что весовые отношения воздух/газовый бензин составляли 1/1; 1,4/1; 1,5/1; 2,1/1. Как следует из рис. 1, при отношениях воздух/газовый бензин более, чем 1,4/1, скорость поглощения кислорода практически не меняется. Свидетельством протекания процесса в кинетической области является ярко выраженная зависимость скорости процесса от температуры. Как показано на рис. 2, при отношении воздух/газовый бензин 3/1 скорость окисления с повышением температуры возрастает. В промышленных условиях окисление газового бензина протекает в реакторе идеального смешения при весовом отношении воздух/сырье, равном 3/1—4/1. Таким образом, окисление газового бензина в лабораторных и промышленных условиях происходит в кинетической области, т. е. скорость и пути превращения при протекании сложной реакции определяются ее механизмом.

Проведены эксперименты для определения влияния на выход продуктов окисления газового бензина возврата фракций оксидата, содержащих кетоны. В опытах сырьем являлись газовый бензин самостоятельно и его смеси с фракциями, выкипающими в пределах 313—333 К и 353—371 К, полученными из оксидата предыдущего эксперимента по окислению газового бензина. Возврат фракции оксидата 313—333 К в количестве 16 вес.% вносил 1,1 моля ацетона на 1 *л* окисляемой смеси, а фракции оксидата 353—371 К (17 вес.%)—0,9 моля метилпропилкетона. Результаты опытов представлены в табл. 2.

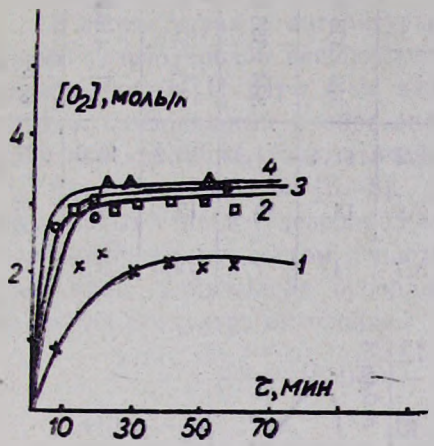


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода в процессе окисления газового бензина при вес. соотношениях воздух/газовый бензин 1 : 1 (1); 1,4 : 1 (2); 1.5 : 1 (3); 2,1 : 1 (4).

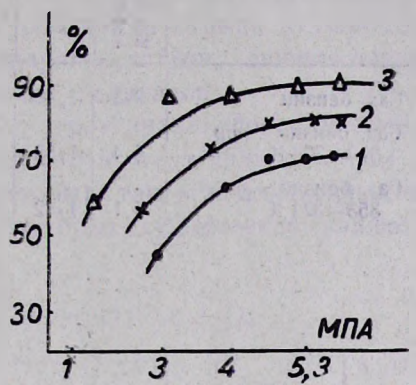


Рис. 2. Влияние давления на степень конверсии кислорода в процессе окисления газового бензина при вес. соотношении воздух/газовый бензин 3,3/1; времени реакции 3 ч, температурах: 423—433 К (1); 433—443 К (2); 443—453 К (3).

Возврат фракций оксидата, содержащих кетоны, в процесс окисления газового бензина значительно повышает содержание ацетона в оксидате. Об этом свидетельствует не только анализ самого оксидата, но и результаты его разгонки. Выход фракции оксидата 313—333 К, содержащей в основном ацетон, значительно возрастает при рецикле фракции 353—371 К, содержащей преимущественно метилпропилкетон. Таким образом, сопряженное окисление газового бензина с избытком метилпропилкетона приводит к образованию ацетона.

Для определения влияния индивидуальных кетонов на процесс окисления газового бензина были поставлены эксперименты по его окислению в присутствии ацетона (в количестве 3,5 *моля* на 1 *л* окисляемой смеси).

Как следует из рис. 3, ввод ацетона в зону реакции увеличивает выходы муравьиной и уксусной кислот при сокращении выхода пропионовой кислоты. Эти данные согласуются с результатами, приведенными в табл. 2.

В связи с тем, что основным компонентом газового бензина является *н*-пентан, был проведен аналитический обзор данных по жидкофазному окислению *н*-пентана в условиях, аналогичных исследован-

ным. В результате анализа работ [3, 4] получены кинетические кривые (рис. 4) образования кетонов при жидкофазном окислении *н*-пентана в реакторе из нержавеющей стали под давлением 4900—5000 *кПа*, соотношении воздух/*н*-пентан, соответствующем кинетическому режиму, и температурах 433, 448 К.

Таблица 2

Влияние возврата фракций оксидата, содержащих кетоны, на окисление газового бензина

Окисляемое сырье	Анализ оксидата, *моль/л*					Фракции оксидата, об. %			
	кетоны (на ацетон)	кислоты			313–333 К	331–353 К	353–371 К	371–416 К	куб.
		C_1	C_2	C_3					
Газ, бензин	3,5	1,46	3,5	1,2	11,4	14,3	13,2	40,5	21
Газ. бензин + фр. 313—333 К	4,4	1,68	3,8	0,8	18	10,5	12	44,5	15
Газ. бензин + фр. 353—371 К	4,1	1,52	4,0	0,7	14	7,1	12,5	50,3	17

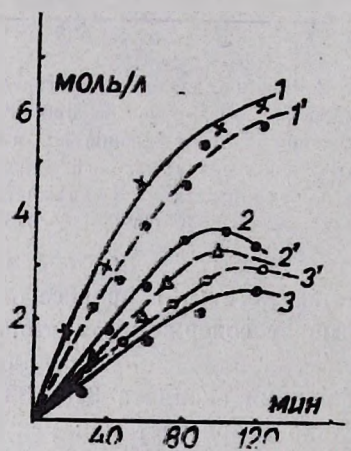


Рис. 3. Влияние ацетона на образование кислот C_1—C_3 при окислении газового бензина (реактор из нерж. стали, давление 4900 *кПа*, температура 443 К, весовое соотношение воздух/окисляемое сырье 3 : 1)- 1′—уксусная; 2′ — муравьиная; 3′ — пропионовая кислоты при окислении газового бензина: 1 — уксусная; 2 — муравьиная; 3 — пропионовая кислоты при окислении газового бензина с добавкой 3,5 *моль/л* ацетона.

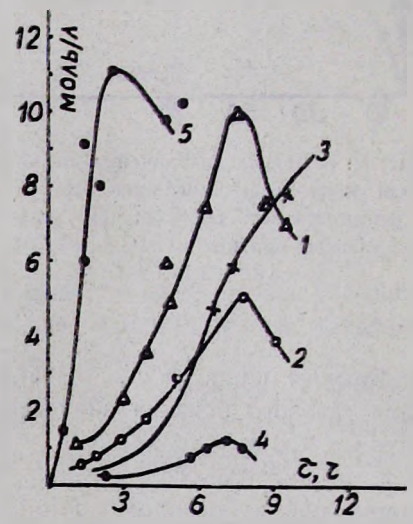


Рис. 4. Кинетические кривые накопления кетона при окислении *н*-пентана (реактор из нерж. стали, давление 4900 *кПа*, вес. соотношение воздух/углеводород 3,5/1): 1 — метилпропилкетон (температура процесса 483 К); 2 — диэтилкетон (433 К); 3 — ацетон (433 К); 4 — метилэтилкетон (433 К); 5 — ацетон (448 К).

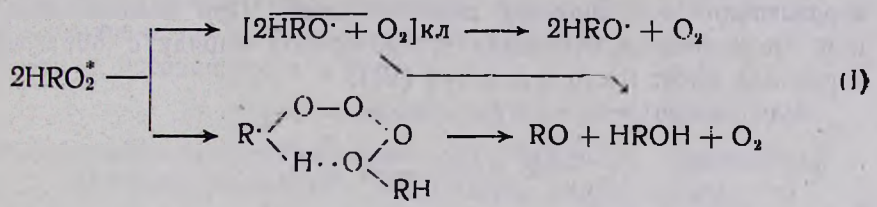
Как следует из рис. 4, при жидкофазном окислении *н*-пентана при 433 К уже в начале процесса образуются метилпропилкетон и

диэтилкетон. Ацетон и метилэтилкетон образуются на более поздних стадиях процесса. Кривые накопления кетонов, за исключением ацетона, указывают на промежуточный характер их образования при 433 К. В связи с малой реакционной способностью ацетона [5] наблюдается рост его концентрации с увеличением времени пребывания *н*-пентана в реакционной зоне. При 448 К через 2 *ч* наблюдается падение концентрации ацетона. Скорость образования ацетона при 448 К в 8—10 раз выше, чем при 433 К.

Обсуждение результатов

В соответствии с литературными данными по жидкофазному окислению углеводородов решающую роль в этих процессах играют пероксирадикалы [1]. При этом наряду с реакциями отрыва атомов водорода, приводящими к образованию гидропероксидов, значительную роль играют также квадратичные реакции радикалов.

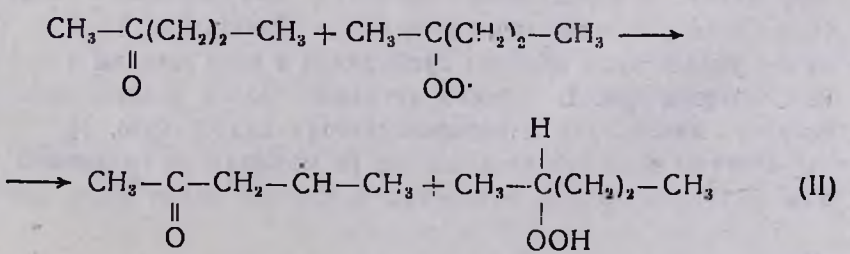
Согласно работам [6—8], реакции пероксирадикалов, производных разных типов углеводородов, между собой могут приводить как к молекулярным продуктам (спирты и кетоны), так и к алкоксильным радикалам, дальнейшие превращения которых существенно влияют на состав продуктов окисления.



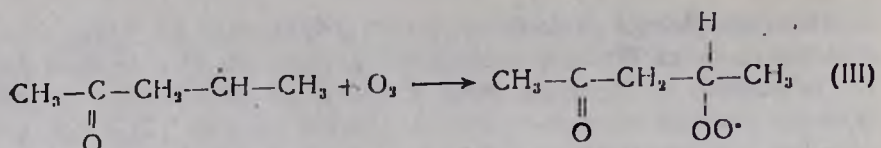
(I)

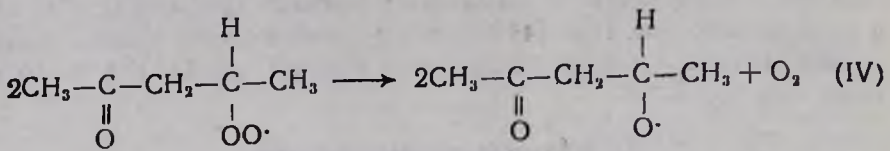
При окислении *н*-пентана первоначальное образование метилпропил- и диэтилкетонов может быть объяснено взаимодействием пероксирадикалов $CH_3-\underset{\underset{OO\cdot}{|}}{CH}(CH_2)_2-CH_3$, $C_2H_5-\underset{\underset{OO\cdot}{|}}{CH}-C_2C_5$. Как известно, образующиеся пероксирадикалы способны также взаимодействовать с продуктами окисления углеводородов при содержании последних в количестве около 10% от концентрации углеводородов [9].

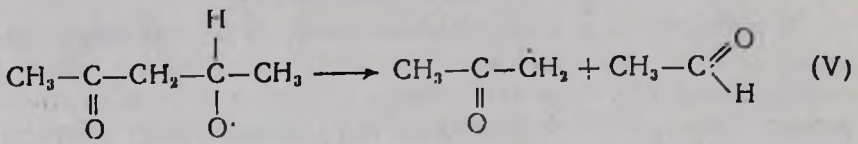
Образование ацетона, являющегося основным продуктом, как при окислении *н*-пентана, так и его природных смесей с другими углеводородами, может быть объяснено протеканием совокупности реакций, начальной стадией которых является взаимодействие метилпропилкетона с пероксильными радикалами. Дальнейшая трансформация пероксильных радикалов, содержащих карбонильную группу, в алкоксильные радикалы является непосредственным источником ацетона.

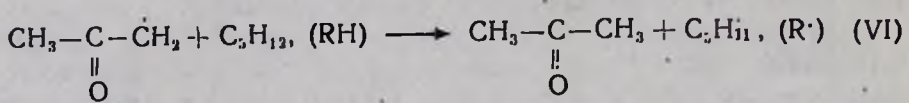


(II)


(III)


(IV)


(V)


(VI)

Ранее [6, 7] было показано, что уже при температуре 373 К канал образования алкоксильного радикала взаимодействием между собой пероксирадикалов является доминирующим. При высокотемпературном жидкофазном окислении углеводородов наряду с образованием пероксида имеет место и реакция (VI).

Если рассмотреть конкурирующие реакции

$$R^{\cdot} + O_2 \xrightarrow{k_1} R^{\cdot}O_2 \qquad \text{(VII)}$$

и

$$RH + R^{\cdot} \xrightarrow{k_2} R^{\cdot} + R^{\cdot}H \qquad \text{(VIII)}$$

в условиях эксперимента ($P = 5000$ *кПа*; $T = 448$ К; $[O_2] \simeq 5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; $[RH] \simeq 7$ *моль/л*, то при $K_1 = 10^8 \div 10^9$ *л/моль·с* [10]. $W_1 \simeq 10^7 [R^{\cdot}]$ *моль/л·с*.

Для реакции (VIII), идентичной (VI), согласно [11]

$$\lg K_2 = (10{,}86 - 33{,}5/\Theta)\, n,$$

где $\Theta = 2.3RT$ *кДж/моль*, n — число С—Н-связей в углеводороде. $K_2 \simeq 10^6$ *л/моль·с*. $W_2 = k_2 [RH] [R^{\cdot}] \simeq 10^7 [R^{\cdot}]$ *моль/л·с*, т. е.

$$W_1 \approx W_2.$$

Таким образом, скорости реакций образования $R^{\cdot}O_2$ и отрыва атомов водорода радикалами являются соизмеримыми величинами. При окислении *н*-пентана интенсивное образование ацетона наблюдается с увеличением времени пребывания в зоне реакции и при повышении температуры. В момент активного роста концентрации ацетона скорость накопления метилпропилкетона падает (рис. 4).

Образование метилэтилкетона (в меньших по сравнению с ацетоном количествах) при окислении *н*-пентана может быть объяснено в

соответствии с аналогичным механизмом из метилпропилкетона в случае атаки пероксирадикалом более прочной метильной С—Н-связи.

Согласно цепному свободно-радикальному механизму окисления, возможно объяснение увеличения скорости окисления ацетона в среде окисляющихся углеводородов. Превращение ацетона в этих условиях в присутствии пероксидов углеводородов также может привести к образованию уксусного и муравьиного альдегидов, окисляющихся соответственно до уксусной и муравьиной кислот.

Ранее в работе [3] описывалось, но не объяснялось значительное повышение содержания альдегидов при окислении пентана с рециклом легких фракций оксидата, содержащих преимущественно кетоны. Образование альдегидов при совместном окислении углеводородов и кетонов может свидетельствовать в пользу весомого вклада реакции (V) предлагаемого механизма превращения кетонов в среде окисляющихся углеводородов.

Следует отметить, что т. к. реакции окисления углеводородов в промышленных условиях протекают в реакторе из нержавеющей стали при высокой температуре и значительной коррозионной активности оксидата, то в реакционной массе содержатся соединения металлов переменной валентности, катализирующие весь процесс [12], в том числе повышающие скорость образования как ($RO_2^{\cdot}$), так и ($RO^{\cdot}$) с дальнейшим превращением в кетоны.

ՊԱՐԱՖԻՆԱՅԻՆ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՀԵՂՈՒԿՖԱԶԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ

Տ. Կ. ՆՈՒԲԱՐՅԱՆ և Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ

Կատարված աշխատանքը վերաբերվում է սահմանային ածխաջրածինների բարձր ջերմաստիճանային, հեղուկֆազային օքսիդացման վրա կարբոնիլային միացությունների ազդեցության հետազոտությանը։

Յույց է տրված, որ օքսիդացված ֆրակցիայի ռեցիկլը, որը պարունակում է մեթիլպրոպիլկետոն, հանգեցնում է ացետոնի կոնցենտրացիայի մեծացմանը։ Առաջարկված է մեթիլպրոպիլկետոնի, ացետոնի օքսիդացման մեխանիզմը օքսիդացվող ածխաջրածինների միջավայրում։

ON KETONES TRANSFORMATIONS IN LIQUID PHASE OXIDATION OF SATURATED HYDROCARBONS

T. K. NUBARIAN and L. A. TAVADIAN

The influence of carbonyl compounds on high temperature liquid phase oxidation of saturated hydrocarbons has been determined. It has been established that the recycle of the fraction containing methylpropylketone leads to acetone concetration rize. The mechanism of methylpropylketone and acetone transformations in the media of oxidizing hydrocarbons has been suggested.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К.* — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
2. *Нубарян Т. К., Нубарян М. А., Басенцян С. С., Багдасарян В. В., Маркосян Ф. Г.* — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 11, с. 675.
3. *Гвоздовский Г. Н.* — Окисление *изо*-пентана, *н*-пентана и головной фракции прямогонного бензина в жидкой фазе. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., 1966.
4. *Даян В. М., Аствацатрян С. А., Кушина И. Д., Пыж М. И., Паздерский Ю. А., Левуш С. С.* — Ж. хим. пром., 1982, № 6, с. 6.
5. *Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е.* — Механизм окисления кислородсодержащих соединений. Минск. Наука и техника, 1975, с. 87.
6. *Tavadian L. A., Nalbandian A. B., Vidoczy T., Gal D.* — Oxidation Communications, 1983, v. 4, p 189.
7. *Тавадян Л. А.* — Хим. физика, 1986, т. 5, с. 63.
8. *Тавадян Л. А., Нубарян Т. К., Тоникян А. К., Налбандян А. Б.* — Арм. хим. ж., 1987, т 40, № 6, с. 343.
9. *Скибида И. П., Майзус З. К., Эмануэль Н. М.* — Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 82.
10. *Эмануэль Н. М., Гал Д.* — Окисление этилбензола (модельные реакции). М., Наука, 1984, с. 205.
11. *Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е.* — Кин. и кат., 1987, т. 28, № 3, с. 531.
12. *Кораблев Л. И., Булыгин М. Г., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М.* — В сб. Теория и практика жидкофазного окисления. М., Наука, 1974, с. 64.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 672—675 (1988 г.)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422+542.61+546.683

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ В ОКСИДНО-МАРГАНЦЕВЫХ РУДАХ САФРАНИНОМ Т

Дж. А. МИКАЕЛЯН, В. Ж. АРЦРУНИ и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 29 X 1987

Разработан экстракционно-спектрофотометрический метод определения микроколичеств таллия в оксидно-марганцевых рудах сафранином Т (СТ). Хлороталлат СТ экстрагируется изоамилацетатом из солянокислых растворов в интервале кислотности от pH 3,0 до 1,0 М. Предел обнаружения 0,1 *мкг/мл*. Определению мешают золото (III), сурьма (V), хром (VI), ртуть (II) и нитрат-ионы.

Рис. 2, библ. ссылок 4.

Основные красители нашли широкое применение при разработке экстракционно-фотометрических и экстракционно-флуориметрических методов определения микроколичеств различных элементов, поскольку обеспечивают достаточно низкие пределы обнаружения, а в некоторых случаях—и высокую избирательность. СТ до настоящего времени использовался мало. Известны экстракционно-фотометрическое определение рения [1, 2] и экстракционно-флуориметрическое определение сурьмы [3]. В работе [2] приведены качественные реакции СТ с анионны-

ми комплексами таллия (III) с последующей экстракцией полученных соединений.

Количественное определение таллия (III) экстракцией бензолом бромоталлата СТ описано в [4]. Определение проводится лишь при одном значении кислотности (0,68 N серная или бромоводородная кислота), что ограничивает широкое практическое использование метода. Чувствительность также невысока: $\varepsilon_{510} = 4{,}38 \cdot 10^4$; $C_т = 0{,}2$ *мкг* Tl/*мл* (v = 10 *мл*). В работе [4] имеются также сведения о том, что хлороталлат СТ хорошо извлекается некоторыми органическими растворителями, в том числе изоамилацетатом из 1—2 *моль/л* растворов соляной кислоты. Однако возможности этой реакции для определения таллия не реализованы.

Целью настоящей работы является изучение образования и экстракции хлороталлата СТ и разработка высокочувствительного экстракционно-спектрофотометрического метода определения таллия в оксидных марганцевых рудах.

Экспериментальная часть

Исходный раствор таллия (I) готовили растворением гарантийного препарата нитрата таллия (I) в дистиллированной воде. Титр устанавливали броматометрически. Для окисления таллия (I) до таллия (III) использовали свежеприготовленную хлорную воду. Раствор красителя готовили растворением навески его реактивного препарата в дистиллированной воде. Равновесные значения pH водной фазы измеряли pH-метром—милливольтметром pH-121. Спектры светопоглощения органических экстрактов снимали на спектрометре СФ-16.

С целью выбора подходящего экстрагента были испытаны различные органические растворители и их смеси. Наилучшим экстрагентом оказался изоамилацетат, поскольку сам краситель этим экстрагентом практически не экстрагируется, в то время как ассоциат, образованный СТ и хлороталлат-ионом, практически полностью переводится в органическую фазу путем однократной экстракции.

Для выявления оптимальных условий экстракции была изучена зависимость оптической плотности изоамилацетатных экстрактов от кислотности водной фазы в интервале pH от 4,0 до 4,0 М по соляной кислоте. Показано, что хлороталлат СТ максимально извлекается в органическую фазу в интервале кислотности от pH 3,0 до 1,0 М (рис. 1). Степень извлечения ионного ассоциата, определенная методом повторных экстракций, равна 93,1%. Равновесие экстракции устанавливается в течение 1 *мин*. Оптическая плотность изоамилацетатных экстрактов остается неизменной в течение 72 *ч*. Максимальные значения оптической плотности экстрактов обеспечиваются при концентрации СТ $1{,}5 \cdot 10^{-5}$—$1{,}5 \cdot 10^{-4}$ М в конечном объеме водной фазы.

Прямолинейная зависимость между оптической плотностью экстрактов и концентрацией таллия в водной фазе наблюдается в интервале 0,1—8,0 *мкг/мл*. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения, рассчитанное по данным градуировочного графика, $\bar{\varepsilon}_{520} = (9{,}7 \pm 0{,}2) \cdot 10^4$. Мольное отношение хлороталлат-иона к

катиону красителя в образующемся ионном ассоциате было определено методом прямой линии Асмуса и оказалось равным 1 : 1 (рис. 2).

В найденных оптимальных условиях была изучена избирательность экстракции таллия (III) в виде ионного ассоциата с СТ изоамилацетатом. Определению таллия не мешают 10^4-кратные количества кобальта, никеля, железа, алюминия, цинка, меди, магния, кальция. Определению мешают хром (VI), ртуть (II), золото (III), сурьма (V), нитрат-ионы.

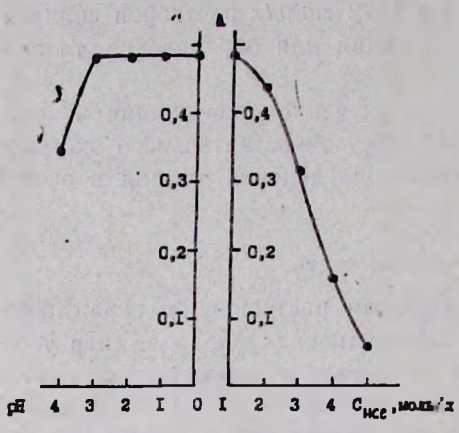


Рис. 1. Зависимость оптической плотности изоамилацетатных экстрактов от кислотности водной фазы. $C_{Te} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{CT} = 5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*.

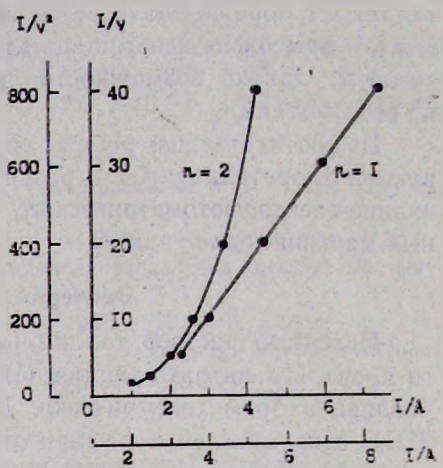


Рис. 2. Определение мольного отношения катиона СТ к хлороталлат-иону методом прямой линии Асмуса: $C_{Te} = 5 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*; pH 1,0 по соляной кислоте.

Таким образом, экстракция из менее кислых водных растворов и применение изоамилацетата в качестве экстрагента позволяют обеспечить широкий интервал оптимальной кислотности и несколько более низкие пределы обнаружения при определении таллия.

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-фотометрического определения таллия в оксидно-марганцевых рудах с пределом обнаружения 0,1 *мкг/мл*.

Выполнение определения. Навеску 0,5—2,0 *г* тонко измельченной руды обрабатывают 10 *мл* конц. азотной кислоты в конической колбе вместимостью 100 *мл* при умеренном нагревании. После разложения пробы раствор упаривают досуха, проводят денитрацию, доводят объем до 25 *мл* с помощью 3,0 М соляной кислоты, приливают 1 *мл* 10% раствора нитрита натрия и оставляют на 5—10 *мин*. Избыток нитрита удаляют при помощи 0,5 *мл* насыщенного раствора мочевины.

Аликвотную часть раствора переносят в делительную воронку, доводят кислотность раствора до pH 1,0 и добавляют 1,0 *мл* 0,0125% раствора СТ. Доводят объем водной фазы до 10,0 *мл* дистиллированной водой и экстрагируют равным объемом изоамилацетата. После разделения фаз измеряют оптическую плотность экстракта.

Содержание таллия определяют с помощью градуировочного графика или методом добавок. В стандартном образце руды с аттестованным содержанием таллия 0,030% найдено по предлагаемой методике 0,029% таллия (степень надежности $P=0,95$ и $n=5$, $S_r=0,07$).

ԹԱԼԻՈՒՄԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՔՍԻԴԱ–ՄԱՆԳԱՆԱՅԻՆ ՀԱՆՔԵՐՈՒՄ ՍԱՖՐԱՆԻՆ Տ–ով

Ջ. Ա. ՄԻՔԱԵԼՅԱՆ, Վ. Ժ. ԱՐՏՐՈՒՆԻ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Մշակված է մանգանի օքսիդային հանքերում թալիումի միկրոքանակների որոշման լուծահանմամբ-սպեկտրոֆոտոմետրիկական եղանակ հիմնային ներկանյութ սաֆրանին Տ-ով։ Սաֆրանին Տ-ի քլորթալատը լուծահանվում է իզոամիլացետատով ազաթթվային լուծույթներից 3,0-ից մինչև 1,0 Մ թթվության պայմաններում։ Հայտնաբերման սահմանը կազմում է 0,1 մկգ/մլ։ Որոշմանը խանգարում են ոսկի (III)-ը, ծարիր (V)-ը, քրոմ (VI)-ը, սընդիկ (II)-ը, նիտրատ-իոնները։

THALIUM DETERMINATION IN MANGANESE-OXIDIC ORES BY SAFRANINE T

J. A. MIKAELIAN, V. J. ARTSROUNI and A. G. KHACHATRIAN

An extraction-spectrophotometric method of thalium microquantities determination in manganese oxidic ores by safranine T has been worked out. Chlorothallate of safranine T is extracted by isopentylacetate from hydrochloric solutions over a range of pH = 3,0—1,0 M. The lower limit of detection of the method 0,1 *mkg/ml*, gold (III), antimony (V), chromium (VI), mercury (II), and nitrate ions interfere in the analysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пилипенко А. Т., Нгуен Монг Шинь*—Укр. хим. ж., 1966, т. 32, № 11, с. 1211.
2. *Пилипенко А. Т., Нгуен Монг Шинь*—Укр. хим. ж., 1968, т. 34, № 5, с. 400.
3. *Матвеец М. А., Щербов Д. П., Ахметова С. Д.*—ЖАХ, 1974, т. 29, № 4, с. 740.
4. *Пилипенко А. Т., Нгуен Монг Шинь*—ЖАХ, 1968, т. 23, № 7, с. 934.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 675—678 (1988 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

ЗАМЕЩЕННЫЕ 4-МЕТИЛ-Δ^3-БУТЕНОЛИДЫ В РЕАКЦИИ МИХАЭЛЯ

А. А. АВЕТИСЯН, А. А. КАГРАМАНЯН и Г. С. МЕЛИКЯН
Ереванский государственный университет

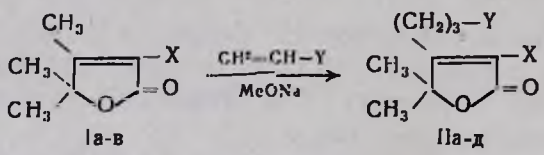
Поступило 28 X 1987

Конденсацией замещенных 4-метил-Δ^3-бутенолидов с акрилонитрилом и метиловым эфиром акриловой кислоты получены соответствующие 4-γ-циан- и 4-γ-карбметоксипропил-Δ^2-бутенолиды. На примере реакции цианэтилирования 4,4,5-триметил-Δ^3-бутенолида показан вклад электроноакцепторных групп в α-положении на подвижность атомов водорода метильной группы в β-положении к двойной связи.
Табл. 1, библ. ссылок 7.

Ранее была показана подвижность атомов водорода метильной группы при двойной связи в 3-карбэтокси-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолиде в реакциях бромирования молекулярным бромом или N-бромсукцинимидом [1].

Особенности строения 3-акцепторнозамещенных Δ^3-бутенолидов [2, 3] обусловливают высокую СН-кислотность метильной группы в положении 4, что проявляется в их способности вступать в различные реакции. Мы попытались использовать указанные непредельные γ-лактоны в реакции цианэтилирования. Оказалось, что замещенные 4-метил-Δ^3-бутенолиды вступают в реакцию конденсации с акрилонитрилом и метиловым эфиром акриловой кислоты в присутствии метилата натрия при нагревании до 40—50°, образуя соответственно 4-γ-циан- и 4-γ-карбметокси-Δ^3-бутенолиды с высокими выходами.

При цианэтилировании 3-ацетил-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолида не исключено протекание реакции и по метильной группе в ацетильном заместителе. Однако обнаружить соответствующие продукты нам не удалось. Полученные данные дают основание сделать вывод о большей реакционной способности метильной группы в положении 4 лактона по сравнению с метильной группой заместителя в положении 3.



Iа-в IIа-д

IIа. X=CN, Y=CN; IIб. X=$COCH_3$, Y=CN; IIв. X=COOEt, Y=CN; IIг. X=CN, Y=$COOCH_3$; IIд. X=COOEt, Y=$COOCH_3$.

Строение полученных соединений II (а-д) установлено данными ИК и ПМР спектров, а также получением производных по ацетальной и сложноэфирным группам.

Таким образом, высокая активность метильной группы в замещенных 4-метил-Δ^3-бутенолидах позволяет получить новые функционально замещенные непредельные лактоны, которые могут представить интерес в качестве биологически активных веществ.

Установлено, что электроноакцепторные группы в положении 3 вносят существенный вклад в подвижность атомов водорода метильной группы при непредельной связи лактона. Оказалось, что 4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолид [4] не вступает в реакцию с акрилонитрилом в условиях реагирования его 3-цианоаналога.

По-видимому, описываемая реакция представляет собой частный случай конденсации Михаэля аналогично димеризации пиперитона [5, 6]. В отличие от последней димеризация 3-циан-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолида путем насыщения непредельной связи бутенолида атомом водорода метильной группы не происходит. Осуществить указанную реакцию не удалось ни при изменении концентрации катализатора, ни при увеличении длительности процессов, что можно объяснить стерическими затруднениями.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer» с рабочей частотой 60 *МГц*. Внутренний стандарт ГМДС. ТСХ проведена на силуфоле UV-254 в системе бензол—ацетон, 3 : 1. Проявитель—пары йода.

Взаимодействие бутенолидов I (а-в) с акрилонитрилом и этиловым эфиром акриловой кислоты. К смеси 0,017 моля бутенолида I (а-в) и 0,017 моля акрилонитрила или метилового эфира акриловой кислоты при перемешивании и охлаждении прикапывали метилат натрия (0,1 *г* Na в 10 *мл* метанола). Перемешивание продолжали 3—4 *ч* при комнатной температуре, реакционную смесь подкисляли разбавленной (1 : 1) соляной кислотой и образовавшиеся кристаллы перекристаллизовывали из этилацетата. Физико-химические константы синтезированных соединений приведены в таблице. 2,4-Динитрофенилгидразон соединения IIа и фенилгидразид соединения IIв получены по общепринятой прописи [7]. ИК спектры, $см^{-1}$: IIа, 1760 (C=O лакт.), 2250 (CN), 1640 (C=C); IIб, 1760 (C=O лакт.), 1640 (C=C), 1730 ($CO_2C_2H_5$), 2260 (CN); IIв, 1758 (C=O лакт.), 1640 (C=C), 1720 ($COCH_3$), 2255 (CN); IIг, 1762 (C=O лакт.), 2260 (CN), 1640 (C=C), 172) (CO_2CH_3); IIд, 1755 (C=O лакт.), 1640 (C=C), 1715 (CO_2CH_3), 1730 ($CO_2C_2H_5$).

ПМР спектр, *м. д.* (CD_3OD): IIа, 1,6 с (6H, $2CH_3$), 2,5—3 м (4H, CH_2), 2—2,5 м (2H, CH_2); IIб: 1,6 с (6H, $2CH_3$), 2,5—3 м (расш. триплет.) (4H, $2CH_2$), 2—2,5 (2H, CH_2); IIг, 1,6 с (6H, $2CH_3$), 2,5—3 м (4H, $2CH_2$), 2—2,5 м (2H, CH_2), 3,5 с (3H, CH_3).

Таблица

Замещенные Δ^{α}-бутенолиды

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C Т. кип., °C	n_D^{20}	R_f	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл производных, °C
					C	H	N	C	H	N	
IIа	90	174—175	—	0,67 бензол—ацетон 1 : 2	64,94	5,80	13,61	64,70	5,88	13,72	—
IIб	86	143—144	—	0,63 бензол—ацетон 1 : 2	65,24	6,83	6,29	65,15	6,79	6,33	160—161*
IIв	85	135—136	—	0,70 бензол—ацетон 2 : 3	62,79	6,79	5,60	62,15	6,77	5,58	123—124**
IIг	69	132—134	1,4595	0,66 эфир—гексан 2 : 1	60,99	6,43	5,79	60,76	6,32	5,90	108—110*
IIд	64	141—143	1,4625	0,62 эфир—гексан 3 : 1	59,31	7,24	—	59,15	7,01	—	—

* 2,4-Динитрофенилгидразон. ** Фенилгидразид.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 4-ՄԵԹԻԼ-Δ^3-ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴՆԵՐԸ ՄԻԽԱՅԵԼԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՂԱՀՐԱՄԱՆՅԱՆ և Գ. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

Տեղակալված 4-մեթիլ-Δ^3-բուտենոլիդների կոնդենսացումով ակրիլոնիտրիլի և ակրիլաթթվի մեթիլային էսթերերի հետ ստացվում են համապատասխան 4-ցիան- և 4-կարբէթօքսի-Δ^3-բուտենոլիդներ։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES.

SUBSTITUTED 4-METHYL-Δ^3-BUTENOLIDES IN MICHAEL REACTION

A. A. AVETISSIAN, A. A. KAGRAMANIAN and G. S. MELIKIAN

The interaction of substituted 4-methyl-Δ^3-butenolides with acrylonitrile and methyl ester of acrylic acids has been investigated. It has been shown that 4-methylsubstituted Δ^3-butenolides act as the nucleophilic reagents in Michael reaction.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г., Аветисян И. Г.* — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 36.
2. *Аветисян А. А., Мангасарян Ц. А., Меликян Г. С., Дангян М. Т., Мацоян С. Г.* — ЖОрХ, 1971, т. 7, № 3, с. 962.
3. *Аветисян А. А., Татевосян Г. Е., Мангасарян Ц. А., Мацоян С. Г., Дангян М. Т.* — ЖОрХ, 1970, т. 6, № 3, с. 962.
4. *Аветисян А. А., Татевосян Г. Е., Дангян М. Т.* — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 9, с. 777.
5. *Cole Cr.* — Chem. a. Ind., 1954, p. 661.
6. *Taylor* — Chem. a. Ind., 1954, p. 272.
7. *Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррил Т.* — Идентификация органических соединений. М., Мир, 1983, с. 185, 345.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 678—681 (1988 г.)

УДК 547.77

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛИДОНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

А. А. АВЕТИСЯН, Р. И. ГЕЗАЛЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 X 1987

Взаимодействием гидразида этиленкеталя ацетоуксусной кислоты с алифатическими кетонами синтезированы пиразолидоны-3 с диоксолановым заместителем в положении 4. Получены комплексы синтезированного пиразолидона-3 с некоторыми солями, рассмотрены схемы циклизации аминопроизводных ацетоуксусной кислоты.

Табл. 2, библ. ссылок 10.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 4-ՄԵԹԻԼ-Δ^3-ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴՆԵՐԸ ՄԻԽԱՅԵԼԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՂԱՀՐԱՄԱՆՅԱՆ և Գ. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

Տեղակալված 4-մեթիլ-Δ^3-բուտենոլիդների կոնդենսացումով ակրիլոնիտրիլի և ակրիլաթթվի մեթիլային էսթերերի հետ ստացվում են համապատասխան 4-ցիան- և 4-կարբէթօքսի-Δ^3-բուտենոլիդներ։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES.

SUBSTITUTED 4-METHYL-Δ^3-BUTENOLIDES IN MICHAEL REACTION

A. A. AVETISSIAN, A. A. KAGRAMANIAN and G. S. MELIKIAN

The interaction of substituted 4-methyl-Δ^3-butenolides with acrylonitrile and methyl ester of acrylic acids has been investigated. It has been shown that 4-methylsubstituted Δ^3-butenolides act as the nucleophilic reagents in Michael reaction.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г., Аветисян И. Г.* — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 36.
2. *Аветисян А. А., Мангасарян Ц. А., Меликян Г. С., Дангян М. Т., Мацоян С. Г.* — ЖОрХ, 1971, т. 7, № 3, с. 962.
3. *Аветисян А. А., Татевосян Г. Е., Мангасарян Ц. А., Мацоян С. Г., Дангян М. Т.* — ЖОрХ, 1970, т. 6, № 3, с. 962.
4. *Аветисян А. А., Татевосян Г. Е., Дангян М. Т.* — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 9, с. 777.
5. *Cole Cr.* — Chem. a. Ind., 1954, p. 661.
6. *Taylor* — Chem. a. Ind., 1954, p. 272.
7. *Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррил Т.* — Идентификация органических соединений. М., Мир, 1983, с. 185, 345.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 678—681 (1988 г.)

УДК 547.77

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛИДОНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

А. А. АВЕТИСЯН, Р. И. ГЕЗАЛЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

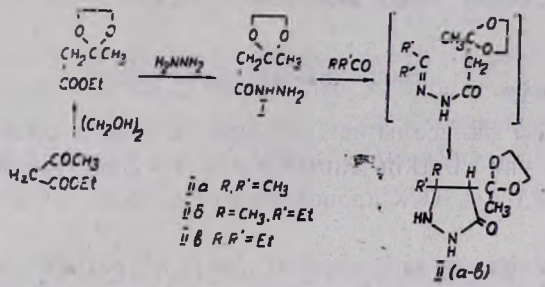
Поступило 28 X 1987

Взаимодействием гидразида этиленкеталя ацетоуксусной кислоты с алифатическими кетонами синтезированы пиразолидоны-3 с диоксолановым заместителем в положении 4. Получены комплексы синтезированного пиразолидона-3 с некоторыми солями, рассмотрены схемы циклизации аминопроизводных ацетоуксусной кислоты.

Табл. 2, библ. ссылок 10.

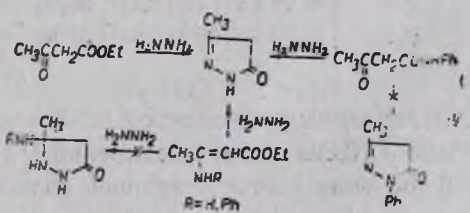
Ранее был разработан способ получения 4-циан-5,5-диалкилпиразолидонов-3 реакцией гидразида циануксусной кислоты с алифатическими кетонами [1]. Известно, что пиразолидоны-3 имеют широкое применение, а их биологическая активность в большей степени обусловлена наличием характерной группы при атоме углерода в положении 4 [2].

В продолжение исследований в области синтеза функционально замещенных пиразолидонов-3 в настоящей работе использован в качестве исходного соединения с активной метиленовой группой этиленкеталь ацетоуксусного эфира [3]. Последний был переведен в соответствующий гидразид нагреванием с гидразином в изопропиловом спирте. Показано, что полученный гидразид конденсируется с ацетоном, метилэтилкетоном и диэтилкетоном с образованием соответствующих пиразолидонов-3 с диоксолановым заместителем в положении 4. Реакцию проводили при кипячении эквимольных количеств исходных компонентов в изопропиловом спирте.



Строение полученных 4-(2′-метил-1′,3′-диоксоланил-2′)-5,5-диалкилпиразолидонов-3 установленно данными ИК и ПМР спектров. Синтезированные пиразолидоны-3 с диоксолановым заместителем в положении 4 могут представить определенный интерес с точки зрения биологической активности [4, 5].

Далее мы попытались расширить реакцию внутримолекулярной гетероциклизации путем присоединения аминогруппы по углерод-азотной двойной связи. В качестве исходных соединений были использованы этиловый эфир β-аминокротоновой кислоты, этиловый эфир β-анилинокротоновой кислоты [6] и фениламид ацетоуксусной кислоты [7]. Показано, что взаимодействие указанных исходных соединений с гидразином однозначно приводит к 5-метилпиразолону с высоким выходом, который встречно синтезирован по методу Кнорре из ацетоуксусного эфира и гидразина [8].



Учитывая перспективность применения комплексных соединений 1,2-азолов [9], нам представлялось интересным и перспективным по-

лучение комплексов на базе легкодоступных синтезированных замещенных пиразолидонов-3 и галогенидов двухвалентных металлов. Синтез молекулярных комплексов и соединения IIа с хлоридами никеля, кобальта и йодидом кадмия осуществили растворением компонентов в четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Полученные комплексы представляли собой индивидуальные окрашенные вещества с четкими температурами плавления. Продукты реакций были очищены от исходных соединений благодаря их различной растворимости в этиловом спирте. Вопрос о строении комплексов мы попытались решить путем анализа ИК спектров исходного пиразолидона и продуктов реакций, а также на основании литературных данных [9, 10] об аналогичных комплексных соединениях. Установлено, что в результате комплексообразования частота колебаний карбонильной группы смещается в низкочастотную область на 15—20 *см*$^{-1}$ по сравнению с лигандом. Исходя из этого можно предположить, что связь молекулы лиганда с атомом металла происходит через атом кислорода.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—на «Perkin Elmer» с рабочей частотой 60 *МГц*. Внутренний стандарт ГМДС. ТСХ проведена на силуфоле UV-254. Проявитель—пары йода.

Получение пиразолидонов-3 II (ав). 1,5 *г* (0,001 моля) гидразида этиленкеталя ацетоуксусной кислоты и 0,01 моля соответствующего кетона в 15 *мл* безводного изопропанола оставили при комнатной температуре на двое суток. Отогнали спирт и остаток перекристаллизовали (табл. 1). ИК спектры, ν, *см*$^{-1}$: амидная (1680, 3050, 3190) и аминная группы (3370). ПМР спектры II а, δ, *м. д.*: с 1,3 ($2CH_3$, 6H), с 1,76 (CH_3, 3H), с 26, (CH, 1H), с 3,9 ($2CH_2$ 4H).

Таблица 1

Замещенные пиразолидоны II (а-п)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Спирт—гексан—ацетон—2:1:1	Найдено, %			Вычислено, %			Пикраты, т. пл., °С
				C	H	N	C	H	N	
IIа	80	76—77	0,58	53,80	8,11	13,72	54,00	8,00	14,00	176—177
IIб	56	55—57	0,59	56,22	8,74	13,21	56,07	8,41	13,08	166—167
IIв	71	42—43	0,70	57,45	8,98	11,84	57,89	8,77	12,28	143—144

Получение молекулярных комплексов соединения IIа с солями металлов. Раствор 0,93 *г* (0,005 моля) соединения IIа в 10 *мл* CCl_4 добавили к раствору 0,005 моля соответствующей соли в 10 *мл* CCl_4. Смесь оставили на сутки. Выпавшие кристаллы промыли эфиром и спиртом (табл. 2).

Таблица 2

Молекулярные комплексы соединения IIa с солями металлов

Соли металлов	Т. пл., °С	Цвет	ИК спектры
$NiCl_2$	182–183	сиреневый	3195, 3160, 3080 1665, 1640, 1605
$CoCl_2$	180—181	бирюзовый	3195, 3160, 3080 1660, 1605, 1560
CdJ_2	154—155	белый	3300, 3240, 3165 1660, 1610

ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՊԻՐԱԶՈԼԻԴՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԱՑԵՏՈՔԱՑԱԽԱԹԹՎԱԿԱՆ ԷՍԹԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ռ. Ի. ԳԵՉԱԼՅԱՆ և Գ. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

Ացետոքացախաթթվի էթիլենկետալի հիդրազիդի փոխազդեցությամբ ալիֆատիկ կետոնների հետ ստացված են տեղակալված պիրազոլիդոններ և ուսումնասիրված է նրանց կոմպլեքսագոյացման ունակությունը որոշ աղերի հանդեպ։ Քննարկվում է ացետոքացախաթթվի ամինոածանցյալների ցիկլացման սխեման։

SYNTHESIS OF SUBSTITUTED PYRAZOLIDONES ON THE BASIS OF ACETOACETIC ESTER

A. A. AVETISSIAN, R. I. GEZALIAN and G. S. MELIKIAN

4-Dioxolane substituted pyrazolidones-3 have been prepared on the basis of hydrazide of ethylen cetal of acetoacetic acid. Some chemical properties of the synthesized pyrazolidones-3 have been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 1209687 (1985), СССР/Аветисян А. А., Каграманян А. А., Меликян Г. С.—Бюлл изобр. 1986, № 9
2. *Наметкин С. С.* — Гетероциклические соединения. М., Наука, 1981, с. 48.
3. Органикум. М., Мир, 1979, т. 2, с. 67.
4. *Эльдерфильд Р.* — Гетероциклические соединения. М., ИЛ, 1961, т. 5, с. 42.
5. *Дорн Н.* — ХГС, 1981, № 1, с. 3.
6. Органикум. М., Мир, 1979, т. 2, с. 58.
7. *Фирц-Давид Г. Э., Бланже Л.* — Основные процессы синтеза красителей. М., ИЛ, 1957, с. 130.
8. Словарь орг. соединений. М., ИЛ, 1949, т. 2, с. 803.
9. *Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г.* — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 3, с. 153.
10. *Гарновский А. Д., Осипов О. А., Кузнецова Л. И., Богданов П. Н.* — Усп. хим., 1973, т. 42, № 2, с. 177.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 682—687 (1988 г.)

УДК 547.811 : 547.537

СИНТЕЗ β-2,2-ДИМЕТИЛ-4-БЕНЗИЛ-4-ТЕТРАГИДРОПИРАНИЛ-γ-АРАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОПРОПАНОЛОВ И ИХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

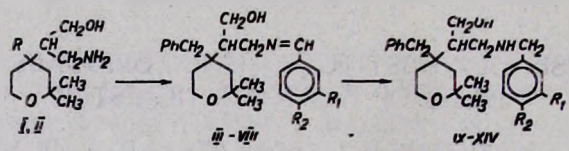
Н. С. АРУТЮНЯН, К. М. ГАРИБЯН и Р. Т. ГРИГОРЯН

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

Поступило 9 VI 1987

Осуществлен синтез β-2,2-диметил-4-бензил-4-тетрагидропиранил-γ-аралкилзамещенных аминопропанолов восстановлением соответствующих азометинов.
Табл. 2, библ. ссылок 3.

Ранее нами было установлено, что аминоспирты I, II проявляют биологическую активность, исходя из которой в настоящей работе синтезированы производные этого ряда. Так, конденсацией аминоспиртов I, II с алкокси(окси)замещенными ароматическими альдегидами и последующим восстановлением боргидридом натрия (БГН) [1] полученных азометинов III—VIII синтезированы аминоспирты IX—XIV.



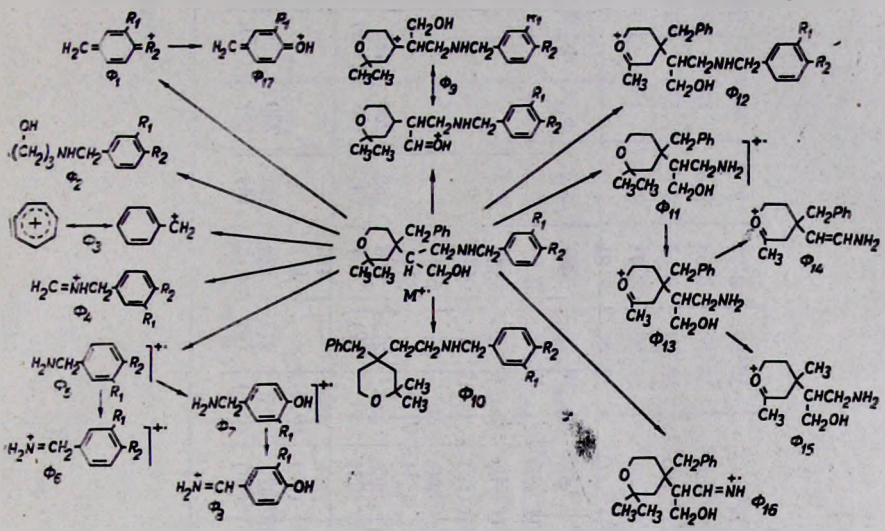
I. R=Ph; II. R=CH_2Ph; III, IX. R_1=R_2=H; IV, X. R_1=H, R_2=OCH_3; V, XI. R_1=H, R_2=OH; VI, XII. R_1=R_2=OCH_3; VII, XIII. R_1=H; R_2=$OCH(CH_3)_2$; VIII, XIV. R_1=OCH_3, R_2=OH.

Структура полученных аминоспиртов IX—XIV подтверждена данными ИК, ПМР и элементного анализов. С целью подтверждения структуры и изучения основных направлений фрагментации под электронным ударом сняты масс-спектры соединений IX—XIV (схема 2).

Анализ масс-спектров показал, что в данном случае реализуются все характерные распады, обусловленные наличием различных функциональных групп в молекуле, способных стать центрами локализации заряда. Так, фрагменты $Ф_4$, $Ф_5$, $Ф_6$, $Ф_{10}$ и $Ф_{11}$ (схема) своим присутствием обязаны наличию аминной группы. Фрагменты $Ф_2$ и $Ф_8$ достаточно характерны для масс-спектров спиртов (разрыв β- и α-связей, относительно соседней гидроксильной группы). Образование фрагментов $Ф_1$, $Ф_3$ и $Ф_9$ обусловлено присутствием в молекуле бензильного (как замещенного, так и незамещенного) заместителя. Достаточно диагностическими представляются и фрагменты $Ф_{12}$ и $Ф_{13}$÷$Ф_{15}$, являющиеся характерными в масс-спектрах 2,2-диметилтетрагидропирановых соединений [2, 3]. Как и следовало ожидать, в случае соединения X, кроме указанных направлений распада, проявляется и дополнительный канал фрагмен-

таций, обусловленный элиминированием олефина из ионов Φ_1 и Φ_5 с образованием Φ_{17} и Φ_7, соответственно, и Φ_{18} из Φ_7 аналогично процессу $\Phi_5 \rightarrow \Phi_6$.

Схема 2



Следует отметить, что распад M^+ с образованием фрагментов Φ_{11} и $\Phi_{13} \div \Phi_{15}$ осуществляется в соединениях XI и XIV с гидроксильной группой в *пара*-положении фенильного заместителя. Появление этого направления фрагментации, вероятно, в основном можно объяснить электроакцепторным свойством гидроксильной группы бензольного ядра, способствующим элиминированию нейтральной частицы хиноидного строения $\left(CH_2=\text{⬡}=O\right)$, а также влиянием аминогруппы в молекуле. В спектрах соединений, не содержащих гидроксильный заместитель (фенольный, из-за трудности миграции водородного атома к заряженной части наблюдаются фрагменты типа Φ_{17}.

Общая картина диссоциативного распада изученных соединений представляется схемой. Приведенные на схеме фрагменты вполне соответствуют приписанным этим соединениям строениям и могут служить достоверным доказательством верности этих структур.

Массовые числа и относительные интенсивности фрагментов в процентах, характерные для всех исследованных соединений, приведены в табл. 1.

Биологические исследования гидрохлоридов IX—XIV показали, что соединения X—XII и XIV в дозе 3 *мг/кг* вызывают заметное улучшение коронарного кровотока (30—40% в течение 1 *ч*). Установлено, что названные гидрохлориды не оказывают существенного влияния на проведение возбуждения через симпатические нервы и на α-адренорецепторы. Среди них наибольшую активность проявляет гидрохлорид соединения XIII, однако в условиях целостного организма (в опыте на кошке) оно в дозах 1 и 10 *мг/кг* (внутривенно) оказывает лишь слабое влия-

Таблица 1

Фрагменты соединений IX—XIV

Соединение	R_1	R_2	M	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9	Φ_{10}	Φ_{11}	Φ_{12}	Φ_{13}	Φ_{14}	Φ_{15}	Φ_{16}	Φ_{17}
IX	H	H	367 (6)	91 (100)	165 (25)	91 (100)	120 (93)	107 (77)	106 (60)	—	—	276 (33)	337 (1)	—	352 (2)	—	—	—	—	—
X	H	OCH_3	397 (7)	121 (100)	195 (8)	91 (6,5)	150 (13,5)	137 (43)	136 (8)	—	—	306 (14)	367 (0,5)	—	382 (1,5)	—	—	—	276 (1)	—
XI	H	OH	383 (4,0)	107 (100)	181 (17)	91 (15)	136 (42)	123 (75)	122 (15)	—	—	292 (23)	353 (1)	277 (2)	368 (1)	262 (4)	230 (3)	186 (1,9)	—	—
XIII	H	$(CH_3)_2CHO$	425 (7)	149 (100)	223 (10)	91 (12)	178 (10)	165 (56)	164 (6)	123 (12)	122 (10)	334 (20)	395 (0,5)	—	410 (1)	—	—	—	276 (2)	107 (100)
XIV	OCH_3	OH	413 (2)	137 (100)	211 (3,5)	91 (38)	166 (10)	153 (29)	152 (5,5)		—	322 (10)	383 (0,5)	277 (3)	398 (0,5)	262 (4)	230 (6)	186 (28)	—	

Соединения III—XIV

Соединение	R_1	R_2	Выход, %	Т. кип., °С/мм (т. пл., °С)	Найдено, %		
					C	H	N
III	H	H	92,8	—	78,95	8,44	3,78
IV	H	CCH_3	72,0	(109)	75,94	8,60	3,65
V	H	OH	96,8	(84)	75,42	8,25	3,58
VI	OCH_3	OCH_3	96,0	—	73,33	8,41	3,34
VII	H	$OCH(CH_3)_2$	95,7	(гигр.)	76,50	8,92	3,21
VIII	OCH_3	OH	81,1	56	72,85	8,28	3,29
IX	H	H	82,2	(100)	78,52	8,97	3,97
X	H	OCH_3	93	(105)	75,43	9,00	3,47
XI	H	OH	95,3	(гигр)	75,30	8,73	3,72
XII	OCH_3	OCH_3	78,3	—	72,94	8,64	3,20
XIII	H	$OCH(CH_3)_2$	88,7	—	76,06	9,30	3,38
XIV	OCH_3	OH	98,0	119	72,52	8,40	3,50

Таблица 2

Брутто-формула	Вычислено, %			Т. пл., гидрохлорида	R_f
	C	H	N		
$C_{24}H_{31}NO_2$	78,86	8,55	3,83	—	
$C_{25}H_{33}NO_3$	75,91	8,41	3,54	—	
$C_{24}H_{31}NO_3$	75,56	8,19	3,67	—	
$C_{28}H_{25}NO_4$	73,38	8,29	3,29	210	
$C_{27}H_{37}NO_3$	76,56	8,80	3,31	—	
$C_{25}H_{33}NO_4$	72,96	8,08	3,40	—	
$C_{24}H_{33}NO_2$	78,43	9,05	3,81	182	0,31
$C_{25}H_{35}NO_3$	75,53	8,87	3,52	203	0,46
$C_{24}H_{33}NO_3$	75,16	8,67	3,65	120	0,38
$C_{28}H_{37}NO_4$	73,03	8,72	3,28	213	0,45
$C_{27}H_{39}NO_3$	76,19	9,24	3,29	121	0,41
$C_{25}H_{35}NO_4$	72,61	8,53	3,39	гигр.	0,43

ние на проведение возбуждения через шейные постганглионарные симпатические нервы и на адренорецепторы мигательной перепонки.

Экспериментальная часть

Чистота гидрохлоридов полученных соединений IX—XIV проверена ТСХ на «Silufol UV-254» в системе X-Y-Z (3 : 2 : 3)—ТГФ : этанол : гексан с проявлением парами йода. ИК спектры сняты на спектрометре UR-20, спектры ПМР—на «Varian T-60» в $CDCl_3$ и CCl_4 с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1320. Ввод образцов через систему СВП-5, энергия ионизирующих электронов 60—65 *эВ*, температура ионизационной камеры 100—110°, температура испарителя ближе к температуре плавления образца.

β-(2,2-Диметил-4-бензил-4-тетрагидропиранил)-алкокси(гидрокси)-замещенные-γ-бензальдиминопропанолы III—VIII. Смесь эквимолярных количеств аминов I или II и замещенного альдегида в среде бензола нагревают 3 *ч* с ловушкой Дина-Старка до полного водоотделения. Удаляют бензол, остальную массу перегоняют в вакууме*. Выходы и константы полученных соединений III—VIII приведены в табл. 2.

β-(2,2-Диметил-4-бензил-4-тетрагидропиранил)-алкокси(гидрокси)-замещенные-γ-бензиламинопропанолы (IX—XIV). К раствору (0,012 моля) бензальдиминопропанолов в 20 *мл* метанола при перемешивании добавляют по порциям 0,45 *г* (0,012 моля) БГН так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20°. Затем реакционную смесь перемешивают 1 *ч* при комнатной температуре. После отгонки метанола экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния, отгоняют эфир, оставшуюся массу перегоняют в вакууме*. Выходы и константы полученных аминоспиртов приводятся в табл. 2.

X. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3400 (OH), 3200 (NH), 1610, 1580 (C=C аром). ПМР спектр, δ, *м. д.*: 7,60—6,90 м (9H, Ar); 4,0—2,80 м (7H, CH_2OH, NCH_2, 6-CH_2); 4,17 с (2H, $PhCH_2N$); 3,83 м (3H, OCH_3); 2,77 с (2H, CH_2Ph); 2,25 м (1H, CH); 2,47—1,70 м (1H, NH); 1,58 т (4H, 3,5-CH_2); 1,3 с [6H, 2-$(CH_3)_2$].

β-2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ-4-ԲԵՆԶԻԼ-4-ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻԼ-γ-ԱՐԱԼԿԻԼՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱՄԻՆՈՊՐՈՊԱՆՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԱՍՍ-ԱՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ն. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Կ. Մ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ և Ռ. Բ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Իրականացված է β-2,2-դիմեթիլ-4-բենզիլ-4-տետրահիդրոպիրանիլ-γ-արալկիլտեղակալված ամինոպրոպանոլների սինթեզը համապատասխան ազոմեթինների վերականգնումով։ Ստացված միացությունների հիդրոքլորիդները ցուցաբերում են սրտի պսակաձև անոթները լայնացնող զգալի ակտիվություն։

---

* В случае гидроксипроизводных (соед. V, VIII, XI XIV) после кипячения реакционную массу охлаждают, подщелачивают 10% раствором соды, экстрагируют этилацетатом и кристаллизуют в гексане.

SYNTHESIS OF β-2,2-DIMETHYL-4-TETRAHYDROPYRANYL-γ-ARALKYLSUBSTITUTED AMINOPROPANOLS AND THEIR MASS-SPECTRAL INVESTIGATION

N. S. HAROUTYUNIAN, K. M. GHARIBIAN and R. T. GRIGORIAN

The synthesis of β-2,2-dimethyl-β-4-tetrahydropyranyl-γ-aralkylsubstituted aminopropanols has been carried out by the reduction of the corresponding azomethynes. The biological studies of the hydrochlorides of the compounds thus obtained show that they exhibit sufficient coronary dilating activity (30—40%) and one hour duration.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hugnes J. L., Seyler J. K.* — J. of Med. Chem., 1971, v. 14, p. 894.
2. *Smakman R., De Boer Th. J.* — Org. Mass. Spectrosc., 1968, v. 1, p. 403.
3. *Biemann K.* — Mass Spectrometry. Mc Graw—Hill, New York, 1962, p. 16.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 687—692 (1988 г.)

УДК 547.816/818.1 : 547.830 : 547.821

СИНТЕЗ 7,7-ДИМЕТИЛ-2-ХЛОР-3-ЦИАНО-7,8-ДИГИДРО-5Н-ПИРАНО (ТИОПИРАНО)/4,3-b/ПИРИДИНОВ И 6,7,7-ТРИМЕТИЛ-2-ХЛОР-3-ЦИАНО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРО/1,6/НАФТИРИДИНА

С. Г. ПИЛОСЯН, В. В. ДАБАЕВА, Б. Дж. ЕНОКЯН, Э. А. АБГАРЯН и А. С. НОРАВЯН

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

Поступило 29 VII 1988

Осуществлен синтез 2-хлор-3-цианопроизводных конденсированных пиридинов двумя методами: а) циклоконденсацией 2-замещенных 5-гидроксиметилентетрагидропиран(тетрагидротиопиран, пиперидин)-4-онов с цианацетамидом с образованием соответствующих 2-оксо-3-цианопроизводных и последующим хлордеоксигенированием последних хлорокисью фосфора; б) реакцией морфолиновых енаминов гетероциклических 4-кетонов с этоксиметиленмалонитрилом с образованием соответствующих диенаминов и последующей их обработкой сухим хлористым водородом. Показан преимущество метода б, обеспечивающего высокие выходы на всех стадиях синтеза.
Табл. 1, библ. ссылок 6.

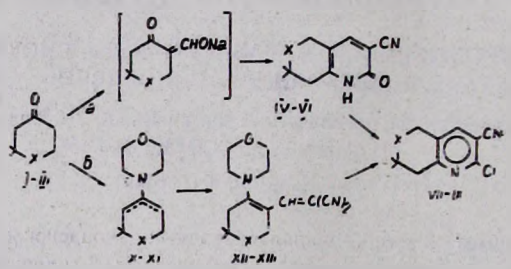
Известно, что конденсированные пиридины обладают высокой физиологической активностью [1—3]. Однако имеющаяся о них информация, в особенности о пирано(тиопирано)/4,3-b/пиридинах, крайне ограничена. В связи с этим синтез пиридинов, конденсированных с шестичленными O,S,N-содержащими гетероциклами, с целью изучения их биоактивности представляется весьма актуальной задачей.

В данной работе исследованы два варианта синтеза целевых 2-хлор-3-цианопроизводных конденсированных пиридинов (а и б). Мето-

дом *а* формированием 2,2-диметилтетрагидропиран(тиопиран)-4-онов I, II [4, 5] и 1,2,2-триметилпиперидин-4-она III [6] этилформиатом в присутствии метилата натрия были получены натриевые производные 5-гидроксиметилентетрагидропиран(тетрагидротиопиран, пиперидин)-4-онов. Последние без выделения из реакционной смеси подвергались гидролизу и дальнейшей циклоконденсации с цианацетамидом с образованием 2-оксо-3-цианопроизводных пирано(тиопирано)/4,3-b/пиридинов IV, V и 5,6,7,8-тетрагидро/1,6/нафтиридина VI с 40—50% выходами. Последующее их хлордеоксигенирование в соответствующие 2-хлорпроизводные VII—IX протекает количественно.

Методом б конденсацией 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она I [4] и 1, 2, 2-триметилпиперидин-4-она III [6] с морфолином в присутствии *п*-толуолсульфокислоты были синтезированы соответствующие морфолиновые енамины X, XI с высокими выходами. Последующая реакция енаминов с этоксиметиленмалононитрилом протекает гладко с образованием соответствующих диенаминов XII, XIII, дальнейшая обработка которых сухим хлористым водородом в изопропиловом спирте приводит к образованию целевых 2-хлоропроизводных VII, IX с высокими выходами.

Таким образом, из сравнения результатов предложенных методов синтеза 2-хлор-3-цианопроизводных пиридинов, конденсированных с O-, S-, N-содержащими гетероциклами, можно сделать вывод о предпочтительности метода б, обеспечивающего высокие выходы на всех стадиях синтеза.



I, IV, VII, X, XII. X=O; II, V, VIII X=S; III, VI, IX, XI, XIII X=N—CH_3

Строение синтезированных соединений доказано ИК и ПМР спектральными методами, а также данными элементного анализа.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 с призмами NaCl, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. Тонкослойная хроматография проведена на пластинках марки «Silufol UV-254», проявление—парами йода.

7,7-Диметил-2-оксо-3-циано-1,2,7,8-тетрагидро-5H-пирано(тиопирано)/4,3-b)пиридины IV, V и 6,7,7-триметил-2-оксо-3-циано-1,2,5,6,7,8-гексагидро/1,6/нафтиридин VI. К смеси 0,01 моля соединений I—III [4—6] и 1,1 *г* (0,015 моля) этилового эфира муравьиной кислоты, охлажденной до 0—5°, прибавляют метанольный раствор метилата натрия, при-

готовленный из 0,23 *г* (0,01 *г-ат*) металлического натрия и 3 *мл* абс. метилового спирта. Выпавший осадок натриевого производного 2,2-диметил-5-гидроксиметилентетрагидропиран(тетрагидротиопиран, пиперидин)-4-она оставляют на ночь при комнатной температуре. Затем охлаждают до 0—5°, прибавляют 5 *мл* холодной воды, далее при перемешивании прибавляют 0,2 *мл* диэтиламина и раствор 0,8 *г* (0,01 моля) цианацетамида в 3 *мл* воды. Реакционную смесь нагревают при 25° 6 *ч*, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, метанолом и высушивают. Получают соединения IV—VI. Маточный раствор упаривают в вакууме и выделяют дополнительное количество кристаллов. Перекристаллизовывают из ДМСО (табл.). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1570, 1620 (C=C, сопр.); 1650 (C=O, амидн.); 2240 (C≡N); 3050, 3150, 3300 (NH). Спектр ПМР (в ДМСО-d_6), δ, *м. д.*: IV: 12,30 уш. с. (1H, NH); 7,90 с (1H, CH); 4,38 уш. с. (2H, 5-CH_2); 2,50 уш. с. (2H, 8-CH_2); 1,20 с (6H, 7-$(CH_3)_2$. V: 3,60 уш. с. (2H, 5-CH_2); 2,73 уш. с. (2H, 8-CH_2). VI: 3,40 уш. с. (2H, 5-CH_2); 2,60 уш. с. (2H, 8-CH_2); 2,22 с (3H, N—CH_3). Химические сдвиги остальных протонов практически не отличаются от таковых в спектре соединения IV.

7,7-Диметил-2-хлор-3-циано-7,8-дигидро-5H-пирано(тиопирано)[4,3-b]пиридины VII, VIII и 6, 7, 7-триметил-2-хлор-3-циано-5,6,7,8-тетрагидро[1,6]нафтиридин IX. Метод а. Смесь 0,01 моля IV—VI и 35 *мл* хлорокиси фосфора нагревают при 80° 8 *ч*. Затем избыток хлорокиси фосфора отгоняют в вакууме, остаток подщелачивают водным раствором гидроокиси натрия при охлаждении водой, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Полученные соединения VII—IX перекристаллизовывают из смеси этанол-вода (табл.). *Метод б.* Суспензию 0,01 моля соединений XII, XIII в 20 *мл* изопропилового спирта, охлажденную до 0-(5°), насыщают хлористым водородом, затем нагревают на водяной бане 2 *ч*. Растворитель отгоняют, остаток нейтрализуют 25% водным раствором аммиака. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Получают соединения VII, IX (табл.). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1560, 1590 (аром.); 2240 (C≡N). Спектр ПМР (в $CDCl_3$), δ, *м. д.*: VII: 7,53 с (1H, CH); 4,68 уш. с. (2H, 5-CH_2); 2,83 уш. с. (2H, 8-CH_2); 1,26 с [6H, 7-$(CH_3)_2$]. VIII: 3,80 уш. с. (2H, 5-CH_2); 3,03 уш. с. (2H, 8-CH_2). IX: 3,68 уш. с. (2H, 5-CH_2); 2,82 уш. с. (2H, 8-CH_2); 2,35 с (3H, N—CH_3). Химические сдвиги остальных протонов практически не отличаются от таковых в спектре соединения VII.

Морфолиновый енамин 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (X). В колбу с насадкой Дина-Старка и обратным холодильником помещают 1,3 *г* (0,01 моля) I [4], 10 *мл* толуола, 1,1 *г* (0,012 моля) морфолина и 0,01 *г* *п*-толуолсульфокислоты. Смесь кипятят 4 *ч* до полного выделения воды. После удаления толуола остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,4 *г* (70,9%) соединения X, т. кип. 133°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4990, d_4^{20} 1,031. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1660 (N—C=C). Найдено %: C 67,14; H 9,40; N 7,27. $C_{11}H_{19}NO_2$. Вычислено %: C 67,01; H 9,60; N 7,14.

Морфолиновый енамин 1,2,2-триметилпиперидин-4-она (XI). В колбу с насадкой Дина-Старка и обратным холодильником помещают 1,4 *г*

Таблица

2-Замещенные 7,7-диметил-3-циано-7,8-дигидро-5H-пирано(тиопирано)[4,3-b]пиридины и 2-замещенные 6,7,7-триметил-3-циано-5,6,7,8-тетрагидро[1,6]нафтиридины

Соединение	X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %					Брутто-формула	Вычислено, %					R_f
				C	H	Cl	N	S		C	H	Cl	N	S	
IV	O	44	290–291	64,24	6,17		13,63		$C_{11}H_{12}N_2O_2$	64,70	5,92		13,72		0,58*
V	S	51	273–275	60,47	5,32		12,29	14,61	$C_{11}H_{12}N_2OS$	59,97	5,49		12,71	14,56	0,80*
VI	N–CH_3	47	260–262	65,76	6,59		19,76		$C_{12}H_{15}N_3O$	66,34	6,96		19,34		0,80*
VII	O	а 99 б 76	92–93	59,04	4,73	15,81	12,72		$C_{11}H_{11}N_2OCl$	59,32	4,98	15,92	12,58		0,59**
VIII	S	а 92	95–96	55,11	4,43	14,64	11,52	13,48	$C_{11}H_{11}N_2SCl$	55,33	4,64	14,85	11,73	13,43	0,72**
IX	N–CH_3	а 89 б 80	155–156	61,04	5,74	15,31	17,52		$C_{12}H_{14}N_3Cl$	61,15	5,99	15,04	17,83		0,55***

Система ТСХ: * пиридин–бутанол, 1:1, ** этилацетат–петролейный эфир, 3:5. *** метанол–этилацетат, 7:1.

(0,0- моля) соединения III [6], 1,1 *г* (0,012 моля) морфолина, 10 *мл* толуола, 0,01 *г* *п*-толуолсульфокислоты и смесь кипятят в атмосфере азота до прекращения выделения воды в ловушке насадки. После отгонки толуола и перегонки остатка в вакууме получают 1,5 *г* (71, 3%) соединения IX, т. кип. 115—117° 3 *мм*. n_D^{20} 1,5150, d_4^{20} 0,9786. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1665 (N—C=C). Спектр ПМР (в $CDCl_3$), δ, *м. д.*: $\Delta^{3,4}$-изомер 4,03 с (1H, 3-CH). $\Delta^{4,5}$-изомер 4,18 т (1H, 5-CH). Найдено %: C 68,63; H 10,57; N 13,04. $C_{12}H_{22}N_2O$. Вычислено %: C 68,53; H 10,54; N 13,32.

3-(2-Морфолино-4,4-диметил-,3,4-дигидро-6H-пиранил)-2-цианоакрилонитрил (XII). К раствору 2,0 *г* (0,01 моля) соединения X в 5 *мл* абс. тетрагидрофурана прибавляют 1,2 *г* (0,01 моля) этоксиметиленмалононитрила, растворенного в 10 *мл* абс. тетрагидрофурана, и оставляют в закрытой колбе на 5—6 *ч* при комнатной температуре. Затем отгоняют растворитель, остаток закристаллизовывают в абс. метаноле на холоду. Кристаллы отфильтровывают, промывают холодным метанолом и высушивают. Получают 1,9 *г* (69, 5%) соединения XII, т. пл. 148—149° (метанол, R_f 0,40 (этилацетат—петролейный эфир, 8 : 1). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1515, 1560 (C=C, сопр.); 2205, 2220 (C≡N). Спектр ПМР (в $CDCl_3$), δ, *м. д.*: 7,07 с (1H, CH); 4,57 с (2H, 6-CH_2); 3,60 м (8H, 4CH_2); 2,33 с (2H, 3-CH_2); 1,25 с [6H, 4-$(CH_3)_2$]. Найдено %: C 65,49; H 7,45; N 15,28. $C_{15}H_{19}N_3O_2$. Вычислено %: C 65,91; H 7,0; N 15,37.

3-(2-Морфолино-4,4,5-триметил-3,4,5,6-тетрагидропиридил)-2-цианоакрилонитрил (XIII). К раствору 1,2 *г* (0,01 моля) этоксиметиленмалононитрила в 6 *мл* абс. тетрагидрофурана прибавляют по каплям при перемешивании раствор 2,1 *г* (0,01 моля) соединения XI в 4 *мл* абс. тетрагидрофурана при охлаждении сухим льдом до (—20°) в токе азота. Затем температуру смеси доводят до комнатной и продолжают перемешивание в течение 1,5 *ч*. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают холодным абс. метанолом и высушивают. Получают 1,7 *г* (59,4%) соединения XIII, т. пл. 144—145° (абс. метанол), R_f 0,64 (хлороформ—метанол, 4 : 5). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1460 (C=C, сопр.); 2100, 2200 (C≡N). Спектр ПМР (в $CDCl_3$), δ, *м. д.*: 7,09 с (1H, CH); 3,65 м (4H, 2-OCH_2); 3,52 м (6H, 3-N—CH_2); 2,40 уш. с, (5H, 3-CH_2, N—CH_3); 1,10 с [6H, 4-$(CH_3)_2$]. Найдено %: C 67,60; H 7,70; N 19,89. $C_{16}H_{22}N_4O$. Вычислено %: C 67,11; H 7,74; N 19,56.

7,7-ԴԻՄԵԹԻԼ-2-ՔԼՈՐ-3-ՑԻԱՆՈ-7,8-ԴԻՀԻԴՐՈՒ-5*H*-ՊԻՐԱՆՈ (ԹԻՈՊԻՐԱՆՈ) /4,3-*b*/ ՊԻՐԻԴԻՆՆԵՐԻ ԵՎ 6,7,7-ՏՐԻՄԵԹԻԼ-2-ՔԼՈՐ-3-ՑԻԱՆՈ-5,6,7,8-ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈ /1,6/ ՆԱՎԹԻՐԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ս. Գ. ՓԻԼՈՍՅԱՆ, Վ. Վ. ԴԱՐԱՆԵՎԱ, Բ. Ջ. ՆՆՈՓՅԱՆ,
Է. Ա. ԱՓԳԱՐՅԱՆ և Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ

Իրականացված է կոնդենսված պիրիդինների նպատակային 2-քլոր-3-ցիանոածանցյալների սինթեզը երկու եղանակներով. ա) 5-հիդրօքսիմեթիլենտետրահիդրոպիրան (տետրահիդրոթիոպիրան, պիպերիդին)-4-օնների հետ ցիանացետամիդի ցիկլոկոնդենսացմամբ և առաջացած 2-օքսո-3-ցիանո-

ածանցյալների քլորդեօքսիգենացմամբ ֆոսֆորի օքսիքլորիդով, բ) հետերոցիկլիկ 4-կետոնների մորֆոլինային ենամիններին ռեակցիայով էթօքսիմեթիլենմալոնոնիտրիլի հետ և առաջացած համապատասխան դիենամինների մշակմամբ չոր քլորաջրածնով։

Ցույց է տրված երկրորդ մեթոդի առավելությունը, որն ապահովում է բարձր ելք սինթեզի բոլոր փուլերում։

SYNTHESIS OF 7,7-DIMETHYL-2-CHLORO-3-CYANO-7,8-DIHYDRO-5H-PYRANO(THIOPYRANO)/4,3-b/PYRIDINES AND 6,7,7-TRIMETHYL-2-CHLORO-3-CYANO-5,6,7,8-TETRAHYDRO/1,6/NAPHTHYRIDINES

S. G. PILOSSIAN, V. V. DABAYEVA, B. J. YENOKIAN, E. A. ABGARIAN and A. S. NORAVIAN

The synthesis of the desired 2-chloro-3-cyano-derivatives of condensed pyridines has been implemented by two methods; a) by cyclocondensation of 2-substituted-5-hydroxymethylenetetrahydropyran (tetrahydrothiopyran, piperidine)-4-ones with cyanoacetamide and subsequent chlorodehydroxylation of the resultant 2-oxo-3-cyano- derivatives with phosphorus oxychloride and b) by the reaction of the morpholinic enamines of heterocyclic 4-ketones with ethoxymethylenemalononitrile and subsequent treatment of the resultant dienamines with dry hydrogen chloride.

The advantage of method b, ensuring high yields at all stages of the synthesis, has been demonstrated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Negwer M.* — Organisch Chemische Arzneimittel und ihre Synonyme. Berlin, Academie—Verlag, 1978, s. 951.
2. Пат. 4304914 (1981), США/*Shroff J. R., Loev B.* — C. A., 1982, v. 96, P122776k.
3. Пат. 4329349 (1982), США/*Damon R. E., Nadelson J.* — C. A., 1982, v. 97, P92255r.
4. *Назаров И. Н., Торгов И. В., Терехова Л. Н.* — Изв. АН СССР, ОХН, 1943, № 1, с. 50.
5. *Вартанян С. А., Норавян А. С., Жамагорцян В. Н.* — Изв. АН Арм.ССР, хим. науки, 1965, т. 18, № 1, с. 124.
6. *Назаров И. Н., Макин С. М.* — ЖОХ, 1957, т. 27, вып. 1, с. 94.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 693—699 (1988 г.)

УДК 678.046.+678.13+678.744

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИКАЦИИ МЕЛА ЛАТЕКСАМИ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

С. М. АЙРАПЕТЯН, Г. Б. АЙВАЗЯН, С. Е. ИСАБЕКЯН, Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 III 1987

Исследованы закономерности модификации природного обогащенного мела латексами сополимеров стирола с метакриловой кислотой. Показано, что необходимым условием осаждения полимеров на поверхности дисперсного наполнителя является сорбция последними эмульгаторов латексов. Обнаружено, что при модификации происходит уменьшение размеров частиц мела.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 10.

Введение в полимеры минеральных наполнителей является одним из эффективных путей регулирования свойств материалов. Из круга вопросов, связанных с решением этой задачи, выделяется проблема совместимости минерального наполнителя с полимерной матрицей. Улучшение совместимости сводится к повышению адгезии на границе полимер-наполнитель. Это достигается различными путями, например, модификацией поверхности наполнителя органическими соединениями (аппретами) [1], в том числе полимерного характера [2] и, в частности, способными образовать химическую связь (химически прививаться) с наполнителем. Перспективным способом изменения химической природы поверхности наполнителя является модификация полимерными латексами, имеющая явные технологические преимущества при сравнении с модификацией полимерами из растворов. Закономерности этого процесса мало освещены в литературе [3, 4].

Ранее нами сообщалось о прививке к поверхности мела сополимеров хлоропрена с метакриловой кислотой (МАК) [5] и об использовании модифицированного таким путем наполнителя для получения композитов методом полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя [6]. Дальнейшие исследования показали, что модификация мела карбоксилатными латексами стеклообразных полимеров, в отличие от модификации карбоксилатными латексами каучуков, приводит к заметному диспергированию частиц мела.

Настоящее сообщение посвящено изучению закономерностей модификации мела латексами сополимеров стирола с метакриловой кислотой с варьируемым содержанием последней. Как и в предыдущих работах [5, 6], для модификации был выбран природный обогащенный мел. Латексы сополимеров стирола синтезировались с использованием в качестве эмульгатора олеата натрия и инициатора—персульфата калия. Основные характеристики полученных латексов приведены в таблице.

Модификацию осуществляли добавлением разбавленного латекса к интенсивно перемешиваемой водной суспензии мела при комнатной тем-

Таблица

Характеристика латексов сополимеров стирола с метакриловой кислотой

Содержание МАК в сополимере, масс. %	Концентрация латексов, *г/см³*	Плотность латексов, *г/см³*	Вязкость латексов по Деннлопу	Радиусы латексных частиц, Å
0,5	0,216	1,011	1,05	2220
1,0	0,203	1,010	1,05	—
2,0	0,092	1,007	1,02	—
5,0	0,213	1,013	1,06	1690
10,0	0,202	1,014	1,08	800

пературе. При этом до определенного количества латекс полностью коагулирует, оседая на поверхности частиц мела. Установлено, что максимальное количество осевшего на мел полимера обратно пропорционально содержанию карбоксильных групп в сополимере (рис. 1). Наблюдаемая зависимость коррелирует с изменением размеров латексных частиц сополимеров, отличающихся содержанием МАК. Как видно из таблицы, при увеличении содержания кислотных групп радиусы латексных частиц уменьшаются от 2220 Å при 0,5 масс.% МАК до 800 Å при 10 масс. % МАК. Чем меньше размеры латексных частиц, тем большее

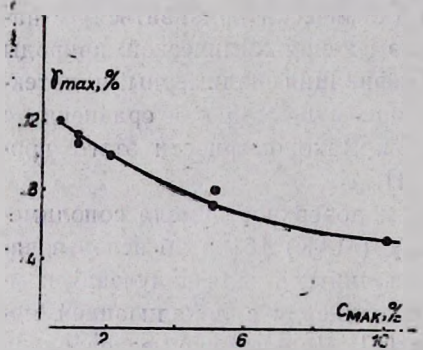


Рис. 1. Зависимость максимального количества полимера (γ_{max} % от массы мела), коагулирующего на меле, от содержания метакриловой кислоты в сополимере.

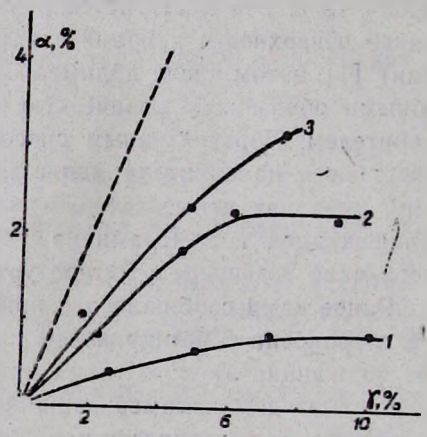


Рис. 2. Зависимость количества химически связанного полимера (α, % от массы мела) от общего количества модификатора на меле при содержании МАК в сополимере: 1 — 0,5, 2 — 2,0, 3 — 5,0 мас. %.

их число может размещаться на поверхности частиц мела. Оценочные расчеты в предположении плотной упаковки латексных частиц на поверхности сферических частиц мела радиусом 5 *мкм* и при допущении, что полимерное покрытие состоит из монослоя латексных частиц, показывают, что для сополимера стирола, содержащего 0,5 масс.% МАК, на одну частицу мела приходится $1{,}75 \cdot 10^3$, а в случае 10 масс.% МАК— $1{,}25 \cdot 10^4$ латексных частиц. По массе это составляет 5,95 и 1,95 *г* на

100 *г* мела, соответственно. Тогда в случае мелких латексных частиц, естественно, «насыщение» поверхности мела и связанное с этим прекращение коагуляции наступит при меньшем массовом соотношении модификатор : мел, что согласуется с экспериментальными результатами (рис. 1). Между тем, при соблюдении указанной закономерности реально на поверхности мела осаждается значительно большее количество полимера, чем это возможно в предположении наиболее плотной упаковки латексных частиц в один слой. Так, максимальное количество осевшего на наполнителе полимера в случае сополимера, содержащего 0,5 масс.% МАК, составляет 12 *г*, а в случае 10 масс.% МАК—5,1 *г* на 100 *г* мела, что с учетом размеров частиц составляет $3{,}4\cdot10^9$ и $2{,}9\cdot10^8$ латексных частиц на одну частицу мела. Кроме того, высокая скорость растворения модифицированного мела в соляной кислоте свидетельствует о неполном экранировании поверхности частиц наполнителя. Вышеприведенные факты говорят о том, что латексные частицы располагаются на поверхности наполнителя хаотически, в несколько слоев, оставляя часть поверхности мела незащищенной. В пользу этого говорит также значительная доля вымываемого при экстрагировании и, следовательно, химически несвязанного полимера.

Рис. 2 графически иллюстрирует зависимость количества неэкстрагируемого полимера (α) от общего количества модификатора на наполнителе (γ) для образцов композитов, полученных обработкой карбоксилатными латексами различных составов. Из рисунка видно, что чем больше содержание МАК в сополимере, тем больше доля химически связанного с поверхностью мела полимера при одинаковом общем количестве модификатора на наполнителе, причем указанное верно для всех значений γ. Характерно также, что при низких содержаниях МАК в латексе функциональные зависимости $\alpha = f(\gamma)$ изображаются кривыми с запределиванием, т. е. количество химически связанного полимера достигает определенного предела при значениях $\gamma < \gamma_{max}$. При увеличении содержания карбоксильных групп в сополимере, с одной стороны, увеличивается вероятность химического взаимодействия с поверхностью мела, с другой стороны, поскольку уменьшается диаметр латексных частиц, то та же поверхность наполнителя будет способна химически привить большее количество полимера. Обе эти тенденции приводят к увеличению неэкстрагируемой части полимерного модификатора. Стремление же к запределиванию кривых $\alpha = f(\gamma)$ можно объяснить, допуская, что при хаотическом осаждении полимерное бородавчатое покрытие далеко не плотно упаковано, и поэтому после определенного значения γ, несмотря на наличие свободной поверхности на частицах мела, осаждение новых количеств полимера идет на готовые полимерные слои, причем, чем больше радиусы латексных частиц, тем «нерациональнее» используется поверхность наполнителя и, следовательно, тем раньше (при меньших значениях γ) наступает запределивание α—«насыщение» поверхности химически связанными латексными частицами.

Однозначно, что наличие химически связанного с наполнителем карбоксилатного полимера обусловлено образованием на поверхности мела кальциевой соли полимера [3]. Полимерные частицы в латексе защище-

ны эмульгатором, препятствующим, казалось бы, контакту между поверхностью мела и полимером, необходимому для протекания химической реакции. Однако известно, что первой стадией такого взаимодействия является хемосорбция части поверхностно-активного вещества на поверхности частиц минерального наполнителя, в результате чего стабильность латекса снижается, происходит флокуляция и в дальнейшем коагуляция латексов [4]. Коагуляция латексов сопровождается высаждением полимера на поверхности частиц мела как в результате химического взаимодействия, так и физической адсорбции. Такой механизм объясняет причину осаждения латексных частиц на поверхности мела в несколько слоев. Из изложенного следует, что если используемый эмульгатор не способен хемосорбироваться на поверхности наполнителя, то коагуляция и химическая прививка полимера не должны иметь места, несмотря на наличие кислотных групп в макромолекуле. Способность же к хемосорбции зависит от химической природы эмульгатора и наполнителя [4], а также от условий проведения процесса (например, от pH среды). В этом аспекте закономерности коагуляции, вызванной наполнителем, должны быть одинаковыми как для карбоксилсодержащих, так и не содержащих латексов. Так, полистирольные латексы, синтезированные в присутствии защитного коллоида—поливинилового спирта, не коагулируют на карбонате кальция, окиси цинка, метасиликате кальция, окисях хрома и алюминия, перлите и туфе, независимо от того, содержат полимеры карбоксильные группы или нет. Если в качестве эмульгатора использовать олеат или алкилсульфонат натрия (Е-30), то на таких наполнителях, как мел, окись цинка, метасиликат кальция, на которых возможна хемосорбция анионоактивных эмульгаторов [2], коагуляция осуществляется как при наличии карбоксильных групп с химической прививкой, так и в их отсутствие, естественно, без прививки. Однако при проведении процесса в щелочной среде, где из-за подавления диссоциации ионогенных эмульгаторов затрудняется обменная реакция ПАВ с наполнителем, осаждения полимера не наблюдается. На окиси хрома, окиси алюминия, перлите и туфе коагуляция происходит в любом случае. Необходимо отметить, что указанные закономерности характерны не только для карбоксилсодержащих полистирольных, но и для полихлоропреновых латексов. Так, нам удалось модифицировать наполнители, хемосорбирующие Е-30 (мел, окись цинка и метасиликат кальция), полихлоропреном, как содержащим звенья МАК, так и без них. Аналогично модификации полистирольным латексом, и в этом случае необходимым условием является нейтральная или кислотная реакция среды.

Седиментационный анализ показал, что при модификации мела латексами сополимеров стирола с МАК наблюдается значительное уменьшение размеров частиц наполнителя. Такое «измельчение» мела может быть объяснено со следующих позиций. При суспендировании природного обогащенного мела в воде происходит дезагрегация его частиц [7]. Если суспензия не сильно разбавлена, из-за взаимного столкновения частиц мела имеет место также обратный процесс—их агрегация. В результате устанавливается динамическое равновесие агрегация—дез-

агрегация. Модифицированные латексом частицы мела, по-видимому, гидрофобизируясь, теряют способность агрегироваться в водной среде [8]. Таким образом, «измельчение» мела при модификации латексами происходит благодаря смещению равновесия агрегация—дезагрегация вправо. С целью выяснения, не связано ли «измельчение» с модификацией мела эмульгатором, вводимым с латексом, по скорости осаждения суспензии [9] исследована зависимость среднего размера частиц мела, суспендированного в растворе олеата натрия, от концентрации последнего в воде. Полученные результаты свидетельствуют, что олеат натрия в интервале концентраций в воде 0÷0,14 *г/л* практически не влияет на размер агрегации частиц мела.

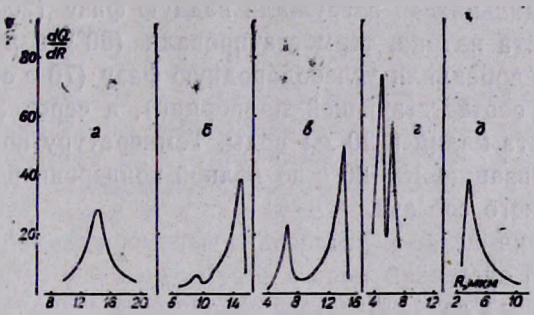


Рис. 3 Дисперсный состав исходного (*а*) и модифицированного латексом сополимера стирола (0,5 масс % МАК) образцов мела с содержанием модификатора (γ): *б* — 1,0, *в* — 2,0, *г* — 10,0, *д* — 12,0 масс. %.

Процесс уменьшения размеров частиц мела в зависимости от количества и состава карбоксилатного латекса имеет ряд особенностей. Исходный природный обогащенный мел, согласно седиментационному анализу 1% суспензии в воде, имеет унимодальное распределение по размерам частиц (рис. 3а) с максимумом ~ 14 *мкм*. При модификации латексом обнаруживается второй максимум при меньших значениях радиуса частиц. При повышении степени модификации мела (рис. 3б-д) новая (мелкая) фракция увеличивается по количеству, а значение максимума пика крупной фракции, постепенно уменьшаясь, смещается в сторону меньших размеров частиц. По достижении предельной модификации (при γ_{max}) мела исчезает максимум крупной фракции и снова наблюдается унимодальное распределение со средним размером частиц ~ 3 *мкм*.

Массовое соотношение полимер: наполнитель, при котором наблюдается предельное диспергирование мела, сильно зависит от содержания звеньев МАК в сополимере. Чем выше концентрация кислотных групп, тем при меньшем количестве полимера на наполнителе происходит предельное диспергирование мела, причем предельному диспергированию соответствует содержание полимера, равное γ_{max}.

Наблюдаемые закономерности позволяют объяснить бимодальное распределение при модификации присутствием двух типов частиц—модифицированных (мелкая фракция) и немодифицированных (крупная фракция). При добавлении к предельно модифицированному мелу

с унимодальным распределением частиц исходного, немодифицированного мела вновь появляется максимум крупной фракции, что, на наш взгляд, является подтверждением приведенного выше объяснения причин появления бимодальности распределения при модификации.

Таким образом, модификация мела карбоксилатным полистирольным латексом позволяет по мере увеличения полимерофильности также регулировать его дисперсный состав.

Экспериментальная часть

Синтез латексов. В колбу емкостью 0,5 *л*, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали водную фазу (200 *мл*), содержащую 1,2 *г* олеата натрия, термостатировали (50°) и при интенсивном перемешивании добавляли углеводородную фазу (70 *г* стирола или стирола и МАК в соответствующей пропорции), а через 30 *мин* вводили 0,6 *г* персульфата калия в 20 *мл* воды. Температуру поднимали до 80° и вели полимеризацию 18—20 *ч* до полной конверсии во избежание нарушения заданного состава.

Модификация мела. К интенсивно перемешиваемой при комнатной температуре 5% суспензии мела в воде медленно в течение часа добавляли разбавленный до ~2% латекс сополимера стирола с МАК. О полноте осаждения судили по просветлению водной фазы. Определение размеров латексных частиц проводили турбидиметрическим методом [10]. Седиментационный анализ модифицированного мела осуществляли по [8].

Количество полимера, осевшего на мел, определяли гранулометрически, удаляя мел из образца растворением в соляной кислоте. Количество химически связанного полимера определяли аналогично после экстракции химически не связанной экстрагируемой части в аппарате Сокслета в течение 60 *ч*.

ՄԵԹԱԿՐԻԼԱԹՎԻ ՀԵՏ ՍՏԻՐՈԼԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼԱՏԵՔՍՆԵՐՈՎ ԿԱՎՃԻ ՁԵՎԱՓՈԽՄԱՆ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Գ. Բ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ս. Ն. ԽՍԱԲԵԿՅԱՆ,
Լ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված են մեթակրիլաթթվի հետ ստիրոլի համապոլիմերների լատեքսներով բնական հարստացված կավճի ձևափոխման օրինաչափությունները։ Ցույց է տրված, որ դիսպերսային լցոնի մակերևույթի վրա լատեքսների էմուլգատորների սորբցիան համարվում է պոլիմերի նստեցման անհրաժեշտ պայման։ Պարզված է, որ ձևափոխման ժամանակ տեղի է ունենում կավճի մասնիկների չափերի փոքրացում։

REGULARITIES OF CHALK MODIFICATION BY STYRENE-METHACRYLIC ACID COPOLYMER LATEXES

S. M. HAYRAPETIAN, G. B. AYVAZIAN, S. E. ISABEKIAN, L. A. HAKOPIAN and S. G. MATSOYAN

The regularities of modification of enrichened natural chalk by styrene-methacrylic acid copolymer latexes have been studied.

It has been shown that the obligatory condition for polymer sedimentation on a surface of disperse filler is a sorbtion of the latter by latex emulsifiers. It has been detected that the modification causes the size decrease of chalk particles.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Злобина В. А., Барутенок Р. И.* — Модификация наполнителей для термопластов. Обзорная информация. М., НИИТЭХИМ, 1977.
2. *Толстая С. Н., Шабанова С. А.* — Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. М., Химия. 1976, 176 с.
3. *Заводчикова Н. Н., Попов В. А., Кубовская Н. И., Яновский Д. М., Батуева Л. И., Юсипова Х. А., Гузеев В. В., Борт Д. И., Зубов В. П., Кабанов В. А.* — Пласт. массы, 1985, № 1, с. 50.
4. *Воскресенская Н. И., Кострыкина Г. И., Захаров Н. Д., Соснина И. А.* — Каучук и резина, 1986, № 5, с. 20.
5. *Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Акопян Л. А., Мацоян С. Г.* — Арм. хим. ж., 1985, т.38, № 12, с. 757.
6. *Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М. Бадалян А. К., Акопян Л. А., Мацоян С. Г.* — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 8, с. 508.
7. *Паус К. Ф., Евтушенко И. С.* — Химия и технология мела. М., Стройиздат, 1977, 138 с.
8. *Баран А. А.* — Полимерсодержащие дисперсные системы. Киев, Наукова думка, 1986, 204 с.
9. *Дулицкая Р. А., Фельдман Р. И.* — Практикум по физической и коллоидной химии. М., Высшая школа, 1978, 296 с.
10. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/Под ред. С. С. Воюцкого, Р. М. Панич. М., Химия, 1974, 224 с.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 699—705 (1988 г.)

УДК 541.64 : 542.547.551

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДИАНОВОГО ОЛИГОМЕРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗОМЕРНЫХ *бис*-АМИДОВ *о*-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Т. Г. КАРАПЕТЯН, М. В. ШАКАРЯНЦ, Г. М. ПОГОСЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 III 1987

Исследована кинетика взаимодействия эпоксидианового олигомера с изомерным *о*-, *м*-, *п*-фенилен-*бис*-амидами *о*-винилбензойной кислоты (*о*-ФВБК, *м*-ФВБК, *п*-ФВБК) и *о*-фенилен-*бис*-амидом бензойной кислоты (*о*-ФБК) в качестве модельного соединения. Показано, что по своей активности изученные системы можно построить в ряд: *о*-ФВБК> *о*-ФБК> *м*-ФВБК> *п*-ФВБК.

С помощью модельного амида показано, что процесс отверждения протекает не только по реакции поликонденсации с участием эпоксидных групп, но и с участием двойных связей, что приводит к существенному повышению температуры стеклования полимеров.

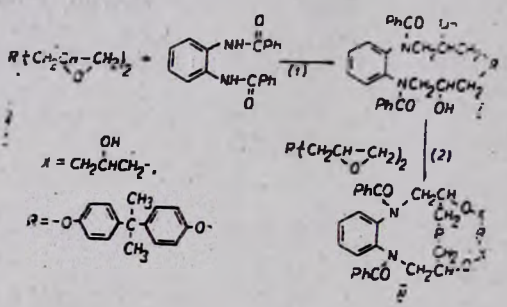
Рис. 5, библ. ссылок 7.

Широко известны работы по изучению механизма взаимодействия эпоксидиановых олигомеров с аминами и амидами [1—5]. В литературе описаны некоторые *бис*-амиды *о*-винилбензойной кислоты, которые являются отвердителями [7].

С целью создания высокотеплостойких и прочных материалов в настоящей работе мы попытались выяснить возможность взаимодействия ЭД-20 с изомерными фенилен-*бис*-амидами *о*-винилбензойной кислоты в отсутствие протонодонорных агентов.

Однако исследование кинетики и механизма в густосетчатом полимере сопряжено со многими трудностями методического характера. Например, существенную роль в кинетике играет увеличение температуры стеклования полимера. Поэтому исследование химизма реакции возможно лишь на относительно низкомолекулярных соединениях, не дающих в результате реакции макромолекулярных продуктов, но хорошо моделирующих химическую структуру полимера.

На модельном соединении установлено, что основной реакцией является взаимодействие эпоксидных групп с двумя $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-$группами ФБК. При высоких температурах возможна также реакция в сетке с участием гидроксильных и винильных групп, приводящая к дополнительному сшиванию системы [1].



где $X = CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{C}H-CH_2-$ $R = -O-C_6H_4-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-C_6H_4-O-$

На основании данных масс-спектроскопии I (молекулярный пик *m/e* 656) и II (молекулярный пик *m/e* 974) можно предположить, что образуются соответствующие фрагменты. Вклад побочных реакций (в основном, деструкции) невелик и им можно пренебречь. Специальным опытом показано, что при нагревании эпоксидиановой смолы до 150—200° в течение длительного времени не происходит изменения эпоксидного числа.

С целью доказательства наличия вторичных реакций в сетчатом полимере была взята композиция с большим избытком ЭД-20 (отношение ЭД-20: ФБК=3,33). После ступенчатого режима отверждения (120, 140°) получили вязкую жидкую систему (отсутствие сетчатого полимера находится в соответствии со статической природой реакции сеткообразования). По данным ИК спектроскопии, в реакцию вступило 25±5% эпоксидных групп, что соответствует полному расходу амидогрупп. Затем смесь нагревали при 180° 5 *ч*, что привело к образованию твердого полимера. Концентрация эпоксидных групп, по данным ИК спектроскопии, уменьшилась по сравнению с исходной на 60%. Следовательно, около 35% эпоксидных групп вступило в реакцию по схеме (2). Из вышесказанного следует, что выше 140—160° протекает реакция эпоксидных групп с ОН-группами и образуются дополнительные химические связи в сетке. Это подтверждается данными температуры стеклования. Полимеры I и II имеют Тс 106 и 135°. В связи с этим нами предприняты комплексные исследования взаимодействия эпоксидианового олигомера с изомерными *бис*-амидами *о*-винилбензойной кислоты с целью установления механизма отверждения, оценки кинетических параметров и влияния положения заместителя на процесс отверждения.

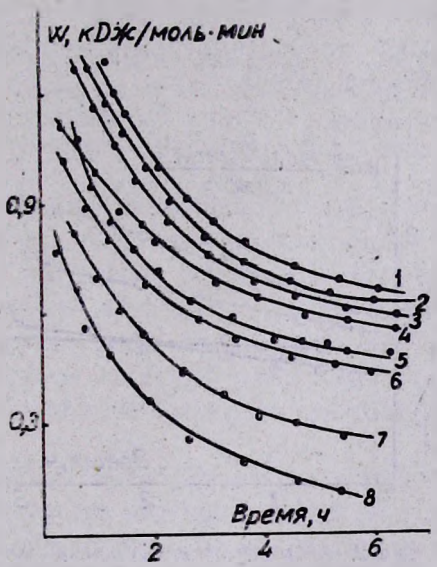


Рис. 1. Типичные кинетические кривые скорости тепловыделения при отверждении эпоксидных композиций: при 160° 1 — № 1; 2 — № 5; 3 — № 4. 4 — № 1 (140°); 5 — № 2; 6 — № 1 (120°); 7 — № 1 (100°); 8 — № 3.

Показано, что при нагревании изомерных *бис*-амидов на сканирующем микрокалориметре раскрытие винильных групп наблюдается выше 180°.

Исследованы композиции с исходными мольными соотношениями ЭД-20: *о*-ФВБК; *м*-ФВБК; *п*-ФВБК; *о*-ФБК 1 : 1 (№ 1; 2, 3, 4), ЭД-20: о-ФВБК 1: 0,33 (№ 5).

Как видно из рис. 1, реакция протекает с различными начальными скоростями. Скорость реакции при заданных условиях определяется как основностью атома азота, так и стерическими факторами. При анализе структуры реагирующих амидов видно, что по своей активности (начальные скорости) изученные системы образуют ряд: *о*-ФВБК>

о-ФБК> *м*-ФВБК> *п*-ФВБК. Из рисунка видно также, что скорость отверждения данных систем максимальна в самом начале. Причиной такого поведения является большая склонность монозамещенных амидов к кето-енольной таутомерии [6], которая, по данным ИК спектроскопии, имеет место у всех *бис*-амидов, изученных нами. В результате создается значительная концентрация ОН-групп, выполняющих роль катализатора.

Исходя из вышесказанного можно сказать, что при отверждении ЭД-20 под действием изомерных *бис*-амидов *о*-винилбензойной кислоты реакция должна подчиняться уравнению второго порядка (схема 1).

$$W = -\frac{d[Э]}{dt} = k_1[Э][NH], \qquad (1)$$

Для случая (образцы № 1—4), когда концентрации эпоксидных [Э] и амидных [NH] групп равны, уравнение имеет вид:

$$W = \frac{k_1[Э]_0^2}{(1 + k_1[Э]_0^* t)^2} \qquad (2)$$

На рис. 2 приведена анаморфоза уравнения (2) для композиции № 5 в координатах $1/\sqrt{w} - t$, из которой определена начальная скорость тепловыделения путем экстраполяции прямых к начальному времени ($t = 0$).

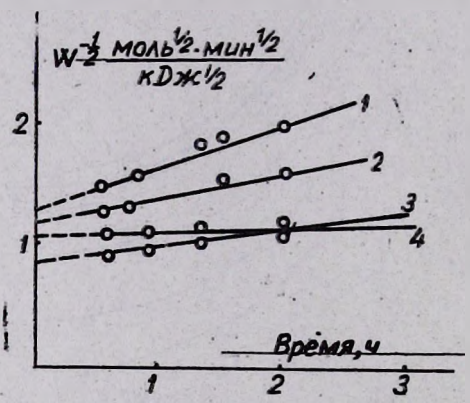


Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых скорости тепловыделения при отверждении композиции № 1 в координатах $W^{-1/2}$ — время: 1 — 10°; 2 — 120°; 3 — 14°; 4 — 16°.

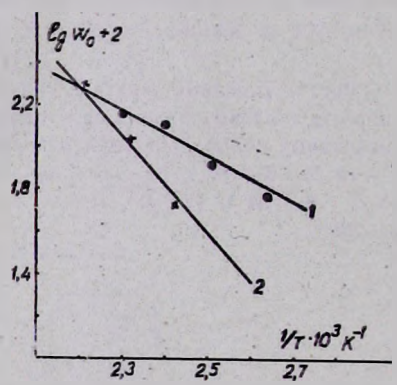


Рис. 3. Зависимость начальной скорости в координатах Аррениуса для композиций № 1 (1) и № 5 (2).

На рис. 3 приведена зависимость w_0 от температуры в координатах Аррениуса, энергия активации составляет 19,45±0,5 *кДж/моль* (рис. 3, № 1).

По площади кривых тепловыделения была рассчитана глубина превращения эпоксидных групп по ходу процесса при 160°. Как видно из данных, приведенных на рис. 4, предельная глубина превращения по эпоксидным группам зависит от строения амида и составляет 100, 100,

78, 60, 50% для композиций 6, 5, 4, 2, 3, соответственно. Кинетические характеристики композиций 1 и 6 коррелируются, что видно из рис. 1 и 4 (в композиции 6 отвердитель ведет себя как четырехфункциональный). Надо отметить, что в случае композиции 6 кривая диаграммы тепловыделения по форме отличается от остальных (в ней выявлен пик раскрытия винильных групп, которые расходуются в процессе отверждения).

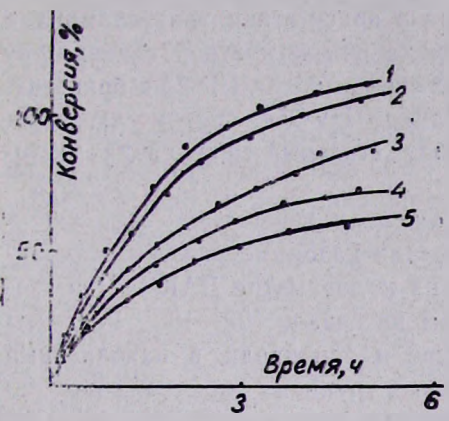


Рис. 4. Конверсия по эпоксидным группам при отверждении композиций: 1 — № 1, 2 — № 5, 3 — — 4, 4 — № 2, 5 — № 3

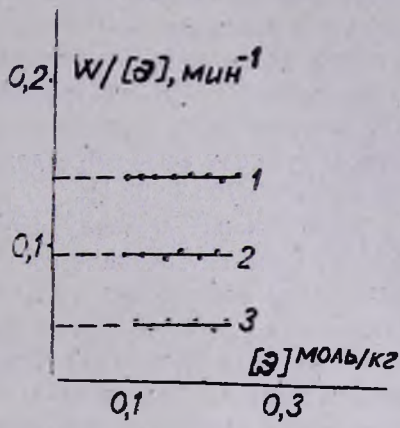


Рис. 5. Анаморфозы кинетических кривых скорости тепловыделения в координатах W — [Э] композиции (5): 1 — 180, 2 — 170, 3 — 160°.

Для систем 5,6 начальная концентрация эпоксидных групп выше концентрации амидных групп, однако до 100% конверсии, по-видимому, эпоксидные группы расходуются не только с участием амидных групп, но и с участием двойных связей, что приводит к существенному повышению глубины отверждения, температуры стеклования (175—180°), а для образца № 4, как и следовало ожидать, предельная конверсия составляет 75% (Тс 135°) в результате отсутствия винильных групп.

На глубоких стадиях реакции расход эпоксидных групп осуществляется по схеме (2), следовательно, скорость реакции должна подчиняться уравнению первого порядка. Таким образом, можно сказать, что отверждение эпоксидианового олигомера с изомерным *о*-фениленбисамидами *о*-винилбензойной кислоты протекает по сложному механизму, включающему обе реакции (эпоксид+NH-группы и эпоксид+OH-группы). Поэтому для скорости расхода эпоксидных групп вместо уравнения (1) следует записать следующее уравнение:

$$W = k_1 [Э][NH] + k_2 [Э]$$

Анаморфозы кинетических кривых для систем на основе композиции 5 в координатах $w/[Э]$—$[Э]$ представлены на рис. 5, из которого видно, что вид линейных анаморфоз зависит от температуры реакции. По величинам предельных значений $w/[Э]$ при $[Э] \to 0$ была рассчитана энергия активации реакции, которая оказалась равной 43,75—44,5 *кДж/моль* (рис. 3, № 2).

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией ИХФ АН СССР профессору Б. А. Розенбергу за предоставленную возможность провести калориметрические и физико-механические измерения в его лаборатории.

Экспериментальная часть

Изомерные фенилен-*бис*-амиды *о*-винилбензойной кислоты были синтезированы взаимодействием хлорангидридов с соответствующими диаминами в растворе диэтилового эфира в присутствии триэтиламина в качестве акцептора—хлористого водорода при комнатной температуре по методике [7]. ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в брикетах. ТСХ осуществлена на пластинках Силуфол UV-254, проявитель—пары йода, подвижная фаза—бутиловый спирт : этиловый спирт : вода : уксусная кислота (10 : 7 : 3 : 1).

Эпоксидиановую смолу (ЭД-20) очищали перегонкой при 300° и 10^{-6} *мм*. Кинетику реакции контролировали калориметрически. Калориметрические исследования проводили на калориметре ДАК-1—1 в изотермических условиях в температурном интервале 100—180°. Реагенты смешивали при комнатной температуре и запаивали в наполненные аргоном ампулы. Содержание эпоксидных групп по окончании калориметрических измерений определяли методом обратного химического титрования [6].

Информацию о химических изменениях в системе получили методом ИК и масс-спектроскопии. ИК спектры исходной смеси до термообработки снимали в капиллярном слое с использованием KBr, спектры термообработанных пленок получили методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (оптические кристаллы из KRS-5 и Ge, угол падения излучения 45°, 20 отражений). Спектры нормированы по интенсивности 915 $см^{-1}$.

Масс-спектры реакционной смеси после откачки ЭД-20 снимали на масс-спектрометре с полевой ионизацией СИ-5 «Varian» MAT при температурах 70—400° в вакууме 10^{-6} *Торр*. Температуру стеклования Tc определяли на дифференциальном сканирующем микрокалориметре DSC-990 («Dupant») по скачку теплоемкости.

Օ-ՎԻՆԻԼԲԵՆԶՈՅԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ԻԶՈՄԵՐԱՅԻՆ ԲԻՍ-ԱՄԻԴՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ԷՊՕՔՍԻԴԻԱՆԱՅԻՆ ՕԼԻԳՈՄԵՐԻ ՊՆԴԵՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Թ. Դ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Մ. Վ. ՇԱԿԱՐՅԱՆ, Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Ս. Դ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է էպօքսիդիանային օլիգոմերի և օ-վինիլբենզոյական թթվի իզոմեր օ-, մ-, պ-ֆենիլեն բիս-ամիդների (օ-ՓՎԲԹ, մ-ՓՎԲԹ, պ-ՓՎԲԹ), ինչպես նաև բենզոյական թթվի օ-ֆենիլեն-բիս-ամիդի (օ-ՓԲԹ)՝ որպես մոդելային միացությյան, փոխազդեցության կինետիկան։ Յույց է տրրված, որ ուսումնասիրված համակարգերն ըստ ակտիվության կազմում են հետևյալ շարրը. օ-ՖՎԲԹ օ-ՖԲԹ մ-ՖՎԲԹ պ-ՖՎԲԹ։

Մոդելային ամիդի օգնությամբ ցույց է տրված, որ պնդեցումն ընթանում է ոչ միայն ամիդի և էպօքսիդային խմբի պոլիկոնդենսացմամբ, այլև վինիլային խմբի մասնակցությամբ, որը բերում է պոլիմերի ապակեցման ջերմաստիճանի զգալի բարձրացման։

THE HARDENING KINETICS OF EPOXYDIANIC OLYGOMER UNDER THE INFLUENCE OF ISOMERIC *bis*-AMIDES OF *o*-VINYLBENZOIC ACID

T. G. KARAPETIAN, M. V. SHAKARIANTS, G. M. POGHOSSIAN and S. G. MATSOYAN

The kinetics of epoxydianic olygomer interaction with isomeric *o*-, *m*-, *p*-phenylene *bis*-amides of *o*-vinylbenzoic acid (*o*-PHVBA, *m*-PHVBA, *p*-PHVBA) and with-*o*-phenylene *bis*-amide of benzoic acid (*o*-PHBA) as a model compound have been studied. The systems by their activities arrange in a raw; *o*-PHVBA > *o*-PHBA > *m*-PHVBA > *p*-PHVBA. Using the model amide it has been shown that the hardening process develops not only as a polycondensation with participation of epoxy-groups but includes also the reactions of double bonds causing the essential rise of glassing temperature.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Saunders T. F., Levy M. F., Serino J. F.* — Polymer Sci., A-1, 1967, v 5 № 7, p. 1609
2. *Кнунянц М. И., Саламатина О. Б., Акопян Е. Л., Жорина Л. А., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С.* — ВМС, 1983, А, т. 25, № 9, с. 1993.
3. *Николаев А. Ф., Каркозов В. Г., Воробьев О. Л., Тризно М. С., Виноградов М. В.* — Пластмассы, 1976, т. 18, № 9, с. 23.
4. *Morgan R. J., Mones E. T.* — Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 22, p. 331.
5. *Погосян Г. М., Карапетян Т. Г., Никогосян С. С., Оганесян Д. Н.* — Промышленность Армении, 1983, № 8, с. 44.
6. *Крылова Л. П., Шемякина Г. И., Подосиновикова О. И.* — Лакокрасоч. материалы и их применение, 1966, № 1, с. 807.
7. *Погосян Г. М., Карапетян Т. Г., Мацоян С. Г.* — ВМС, 1970 Б, № 6, с. 1993.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 705—708 (1988 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 666.3.022 : 621.383

ГИДРОКСОПОЛИМЕРНЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА, СКАНДАТА-НИОБАТА СВИНЦА И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В. Н. ВИГДОРОВИЧ, С. Г. ГРИГОРЯН и Р. М. ШАМСИЕВ

Московский институт электронной техники
НПО «Камень и силикаты», Ереван

Поступило 26 XI 1986

Для получения сегнетокерамики, удовлетворяющей требованиям современной электронной техники [1], необходимо управление такими

важными характеристиками исходного порошка сегнетоэлектрическо материала, как однородность химического и фазового состава, криста лическая структура и гранулометрический состав. Гидроксополимерн метод синтеза порошков позволяет получать однородные по соста тонкодисперсные смеси, содержащие все заданные компоненты в нео ходимых соотношениях.

Дисперсный состав порошков, получаемых при обжиге (прокал вание и термическое разложение «осадка» гидроксополимеров с выд лением газообразных продуктов), довольно хорошо воспроизводим его можно регулировать соответствующим подбором температуры и вр мени обжига, а также с помощью введения в «осадок» веществ, обр зующих при прокаливании большое количество газообразных продукто разлагающихся без остатка.

Целью данного сообщения является анализ и сопоставление м тодов синтеза порошков цирконата-титаната свинца (ЦТС) и скандат ниобата свинца (СНС) для получения на их основе перспективных се нетокерамик.

Склонность аквоионов металлов к кислотной диссоциации опред ляется, в первую очередь, увеличением эффективного заряда иона мета ла и увеличивается с его ростом. Наряду с процессом кислотной дисс циации для гидроксоионов металлов в большей или меньшей мере ха рактерно образование полиядерных гидроксоионов. Степень полимер зации гидроксоионов повышается с увеличением концентрации раство ров. Состав полиядерных гидроксоионов металлов и степень их полиме ризации зависят от прочности связи металл-анион. Молекулярная мас са образующихся полимеров зависит от вида катиона, его концентраци вида аниона и кислотности раствора.

При совместном присутствии в растворе гидроксоионов различны металлов возможно образование гетероатомных высокомолекулярны соединений. Гидроксополимеры трех- и четырехвалентных металлов мостиковыми связями через гидроксильные группы могут образовать ся в виде связнодисперсной коллоидной системы при осаждении из кон центрированных водных растворов хлоридных или нитратных солей ме таллов. При этом образуется плотный творожистый «осадок», охваты вающий весь реакционный объем.

«Осадок» гидроксополимера, получаемый в кислотной среде, не из меняет своей консистенции во времени и этим существенно отличается от гидроксидных соединений, полученных осаждением в щелочной среде.

Гидроксополимерный метод позволяет получать порошки оксидных соединений в одну стадию. Однако в случае ЦТС более целесообраз но проводить синтез в две стадии. Так, например, использование для одностадийного синтеза порошка ЦТС, промышленного тетрахлорида ти тана невозможно не только в связи с малой растворимостью дихлори да свинца, но и в связи с его летучестью при температурах разложения гидроксополимера. Поэтому при использовании хлоридных соединений циркония и титана свинец вводится на второй стадии в оксидное сое динение циркония-титана (и легирующей добавки), не содержащее хло-

рид-ионов. В системе СНС на поверхность порошка пентоксида ниобия (выпускаемого промышленностью) осаждается гидроксополимер свинца-скандия. Образовавшаяся творожистая масса охватывает весь реакционный объем, после ее обжига получается однородный материал.

Таким образом, при синтезе порошка СНС только вторая стадия осуществляется по гидроксополимерному методу.

Процессы, протекающие при термообработке связнодисперсной коллоидной массы, изучались методом дифференциально-термического анализа с помощью дериватографа типа Q—1500. Результаты исследований показали, что при использовании гидроксополимерного метода синтеза твердых растворов ЦТС процесс образования твердого раствора начинается при температурах 260... 280°. К температуре 650° все процессы полностью завершаются. Результаты термического исследования для СНС показали, что процесс образования твердого раствора начинается при 360°. К температуре 565° все процессы полностью завершаются, и образование твердого раствора СНС происходит без четко выраженных тепловых эффектов.

Дифрактограммы порошков ЦТС и СНС, синтезированных при 565... 600°, характеризовались уширением пиков вследствие их высокой дисперсности и полуаморфности. Для сравнения с обычным синтезом следует отметить, что при твердофазном синтезе порошков из смеси оксидов процесс образования твердых растворов ЦТС и СНС протекает при более высоких температурах, а именно: 950... 1100°.

Таблица

Фазовый состав пирохлора и перовскита в продукте после обжига

Температура обжига, °С (в течение 2 *ч*)	Количество (% по массе) фазы со структурой пирохлора и перовскита, соответственно	
	метод смешения оксидов с твердофазной реакцией между ними	гидроксополимерный метод
600	97 и 0	17 и 52
700	85 и 0	10 и 76
800	70 и 0	7 и 82
900	56 и 40	5 и 93
950	13 и 87	4 и 96

* Присутствует также свободная фаза свинца.

На основе термических исследований и рентгенофазового анализа был выбран режим синтеза порошков ЦТС и СНС. Обжиг «осадка» гидроксополимеров проводили в закрытых алундовых тиглях в силитовой печи камерного типа КО-14. Масса нагревалась со скоростью 1:10 *град/ч* до 750... 950° и выдерживалась 3 *ч*. При этом было учтено отсутствие тепловых эффектов выше 565... 600°. Для образования твердого раствора при температурах обжига 565... 600° прохождение реакции до конца достигалось при времени более 8 *ч*, а при 750... 950° продолжитель-

ность обжига сокращалась до 3 *ч*. Данные рентгенофазового анализа на содержание свободного оксида свинца указывали на полноту синтеза твердых растворов как ЦТС, так и СНС.

Следует отметить, что метод твердофазной реакции, который может заменить гидроксополимерный метод, обладает существенными недостатками: высокая температура синтеза и спекания сегнетокерамики, неизбежная неоднородность в распределении микропримесей и разброс свойств. К тому же, как можно видеть из таблицы, при твердофазном синтезе количество нежелательной пирохлорной фазы составляет 13%, а при гидроксополимерном методе—4%.

При гранулометрическом исследовании порошков, полученных гидроксополимерным методом, использовался автоматический счетчик-анализатор изображений микрообъектов «Quantimet—720» (Англия), доля мелкопорошковой фракции (частиц размером 0,4... 2,0 *мкм*) составляла более 94%.

Удельная поверхность порошков для получения сегнетокерамики ЦТС и СНС составляла 8... $12 \cdot 10^3$ $см^2/г$ в зависимости от условий осаждения гидроксополимеров и от температуры обжига шихты.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вигдорович В. Н., Волик Н. Н., Колгдова Т. Н., Селин А. А., Ухликов Г. А.* — Проблемы разработки и применения материалов электронной техники. М., 1984, 100 с.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 708—711 (1988 г.)

УДК 547.1+547.32

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CXLIII. РЕАКЦИИ РЕАГЕНТОВ ГРИНЬЯРА, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ 1-ГАЛОГЕН-1,3-БУТАДИЕНОВ

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

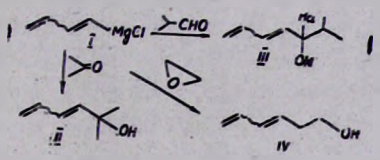
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VI 1987

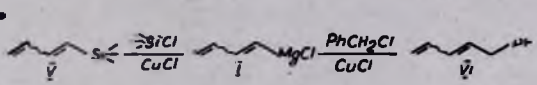
Анализ литературных данных, касающихся гриньяровских реагентов на основе диеновых галогенидов, выявил существенный пробел в области их получения и дальнейших превращений [1]. Однако в последние годы было показано, что 2-хлор- и (2-метил-3-хлор-)-1,3-бутадиены, а также 1-хлор-1,3-бутадиен реагируют с магнием в тетрагидрофуране в присутствии электрофильных катализаторов [2—4]. Как отмечают авторы [4], α-хлоропрен в этих реакциях использован редко и при этом не приводятся физико-химические данные как самого исходного, так и полученных продуктов.

Исходя из сказанного, а также продолжая систематическое исследование химии 1,3-алкадиенилмагнийгалогенидов, мы посчитали целе-

сообразным изучить как реакционноспособность реагентов Гриньяра на основе 1-хлор- и (1-бром-3-метил-)-1,3-бутадиенов в реакциях с различными электрофилами, так и поведение кратных связей в этих реакциях. Оказалось, что реагент Гриньяра I взаимодействует с карбонилсодержащими электрофилами и оксидом этилена с образованием 1,3-диеновых спиртов II—IV,

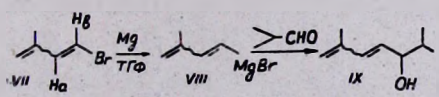


а с бензилхлоридом и триметилхлорсиланом—к производным 1,3-бутадиенов V и VI.



Следует отметить, что в литературе отсутствует метод синтеза конфигурационных изомеров 1-хлор-1,3-бутадиена, вследствие чего и в наших синтезах использовалась смесь его E- и Z-изомеров, причем нам не удалось уточнить соотношение E- и Z-изомеров исходного 1-хлор-1,3-бутадиена по спектрам ПМР (60 *МГц)* из-за наложения сигналов протонов. Однако в отличие от этого оказалось возможным в продуктах реакции II и III определить соотношение E- и Z-изомеров в смеси при помощи ПМР спектров по величинам хим. сдвигов протонов метильных групп для II, $\delta = 1{,}27$ *м. д.*—E и $\delta = 1{,}34$ *м. д.*—Z [5], а в соединении III на основе протона H_a в виде дублета дублетов $\delta = 3{,}78$ *м. д* $J_1 = J_2 = 6{,}0$ *Гц* (E) и $\delta = 4{,}17$ *м. д.*, $J_1 = 6{,}0$ и $J_2 = 8{,}6$ *Гц* (Z), соотношение их составляет $\sim 1:1$.

И наконец, нами показано, что взаимодействие 3-метил-1-(1,3-бутадиенил)магнийбромида (VIII), полученного из 1-бром-3-метил-1,3-бутадиена (VII), с изомасляным альдегидом приводит к диеновому спирту IX.



В отличие от 1-хлор-1,3-бутадиена в случае 1-бром-3-метил-1,3-бутадиена при помощи ПМР удается определить соотношение геометрических изомеров (E : Z) ввиду наличия в молекуле метильной группы и сравнительно объемистого атома брома. Так, в VII протон $H_г$ проявляется в области $\delta = 6{,}87$ *м. д.*, а протон $H_в$—при $\delta = 6{,}38$ *м. д.* в виде дублетов $J = 14{,}5$ *Гц* (для E) и $\delta = 6{,}68$ *м. д.* для $H_б$, $\delta = 6{,}22$ *м. д.* $H_в$ в виде дублетов $J = 9{,}0$ *Гц* (для Z-изомера). Протоны метильной группы в виде мультиплета при $\delta = 2{,}07$ *м. д.* (Z) и $\delta = 1{,}83$ *м. д.* (для E-изомера).

Отметим, что аналогичное соотношение E- и Z- изомеров сохраняется также в диеновом спирте IX. В спектре ПМР отнесение E- и Z-изо-

1-Замещенные-1,3-бутадиены II—VI

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	ИК спектр, ν, $см^{-1}$
II*	53	50—51/12	1,4748	3520—3250 (OH), 3095, 3015, 995, 910 (CH_2=CH), 1648, 1605, 960 (E—C=C сопряж.), 1640, 1590, 735 (Z—C=C сопряж.)
III	52	52—53/15	1,4825	3500—3240 (OH), 3090, 3020, 995, 910 (CH_2=CH), 1648, 1600, 960 (E—C=C—), 1640, 1595, 740 (Z—C=C— сопряж.)
IV	50	72—73/12	1,4870	3420—3270 (OH), 3100, 3020, 1005, 900 (CH_2=CH), 1648, 1600, 960 (E—C=C—), 1640, 1595, 740 (Z—C=C— сопряж.)
V**	42	109—110/680	1,4495	3095, 3010, 1620, 995, 965, 910, 735 (E, Z—CH_2=CHCH=CH)
VI	48	62—63/3	1,5415	3090, 3065, 3015, 1620, 1590, 1495, 990, 960, 910, 745, 705 (бенз. кольцо, сопряж. диен)

Лит. данные: * [5], ** [6].

Таблица

ПМР спектр. δ, *м. д.* (*J* в *Гц*)
1,27 с (3H, CH_3—E); 1,34 с (3H, CH_3—Z), 3,1 ш (1H, OH); 4,9–6,6 м (5H, CH_2=CHCH=CH); 7,22 д. д. д (1H, CH_2=CH—Z, J_1=16,7, J_2=10,0, J_3=8,7)
0,8–1,0 м [6H, $CH(CH_3)_2$]; 1,63 м (1H, $CH(CH_3)_2$, 3,45 с (1H, OH); 3,78 т (1H, J_1=J_2=6,0, CHOH—E); 4,17 д. д (1H, CHOH—Z, J_1=6,0 и J_2=8,6), 4,9–6,92 м (5H, CH_2=CHCH=CH)
2,05–2,55 д. т (2H, CH_2CH_2OH, J=6,5); 3,52 т (2H, CH_2OH, J=6,5), 4,1 с (1H, OH); 4,85–7,9 м (5H, CH_2=CHCH=CH)
—
3,3 д и 3,4 д (2H, CH_2, J_1=8,0, J_2=6,0 E- и Z); 4,9–6,8 м (5H, CH_2=CHCH=CH); 7,14 уш (5H, C_6H_5)

меров сделано по величинам хим. сдвигов протона группы CHOH в виде дублета дублетов $\delta=4{,}2$ *м. д.* ($J_1=6{,}0$ и $J=10{,}0$ *Гц*) для Z и $\delta=3{,}8$ *м. д.* ($J_1=J_2=6{,}0$ *Гц*) для E-изомера.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 *МГц* (внутренний стандарт ГМДС). ИК спектры получены на спектрофотометрах UR-20 и «Specord—75» в тонком слое. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-80 (с катарометром), колонка 1 *м*×3 *мм*, заполненная хроматоном N-AW-ДМСS (0,2—0,25 *мм*), пропитанным 5% XE-60, и 2 *м*×2 *мм*, заполненная хроматоном N-AW-ДМS (0,16—0,2 *мм*), пропитанным 5% SE-30, газ-носитель—гелий, скорость газа 40—50 *мл/мин*. Температура хроматографирования 80—120°.

Общее описание 1-(1,3-бутадиенил)магнийхлорида (I) с электрофилами. К реагенту Гриньяра, полученному из 8,85 *г* (0,1 моля) 1-хлор-1,3-бутадиена и 2,4 *г* (0,1 моля) магния в тетрагидрофуране, при —5÷10° прибавляют по каплям 0,1 *моля* электрофила (ацетон, изомасляный альдегид, оксид этилена, бензил- и триметилсилилхлорид). В случае бензил- и триметилсилилхлорида реакцию проводят при 20—25° в присутствии каталитического количества хлористой меди. Реакционную смесь при 55—60° кипятят 1 *ч* и еще 3 *ч* при 20°. После обычной обработки выделяют соединения II—VI, выходы и физико-химические константы которых приведены в таблице.

2,6-Диметил-4,6-гептадиен-3-ол (IX). Аналогично вышеописанному из 0,05 моля 3-метил-1-(1,3-бутадиенил)магнийбромида (VIII) и 3,6 *г* (0,05 моля) изомасляного альдегида получают 3,74 *г* (53, 4%) IX. Т. кип. 62—63°/14 *мм*; n_D^{20} 1,4832. ПМР спектр (CCl_4), δ, *м. д.*: 0,78—1,08 м (6H, $CH(CH_3)_2$; 1,92 м (3H, $=CCH_3$); 3,1 ш (1H, OH); 3,8 д. д (1H, CHOH—E, $J_1=J_2=6{,}0$ *Гц*): 4,2 д. д (1H, CHOH—Z, $J_1=6{,}0$ и $J_2=10{,}0$ *Гц*); 4,93—6,48 м (4H, $=CH_2$, $CH=CH$). Найдено %: C 76,96; H 11,57. $C_9H_{16}O$. Вычислено %: C 77,14; H 11,43. α-Хлоропрен синтезирован по методике [7], α-бромизопрен — по [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ворсканян С. А.* — Синтезы на основе 1,3-алкадиенилмагнийгалогенидов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1987, 132 с.
2. *Пашаян А. А., Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 133.
3. *Чобанян Ж. А., Ворсканян С. А., Баданян Ш. О.* — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 3, с. 167.
4. Пат. 640296 (1978), США/Solomon P. W. — РЖХим, 1979, 4Н26П.
5. *Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Мкртчян В. М., Баданян Ш. О.* — ХГС, 1985, № 3, с. 308.
6. *Кощутин В. И., Назаренко Н. П.* — ЖОХ, 1982, т. 52, № 10, с. 2376.
7. *Асатрян Э. М., Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Арм. хим. ж., 1983,т.36, № 8, с. 527.
8. *Фаворская Т. А.* — ЖОХ, 1940, т. 10, № 5—6, с. 461.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 712—713 (1988 г.)

УДК 547.415.1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ N,N-ДИЭТИЛАМИНО-, ПИПЕРИДИНО- И МОРФОЛИНОЭТИЛАМИНОВ

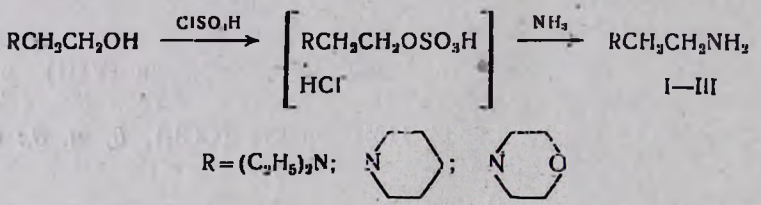
С. А. МИНАСЯН, Е. А. АРАКЕЛЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 10 VI 1987

В ранее опубликованной работе [1] для синтеза аминоалкиламидов гидроксибензойных кислот в качестве исходных соединений были использованы N,N-диалкилзамещенные аминоалкиламины. Для синтеза последних существует несколько способов [2—4], но, как правило, они обеспечивают невысокий выход.

Этот недостаток был преодолен сульфированием соответствующих аминоэтанолов хлорсульфоновой кислотой при —10—0° с последующим аммонолизом полученных аддуктов при 160—170°. Предложенный способ получения N,N-замещенных аминоэтиламинов, основанный на работе [5], имеет определенное преимущество перед способами [2—4], поскольку отличается простотой и повышает выходы продуктов I—III до 65—80%.



Экспериментальная часть

N,N-Диэтиламиноэтиламин (I). К раствору 23,4 *г* (0,2 моля) N,N-диэтиламиноэтанола в 200 *мл* абс. эфира, охлажденному до —10°, при перемешивании медленно прикапывают 23,3 *г* (0,2 моля) хлорсульфоновой кислоты так, чтобы температура реакционной смеси не превышала —5—0°. Затем перемешивают 1 *ч* при комнатной температуре, эфир полностью сливают с образовавшейся белой кристаллической массы, последнюю растворяют в 250 *мл* 25% водного аммиака, переносят в автоклав и нагревают при 170° 8 *ч*. После охлаждения содержимое автоклава переносят в двухлитровый стакан и при перемешивании и охлаждении небольшими порциями добавляют едкий натр до прекращения вспенивания. Затем трижды экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки объединяют, сушат сульфатом натрия и после удаления эфира остаток перегоняют. Диамины II и III получены аналогично. Выходы и некоторые физико-химические константы диаминов I—III приведены в таблице.

Таблица

$RCH_2CH_2NH_2$

№№	R	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	R_f^*	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	N	C	H	N
I	C_2H_5, C_2H_5, N	65	140–144/680	0,29	1,4375	62,00	13,80	24,40	62,02	13,88	24,10
II	N	75	92–94/35	0,34	1,4760	65,75	12,29	21,71	65,57	12,58	21,84
III	O, N	81	109–113/30	0,31	1,4780	55,88	11,03	21,62	55,36	10,84	21,51

* ТСХ, Silufol UV-254, бутанол–уксусная кислота–вода (5:2:3).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Минасян С. А., Аракелян Е. А., Погосян А. В., Маркарян Э. А.* — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 3, с. 169.
2. *Рубцов М. В., Байчиков А. Г.* — Синтетические химико-фармацевтические препараты. М., Медицина, 1971, с. 81.
3. *Nakajima K.* — Nippon Kagaku Zasshi, 1960, v. 81, p. 1192 (C. A., 57, 13755) (1962).
4. *Cornet F., Fontani F., Lisso C.* — Bull. Chim. Farm., 1964, v. 103. № 4, p. 268 (C. A. 61, 8276d (1964).
5. *Stoll W. G., Morel C. J.* — Helv. Chim. Acta, 1951, v. 34, № 6, p. 1941.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 713–716 (1988 г.)

УДК 547.233.2+547.59

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

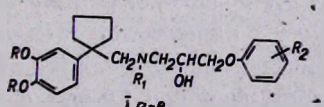
XXIV. 1-АРИЛАЛКИЛАМИНО-3-ФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫЕ 2-ПРОПАНОЛЫ

А. А. АГЕКЯН, В. М. НАЗАРЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 27 IV 1987

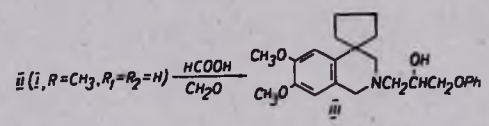
Учитывая тот факт, что соединения, содержащие аминопропанольный фрагмент, обладают адреноблокирующей активностью [1] и служат исходными продуктами при получения 3-бензазепинов [2, 3]), нами предпринят синтез аминопропанолов формулы I.



I a-e

а) $R=CH_3$; $R_1=H$; $R_2=2\text{-}NO_2$
б) $R=CH_3$; $R_1=H$; $R_2=4\text{-}NO_2$
в) $R=CH_3$; $R_1=CHO$; $R_2=H$
г) $R=R_1=CH_3$; $R_2=H$
д) $R=R_1=R_2=H$
е) $R=R_2=H$; $R_1=CH_3$

Синтез аминопропанолов Iа, б осуществлен раскрытием 2- и 4- нитро-3-феноксипропанов диметоксифенилциклопентилметиламином [4]. Попытка получить аминопропанол I *г* метилированием ранее синтезированного аминоспирта II [5] йодистым метилом не увенчалась успехом. Метилирование же II в условиях реакции Эшвейлера- Кларка приводит к 6,7-диметокси-2-/1-(3-фенокси)-2-пропанол/-4-спироциклопентан-1,2,3,4-тетрагидроизохинолину [5], что подтверждается наличием в ПМР спектре сигналов двух ароматических протонов вместо трех в исходном соединении и сравнением констант полученного соединения III с константами ранее синтезированного соединения, полученного взаимодействием 6,7-диметокси-4-спироциклопентан-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина с 3-фенокси-1,2-эпоксипропаном [5].



Поэтому синтез N-метильного производного осуществлен формилированием соединения II и последующим восстановлением амида Iв.

Используя литературные данные о том, что деметилирование подобных соединений бромистоводородной кислотой сопровождается циклодегидратацией с образованием бензазепинов [2, 3], нами проведена эта реакция для соединений Iг и II. Исследования показали, что наличие циклопентанового заместителя существенно влияет на ход реакции и в этом случае деметилирование не сопровождается циклодегидратацией, а единственным продуктом реакции является дигидроксильное производное Iд, е, что подтверждается наличием в ПМР спектре этих соединений восьми ароматических протонов вместо ожидаемых семи. Строение всех синтезированных соединений подтверждено совокупностью физико-химических методов, а чистота—хроматографически.

Исследованы фармакологические свойства солей синтезированных соединений и установлено, что они не оказывают существенного влияния на проведение возбуждения через симпатические нервные волокна и на α-адренорецепторы и не обладают β-блокирующей активностью.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрофотометре UR-20, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС, масс-спектры—на МХ-1303. ТСХ проведена на пластинке «Silufol UV-254» в системе бензол—этилацетат—метанол, 4 : 1 : 0,5 (Iа, б); бутанол—уксусная кислота—вода, 5 : 3 : 3 (Iд, е); бензол—ацетон, 1 : 1 (Iв). Проявитель—пары йода.

Гидрохлориды N-/1-(3,4-диметоксифенил)-1-циклопентилметил/-3-2′(4′)-нитрофенокси-1-амино-2-пропанолов (Iа·HCl, Iб·HCl). Смесь 4,7 *г* (0,02 моля) 3,4-диметоксифенилциклопентилметиламина, 4,87 *г* (0,025 моля) 2′-(и 4′-)нитро-3-фенокси-1,2-эпоксипропана и двух капель воды в 10 *мл* изопропилового спирта кипятят 10 *ч*. Отгоняют растворитель, остаток растворяют в эфире. Действием эфирного раствора хло-

ристого водорода получают гидрохлорид и перекристаллизовывают из ацетона.

Ia·HCl. Выход 4,5 *г* (55%); т. пл. 115—117°; R_f 0.68. Найдено %: C 58,88; H 6,60; N 5,47; Cl 8,07. $C_{23}H_{30}N_2O_6 \cdot HCl$. Вычислено %: C 59,15; H 6,64; N 5,99; Cl 7,60. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3200 (OH); 3100 (NH).

Iб·HCl. Выход 4,1 *г* (50%); т. пл. 140—142°; R_f 0,42. Найдено %: C 59,30; H 7,18; N 5,85; Cl 8.13. $C_{23}H_{30}N_2O_6 \cdot HCl$. Вычислено %: C 59,15; H 6,64; N 5,99; Cl 7,60. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3500—3050 $см^{-1}$ (OH, NH ассоц.).

N-Формил-N-[1-(3,4-диметоксифенил)-1-циклопентилметил]-3-феноксн-1-амино-2-пропанол (Iв). Смесь 13 *мл* 85% муравьиной кислоты и 30 *мл* уксусного ангидрида нагревают 3 *ч* при 60°. После охлаждения эту смесь прибавляют по каплям к 6,2 *г* (0,016 моля) амина II в 30 *мл* эфира и перемешивают при 25° 4 *ч*. Раствор промывают водой, сушат сернокислым натрием, отгоняют растворитель. Кристаллический остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход 6 *г* (90%); т. пл. 95°—96°; R_f 0,48. Найдено %: C 69,57; H 7,37; N 3,50. $C_{24}H_{31}NO_5$. Вычислено %: C 69,7; H 7,55; N 3,38. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3380 (OH); 1660 (NC=O).

N[1-(3,4-Диметоксифенил)-1-циклопентилметил]-N-метил-3-феноксн-1-амино-2-пропанол (Iг). К 1 *г* (0,028 моля) алюмогидрида лития в 50 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям 6 *г* (0,014 моля) амида I в 50 *мл* тетрагидрофурана. Смесь кипятят 20 *ч*, разлагают водой, отфильтровывают, отгоняют растворитель, остаток перегоняют. Выход 4,2 *г* (74%); т. кип. 245—248°/1 *мм*; R^f 0,51. Найдено %: C 72,31; H 8,59; N 3,71. $C_{24}H_{33}NO_4$. Вычислено %: C 72,15; H 8,32; N 3,50. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3430 (OH). ПМР (в CCl_4), δ, *м. д.*: 7,25—6,6 м (8H, ароматич.); 3,85—3,6 м [9H, $(OCH_3)_2$, CH_2O, OCH]; 2,6—2,2 м (4H, CH_2NCH_2); 2,0 с (3H, NCH_3); 1,9—1,5 м (8H, $4CH_2$). Оксалат 1 г, т. пл. 108—109° (из спирта).

Гидробромид N-[1-(3,4-дигидроксифенил)-1-циклопентилметил]-3-феноксн-1-амино-2-пропанола (Iд·HBr). Раствор 3 *г* (0,008 моля) аминоспирта II в 30 *мл* 40% бромистоводородной кислоты кипятят 5 *ч*, в токе азота. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, перекристаллизовывают из ацетона. Выход 2,8 *г* (85%); т. пл. 154—155°; R_f 0,6. Найдено %: C 57,70; H 6,14; N 3,29; Br 18,58. $C_{21}H_{27}NO_4 \cdot HBr$. Вычислено %: C 57,73; H 6,44; N 3,19; Br 18,23. ИК спектр: 3400—3300 $см^{-1}$ (OH, NH ассоц.). M+ 357 (масс-спектрометрически).

N-[1-(3,4-Дигидроксифенил)-1-циклопентилметил]-N-метил-3-феноксн-1-амино-2-пропанол (Iе). Раствор 3 *г* (0,0075 моля) аминоспирта I г в 50 *мл* 40% бромистоводородной кислоты кипятят 5 *ч* в токе азота. Декантируют кислоту, к маслообразному остатку приливают водный раствор аммиака и экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт сушат сернокислым натрием, отгоняют растворитель. Остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход 1,5 *г* (54%); т. пл. 95—96°; R_f 0,58. Найдено %: C 71,52; H 7,69; N 4,09. $C_{22}H_{29}NO_4$. Вычислено %: C 71,12;

H 7,86; N 3,77. ПМР (в CCl_4), δ, *м. д.*: 7,2—6,2 м (1OH, $(OH)_2$ и ароматич.); 3,8 м (3H, CH_2O, CHO); 2,8—2,2 м (4H, CH_2NCH_2); 2,2 с (3H, NCH_3); 2—1,5 м (8H, $4CH_2$). M+ 371 (масс-спектрометрически). Оксалат Ie, т. пл. 100—101° (из спирта).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Авакян О. М.* — Вещества, действующие на симпато-адреналовую систему. Ереван, АН АрмССР, 1980.
2. *Weinstock J., Wilson J. M.* — J. Med. Chem., 1980, v. 23, № 9, p. 973.
3. *Kaiser C., All F. E.* — J. Med. Chem., 1980, v. 23, № 9, p. 975.
4. *Мнджоян А. Л., Маркарян Э. А., Арустамян Ж. С., Марашян Э. С.* — ХГС, 1971, с. 637.
5. *Айрапетян Г. К., Арустамян Ж. С., Норавян О. С, Маркарян К. Ж., Маркарян Э. А.* — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 1, с. 40.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 716—717 (1988 г.)

541.124+547.314+661.185.23.3.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

Г. Ц. ГАСПАРЯН, Н. А. ДУРГАРЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 II 1988

Ранее нами было найдено, что алкокси-, фенил- и дифенилацетилены образуют с триалкилфосфинами фосфобетаины с отрицательным зарядом на β-углеродном атоме винильной группы [1—3].

В продолжение этих исследований установлено, что диэтинилбензол в аналогичных условиях реакции под действием трибутилфосфина подвергается полимеризации с образованием полисопряженного полимера, представляющего собой черный порошок. Полимеризация протекает бурно при 90°, сопровождаясь экзотермией и люминесценцией. Исключительное образование полимера имеет место и при проведении реакции в большинстве из используемых растворителей, а также при переходе к другим соединениям трехкоординированного фосфора—трифенилфосфину, три(бисдиметиламидо)фосфиту и триэтилфосфиту. В последнем случае в связи с малой нуклеофильностью фосфита требуется нагревание при 130°.

Все усилия варьированием условий реакции получить 1 : 1 аддукты из *n*-диэтинилбензола не увенчались успехом. Выходы полимеров при любом соотношении компонентов, в том числе при использовании каталитических количеств фосфорного компонента, почти количественные. В ИК спектре полимеров имеется полоса поглощения при 1600—1620 $см^{-1}$, характерная для полисопряженных систем. Как показали испытания, полученный полимер обладает хорошими полупроводниковыми свойствами (электропроводность полимера равна $6{,}1 \cdot 10^{-8}$ $ом^{-1}$ $см^{-1}$).

Следует отметить, что в присутствии аминов образуются лишь небольшие количества (30%) полимеров.

В литературе имеются данные по полимеризации на фосфинах ненасыщенных соединений, содержащих электроноакцепторные группы [4, 5]. Для этого процесса предложен цвиттерионный механизм инициирования через промежуточное образование β-биполярного соединения.

К сожалению, нам не удалось выделить β-фосфобетаины при взаимодействии трибутилфосфина с *п*-диэтинилбензолом. Тем не менее, в соответствии с вышеприведенным механизмом установлено, что полимеризация *п*-диэтинилбензола может быть осуществлена на β-фосфобетаине, полученном из трибутилфосфина и этоксиацетилена [1].

Таблица

Катализатор	Т-ра реакции, °С	Продолж., мин	Выход полимера, %
Трифенилфосфин	90	5—10	90
Трибутилфосфин	90	20—30	90
Три(бис)иметиламидо)фосфит	90	15—20	90
Диметилбензиламин	100	60	30
Триэтилфосфит	130	16 час	90
Фосфобетаин из трибутилфосфина и этоксиацетилена	90	15—20	88

ЛИТЕРАТУРА

1. *Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г.* — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 4, с. 288.
2. *Гаспарян Г. Ц., Минасян Г. Г., Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г.* — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 456.
3. *Овакимян М. Ж., Барсегян С. К., Гаспарян Г. Ц., Инджикян М. Г.* — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 7, с. 463.
4. *Benes M. S., Peska S., Wichterle O.* — Chem. Ind., 1962, p. 562.
5. *Cullen W. R., Dawson D. S.* — Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 2887.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 717—720 (1988 г.)

УДК 678.046.3+678.744

НАПОЛНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ИХ СИНТЕЗА

С. М. АЙРАПЕТЯН, Г. В. ПОКРИКЯН, А. К. БАДАЛЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН, Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 III 1987

При полимеризационном наполнении без закрепления катализатора или инициатора на наполнителе полимер агрегируется вокруг его частиц по ходу образования собственной фазы [1]. Фазообразование

лежит и в основе наполнения методом жидкофазного разделения [2], что достигается добавлением осадителя на раствор полимера, содержащего дисперсный наполнитель.

В настоящем сообщении описывается метод наполнения, основанный на использовании образования полимерной фазы при полимераналогичном превращении. Для решения данной задачи был исследован процесс гетерогенного ацеталирования водного раствора поливинилового спирта (ПВС) различными альдегидами в присутствии наполнителя—вспученного перлитового песка. Данный выбор обусловлен тем, что поливинилацетали обладают рядом ценных свойств, присущих пластикам конструкционного назначения, а проблема получения и перспективы применения наполненных поливинилацеталей пока мало изучены.

Известно, что при достижении определенной степени ацеталирования ПВС теряет растворимость и выпадает из водного раствора в виде твердой фазы. Суть метода заключается в получении наполненного материала по ходу процесса фазообразования, которым сопровождается реакция ацеталирования ПВС в водной среде, за счет адсорбции выделяющегося полимера на поверхности перлита. Образование полимерной фазы, однако, приводит к тому, что процесс ацеталирования становится гетерофазным и дальнейшая реакция контролируется диффузионным фактором, при этом выделяющаяся полимерная фаза образует довольно крупные агрегаты. Для получения более тонких дисперсий полимера с равномерной агрегацией частиц и для предотвращения реакций межмолекулярного ацеталирования процесс проводили также в присутствии ионогенного (Е-30) и неионогенного (ОС-20) эмульгаторов [3].

В растворе 30 *г* ПВС в 700 *мл* воды диспергируется 30 *г* аппретированного триметилхлорсиланом вспученного перлитового песка размером частиц 50—100 *мкм*, добавляется 4,8 *г* 98% серной кислоты, соответствующий альдегид, в отдельных опытах—эмульгатор. Реакционная смесь перемешивается при 50° 15 *ч*. По окончании процесса ацеталирования реакционная смесь нейтрализуется аммиаком, затем для стабилизации полученных наполненных поливинилацеталей в систему добавляется 1 *г* мочевины в виде водного раствора. Стабилизация осуществляется при перемешивании в течение примерно 1 *ч* при 50°. После охлаждения смеси композит промывается водой на сетке, пропускающей голый перлитовый песок, но задерживающей более крупные агрегаты композита, и сушится до постоянной массы. Остальные данные по синтезу, степени превращения и составам готовых композитов приведены в таблице. Наполненные поливинилацетали—сыпучие порошки однородного состава. Содержание их в композитах определяется гравиметрически, путем сжигания образцов из разных участков материала при 900° с усреднением полученных данных. Степени ацеталирования определяются иодометрически [4] в образцах композита без удаления наполнителя (табл.).

Степень замещения гидроксильных групп ПВС в присутствии наполнителя ниже, чем в его отсутствие [5]. Это объясняется тем, что

частицы наполнителя служат центрами агрегации, способствуют преждевременной коагуляции и переходу в диффузионную область с замедлением процесса ацеталирования. При синтезе наполненных поливинилацеталей перлитовый песок не полностью вовлекается в полимерную матрицу и частично вымывается. Степень ацеталирования относительно высока в случае применения паральдегида (ПВЭ), однако высоки также потери наполнителя, нарушающие предварительно заданный состав. В случае же синтеза поливинилбутираля (ПВБ) степень ацеталирования составляет 38—57%, но и вымываемость перлита меньше. Например, потери наполнителя при получении наполненного поливинилбутираля в отсутствие эмульгатора составляют не более 5 масс. %. Такое отличие можно объяснить большей адгезионной способностью поливинилбутираля по сравнению с поливинилэтилалем. Применение эмульгаторов, хоть и способствует образованию мелкодисперсного продукта, однако, вопреки ожиданию, не приводит к повышению степени превращения поливинилового спирта; при этом увеличивается также вымываемость перлита. Возможно, эмульгирование полимерных частиц и в некоторой степени аппретированного наполнителя уменьшает их взаимное сродство.

Таблица

Синтез перлитонаполненных поливинилацеталей, состав композитов и свойства материалов на их основе

Наполненный поливинилацеталь	Количество альдегида, г	Количество эмульгатора, г	Степень ацеталирования по ОН гр. %	Состав композита, мол. %		Прочность на изгиб, кгс·м/см³	Угол изгиба, град	Уд. удар. вязкость, кгс·м/см²	Твердость по Бринелю, кг/мм²	Теплостойкость по Вика, °С
				полимер	перлит					
ПВЭ	Паральдегид	—	68	90	10	968	16	6,7	18,5	105
ПВЭ		Е-30 (1,28)	68	82	18	700	18	6,1	19,4	96
ПВЭ	(13,3)	ОС-20 (1,28)	60	89	11	804	11	6,5	19,2	100
ПВБ	Масляный альдегид	—	57	59	41	738	12	6,5	17,3	60
ПВБ		Е-30 (0,64)	40	64	36	574	10	4,9	13,5	72
ПВБ	(40,0)	ОС-20 (0,64)	38	81	19	—	60	—	12,6	61
ПВФБ	Фурфурол + масляный альдегид	—	—	61	39	869	10	6,2	20,1	74
ПВФБ		—	—	61	39	889*	10	5,9	16,1	75
ПБФБ		ОС-20 (0,64)	—	68	32	—	60	—	12,2	76
ПВФБ	(0,1+17,2)**	ОС-20 (0,64)	—	88	32	—*	60	—	10,7	78

* Образцы после прессования термообработаны при 150° в течение 2 ч.

** Сначала добавляется фурфурол и реакция проводится в течение 4,5 ч при 120°, далее — как в остальных случаях.

Материалы для изучения физико-механических свойств готовятся горячим прессованием при температуре 140° и давлении 100 *кг/см²*. Полученные перлитонаполненные поливинилацетали имеют прочность на изгиб 700—970 *кг·см/см³* и теплостойкость по Вика от 60 до 105°,

т. е. обладают свойствами, характерными для пластиков конструкционного назначения (табл.). Применение эмульгаторов приводит к снижению прочностных характеристик материалов, что связано с их пластифицирующим действием.

Материалы на основе наполненных смешанных поливинилацеталей—поливинилбутиральфурфуралей (ПВФБ), содержащих термореактивные функциональные группы, способные в процессе прессования образовывать пространственную структуру, как и следовало ожидать, обладают более высокими прочностными характеристиками. Дополнительная термообработка этих пресс-материалов в термошкафу при 150° в течение 2 *ч* приводит лишь к небольшому возрастанию прочности материала на изгиб, что, возможно, связано с дальнейшим структурированием за счет непрореагировавших за время прессования функциональных групп. Еще большего повышения прочностных свойств материалов на основе наполненных поливинилацеталей можно достичь структурированием за счет свободных гидроксильных групп полиизоцианатами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Акопян Л. А., Покрикян Э. В., Айрапетян С. М., Мацоян С. Г.* — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 11, с. 754.
2. Авт. свид. 958433 (1982), СССР/Микаелян Ю. А., Зурабян М. А., Вилесова М. С., Карамян Р. С. — Бюлл. изобр. 1982, № 34.
3. *Тяжло Н. И., Успенская З. Р., Пиастро О. В.* — ЖПХ, 1974, т. 47, № 10, с. 2285.
4. *Шапиро С. А., Шапиро М. А.* — Аналитическая химия. М., Высшая школа, 1963, 596 с.
5. *Розенберг М. Э.* — Полимеры на основе винилацетата. Л., Химия, 1983, с. 142, 143.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 720—722 (1988 г.)

УДК 541.138 : 542.952

АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ АНОДНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА И ТРИАКРИЛОИЛГЕКСАГИДРО-*симм*-ТРИАЗИНА

К. С. МАРГАРЯН, С. А. САРГИСЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XII 1987

Известно, что при высоких анодных потенциалах (2-3*В*) в растворах серной кислоты при электроокислении сульфат-ионов генерируются оксо-радикалы (HSO_4), которые обусловливают возможность радикального инициирования при полимеризации виниловых мономеров [1].

Для выяснения механизма электрохимической инициированной полимеризации важное значение имеет оценка возможности адсорбции мономеров в условиях реакции, что предполагает высокую вероятность гетерогенного характера стадий инициирования и роста цепи. Одна-

ко в большинстве работ в этой области адсорбция мономеров не учитывается, а возбуждение полимеризационного процесса трактуется как следствие десорбции активных частиц, образующихся на поверхности электрода в объем раствора [2].

Целью настоящей работы является возможность получения сополимера акриламида (АА) и триакрилоилгексагидро-*симм*-триазина (ТГГТ) на поверхности платинового электрода при высоких анодных потенциалах и изучение процесса адсорбции.

Нами при проведении электрохимической сополимеризации АА и ТГГТ на поверхности платинового электрода при высоких анодных потенциалах в растворах серной кислоты (2—8 М) получена прочно сцепленная с поверхностью сополимерная пленка. ИК спектры полимеров, полученных этим способом, не отличаются от спектров полимеров, полученных на катоде при использовании в качестве инициатора и электролита хлористого цинка [3]. Следует отметить, что при изучении влияния различных факторов на сополимеризацию указанной системы увеличение концентрации серной кислоты приводит к увеличению массы полимера на поверхности.

Поскольку предполагали гетерогенный механизм инициирования и роста цепи, с помощью быстрых потенциодинамических импульсов по методике [4] изучали адсорбцию АА и ТГГТ при высоких анодных потенциалах в 0,5 М H_2SO_4.

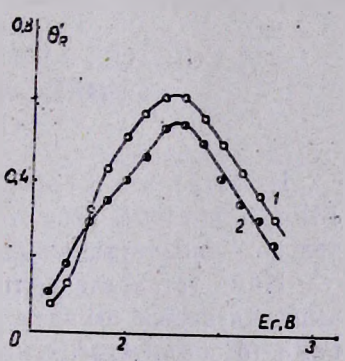


Рис. Зависимость степени заполнения поверхности электрода адсорбатом от потенциала при $C_{доб.} = 10^{-4}$ М в 0,5 М H_2SO_4: 1 — акриламид, 2 — триакрилоилгексагидро-*симм*-триазин.

Изученные мономеры проявляют адсорбционную активность уже при малых концентрациях $C \geqslant 10^{-7} - 10^{-6}$ М. На рисунке приведены кривые зависимости степени заполнения поверхности (θ'_p) от потенциала E_r при концентрации АА и ТГГТ 10^{-4} М. Адсорбция АА и ТГГТ в этой области потенциалов происходит на сформировавшемся слое первого кислородного соединения PtO_2 за счет полного или частичного размыкания двойной связи C=C с образованием новых связей C—O—Pt и сопровождается вытеснением хемосорбированного кислорода преимущественно второй формы. Более глубокой деструкции адсорбирующейся молекулы при этом обычно не происходит в этой области потенциалов, т. к. в полимерных продуктах не удается обнаружить осколков молекулы АА или ТГГТ. Адсорбция мономеров в этой области носит необратимый характер, т. к. если АА или ТГГТ адсорбировать при $E_r = 2{,}2$В, а затем потенциал электрода скачком изме-

нить до любого значения от 2,1 до 1,0В, то заполнение поверхности уменьшается в очень незначительной степени.

Таким образом, высокая адсорбируемость изученных мономеров в области потенциалов генерирования оксо-радикалов позволяет предположить, что стадия инициирования и роста цепи локализована на поверхности как для платины, так и для других металлов восьмой группы и не является гомогенной.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Веселовский В. И., Раков А. А., Касаткин Э. В., Яковлева А. А.* — В кн.: Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М., Наука, 1972, с. 132.
2. *Шаповал Г. С., Липатова Т. Э.* — В кн.: Электрохимическое инициирование полимеризации. Киев, Наукова думка, 1977, 235 с.
3. *Маргарян К. С., Саргисян С. А., Погосян Г. М., Васильев Ю. Б.* — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 8, с. 511.
4. *Багоцкий В. С., Васильев Ю. Б.* — В кн.: Успехи электрохимии органических соединений. М., Наука, 1972, с. 132.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 722—723 (1988 г.)

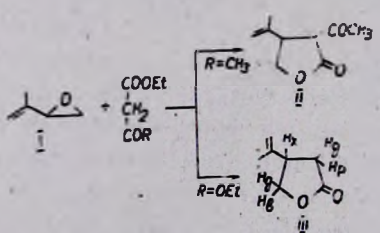
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.475

СИНТЕЗ 3-ИЗОПРОПЕНИЛБУТАНОЛИДОВ НА ОСНОВЕ 2-МЕТИЛ-3,4-ЭПОКСИ-1-БУТЕНА (ОКСИДА ИЗОПРЕНА)

Известно, что 3,4-эпокси-1-бутен [1, 2] и 3-метил-3,4-эпокси-1-бутен [3] с малоновым и ацетоуксусным эфирами образуют почти исключительно 4-винилбутанолиды.

Нами установлено, что 2-метил-3,4-эпокси-1-бутен (I) в отличие от вышеуказанных оксидов 1,3-диенов с ацетоуксусным и маловым эфирами (в абсолютном этиловом спирте в присутствии натрия) в результате изменения региохимии атаки аниона по оксирановому кольцу образует не 4-, а 3-изопропенилбутанолиды—2-ацетил-3-изопропенил-4-бутанолид (II) и 3-изопропенил-4-бутанолид (III), соответственно. Следует отметить, что при увеличении продолжительности реакции (8 *ч* вместо 4) бутанолид (II) полностью переходит в бутанолид (III) (ГЖХ, ПМР).



Бутанолид II, т. кип. 115—117°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4788, d_4^{20} 1.1063. Выход 70%. ИК спектр: 1160, 1228 (C—O), 1654 (C=C), 1725 (C=O), 1772

(C=O лакт.), 3090 (=CH_2) $см^{-1}$. Спектр ПМР (CCl_4): 1,80 (3H, ш, =CCH_3); 2,37 (3H, с, $COCH_3$); 3.7—4.62 (4H, м, цикл.); 4,95—5,10 м. д. (2H, ш, =CH_2).

Бутанолид III, т. кип. 78—80°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4657, d_4^{20} 1,1063. Выход 60%. ИК спектр: 1170—1180, 1238 (C—O), 1645 (C=C), 1762 (C=O), 3080 $см^{-1}$ (=CH_2). Спектр ПМР (CCl_4): 1,80 (3H, ш, CH_3); 2,45 (1H, д, H_p. J_{px} = 9,4 *Гц*); 2,51 (1H, д, H_q J_{qx} = 8,0 *Гц*); 3,25 (1H, м, H_x); 4,10 и 4,45 (2H, м, H_a $H_в$, $J_{ав}$ = 9,0, J_{ax} = 7,0, $J_{вх}$ = 7,7 *Гц*); 4,90 м. д. (2H, ш, =CH_2).

Элементный анализ полученных соединений соответствует вычисленному.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Russell R. R., VanderWerf C. A.* — J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 11.
2. *Adams R. M., VanderWerf C. A.* — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 4368.
3. *Пономарев Ф. Г., Полуэктов П. Т., Алексюк М. П.* — ЖОХ, 1963, т. 33, № 9, с. 2898.

П. И. КАЗАРЯН,
С. В. АВАКЯН,
Р. А. ВАРДАНЯН,
А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

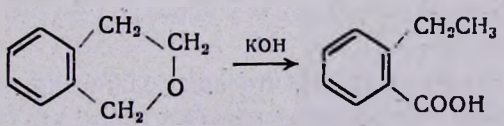
Поступило 28 VII 1988

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 723—724 (1988 г.)

УДК 547.581.+547.53

РАСКРЫТИЕ ИЗОХРОМАНОВОГО КОЛЬЦА ПРИ ПОМОЩИ ЕДКОГО КАЛИ С ОБРАЗОВАНИЕМ 2-ЭТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Известно, что при взаимодействии изохромана с бромистым водородом в уксусной кислоте имеет место раскрытие изохроманового кольца с образованием 2-β-бромэтилбензилбромида [1]. В литературе мы не нашли сведений о раскрытии изохроманового кольца под действием щелочей. Нами установлено, что при взаимодействии изохромана с порошкообразным едким кали происходит раскрытие изохроманового кольца с последующим окислением, приводящее к 2-этилбензойной кислоте с высоким выходом.



В колбу с обратным холодильником помещают 13,4 *г* (0,1 моля) изохромана, 33,6 *г* (0,6 моля) порошкообразного едкого кали и смесь нагревают на металлической бане при 190—200° 4 *ч*. Образовавшуюся прозрачную массу охлаждают до комнатной температуры, растворяют в

100 *мл* воды и подкисляют концентрированной соляной кислотой. Выпавший белый осадок отфильтровывают, тщательно промывают холодной водой, перекристаллизовывают из воды и сушат на воздухе. Получают 12,7 *г* (85%) 2-этилбензойной кислоты с т. пл. 67—68°. Найдено %: С 71,85; Н 6,75. $C_9H_{10}O_2$. Вычислено %: С 71,97; Н 6,71. Титрование 0,1 *н* раствором едкого кали показало, что продукт является одноосновной кислотой. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 3000—3300 (C(=O)OH), 750 (*орто*-дизамещенный бензол), 1680 (C=O сопряж.), 1600, 1580 (бензольное кольцо). ПМР спектр (CCl_4), δ, *м. д.*; 1,27 т (3H, $CH_2\underline{CH_3}$, $^3JCH_2CH_2$=7,2 *Гц*), 3,10 к (2H, $\underline{CH_2}CH_3$), 7,10÷7,60 м (3H, Ha, C_6H_4), 8,11 м (1H, Hб, C_6H_4). В масс-спектре наиболее интенсивным является пик молекулярного иона с *m/e*=150. Характерны также пики с *m/e* 135, 133, 132, 131, 105, 104, 91, 77. Обнаружены пики метастабильных ионов 130, 116 и 82.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gologe F., Boisde P.*—Bull. Soc. Chim. France. 1936, p. 1337.

Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 III 1988

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 724—727 (1988 г.)

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

УДК 541.127+678.422

ПРИВИВКА БЛОКОВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА К ПОЛИМЕРИЗУЮЩЕМУСЯ СТИРОЛУ

Г. Э. САФАРЯН, К. А. НЕРСЕСЯН, Р. О. ЧАЛТЫКЯН, Л. Х. СИМОНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 I 1987

Рассмотрение условий полимеризации виниловых мономеров приводит к выводу, что при переходе от квадратичного обрыва материальных цепей к квазимономолекулярному в системе значительно увеличивается концентрация макромолекул, содержащих концевые двойные связи [1].

Нами было показано [2, 3], что при осаждении поливинилацетата (ПВА), полученного в условиях преобладания квазимономолекулярного обрыва цепей передачей на мономер, происходит увеличение молекулярной массы полимера на 20—25%. Этот эффект мы объяснили присоединением макромолекул, содержащих концевые двойные связи, которые были названы «квазимакромономерами». Исходя из этих дан-

ных можно предположить, что наличие таких «квазимакромономеров» в любой полимеризационной системе должно приводить к прививке блоков макромолекул с концевыми двойными связями к полимеризующемуся мономеру и образованию блок-сополимеров.

В настоящем сообщении показана возможность получения таких блоксополимеров на примере прививки блоков ПВА на полимеризующийся стирол.

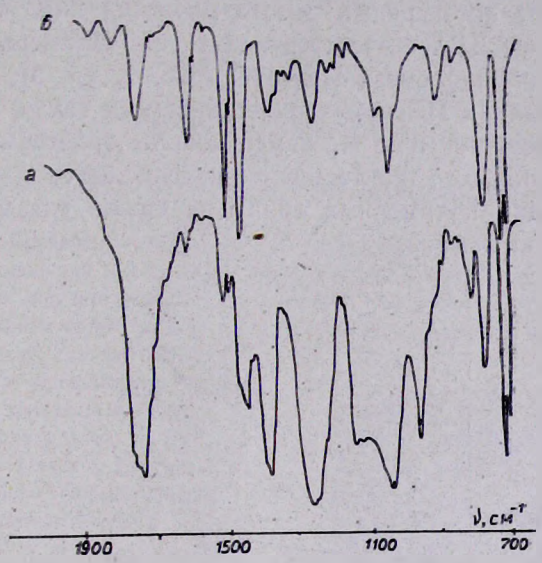


Рис. 1. ИК спектры растворенного (а) и не растворенного (б) в метаноле блок-сополимера ПВА/ПС.

ПВА синтезировался полимеризацией винилацетата в массе в условиях преобладания квазимономолекулярного обрыва цепей [3] ($T=50°$, $[АИБН]=10^{-3}$ *моль/л*, глубина конверсии 5%). ПВА осаждался из мономера гексаном, сушился и растворялся в стироле, содержащем около 10^{-2} *моль/л* АИБН. Содержание ПВА в стироле—10%. После обезгаживания реакционная смесь оставлялась при $T=20°$ до достижения конверсии 15% (около 20 дней). Условия проведения процесса выбирались так, чтобы уменьшить вероятность передачи материальной цепи на полимер. Полученный полимерный образец растворялся в бензоле, после чего добавлялся метанол до помутнения. Осадок центрифугировался и растворялся в бензоле; после полного растворения опять добавлялся метанол и осадок центрифугировался. Процесс растворения и осаждения повторялся 3—4 раза. Полученные образцы полимеров сушились при 20°. Изготовлялись пленки полимерных образцов из растворов в бензоле и снимались ИК спектры, показанные на рис. 1 а, б. На спектрах хорошо видны поглощения при 1750 (C=O) и 1250 $см^{-1}$ (C—O—C), характерные для ПВА, и при 700, 760 $см^{-1}$ (монозамещ. бенз.), характерные для полистирола (ПС). Наличие этих поглощений и их несмещенность говорят об образовании блок-сополимеров. По данным ИК спектрального анализа вычислено содержание ПВА в сополимере—10—15%.

Было проведено также термогравиметрическое исследование полученных полимерных образцов (рис. 2). Наряду с сополимером были изучены механические смеси соответствующих гомополимеров. Эти образцы были приготовлены в соотношениях ПВА/ПС—10/90, соответствующих потерям масс при термообработке образцов сополимеров. Кривые ДТА (рис. 2) сополимеров и соответствующих механических смесей существенно отличаются. Так, потеря массы сополимера (рис. 2, кр. 4) при 130° соответствует приблизительно 7%. На кривых ДТА возникает интенсивный экзотермический пик, который отсутствует на кривых ДТА соответствующих гомополимеров (рис. 2, кр. 1 и 2) и механической смеси ПВА/ПС (рис. 2, кр. 3), несмотря на то, что при нагревании ПС и механической смеси также наблюдается потеря массы порядка 3%. Несовмещенность эндотермических и экзотермических пиков, характерных фазовым переходам, разложению, деполимеризации полимерных образцов, также указывает на образование блок-сополимеров.

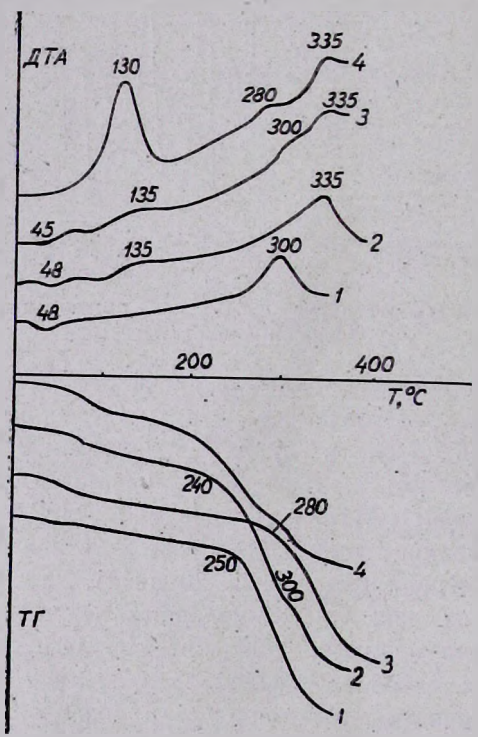


Рис. 2. Дериватограммы блок-сополимера ПВА/ПС и соответствующих гомополимеров: 1 — ПС, 2 — ПВА, 3 — механическая смесь гомополимеров ПВА/ПС (10/90), 4 — сополимер ПВА/ПС.

Таким образом, показана возможность образования сополимеров блочного типа, что косвенно доказывает ранее предложенный нами [2] механизм укрупнения молекулярных масс ПВА при осаждении путем присоединения макромолекул с концевыми двойными связями.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Stein G. I.* — Macromol. Chem., 1964, № 76, p. 170.
2. *Бейлерян Н. М., Сафарян Г. Э., Симонян Л. Х., Чалтыкян Р. О.* — ДАН УССР, 1987, сер. Б, № 1, с. 36.
3. *Бейлерян Н. М., Сафарян Г. Э., Симонян Л. Х., Чалтыкян Р. О.* — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 2 (161), с. 161.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 727—728 (1988 г.)

ХРОНИКА

А. А. АВЕТИСЯН

Доктору химических наук, профессору Аиде Аветисовне Аветисян исполнилось 50 лет.

Родилась она в Ереване, в семье рабочего. Многообещающим было начало ее биографии: с медалью окончила школу (1955 г.), с дипломом с отличием—химический факультет Ереванского государственного университета. Жажда к науке, желание обогатить и углубить знания привели ее в Москву, в один из научных центров страны—в Институт органической химии АН СССР, где она поступила в аспирантуру. Благодаря трудолюбию и целеустремленности она в срок защитила кандидатскую диссертацию (1964 г.). Вернувшись в Ереван, А. А. Аветисян окончательно связала судьбу с химическим факультетом родного университета, пройдя ступени ассистента, старшего преподавателя, доцента кафедры органической химии. Параллельно педагогической работе она упорно продолжает заниматься наукой. В результате в 36 лет А. А. Аветисян—доктор химических наук, через год ей присуждается ученое звание профессора. С 1979 г. она заведует кафедрой органической химии, а с 1985 г. одновременно является деканом химического факультета ЕГУ. С 1965 г. А. А. Аветисян читает лекции по общим курсам органической химии и химии высокомолекулярных соединений, а также ведет спецкурсы по отдельным вопросам.

Профессор А. А. Аветисян умело сочетает педагогическую работу с научно-исследовательской деятельностью. Круг ее научных интересов включает химию O-, N- и S-содержащих гетероциклов и поиск биологически активных соединений на их основе. Среди них особое место занимают исследования в области бутенолидов на базе α-кетоспиртов. Ею разработаны новые методы их синтеза и функционализации. Аналогичные работы на основе β-кетоспиртов значительно обогатили химию пиранов. Хорошо известны ее работы по кумаринам. Исследования, проводимые А. А. Аветисян в области фотохимии замещенных ненасыщенных лактонов, преследуют двоякую цель—охрану окружающей среды и поиск ресурсосберегающих процессов. А. А. Аветисян автор более чем 270 научных работ, в том числе 80 авторских свидетельств. Результаты ее работ докладывались на международных, всесоюзных и республиканских симпозиумах.

Работы А. А. Аветисян тесно связаны с производством. Результаты теоретических исследований она старается внедрить в народное хозяйство.

В настоящее время под ее руководством завершены работы по разработке методов получения препарата «Никомелен» для лечения радикулита.

Несомненны заслуги А. А. Аветисян в деле подготовки научных кадров для республики. Под ее руководством ряд сотрудников защитил кандидатские и докторские диссертации.

А. А. Аветисян принимает активное участие в общественной жизни университета и республики. Она является членом правления республиканского общества «Знание», председателем женсовета Мясникянского района, председателем ученого совета и спецсовета по присуждению ученых степеней химического факультета ЕГУ, а также членом ученого совета ЕГУ и спецсовета ИОХ АН Армянской ССР по присуждению ученых степеней. А. А. Аветисян редактирует межвузовский научный сборник «Химия и химическая технология» со дня основания.

А. А. Аветисян в расцвете творческих сил. Мы уверены, что и дальше она не пожалеет сил и энергии для повышения уровня студентов-химиков, способствуя воспитанию достойной смены сегодняшних химиков Армении. Химическая общественность республики, отделение химических наук АН Армянской ССР, редколлегия «Армянского химического журнала», поздравляя А. А. Аветисян с юбилеем, желают ей новых творческих дерзаний.