

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

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Գոպարյան,  
Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,  
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի  
տեղակալ), Ա. Ս. Նորավյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. ջարտուղար),  
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագրի)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

*Л. А. Ахоян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Бадалян, И. А. Варданян,  
С. А. Вартамян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Доклатьян,  
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Мантян,  
С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, С. С. Саакян  
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян*

**Ընդեանուր և ֆիզիկական բիմիա**

Բաքերցյան Լ. Պ., Հովհաննիսյան Է. Ա., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — *Ֆորմալդեհիդի ցածրջերմաստիճանային օքսիդացման ուսուցիչային հետե-  
րոգեն ստադիաների մասին* . . . . . 379

**Սնօրգանական և անալիտիկ բիմիա**

Գևորգյան Ջ. Ա., Կարախանյան Ս. Ս., Սահարունյան Ս. Ա., Խեչումյան Ե. Մ. — *Ալյումինիումի ֆտորիդի և նատրիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցության  
հետազոտումը* . . . . . 384

Գյուլյան Ն. Օ., Հովսեփյան Ե. Ն., Խաչատրյան Հ. Գ. — *Պլատինի միկրոբա-  
մային քանակները էքստրակցիոն-աքսորբցիոմետրական որոշումը հիմ-  
նային ներկանյութ նիլան կապուլտով* . . . . . 389

**Օրգանական բիմիա**

Թաղանյան Շ. Հ., Որսկանյան Ս. Ա. — *Ալկենիլմագնեզիումհայդրոգենիդները բնական  
մակուլները սինթեզում* . . . . . 394

Հախնազարյան Ա. Հ., Արզումանյան Մ. Հ., Հակոբյան Ջ. Ա. — *Մակրոցիկլիկ էս-  
թերներ. II. 12,17-դիակլիլ-1,4,7,10-տետրաօքսա-14-քլոր-14-ցիկլոկտա-  
դեցեն-11,18-դիօնները, 13,17-դիակլիլ-1,4,7,10-տետրաօքսա-14,15-դի-  
քլոր-14-ցիկլոկտադեցեն-11,18-դիօնները և նրանց կոմպլեքսների սին-  
թեզը* . . . . . 313

Նալբանդյան Ջ. Ք., Կոստանդյան Վ. Ա., Սողոմոնյան Ա. Հ., Մարտիրոսյան Գ. Ք.,  
Խաչատրյան Լ. Ա., Լալայան Ռ. Գ., Մուկարյան Ա. Վ., Մուսայիլյան Ն. Բ. — *Կարբօքսիլ խմբեր պարունակող քլորոպրենային լատեքսների սինթեզը,  
հատկությունների հետազոտումը և բաղադրությունների օպտիմացումը* . . . . . 318

Դուրգարյան Ա. Հ., Առաքելյան Ռ. Հ., Սասյան Գ. Ե. — *Պոլիքլորոպրենի էպօքսիդի  
փոխազդեցությունը թիոմիդանյութի և կալիումի ռոդանիդի հետ* . . . . . 333

Մելիքսեթյան Ռ. Պ., Ղազարյան Լ. Հ., Նրիցյան Մ. Լ. — *Խելատային կոմպլեքս-  
ներ իզոցիանուրաթթվի N-ալկօքսիածանցյալների հիման վրա* . . . . . 336

**Կարճ հաղորդումներ**

Մանրաշյան Ա. Հ., Վարդերեսյան Գ. Յ., Դավթյան Ի. Ա. — *Անտառի փոխար-  
կումը բուտիլի մեթանի օքսիդացման զազաֆազ շղթայական ուսուցիչային  
ազդեցությամբ* . . . . . 332

Գյուլբաղդադյան Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Լ. — *2-Վենիլ-4-մեթիլֆուրոլից, 2-ս-լից-  
լինների ստացումը* . . . . . 334

Իրադյան Մ. Ա., Հովագիմյան Ա. Ա. — *4-Քլոր- և 4(3)-նիտրոսացետոֆենոնների  
հիդրօգոնների տարբերիչ հատկությունների մասին* . . . . . 336

Իրադյան Մ. Ա., Գրիգորյան Ռ. Ք., Իրադյան Ն. Ս. — *Իմիդազոլի ածանցյալներ,  
XXII. N'-4-լիս(2-ֆլուորեթիլ)ամինոլթենզիլդեհիդիդեհիդրազինների 4-նիտրո-  
լիմիդազոլ-1-բացախաթթվի թերմիկ խմբավորումը ազդի 4-լիս(2-քլոր-  
էթիլ)ամինոլթենզիդեհիդի* . . . . . 338

Ասատրյան Է. Մ., Կիրակոսյան Վ. Հ., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Ք. — *3,4-Դիքլոր-1-բուտենի դեհիդրոքլորացումը քլորոպրենի ամինների ազ-  
դեցությամբ* . . . . . 341

## Общая и физическая химия

- Баберцяи Л. П., Огинский Э. А., Варбания И. А., Налбандян А. Б.* — О гетерогенных стадиях в реакции низкотемпературного окисления формальдегида . . . . . 279

## Неорганическая и аналитическая химия

- Геворкян Э. А., Караханян С. С., Сагаруныи С. А., Хечумян Е. М.* — Исследование взаимодействия фторида алюминия с гидроксидом натрия . . . . . 284
- Георкчян И. О., Овсепян Е. Н., Хачатрян А. Г.* — Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств платины нильским синим „В“ . . . . . 289

## Органическая химия

- Баданян Ш. О., Ворсканян С. А.* — Алкенилмагнийгалогениды в синтезе природных молекул . . . . . 294
- Ахназарян А. А., Арзуманян М. Г., Акопян Э. А.* — Макроциклические сложные эфиры. II. Синтез 12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-хлор-14-циклооктадецен-11,18-дионои, 12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14,15-дихлор-14-циклооктадецен-11,18-дионои и их комплексов . . . . . 313
- Налбандян Э. Т., Костандян В. А., Согомонян А. А., Мартиросян Г. Т., Хачатрян Л. А., Лалаян Р. Г., Макарян А. В., Мусаелян Н. Р.* — Синтез, исследование свойств и оптимизация состава карбоксилсодержащего хлоропренового сополимера латекса . . . . . 318
- Дургарян А. А., Аракелян Р. А., Есаян Г. Е.* — Взаимодействие эпоксида полихлоропрена с тиомочевинной и роданидом калия . . . . . 322
- Меликсетян Р. И., Казарян Л. А., Ерицяи М. Л.* — Хелатные комплексы на основе N-гидроксиалкильных производных изоциануровой кислоты . . . . . 326

## Краткие сообщения

- Мантяшиян А. А., Вардвересян Г. Ц., Давтян И. А.* — Превращение анатаза в рутил под воздействием цепной газофазной реакции окисления природного газа . . . . . 332
- Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л.* — Получение 2-винил-4-метилфуор-[3,2-С/хинолинои . . . . . 334
- Ирадяи М. А., Овагимян А. А.* — Об отличительных свойствах гидразонои 4-хлор- и 4(3)-нитроацетофенонои . . . . . 336
- Ирадяи М. А., Григорян Р. Т., Ирадяи Н. С.* — Производные имидазола. XXII. О термической перегруппировке N'-4-[бис(2-хлорэтил)амино]-бензилиденгидразидои 4-нитроимидазол-1-уксусной кислоты в азин 4-[бис(2-хлорэтил)амино]бензальдегида . . . . . 338
- Асатрян Э. М., Киракосян В. О., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена в хлоропрен под действием аминои . . . . . 341

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

<i>Babertsian L. P., Hovhannesian E. L., Vardanian I. A., Nalbandian A. B.</i> — On Heterogenous Stages of Low Temperature Oxidation of Formal- dehyde . . . . .	279
--	-----

## Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Guevorkian Z. A., Karakhanian S. S., Saharountan S. A., Khechumian E. M.</i> — A Study of Aluminium Fluoride and Sodium Hydroxide Interaction	284
<i>Geokchian N. O., Hovsepian E. N., Khachatryan A. G.</i> — Extraction-Absorb- tometric Determination of Microgramm Amounts of Platinum (IV) by Nile Blue „B“ DYE . . . . .	289

## Organic Chemistry

<i>Badanian Sh. O., Vorskantian S. A.</i> — Alkenylmagnesium Halides in the Syntheses of Natural Compounds . . . . .	294
<i>Haknazartan A. H., Arzumantian M. H., Hakopian Z. A.</i> — Macrocyclic Esters. II. Synthesis of 12,17-Dialkyl-1,4,7,10-tetraoxa-14-chloro-14-cyc- looctadecene-11,18-diones, 12,17-dialkyl-1,4,7,10-tetraoxa-14,15-dichloro- 14-cyclooctadecene-11,18-diones and their Complexes . . . . .	313
<i>Nalbandian Z. T., Kostandian V. A., Soghomonian A. A., Martirosian G. T., Khachatryan L. A., Lalalan R. G., Makarian A. V., Mussaelian N. R.</i> — Synthesis, Study of Properties and Optimization of Carboxyl-Con- taining Copolymer Chloroprene Latex Composition . . . . .	318
<i>Durgarian A. H., Arakellian R. H., Yessayan G. E.</i> — An Interaction of Po- lychloroprene Epoxide with Thiourea and Potassium Rhodanide . . .	322
<i>Meliksetian R. P., Ghazarian L. H., Eritzian M. L.</i> — Chelate Complexes on the Basis of N-Alkoxyderivatives of Isocyanuric Acid . . . . .	326

## Short Communications

<i>Mantachian A. H., Vardereslan G. Ts., Davtian I. A.</i> — The Transformation of Anatase to Rutile under the Action of Gase-Phase Chain Reaction of Methane Oxidation . . . . .	332
<i>Gyulbudaghtian L. V., Alexanian I. L.</i> — Synthesis of 2-Vinyl-4-methylfuro- (3,2-c)-quinolines . . . . .	334
<i>Iradian M. A., Hovagtmian A. A.</i> — On the Distinctive Properties of the Hydrazones of 4-Chloro- and 4(3)-Nitroacetophenones . . . . .	336
<i>Iradian M. A., Grigorian R. T., Iradian N. S.</i> — Imidazole Derivatives, XXII. On Thermic Rearrangement of N'/bis(2-chloroethyl)amino/benziliden- hydrazides of 4-nitroimidazole-1-acetyl acid to azine of 4/bis(2-chloro- ethyl)amino/benzaldehyde . . . . .	338
<i>Assatrian E. M., Kirakossian V. H., Malkhaslan A. Ts., Martirosian G. T.</i> — Dehydrochlorination of 3,4-Dichloro-1-butene to Chloroprene Under the Action of Amines . . . . .	341

## О ГЕТЕРОГЕННЫХ СТАДИЯХ В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Л. П. БАБЕРЦЯН, Э. А. ОГАНЕСЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 III 1988

Изучена реакция низкотемпературного окисления формальдегида, инициированная пероксидными радикалами, образовавшимися при нагревании адсорбированного пероксида водорода. Сделано заключение, что в условиях гетерогенного инициирования удастся выявить гетерогенные стадии с участием радикалов.

Табл. 1, библиографических ссылок 16.

Роль гетерогенных факторов на уровне реакций свободных радикалов в процессах окисления альдегидов изучена достаточно подробно в работах [1, 2]. На примере реакций окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  установлено, что на поверхности реакционного сосуда может протекать не только гибель, но и вырожденное разветвление цепей. Сравнительно недавно получены данные [3, 4], убедительно свидетельствующие, что на поверхности возможно и образование с участием радикалов пероксидных соединений, ответственных за вырожденное разветвление цепей в процессах окисления альдегидов. Что касается формальдегида, то в области сравнительно низких температур ( $<700\text{ K}$ ) имеются лишь сведения о гетерогенной природе этой реакции. Согласно этим работам, можно было и в случае формальдегида ожидать пересмотра существующих представлений о механизме его низкотемпературного окисления. Основанием для подобных заключений являются также данные, полученные при изучении каталитических процессов окисления формальдегида [5] и метилового спирта [6] и показавшие участие радикалов в этих реакциях.

Настоящая работа была предпринята с целью выявления возможных гетерогенных стадий в реакции низкотемпературного окисления формальдегида. Был применен способ инициирования цепных процессов с помощью пероксидных радикалов, генерированных адсорбированными пероксидными соединениями при нагревании, описанный в работах [7, 8].

Сущность метода заключается в следующем. Исходная газовая смесь (альдегид, кислород, пероксид) подается в вертикально расположенный реактор, верхняя, большая часть которого термостатируется. Пероксидное соединение адсорбируется в нижней части реакционного сосуда. Затем верхняя часть реактора быстро нагревается до температуры, при которой изучается процесс окисления. Генерация радикалов осуществляется при нагреве ( $483\text{ K}$ ) нижней части реактора с помощью масляной бани. В этих опытах условие гетерогенного инициирования

реакции соблюдается, если при низкотемпературном окислении ( $< 423\text{K}$ ) использовать органические пероксидные соединения или  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а в случае высокотемпературного окисления—только  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ранее в работе [8] с помощью указанного метода были оценены длины цепей в реакциях окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ .

Исследование проводилось в области малых превращений исходного продукта. Соотношение концентраций исходных веществ и температура опытов выбирались таким образом, чтобы можно было бы пренебречь вкладом реакции разветвления в процесс.

Реакция окисления  $\text{CH}_2\text{O}$  была изучена в интервале температур 523—598 К в кварцевом реакторе ( $l=12\text{ см}$ ,  $d=2,8\text{ см}$ ), обработанном борной кислотой, при давлении 150 *торр*. Реакция проводилась со смесью  $\text{CH}_2\text{O}:\text{O}_2$  в соотношении 1:2, время реакции 1—3 *мин*. Из-за температурного режима реакции в качестве инициатора применяли  $\text{H}_2\text{O}_2$  (85—90% раствор).  $\text{CH}_2\text{O}$  получался термической возгонкой  $\alpha$ -полнооксиметилена. Абсолютное содержание  $\text{CH}_2\text{O}$  составляло  $1,2 \cdot 10^{20}$  частиц, а  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $1,2 \cdot 10^{18}$  частиц. Все коммуникации до и после реактора обогревались до 400 К для предотвращения конденсации  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Содержание  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  определялось после вымораживания их в ловушках, установленных на входе и выходе из реактора,  $\text{CH}_2\text{O}$ —гидроксиламинным методом и на фэк-е, а  $\text{H}_2\text{O}$ —на фэк-е. Анализ проводился хроматографически.

Методика опытов отличается от описанной в [8] тем, что реакционная зона обогревалась электропечью, а нижняя часть реактора, где адсорбировался  $\text{H}_2\text{O}_2$ , помещалась в масляную баню при более высокой температуре 553 К.

В связи с тем, что радикальный выход при распаде  $\text{H}_2\text{O}_2$  мал [9] по сравнению с органическими пероксидными соединениями, регистрация пероксидных радикалов проводилась после многократного осуществления реакции распада  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Установлено, что при адсорбции  $1,2 \cdot 10^{18}$  частиц  $\text{H}_2\text{O}_2$  количество пероксидных радикалов  $\text{HO}_2$ , перешедших с поверхности реактора в газовую фазу, составляет  $4,5 \cdot 10^{12}$  частиц.

Специальными опытами показано, что в этих условиях при  $t \sim 3$  *мин* даже при наиболее высокой температуре 598 К расход  $\text{CH}_2\text{O}$  в отсутствие инициатора составляет не более 2,0%. Наряду с  $\text{CO}$  в продуктах окисления присутствуют  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , причем количество  $\text{H}_2$  составляет 6% от израсходованного  $\text{CH}_2\text{O}$ . Концентрация пероксидных радикалов ниже чувствительности метода анализа, несмотря на многократное накопление продуктов реакции в узле вымораживания при повторном проведении реакции. Результаты опытов как в отсутствие, так и в присутствии инициатора представлены в таблице.

При гетерогенном инициировании окисления расход  $\text{CH}_2\text{O}$  наблюдается уже при 523 К. При температурах 523 и 553 К в продуктах обнаруживаются только  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  примерно в равных количествах и отсутствуют радикалы  $\text{HO}_2$  (расход  $\text{CH}_2\text{O} \sim 2\%$ ). По всей видимости, их концентрация по крайней мере меньше  $10^{12}$  частиц.

С повышением температуры до 573 и 598 К происходит уменьшение выхода  $H_2$  по сравнению с  $CO$ , хотя и абсолютное количество его растет. Так, если в инициированной реакции выход  $H_2$  при 553 К составляет  $\sim 100\%$  от израсходованного  $C_2H_2O$ , то при 573 К  $\sim 30\%$ , а при 593 К  $\sim 14\%$ . При 573 и 598 К в продуктах обнаруживается также  $H_2O_2$ . При определении истинного количества образовавшегося в ходе реакции  $H_2O_2$  нами учитывалась возможность взаимодействия  $H_2O_2$  и  $C_2H_2O$  в ловушке при вымораживании. Экспериментально установлено, что 60—70% отдельно подаваемой  $H_2O_2$  конденсируется с  $C_2H_2O$  в ловушке при совместном вымораживании, что может привести к уменьшению значений анализируемого вне реактора количества  $H_2O_2$ . Следовательно, значение количества  $H_2O$  можно скорректировать с учетом этого факта. Выход, рассчитанный на это количество  $H_2O_2$ , оказался  $\sim 40$ — $50\%$ . Количество образовавшихся основных продуктов реакции (при низких температурах— $H_2$ , а при сравнительно высоких— $H_2O_2$ ), приходящееся на один радикал, перешедший с поверхности в объем, как показывают оценки  $\nu \sim 10^5$  частиц.

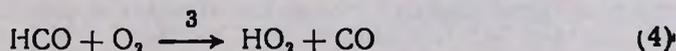
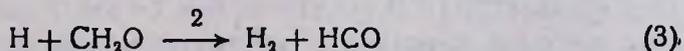
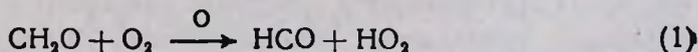
Таблица

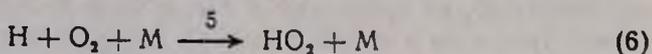
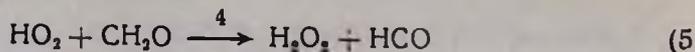
Инициированное окисление  $C_2H_2O$  в зависимости от температуры и концентрации инициатора

$HO_2 \times 10^{12}$ частиц	4,5						2,5		0
	523		553		573		598		598
$T, K$	3	3	2	3	2	3	2	3	3
время пребывания в реакторе, мин	3	3	2	3	2	3	2	3	3
$CO \times 10^{17}$ частиц	5,6	8,4	14	34	43	77	26	30	23,0
$H_2 \times 10^{17}$ частиц	5,6	8,4	6,3	10,5	6,8	11,0	5,6	6,4	1,4
$H_2O_2 \times 10^{17}$ частиц	—	—	—	16,1	15,0	28,7	—	—	—
$HO_2 \times 10^{12}$ частиц	—	—	4,0	5,1	5,0	6,6	2,0	3,5	—
конверсия $C_2H_2O$ , %	0,5	0,7	1,2	3,0	3,6	6,5	2,2	2,5	2,0
$\nu \times 10^6$	1,2	1,9		3,6		6,4			

Тот факт, что процесс низкотемпературного окисления, протекающий с образованием водорода, инициируется пероксидными радикалами, образовавшимися на твердой поверхности, позволяет допустить радикальный путь реакции, а то обстоятельство, что на одну частицу поданного поступившего инициатора расходуется более  $\sim 10^5$  частиц исходного вещества, свидетельствует о цепном характере процесса.

Образование продуктов реакции обычно представляется совокупностью стадий, рассмотренных в [9].





Хотя и  $[\text{H}_2]$  с ростом температуры растет, однако уменьшение соотношения  $[\text{H}_2] : [\text{CO}]$  с повышением температуры трудно понять, допуская образование  $\text{H}_2$  в результате гомогенного распада радикалов  $\text{HCO}$ , энергия активации которых, согласно литературным данным, колеблется в пределах 63—113 кДж/моль [11, 12]. Экспериментально установлено, что состав продуктов реакции меняется в зависимости от температуры, а также в присутствии инициатора. При  $T = 598 \text{ K}$  в отсутствие инициатора соотношение  $[\text{CO}] : [\text{H}_2]$  составляет  $\sim 16$ , а в присутствии  $\sim 7$  (табл.). В последнем случае в газовой фазе наблюдается значительное количество пероксидных радикалов. Такое резкое изменение состава продуктов нельзя связать с изменением конверсии (от 2 до 6,5%).

В случае гомогенного протекания процесса заметного отличия не должно было бы наблюдаться. Обнаружение  $\text{H}_2\text{O}_2$  и радикалов  $\text{HO}_2$  в заметных количествах при сравнительно высоких температурах и резкое увеличение количества  $\text{CO}$  говорят в пользу увеличения вклада стадии (3). Создается впечатление, что изменение соотношения  $[\text{H}_2] : [\text{CO}]$  с температурой обусловлено конкуренцией стадий (1) и (3). Однако, учитывая температурный коэффициент этих стадий, в газовой фазе подобное не может иметь место. С нашей точки зрения, такая конкуренция имеет место на твердой поверхности. О возможности гетерогенного протекания стадии (1) свидетельствуют данные работ [10, 15], в которых отмечалось значительное образование  $\text{H}_2$  в реакторе, заполненном насадкой с  $s/v > 100$ , а также большой разброс в значениях энергии активации реакции распада радикалов  $\text{HCO}$ , определенных из экспериментальных данных, в которых  $s/v$  отличались.

Объяснение наблюдаемым кинетическим особенностям лежит, на наш взгляд, в характере иницирования. Гетерогенное иницирование окисления  $\text{CH}_2\text{O}$ , по всей видимости, стимулирует протекание именно гетерогенных стадий в цепном процессе окисления.

В пользу этого вывода свидетельствуют также данные, полученные при оценке константы взаимодействия гидропероксидных радикалов с формальдегидом. Оценка проводилась по следующей формуле:

$$K_1 = \frac{\Delta [\text{CH}_2\text{O}]}{\Delta t [\text{CH}_2\text{O}] [\text{HO}_2]_{\text{сред}}}$$

где  $\Delta [\text{CH}_2\text{O}]$  — разность концентраций  $\text{CH}_2\text{O}$  в интервале  $\Delta t$ , учитывая, что часть  $\text{CH}_2\text{O}$  вступает в реакцию с атомами  $\text{H}$  по реакции (3), а за  $[\text{HO}_2]_{\text{сред}}$  принималось среднее значение концентрации радикалов  $\text{HO}_2$ . Соответствующая количественная информация приведена в таблице. Оцененное значение константы скорости этой стадии оказалось равным  $2,2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{частич}$  при  $T = 598 \text{ K}$ , оно примерно на 1—2 порядка выше известных в литературе значений [13, 14]. Этот несколько неожиданный результат говорит о том, что образование пе-

роксида водорода в данном случае в основном не связано со стадией (2), идущей в объеме, поскольку количества радикалов, которые фиксируются в газовой фазе, не могут обеспечить детектируемые количества  $H_2O_2$ . На твердой же поверхности количество образовавшихся радикалов при распаде  $H_2O_2$  больше такового в газовой фазе, согласно [16]. Поэтому если принять, что процесс инициируется радикалами на твердой поверхности, то  $\nu$  резко уменьшается. По всей видимости, реакция локализуется на поверхности или в приповерхностном слое.

Доказательство вышесказанной точки зрения относительно возможности гетерогенного характера стадий (1) и (3) можно получить в ходе изучения адсорбции и реакции радикалов RCO на поверхности, в частности, методом ИК спектроскопии.

Полученные в настоящей работе результаты имеют много общего с имеющими место при окислении высших алифатических альдегидов. Так, например, при изучении окисления пропионового альдегида был сделан вывод, что кинетические особенности реакции в зависимости от природы и величины поверхности в значительной мере обусловлены реакциями радикалов на поверхности, в частности, радикалов RCO.

### ՅՈՐՄԱԿԻԶԻԿԻ ՑԱՄՐՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՄՏԱԴԻԱՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Լ. Պ. ԲԱԲԵՐՏՅԱՆ, Է. Ա. ՀՈՎՀԱՆԵՍՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է  $CH_2O$  ցածր շերտաառիճանային օքսիդացման ռեակցիան, ինիցիված ադսորբված  $H_2O_2$  տաքացումով առաջացած պերօքսիդային ռադիկալներով: Արված է հետևություն, որ հետերոգեն ինիցիման պայմաններում ի հայտ են գալիս ռադիկալների մասնակցությամբ ընթացող հետերոգեն ստադիաներ:*

### ON HETEROGENOUS STAGES OF LOW TEMPERATURE OXIDATION OF FORMALDEHYDE

L. P. BABERTSIAN, E. A. HOVHANESSIAN, I. A. VARDANIAN  
and A. B. NALBANDIAN

A low temperature oxidation of  $CH_2O$  initiated by peroxide radical generated by heating of adsorbed  $H_2O_2$  has been studied. It has been established that under the conditions of heterogenous initiation the heterogenous stages with radicals participation could be disclosed.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1973, т. 212, № 1, с. 153.
2. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 2, с. 107.
3. Бахчаджян Р. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1986, т. 5, № 3, с. 393.
4. Луспарян А. П., Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 38, № 5, с. 333.

5. Нерсисян Л. А., Мурадян А. А., Гарибян Т. А., Марголис Л. Я., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж, 1978, т. 31, № 1, с. 33.
6. Гарибян Т. А., Григорян Р. Р., Марголис Л. Я., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1977, т. 234, № 1, с. 90.
7. Арустамян А. М., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1981, т. 256, № 5, с. 1145.
8. Дорунц А. Г., Баберцян Л. П., Арустамян А. М., Оганесян Э. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1987, т. 292, № 3, с. 659.
9. Налбандян А. Б., Манташян А. А. — Элементарные процессы в медленных газо-фазных реакциях, Ереван, АН Арм ССР, 1975.
10. Spence R. — J. Chem. Soc., 1939, p. 649.
11. Calvert J. G. — J. Phys. Chem., 1937, v. 61, p. 1206.
12. Gorin E. — Acta Physicochem URSS, 1938, v. 9, p. 681.
13. Варданян И. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1979, т. 193, № 1, с. 123.
14. Варданян И. А., Ян С., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1981, т. 22, № 4, с. 845.
15. Trenwith A. B. — J. Chem. Soc., 1963, № 9, p. 426.
16. Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1977, т. 235, № 2, с. 381.

Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 284—288 (1989 г.)

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.862.369(088.8)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ

З. А. ГЕВОРКЯН, С. С. КАРАХАНЯН, С. А. САГАРУНЯН и Е. М. ХЕЧУМЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 XI 1987

В связи с разработкой технологии регенерации твердых отходов алюминиевой промышленности исследовано взаимодействие фторида алюминия с гидроксидом натрия. Установлено, что скорость реакции зависит от самой медленной стадии процесса—растворения фторида алюминия в растворе гидроксида натрия, и в исследуемой области практически не зависит от скорости вращения мешалки. Определены суммарный временной порядок и кажущаяся константа скорости реакции. Установлено, что при температуре 180° и времени контакта фаз 45 мин реакция практически завершается.

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Алюминиевая промышленность является одним из основных источников загрязнения окружающей среды фтором. При электролитическом производстве алюминия полезные компоненты, помимо газовой фазы, переходят также в твердые отходы в виде криолита, фторида алюминия и глинозема, которые при выбросе теряются, загрязняя окружающую среду. Анализ твердых отходов Канакерского алюминиевого завода показал следующий средний химический состав, масс. %:  $\text{Na}_2\text{AlF}_6$ —30,4,  $\text{AlF}_3$ —6,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —30,0, сажа и смола—28,98,  $\text{SiO}_2$ —1,31,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —1,5,  $\text{SO}_4^{2-}$ —2,5. Известны способы переработки этих отходов каустической содой, позволяющие извлекать из них полезные ком-

поненты: фтор, натрий и алюминий [1, 2]. Однако данные о механизме протекающих при переработке реакций в литературе отсутствуют.

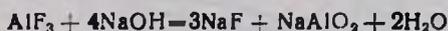
С целью выявления механизма выщелачивания отдельных полезных компонентов ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) были проведены опыты по изучению кинетики взаимодействия фторида алюминия с гидроксидом натрия.

### Экспериментальная часть

Исследование проводилось в термостатированной трехтубусной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Температура процесса поддерживалась с точностью до  $\pm 0,1^\circ$ .

Исходными веществами были раствор гидроксида натрия, приготовленный из препарата марки «х. ч.», и фторид алюминия (безводный) марки «ч».

В 250 мл раствора гидроксида натрия, концентрации 31 г/л по  $\text{Na}_2\text{O}$ , вводили навеску фторида алюминия в количестве, соответствующем стехиометрии реакции:



После смешивания компонентов через определенное время в колбу опускали специально приготовленное из винилпласта фильтрующее приспособление, соединенное с вакуум-насосом. Оно позволяло через определенные промежутки времени ( $\sim 1$  с) отбирать пробу отфильтрованного раствора, в которой из-за отсутствия одного из реагирующих компонентов реакция практически останавливалась. В растворе определяли количество фтор-иона по методике [3] и рассчитывали степень прохождения реакции.

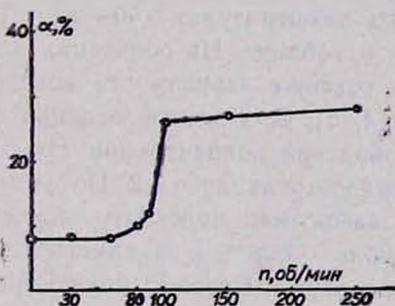


Рис. 1. Зависимость степени прохождения реакции ( $\alpha$ ) от скорости вращения мешалки ( $n$ , об/мин).

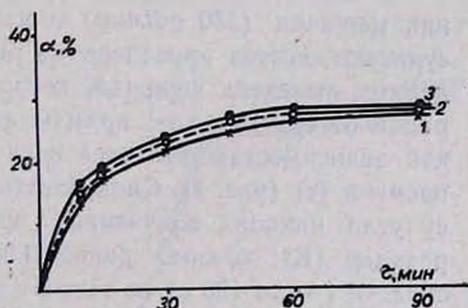


Рис. 2. Зависимость степени прохождения реакции ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) при различных скоростях вращения мешалки ( $n$ , об/мин): 1 —  $n = 100$ , 2 —  $n = 150$ , 3 —  $n = 250$ .

Предварительные опыты проводили при различных скоростях вращения мешалки, температуре  $40^\circ$  и времени выдержки 60 мин. Из рис. 1 видно, что при скорости вращения мешалки  $n = 0-60$  об/мин степень прохождения реакции ( $\alpha$ ) практически не меняется (8%). При  $n = 60-90$  об/мин  $\alpha$  невысокая (8—12%), что объясняется неполным перемешиванием твердой фазы. Дальнейшее увеличение скорости вра-

щения мешалки приводит к резкому повышению степени превращения, благодаря полному перемешиванию реакционной смеси, и при скоростях вращения мешалки 100—250 об/мин степень прохождения реакции практически не меняется. Результаты опытов, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что в указанных пределах скорости вращения мешалки и температуре 40° скорость реакции не зависит от скорости вращения мешалки.

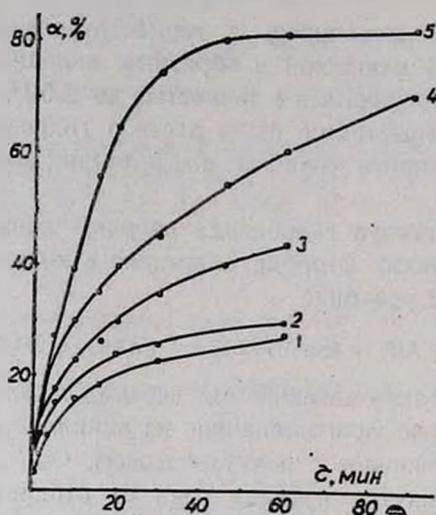


Рис. 3. Зависимость степени превращения ( $\alpha$ ) от времени при различных температурах: 1 — при 40, 2 — 60, 3 — 70, 4 — 80, 5 — 90°.

В дальнейшем опыты проводили при постоянной скорости вращения мешалки (250 об/мин) и различных температурах (40—90°). Результаты опытов приведены на рис. 3 и в таблице. На основании этих данных выведена функция, которая на графике зависимости концентрации от времени дает прямую линию [4, 5]. Для данной реакции такой зависимостью является величина обратной концентрации ( $1/c$ ) от времени ( $\tau$ ) (рис. 4). Следовательно, порядок реакции  $n=2$ . По тангенсу угла наклона полученных прямых вычислили константу скорости реакции ( $K$ ), которая равна  $0,084 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  и в кинетической области ( $\sim$  до 120 с) не зависит от температуры. Поэтому можно предположить, что скорость реакции обусловлена самой медленной стадией процесса — растворением фторида алюминия в растворе гидроксида натрия.

Были проведены также опыты по определению зависимости степени прохождения реакции от температуры, при постоянном времени контакта фаз (45 и 60 мин). Как следует из кривых рис. 5, в интервале температур 40—60° степень превращения меняется незначительно (27,2—30%), а при температуре 60—90° прямолинейно растет от 30 до 85%. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому увеличению степени превращения и при 180° и времени контакта фаз 45 мин реакция практически завершается.

Таблица

Кинетические данные взаимодействия фторида алюминия  
с гидроксидом натрия

Температура, °C	Время, мин	Концентрация, Na <sub>2</sub> O		1/C л/моль	K, л·моль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>
		г/л	моль/л		
40	0,5	30,27	0,487	2,05	0,08
	0,75	30,0	0,483	2,07	
	1,0	29,76	0,479	2,087	
	1,5	29,6	0,471	2,12	
	2,0	28,76	0,463	2,16	
	3,0	28,0	0,451	2,22	
60	0,5	29,357	0,4735	2,112	0,084
	0,75	29,016	0,468	2,134	
	1,0	28,768	0,464	2,155	
	1,5	28,27	0,456	2,193	
	2,0	27,745	0,4475	2,235	
	3,0	27,28	0,44	2,273	
70	0,5	29,14	0,47	2,128	0,083
	0,75	28,768	0,464	2,155	
	1,0	28,52	0,46	2,174	
	1,5	28,06	0,4525	2,21	
	2,0	27,5	0,4435	2,255	
	3,0	26,66	0,43	2,33	
80	0,5	28,83	0,465	2,15	0,084
	0,75	28,52	0,46	2,174	
	1,0	28,2	0,455	2,198	
	1,5	27,714	0,447	2,237	
	2,0	27,28	0,44	2,273	
	3,0	26,66	0,43	2,326	

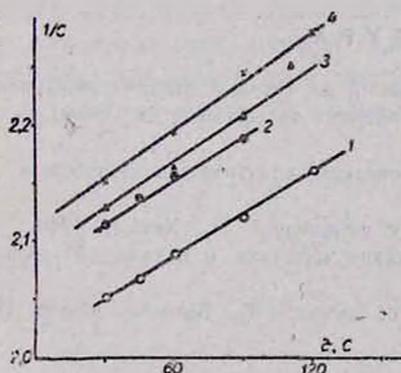


Рис. 4. Зависимость обратной концентрации ( $1/C$ ) от времени ( $\tau$ ):  
1 — при 43, 2 — 60, 3 — 70, 4 — 80°.

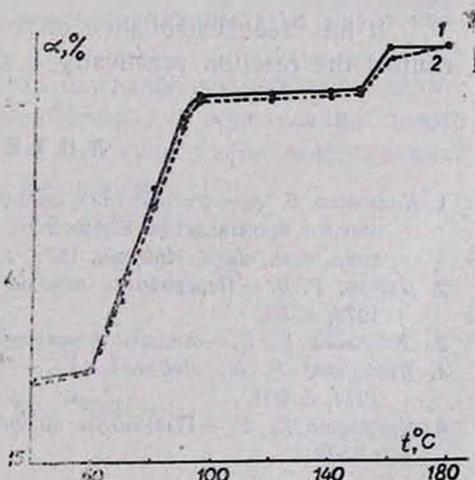


Рис. 5. Зависимость степени прохождения реакции ( $\alpha$ ) от температуры ( $t$ ):  
1 — при времени контакта фаз 45,  
2 — 60 мин.

ԱՆՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՖՏՈՐԻՆԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ  
ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ջ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱՐԱԿԽԱՆԻԱՆ, Ս. Ա. ՍԱՀԱՐՈՒՆԻԱՆ Ե Ե. Մ. ԿԵՉՈՒՄԻԱՆ

Ալյումինիումի արտադրության պինդ թափոնների վերամշակման նպատակով հետազոտված է ալյումինիումի ֆտորիդի և նատրիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցությունը: Հաստատված է, որ ռեակցիայի արագությունը կախված է պրոցեսի ամենադանդաղ ընթացող փուլից՝ նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթում ալյումինիումի ֆտորիդի լուծելիությունից և այն խառնիչի հետազոտվող տիրույթում գործնականում կախված չէ նրանից: Որոշված են ռեակցիայի գումարային կարգը և նրա արագության թվացող հաստատունը: Հաստատված է, որ  $180^\circ$  շերմաստիճանում և ֆազերի շփման 45 րոպե ժամանակի ընթացքում ռեակցիան գործնականում ավարտվում է:

A STUDY OF ALUMINIUM FLUORIDE AND SODIUM  
HYDROXIDE INTERACTION

Z. A. GUEVORKIAN, S. S. KARAKHANIAN, S. A. SAHAROUNIAN  
and E. M. KHECHUMIAN

An interaction of aluminium fluoride with sodium hydroxide in connection with waste regeneration engineering in the production of aluminium has been studied.

It has been established that the reaction rate depends on the slowest stage of the process — the dissolving of aluminium fluoride in the solution of sodium hydroxide, and it doesn't practically depend on the rotation rate of the stirrer in the range under study.

The total time order and the reaction's rate constant have been determined.

It has been established that at  $180^\circ$  and in 45 min time of phase contact the reaction practically is completed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Клименко В. А. — Регенерация фтористых солей из твердых отходов электролитического производства алюминия. Автореферат диссертации на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Иркутск, 1973, с. 21.
2. Дубчак Р. В. — Переработка отходов алюминиевого производства за рубежом. М., 1978, с. 30.
3. Киселева Е. К. — Анализ фторсодержащих соединений. М., Химия, 1966.
4. Панченков Г. М., Лебедев В. П. — Химическая кинетика и катализ. М., Химия, 1974, с. 201.
5. Кудряшов И. В. — Практикум по физической химии. М., Высшая школа, 1986, с. 328.

## ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЛАТИНЫ НИЛЬСКИМ СИНИМ «Б»

Н. О. ГЕОКЧЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 IX 1988

Изучено взаимодействие платины (IV) с основным красителем оксазинового ряда нильским синим «Б». Определены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата бромоплатината нильского синего; кислотность водной фазы рН 3,0—1,0 по серной кислоте; концентрация красителя  $(0,8—1,2) \cdot 10^{-3}$  моль/л; концентрация бромидов калия  $(0,8—2,0) \cdot 10^{-3}$  моль/л. В качестве экстрагента предложена смесь дихлорэтан-трихлорэтилен, 3:1.

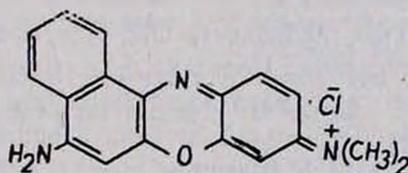
Прямолинейная зависимость между оптической плотностью органических экстрактов и содержанием платины в водной фазе наблюдается в интервале 1,6—30,0 мкг в 10 мл. Соотношение бромоплатинат—катион нильского синего в образующемся ионном ассоциате равно 1:2. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения, рассчитанное из данных калибровочного графика, составляет  $\epsilon_{630} = 1,5 \cdot 10^5$ . Разработана экстракционно-фотометрическая методика определения платины в катализаторах.

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

Ранее для определения микрограммовых количеств платины экстракционно-абсорбциометрическим методом были применены основные красители трифенилметанового и ксантенового рядов. При использовании указанных красителей наблюдается недостаточная воспроизводимость результатов, кроме того, водные растворы этих красителей и их ионных ассоциатов с ацидокомплексами платины (IV) неустойчивы во времени [1—5].

Настоящее исследование посвящено изучению возможности применения для экстракционно-абсорбциометрического определения платины красителя оксазинового ряда—нильского синего «Б», использование которого для этой цели в литературе не описано.

Нильский синий «Б» имеет следующее строение:



### Экспериментальная часть

Стандартный раствор платины (IV) готовили растворением точной навески металлической платины (99,99%) в царской водке. Растворы платины (IV) меньшей концентрации готовили соответствующим раз-

бавлением исходного раствора разбавленной соляной кислотой (рН 2). Водные растворы нильского синего «Б» («ч. д. а.») готовили путем растворения навески красителя в теплой дистиллированной воде. Равновесные значения рН водных фаз контролировали потенциометром ЛПУ-01 со стеклянным электродом. Значения оптической плотности (ОП) измеряли на спектрофотометре СФ-16.

### Результаты и их обсуждение

Для извлечения бромоплатината нильского синего «Б» использовали различные органические растворители и их бинарные смеси. Бензол и его гомологи, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, бутил-, изобутил-, изоамил- и амилацетаты не экстрагируют ни простую соль нильского синего «Б», ни его соединение с бромидным ацидокомплексом платины (IV). Дихлорэтан (ДХЭ) экстрагирует как простую соль красителя, так и его соединение с бромоплатинатом. Экстракция простой соли красителя подавляется при замене ДХЭ бинарной смесью ДХЭ-трихлорэтилен (3 : 1), которая в дальнейшем и была использована в работе в качестве экстрагента, поскольку она обеспечивает высокие значения ОП органических экстрактов ионных ассоциатов бромоплатината нильского синего «Б» при относительно невысоких значениях ОП «холостых» экстрактов (табл. 1).

Для стабилизации значений ОП органических экстрактов во времени к ним добавляли по 0,5 мл ацетона. Без добавления ацетона ОП неизменна в течение 30 мин, а после добавления 0,5 мл ацетона она остается постоянной в течение 20 ч.

Спектры светопоглощения водного раствора нильского синего «Б», экстрактов бромоплатината нильского синего «Б» и простой соли красителя представлены на рис. 1. Максимальное светопоглощение во всех трех случаях наблюдается при  $\lambda = 630$  нм, что свидетельствует об образовании именно ионного ассоциата.

Для выяснения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость ОП экстрактов от кислотности водной фазы в интервале рН от 4,0 до 7,0 и по серной кислоте. Как видно из рис. 2, максимальные и постоянные значения ОП экстрактов наблюдаются в достаточно широком интервале кислотности (рН 3,0—1,0). Дальнейшие исследования проводили при рН 1,0.

Была изучена также зависимость ОП экстрактов от концентрации аниона-лиганда и красителя. Постоянные и максимальные значения ОП экстрактов ионного ассоциата достигаются при концентрации бромида калия  $(0,8-2,0) \cdot 10^{-3}$  моль/л и концентрации нильского синего «Б»  $(1,5-2,0) \cdot 10^{-4}$  моль/л в конечном объеме водной фазы. Образовавшийся ионный ассоциат переходит из водной фазы в органическую при 2—3-минутном встряхивании. Степень извлечения была определена методом реэкстракции и составляет 99,8%. ОП экстрактов, полученных в оптимальных условиях, как уже было указано, остается неизменной в течение 20 ч.

Таблица 1

Оптическая плотность органических экстрактов ионных ассоциатов бромоплатината нильского синего „Б“

$$C_{Pt} = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{красителя}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$C_{Br-} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \text{ рН } 1,0 \text{ по серной кислоте}; l = 1,0 \text{ см}; \lambda = 630 \text{ нм}$$

Органический растворитель	$A_{хр}$	$A_{сх}$
Бензол	0,0	0,0
Толуол	0,0	0,0
Ксилол	0,0	0,0
Тетрахлоруглерод	0,0	0,0
Трихлорэтилен	0,0	0,01
Хлороформ	0,55	0,38
Этилацетат	0,11	0,09
Бутилацетат	0,06	0,05
Изобутилацетат	0,01	0,02
Амилацетат	0,0	0,01
Дихлорэтан	1,30	0,60
ДХЭ-тетрахлоруглерод		
9:1	0,39	0,90
8:2	0,28	0,58
ДХЭ-трихлорэтилен		
9:1	0,44	1,15
8:2	0,38	1,05
7,5:2,5	0,32	1,00
7:3	0,23	0,80
6:4	0,19	0,47
5:5	0,11	0,29
Трихлорэтилен-ацетон		
9,5:0,5	0,01	0,01

$A_{с/х}$  — оптическая плотность экстрактов ионного ассоциата бромоплатината нильского синего „Б“ относительно „холостых“;

$A_{х/р}$  — оптическая плотность „холостых“ экстрактов относительно растворителя.

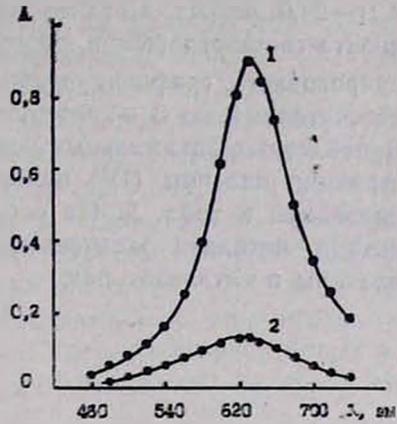


Рис. 1. Спектры поглощения экстракта бромоплатината нильского синего „Б“ (1) и самого красителя (2).  $C_{Pt} = 6,8 \cdot 10^{-6}$  моль/л;  $C_{\text{красителя}} = 1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $C_{Br-} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $l = 1,0$  см; рН 1,0 по  $H_2SO_4$ .

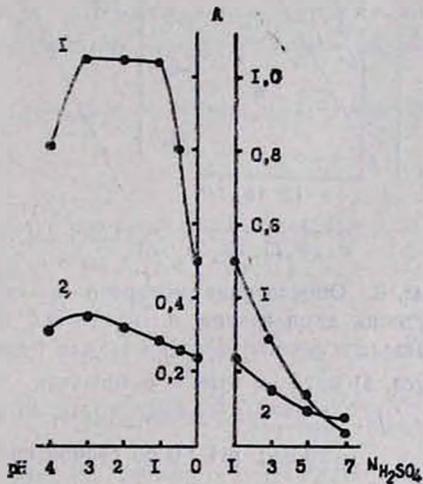


Рис. 2. Зависимость ОП экстрактов бромоплатината нильского синего „Б“ и самого красителя от кислотности водной фазы: (1) — бромоплатинат, (2) — краситель.  $C_{Pt} = 6,8 \cdot 10^{-6}$  моль/л;  $C_{\text{красителя}} = 1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $C_{Br-} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $l = 1,0$  см;  $\lambda = 630$  нм.

Мольное соотношение платины (IV) и нильского синего «Б» в образующемся ионном ассоциате было определено методом прямой линии Асмуса и методом сдвига равновесия (рис. 3) и оказалось равным 1:2. Диапазон определяемых концентраций платины составляет

0,21—24,0  $\mu\text{кг/мл}$ . Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения, рассчитанное по данным калибровочного градуировочного графика, равно  $\bar{\varepsilon}_{630} = 1,5 \cdot 1,5 \cdot 10^5$ . Предел обнаружения, рассчитанный по 3  $s$ -критерию, составляет 0,01  $\mu\text{кг}$  платины в 1  $\text{мл}$ . В найденных оптимальных условиях была изучена избирательность экстракции платины (IV) нильским синим «Б». Полученные результаты приведены в табл. 2. На основании полученных данных была разработана методика экстракционно-абсорбиметрического определения платины в катализаторах.

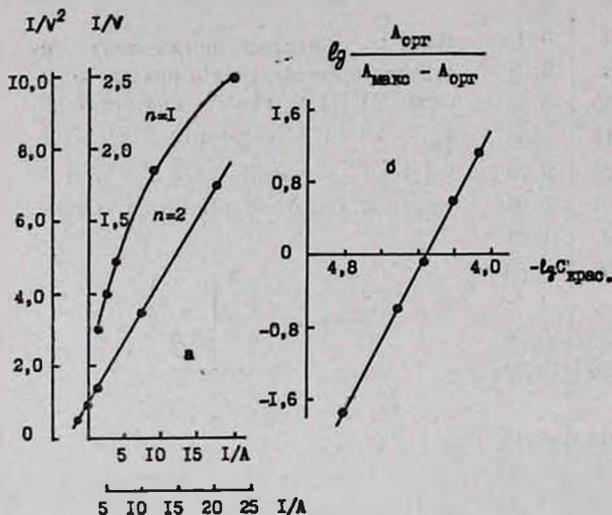


Рис. 3. Определение молярного соотношения реагирующих компонентов в экстрактах бромоплатината нильского синего «Б»: а) методом прямой линии Асмуса, б) методом сдвига равновесия.  $C_{\text{Pt}} = 1,7 \cdot 10^{-6}$  моль/л;  $C_{\text{Br}^-} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $l = 1,0$  см;  $\lambda = 630$  н.м; рН 1,0 по серной кислоте.

Таблица 2

Допустимые количества посторонних ионов при экстракционно-фотометрическом определении платины  
 $C_{\text{Br}^-} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  
 $C_{\text{красителя}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
 $l = 1,0$  см; рН 1,0 по серной кислоте. Содержание платины (IV) 6,7  $\mu\text{кг}$  в 10  $\text{мл}$

Элемент	$C_{\text{эл.м.}}/C_{\text{платины}}$
Кальций	$1,5 \cdot 10^5$
Никель	$0,9 \cdot 10^5$
Цинк	$1,4 \cdot 10^4$
Кобальт (II)	$3,0 \cdot 10^4$
Марганец (II)	$6,0 \cdot 10^4$
Алюминий	$3,0 \cdot 10^4$
Магний	$6,0 \cdot 10^4$
Кадмий	$1,6 \cdot 10^3$
Медь	$4,6 \cdot 10^4$
Хлориды	$7,4 \cdot 10^3$
Нитраты	$1,4 \cdot 10^1$

Определению мешают золото (III), таллий (III), палладий (II), сурьма (V) и железо (III).

### Выполнение анализа

Навеску тонкоизмельченного катализатора массой около 0,5 г переносят в коническую колбу вместимостью 100  $\text{мл}$ , смачивают дистиллированной водой (2—3  $\text{мл}$ ), прибавляют 5—7  $\text{мл}$  конц. соляной кислоты, 1—2  $\text{мл}$  конц. азотной кислоты и нагревают на водяной бане. После прекращения бурной реакции раствор упаривают до объема 2—3  $\text{мл}$ , добавляют 5—7  $\text{мл}$  конц. соляной кислоты и вновь упаривают, повторяя операцию еще 3—5 раз, после чего упаривают раствор до влажных солей. Раствор охлаждают, добавляют 10—15  $\text{мл}$  горячей

0,01 М соляной кислоты, нагревают до 70—80°, отфильтровывают осадок носителя—оксида алюминия, промывают на фильтре горячей подкисленной (до pH 2,0) дистиллированной водой, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем до метки.

Аликвотную часть этого раствора (1,0 мл) переносят в делительную воронку, создавая оптимальные условия экстракции. «Холостые» экстракты готовят из водных фаз, не содержащих платину (IV), и измеряют ОП экстрактов ионного ассоциата относительно «холостых» экстрактов. Содержание платины в анализируемом препарате определяют с помощью градуировочного графика или методом добавок. При определении содержания платины в катализаторах с паспортным содержанием платины 0,10 и 0,20% было найдено по разработанной методике соответственно  $(0,100 \pm 0,008)$  % и  $(0,203 \pm 0,007)$  % при степени надежности  $P = 0,95$  и  $n = 5$ .

ՊԼԱՏԻՆԻ ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՑԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՐՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒՔ-ՆԻՆՅԱՆ ԿԱՊՈՒՅՏՈՎ

Ն. Օ. ԳԵՈԿՉԻԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓԻԱՆ Է Զ. Գ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ

Պլատինի միկրոգրամային քանակների էքստրակցիոն-արսորբցիոմետրական որոշման համար կիրառվել է օքսազինային շարքի հիմնային ներկանյութ նիլյան կապույտը:

Մշակվել է կատալիզատորներում պլատինի որոշման էքստրակցիոն-արսորբցիոմետրական եղանակ:

EXTRACTION-ABSORBTIOMETRIC DETERMINATION OF MICROGRAMM AMOUNTS OF PLATINUM (IV) BY NILE BLUE „A“ DYE

N. O. GEOKCHIAN, E. N. HOVSEPIAN and A. G. KHACHATRIAN

An interaction of platinum (IV) with major dye of oxazine series — Nile blue „B“ has been studied.

The straight line plot of optical density of organic extracts versus platinum content in the aqueous phase was observed for concentration range 1.6—30.0 *mk*g in 10 *ml*. The ratio of bromoplatinate-cation of Nile blue in the ion associate is 1:2. The average value of molar coefficient of light absorbtion  $E_{0.30} = 1,5 \cdot 10^5$ . The extraction-photometric method of platinum determination in catalysts has been worked out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Овсепян Е. Н., Чан Ким Тьен, Микаелян Дж. А. — ЖАХ, 1982, т. 36, № 7, с. 1277.
2. Овсепян Е. Н., Микаелян Дж. А., Чан Ким Тьен. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 86.

3. Овсепян Е. Н., Микаелян Дж. А.— Межвуз. сборник научн. трудов, Химия и хим. технология, Ереван, 1987, № 4, с. 146.  
4. Овсепян Е. Н., Микаелян Дж. А., Чан Ким Тьен.— Межвуз. сборник научн. трудов, Химия и хим. технология, Ереван, 1987, № 4, с. 76.  
5. Овсепян Е. Н., Микаелян Дж. А., Чан Ким Тьен.— Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 690.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 294—313 (1989 г.)*

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.35+547.9

### АЛКЕНИЛМАГНИЙГАЛОГЕНИДЫ В СИНТЕЗЕ ПРИРОДНЫХ МОЛЕКУЛ

Ш. О. БАДАНЯН и С. А. ВОРСКАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

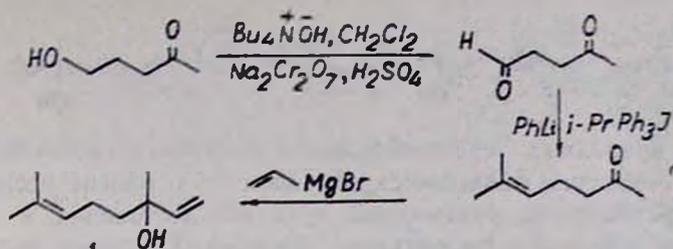
Поступило 20 VI 1988

#### В в е д е н и е

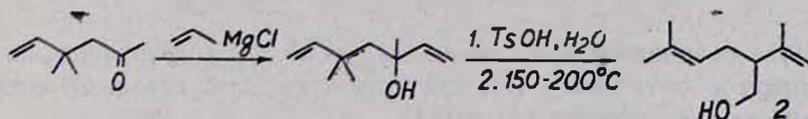
На современном этапе развития химии природных соединений алкенилмагнийгалогениды (АМГ) успешно используются для конструирования ряда важных классов природных молекул. Синтезы основаны главным образом на реакциях АМГ с карбонильной группой, оксирановой группировкой, на их способности селективно присоединяться к активированным или сопряженным кратным связям. Между тем несмотря на кажущуюся обширность литературного материала в этой области, фактически отсутствуют его обобщение и систематизация. Известен только обзор Нормана «Алкенилмагнийгалогениды», где имеются лишь разрозненные данные относительно синтеза природных соединений [1]. Целью настоящего обзора является систематизация литературных данных по применению АМГ в синтезе природных соединений, в частности, терпенов, феромонов, ювеноидов и т. д.

#### 1. Синтез терпенов

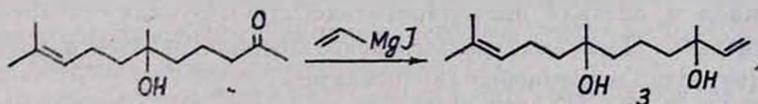
Начиная с пятидесятих годов для построения молекул терпенов широко использовались АМГ. Здесь прежде всего следует отметить применение винилмагнийбромида в синтезе изопреноидных спиртов—линалоола (1) и неролидола (4) [2], а также ( $\pm$ )-линалилацетата [3]. Совсем недавно был предложен другой путь конструирования ( $\pm$ )-линалоола, основанный на взаимодействии винилмагнийбромида с метилгептеноном [4, 5].



Реакция карбонильной группы непредельных кетонс с винилмагнийгалогенидом была использована для синтеза лавандулола (2) и каппаралидиола (3). Первый из них был получен исходя из 4,4-диметил-5-гексен-2-она [6]

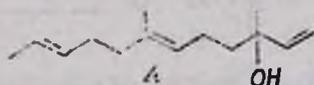


а второй—из 2,6-диметил-2-ундецен-6-ол-10-она [7].

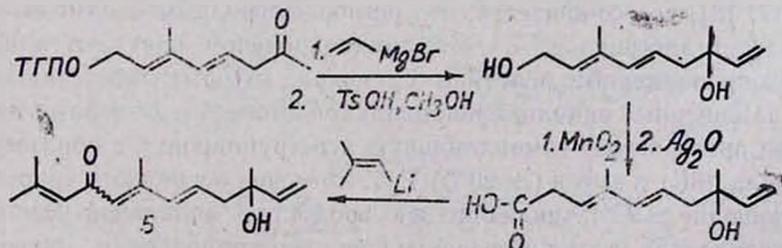


Сообщается, что при взаимодействии Е-геранилацетона с винилмагнийхлоридом образуется (±)-Е-неролидол (4) с хорошим выходом [8], в то время как нерилацетон в аналогичной реакции дает смесь *цис*- и *транс*-неролидолов (4Z, 4E) в соотношении 9 : 1 [9].

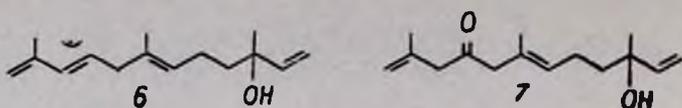
Синтезу *транс*-неролидола посвящена и работа [10], где наряду с ключевой стадией винилирования диенового кетона винилмагнийбромидом проведено и метилирование диметиллитийкупратом.



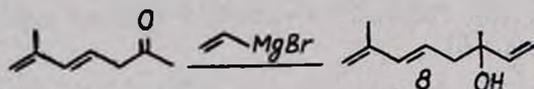
Интересный метод построения природных терпенов предложен Большманом с сотр. [11], получившим исходя из реакции Нормана *цис*- и *транс*-5,8-дегидро-4-кетонеролидол (5) по схеме:



Не менее важны и синтезы *d,l*-фокиенола (6) и *d,l*-кетонеролидола (7), с использованием в качестве синтона АМГ [12].

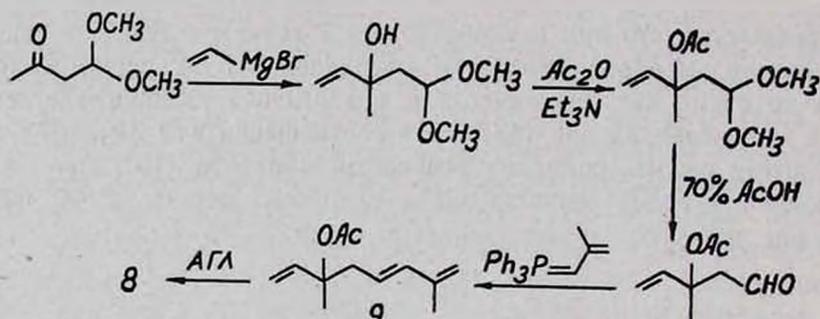


Среди природных терпенов большой интерес представляет хотриенол. Этим частично объясняется тот факт, что многие исследователи пытались разработать приемлемый путь его построения, в том числе посредством использования реактива Нормана. Так, было показано, что винилмагнийбромид гладко реагирует с нижеприведенным диеновым кетоном с образованием *d,l*-хотриенола (8) [13].



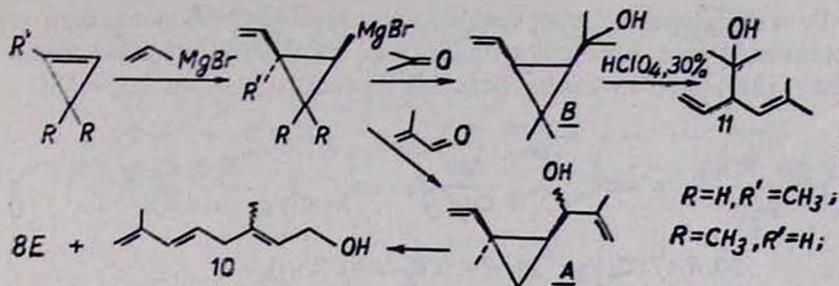
Указанная реакция была использована также для конструирования стереоизомера *d,l*-хотриенола (8), при этом в качестве исходного соединения служил *цис*-диеновый кетон [14].

В другой работе по хотриенолу (дигидролиналоол) винилмагнийгалогенид применен в ранней стадии [15]. Авторы исходя из винилмагнийбромид и ацетала ацетилацетальдегида получили неопределенный спиртоацеталь. Последний рядом превращений переведен в хотриенолацетат (9), затем в хотриенол (8) по схеме:

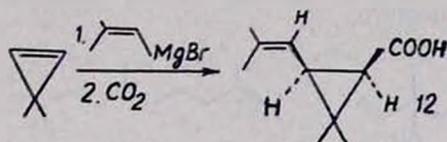


Имеются данные об образовании хотриенола при взаимодействии винилмагнийгалогенидов с 2-метилгептадиеноном [16]. Авторы отмечают, что при этом обеспечиваются не только высокая чистота, но и хороший выход продукта.

Из серии исследований по хотриенолу следует также отметить работы [17, 18], где сообщается, что региоспецифичным взаимодействием винилмагнийгалогенидов с метилциклопропеном получают *цис*-винилциклопропенильные реактивы Гриньяра, которые легко превращаются в замещенные винилциклопропилкарбинолы *A* и *B*: первый при нагревании претерпевает гомааллильную перегруппировку с образованием хотриенола (8E) и смеси ( $\approx 20\%$ ) E, Z изомеров первичного спирта (10) в соотношении  $\approx 2:1$ , являющегося продуктом аллильной перегруппировки хотриенола, а второй через ту же перегруппировку приводит к ( $\pm$ )—сантолиновому спирту (11). Полностью процесс выражается схемой:

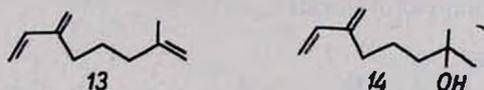


Способность АМГ присоединяться к кратной связи циклопропенов была использована и при получении *цис*-хризантемовой кислоты (12) [19, 20].



Имеются данные о том, что при конструировании хризантемовой кислоты можно использовать *d,l*-пирочиин, удобный синтез которого с применением АМГ предложен совсем недавно [21].

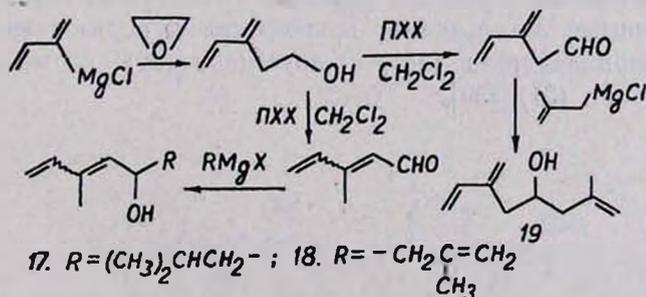
Для синтеза  $\alpha$ -мирцена (13) и мирценола (14) в качестве ключевой стадии также реализована реакция винилмагнийгалогенида с альдегидом [22].



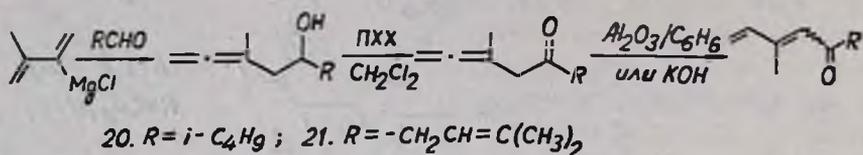
Аналогичным путем при помощи винилмагнийгалогенидов были получены *d,l*-тагетонол (15) [23] и оцименол (16) [24].



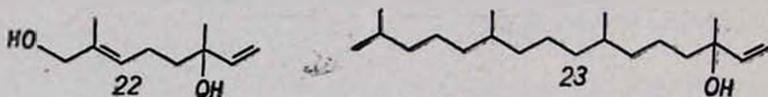
Значительный интерес представляет и работа по созданию моно-терпеновых спиртов — тагетола (17),  $\alpha$ -оцименолола (18), региоизомера ипсиденола (19), на основе 2-(1,3-бутадиенил)магнийхлорида [25]. Реакция протекает по схеме:



Реактив Нормана, получаемый на основе хлоризопрена, был успешно применен для получения природных диенонов—тагетона (20), оцимена (21). Общая схема реакции приводится ниже [26—28].



На основе винилмагнийбромида описан синтез монотерпенового спирта ( $\pm$ )-2,6-диметил-2,7-октадиен-1,6-диола (22) [29]), а также изофитола (23) [30, 31], при этом, как отмечают авторы, обеспечивается высокий выход последнего.

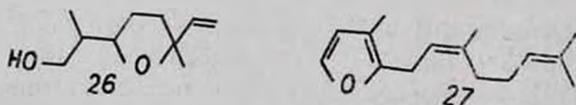


Достаточно широко винилмагнийгалогенид применяется в синтезе полипренильных кетонов—синтонов, пригодных для построения терпенов типа сквалена и изофитола [32], а также  $\alpha$ -синенсала [33].

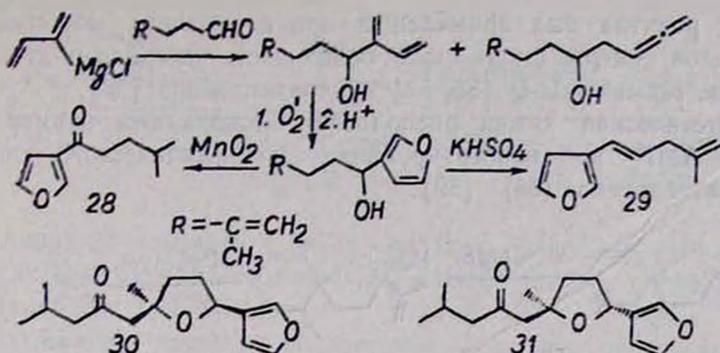
Отметим, что для конструирования ациклических терпенов, в частности, камфорного масла—3, 7, 11--триметилдодека-1,7 (E), 10-триен-3-ол-9-она (24) [34] и  $\alpha$ -дамаскона (25) [35] употребляют также замеченные винилмагнийгалогениды.



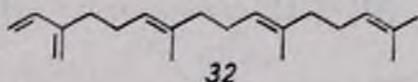
Синтетические манипуляции с применением реактива Нормана позволили индийским ученым [36—38] предложить новые методы синтеза ( $\mp$ )-лилиевого спирта (26) и сесквирозефурана (27).



Небезынтересна и реакция реактива Гриньяра на основе хлоропрена с различными альдегидами, приводящая к образованию фуранотерпенов—периллакетона (28),  $\alpha$ -клаузенана (29), ипомемарона (30), эпиипомемарона (31) [39].

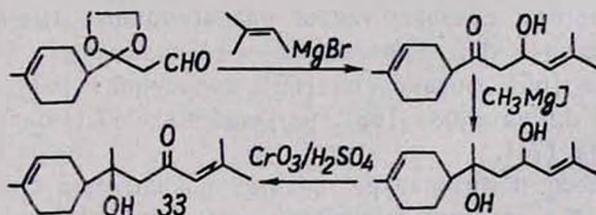


Реактив Нормана был успешно использован и для получения дитерпена- $\beta$ -спрингена (32) [40],

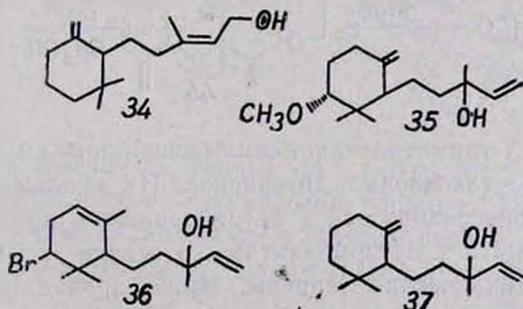


лактонов—цембранолида [41] и широко применяемого в изящных синтетах мевалолактона [42].

Известно, что структурным фрагментом многих природных соединений сесквитерпенового ряда является кольцо циклогексана. Для построения подобных терпеноидов в ряде случаев были употреблены АМГ. Так, например,  $\beta,\beta$ -диметилвинилмагнийбромид был применен при получении  $\alpha$ -бисабололона-3 (33) [43], 4,8-диметил-2-(2-метилпроп-1-енил)-1-оксапиро-(4,5)-дец-7-ена [44].

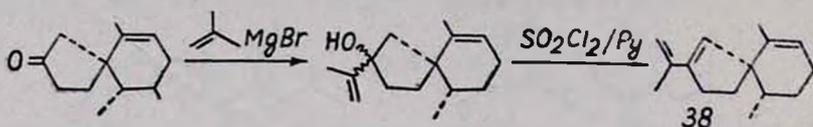


В основе синтеза некоторых сесквитерпенов—*транс*- $\gamma$ -моноциклофарнезола (34) [45],  $\beta$ -снидерола (35) [46],  $(\pm)$ - $\alpha$ -снидерола (36) [47],  $\beta$ -моноциклонеролидола (37) [48], *цис*- и *транс*-окиси R-(+)-пулегона [49], *d,l*-изошпиобунона [50, 51],  $(\pm)$ -9-изоцианопупкеанана [52], хумбертиола [53] и др. [54, 55] также лежит реактив Нормана.

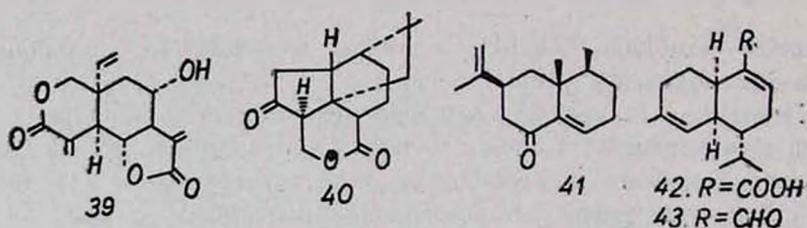


Этот реактив был применен и при получении моноциклических терпеноидов, содержащих в цикле более шести углеродных атомов—гермакранов, гермакрена-D [56, 57] и караханаэнона [58].

Синтетическая химия располагает несколькими примерами применения АМГ при конструировании полициклического терпеноида ( $\pm$ )- $\alpha$ -ветиспирена (38) [59].

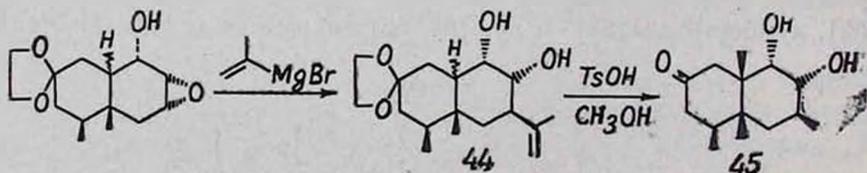


Следующим важным шагом в применении АМГ при построении природных молекул является синтез предшественника трициклического бис-лактона — вернолепина (39) [60], сескитерпеноида квадрона (40) [61], эремофилона (41) [62], склероспорина (42) и склероспорала (43) [63].

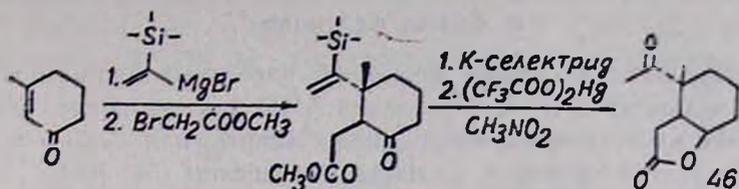


Во всех вышеприведенных работах исследователи использовали способность АМГ вступать в реакцию с карбонильными соединениями. С этим свойством связаны также разработанные методы получения других бициклических терпеноидов—( $\pm$ )-оплопанона [64], ( $\pm$ )-прекапнеладиена [65], форсколина [66], тайлорпона [67], *d,l*-транс- $\epsilon$ -кадинена [68], *d,l*-погостола [69], ( $\pm$ )-лабдадиен-7,14-ола-13 [70], ( $\mp$ )-кориамиртина [71].

Имеющиеся в литературе данные показывают способность АМГ реагировать и с другими функциональными группами, что было также использовано при построении природных молекул. Так, например, бициклические терпеноиды — производные эремофилгана (44, 45) были получены с использованием реакции АМГ с эпокси группой [72].

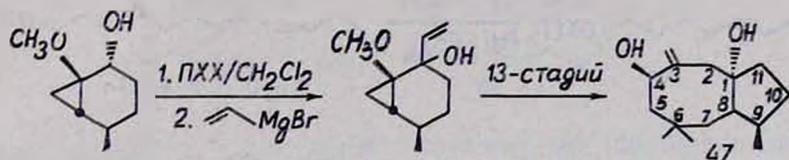


Винил- и 1-триметилсилилвинилмагнийбромиды были использованы и в синтезе таксановых дитерпенов. Их исключительная способность гладко присоединяться к активированным кратным связям дала возможность выйти к интермедиатам, на основе которых были конструированы циклические терпены. Ниже приводится одна из схем, ведущих к краеугольному в построении таксанов соединению (46) [73].

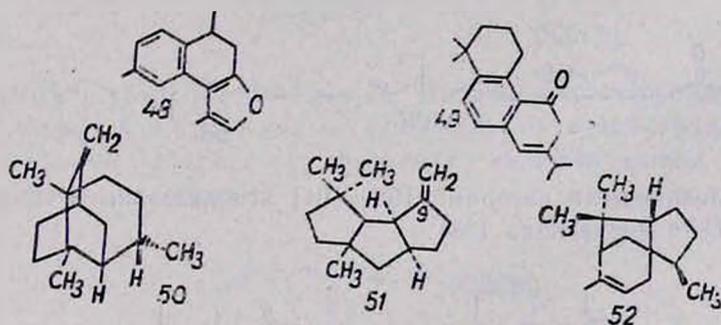


В литературе описаны и другие подходы к синтезу синтонов таксановых дитерпенов и астаксантина, основанные на использовании винилмагнийбромида [74, 75]

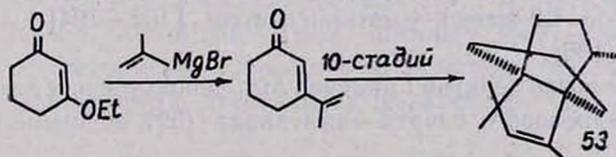
Следует также привести показательный пример применения реактива Нормана в синтезе необычного сесквитерпенового диола ( $\pm$ )-поитедиола (47) и его 4-элимера. Это один из простых членов растущего семейства циклооктаносодержащих природных продуктов [76].



АМГ были успешно употреблены в многостадийном синтезе трициклических терпенов ( $\pm$ )-хромолаенина (48) [77], розмарихинона (49) [78], а также сесквитерпенов ( $\pm$ )-сейшеллена (50) [79, 80],  $\Delta^9$ , (12)-капнеллена (51) [81], цедрена (52) [82],  $\pm$ -модгфена (53) [83].



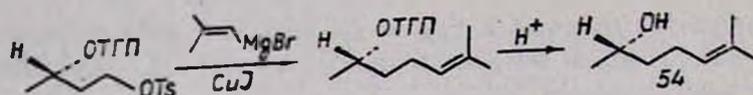
При получении последнего использована способность АМГ замещать алкоксильную группировку в виниловых эфирах.



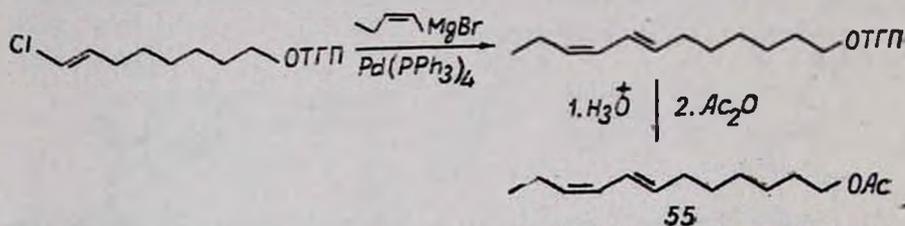
В ряде работ приводятся данные об участии АМГ при получении трициклических терпеноидов: гаскардовой кислоты [84], ( $\pm$ )-норпачуленола [85], и полициклических—гиббереллиновой кислоты [86], гигаена [87], ( $\pm$ )-ретягераневой кислоты [88] и др. [89—94].

## 2. Синтез феромонов

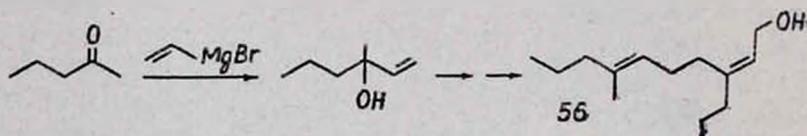
В основу методов синтеза феромонов насекомых многими исследователями положена идея использования АМГ. Так, например, реакцией конденсации изобутирилмагнийбромида с монотозилатом был получен  $\alpha$  - (+)-сулкатол—феромон *Spalothrichus sulcatus* (54) [95].



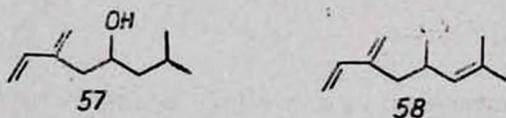
С помощью аналогичной стереоспецифичной реакции реактива Нормана с 1-хлоралкеном был осуществлен переход к половому феромону вредителя виноградников — *L. botrana* (55) [96].



Другим примером применения АМГ является синтез аттрактанта яблонной плодовой гни — 7-метил-3-пропилдекадиен-2-цис-, 6-транс-ола-1: (56) [97].

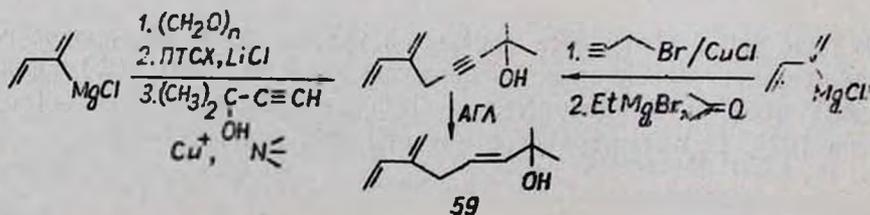


АМГ различными авторами [98—101] использованы в синтезе ипсенола (57) и ипсидиенола (58).

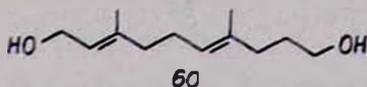


Ипсенол образуется также в результате реакции 2-(1,3-бутадиенил)-магнийхлорида с 1,2-эпокси-4-метилпентаном [102—104] и эпихлоргидрином [105, 106].

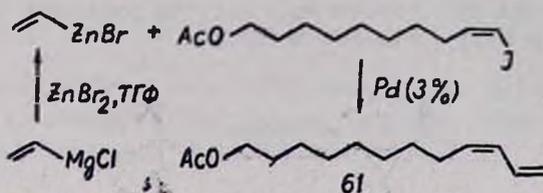
Приведенный выше реактив Гриньяра был использован и для конструирования монотерпенового спирта—амитинола (59) по схеме [106, 107].



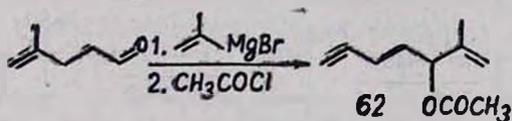
Показательно также успешное завершение синтеза феромона королевской бабочки *Dopus gullippus berenice*—(E, E)-3,7-диметил-2,6-декадиендиола-1, 10 (60) на основе изопропенилмагнибромид [108].



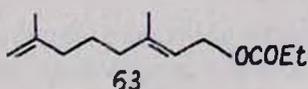
Интересным примером употребления АМГ является их первоначальная трансформация в цинкорганические соединения и их дальнейшее использование в синтезе феромона коробочного червя (*Diparopsis castanea*) (61) [109].



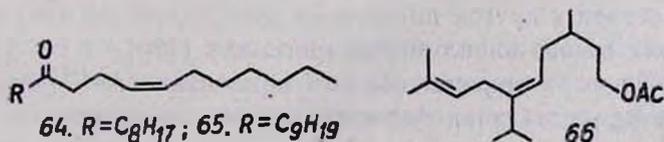
Совсем недавно описан эффективный вариант образования полового аттрактанта червеца Комстока-3-ацетокси-2,6-диметил-1,6-гептадиена (62), в реакции изопропенилмагнибромид с 4-метил-4-пентеналем [110].

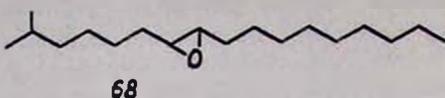
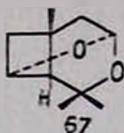


Толстиковым и сотр. [5] сообщается, что винилмагнибромид был успешно применен для получения 3,7-диметил-2,7-октадиен-1-илпропионата (63) — основного компонента феромона калифорнийской щитовки (*Qudraspidlotus perniciosus*).



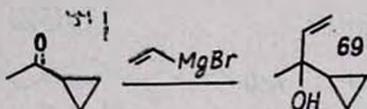
В последние годы ведутся систематические исследования по созданию ряда других феромонов также с использованием АМГ, например, компонентов феромона *Carposia niponensis* (64, 65) [111], феромона желтой померанцевой (*Aonidiella citrina*) щитовки (66) [112], компонента обратительного феромона *Trypodendron lineatum* (±)-линеатина (67) [113] и (±)-диспарлура, аттрактанта шелкопряда (68) [114].



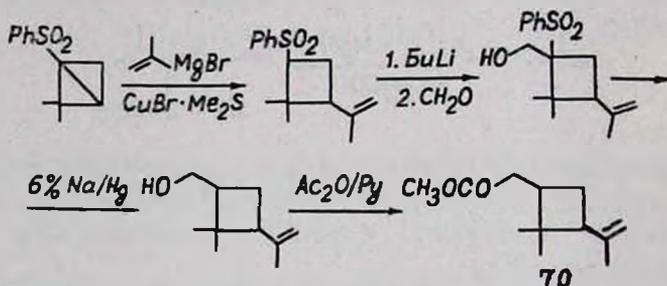


На основе АМГ осуществлен асимметрический синтез ключевых синтонов феромона щитовки красной померанцевой [115], а также формальный энантиоспецифический синтез того же феромона [116].

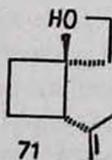
Известно, что в остов многих природных соединений, в частности, репелентов входят циклические системы. При их конструировании также успешно применены АМГ. Так, взаимодействием винилмагнийбромида с метилциклопропилкетонем был получен репелент жука короеда—типографа (69) [91].



Привлекательна схема построения ацетата ( $\pm$ )-цитрилола—полового феромона мучнистого червеца (70), где ключевой стадией является взаимодействие изопропенилмагнийбромида с арилсульфонилциклобутаном [117, 118].



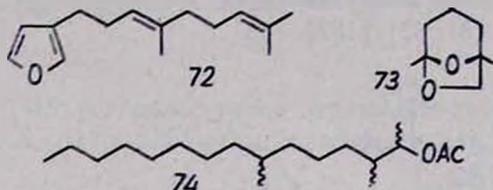
Отметим, что способность реактива Нормана присоединяться к кратным связям, была использована для синтеза феромона хлопкового долгоносика *Anthonomus grandis*—( $\pm$ )-грандизола (71) [119].



Осуществлен и другой интересный путь получения (+)-*цис*-грандизола (71) на основе винилмагнийгалогенида [120].

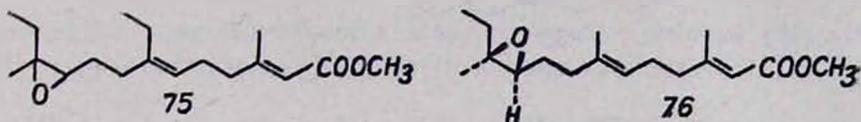
Дальнейшее расширение области применения АМГ привело к разработке метода создания фермента тревоги муравьев дендролазина

(71) [121], (±)-фронталина (73)-феромона жесткокрылых [122] и феромона сосновых пилильщиков (74), относящихся к родам *Diprion* и *Neodiprion* [123].

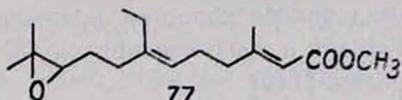


### 3. Синтез ювеноидов

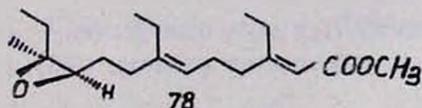
Анализ литературных данных показывает, что АМГ были применены и в химии ювеноидов. Так, реактив Нормана использован для синтеза ювенильных гормонов (ЮГ) (75, 76) [124, 125].



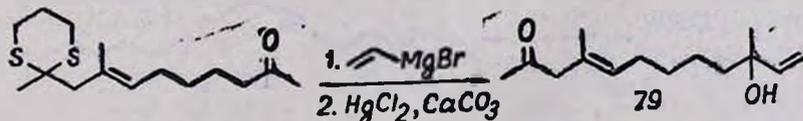
Описан также другой путь конструирования ЮГ (75, 76), а также их биологически активного гомолога (77) с помощью АМГ [126].



Привлекательный метод создания ЮГ (78) предложен Андерсоном с использованием 2-бутенилмагнийбромида [127].



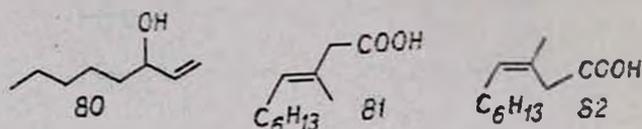
В другой работе [128] представлен полный и стереоселективный синтез (±)-эхинолона—имитатора ювенильного гормона (79).



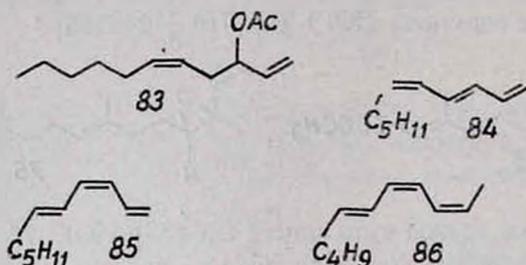
Сообщается также о методе получения имитатора ювенильного гормона Бауэра опять-таки с использованием реактива Нормана [129]. Имеется и ряд других данных по синтезу ювеноидов с применением АМГ [130—135].

#### 4. Синтез прочных природных соединений

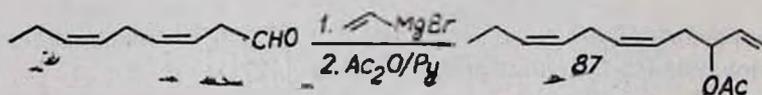
АМГ оказались пригодными для создания ряда других типов природных соединений. Так, на их основе был получен основной компонент эфирных масел гриба мацутакэ (*Armillaria matsutake*) (80) [136] и масла *A. farnesiana* (81, 82) [137].



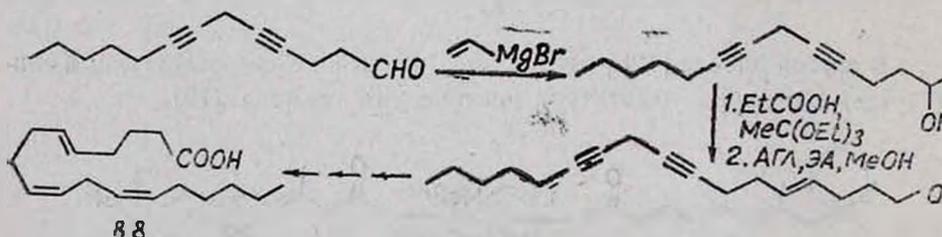
Результатом использования АМГ в синтезе природных соединений явилось создание ( $\pm$ )-диктипролена (83), выделенного из водоросли *Dictyopterus prolifera* [138], и природных ундекатриенов [84—86], [139].



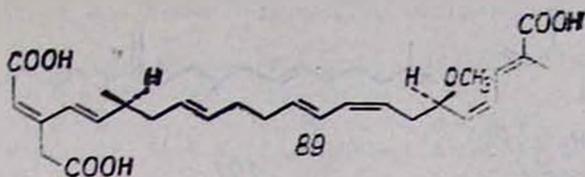
Винилмагнийбромид явился хорошим фрагментом для трансформации 3(Z), 6(Z)-нонадиенала в неодиктипролен (87) — следовый компонент водоросли *D. prolifera* [140].



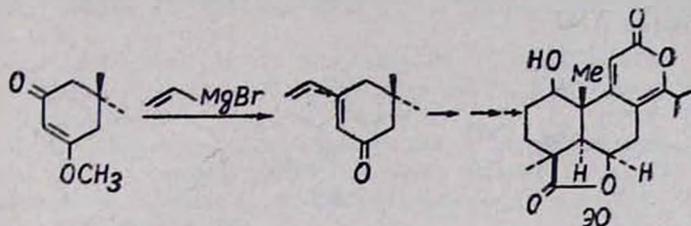
На основе реактива Нормана был успешно решен также синтез транс-линоленовой—колумбиновой кислоты (88) [141].



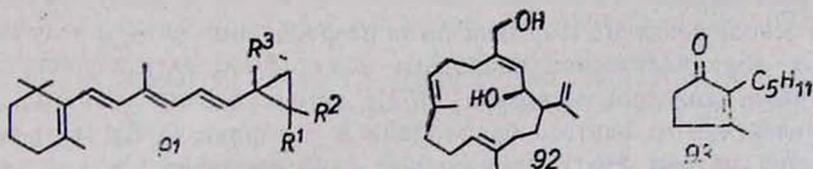
Другим важным применением винилмагнийбромида является его использование при получении природного токсина—болгкрековой кислоты (89) [142], а также бреветоксина В и ряда ионофоров [143].



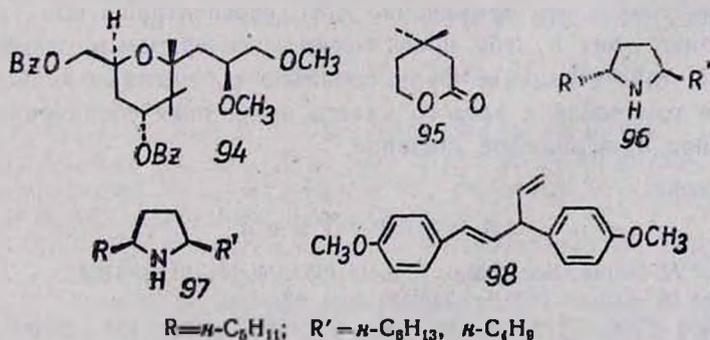
Способность АМГ региоселективно взаимодействовать с циклическими непредельными кетозфирами использована для синтеза нагилактона (90) [144],



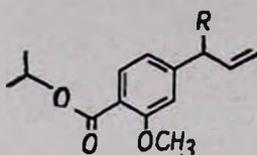
биологически активных аналогов *транс*-ретиноевой кислоты (91) [145], 7 (8)-дезоксасперидола (92) [146] и дигидрожасмона (93) [147].



Следует отметить также изящные примеры получения дибензоата педорола (94)-ключевого промежуточного соединения в синтезе педерина—сильного ингибитора биосинтеза аминокислот [148], широко известного снотона—мевалонолактона (95) [149], алкилпирролидинов (95, 97), выделенных из термитов *Solenopsis molesta*, *S. texanus* и его гомологов [150], а также диметилового эфира ( $\pm$ )-гинокирезинола (98) [151].

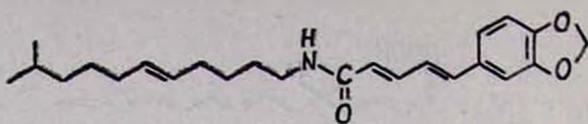


По данным ряда авторов, АМГ были успешно применены для построения производных природного эвгенола (99, 100) [152], сивлятина (101), выделенного ранее из *Piper sylvaticum* [153].



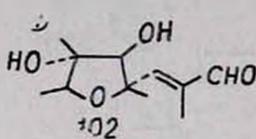
99. R = -OCO-

100. R = -OCCH<sub>3</sub>

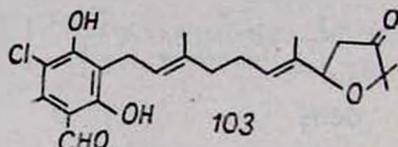


101

В основу синтеза ( $\pm$ )-цитреовираля (102)-микробного метаболита [154], и аксофуранона (103)—грибкового метаболита [155] также положены реакции АМГ.



102



103

Предметом особого внимания в последние два десятилетия является разработка методов химического синтеза простагландинов. И в этих исследованиях в ряде случаев был применен винилмагнийгалогенид [156—158].

На основе реактива Нормана были разработаны методы получения сложных полициклических природных соединений: октагидронафтализованой части дигидрокомпактина [159], потенциального синтона для энантоселективного синтеза брефелдина и антириина [160], ( $\pm$ )-коронафактовой кислоты [161], производных дауномицинона [162],  $\beta$ -санталола [163], а также (—)-песталотина и его стереоизомера—эпипесталотина [164].

Приведенный обзор литературы показывает, что появляющиеся новые сообщения являются подтверждением неослабевающего интереса к АМГ, занявших свое определенное и прочное место в многочисленном ряду реагентов, применяемых в одной из интенсивно развивающихся областей органического синтеза—химии природных соединений. Несомненно также, что применение АМГ перспективно, ибо умелое их использование таит в себе практически неисчерпаемые возможности, в частности, при создании функционально замещенных непредельных молекул, в том числе и разного класса природных соединений, имеющих большое практическое значение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Normant H. — Bull. Soc. Chim. France, 1959, № 11—12, p. 1764.
2. Normant H. — C. r., 1955, v. 240, № 6, p. 631.
3. Пат. 55376 (1968), ПНР/Brud W., Danlewski W. — РЖХ, 1973, 12Н67П.
4. Liu Zhu-Jin, Chen Zhou-Jia, Ding Wel-Yu, Fang Yue — Acta chim. sin., 1985, v. 43, № 11, p. 1068. — РЖХ, 1986, 12Е41.
5. Зайнуллин Р. А., Куковинец О. С., Одинокоев В. Н., Толстикова Г. А. — Всесоюзная конференция по химии непредельных соединений, посев. памяти А. М. Бутлерова. Тез. докл. — Казань, 1986, т. 3, с. 93.
6. Пат. 2432235 (1976), ФРГ/Fraunberg K. — РЖХ, 1976, 22Р516П.

7. Vig O. P., Vig A. K., Kumar S. D. — Indian J. Chem., 1975, v. 13, № 10, p. 1603.
8. Буцуган Я., Мураи М., Мацуура Т. — J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1968, v. 89, № 4, p. 431. — РЖХ, 1969, -2Ж464.
9. Rittersdorf W., Cramer F. — Tetrah., 1968, v. 24, № 1, p. 43.
10. Satoh Y., Serlzzwa H., Hara S., Suzuki A. — J. Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, № 18, p. 5225.
11. Bohlmann F., Krammer R. — Chem. Ber., 1976, Bd. 109, № 10, S. 3362.
12. Vig O. P., Sharma S. D., Sharma M. L., Bari S. S. — Indian J. Chem., 1976, В 14, № 12, p. 926.
13. Vig O. P., Jugdish C., Bhagat R. — J. Indian Chem. Soc., 1972, v. 49, № 8, p. 793.
14. Vig O. P., Bhagat R., Rani U., Kaur T. — J. Indian Chem. Soc., 1974, v. 51, № 6, p. 616.
15. Bohlmann F., Kbring D. — Chem. Ber., 1974, Bd. 107, № 6, S. 1780.
16. ПАТ. 56—139434 (1981), Япония/Такаку К., Ивамото М., Накамура М., Коками К. — РЖХ, 1982, 20Н11П
17. Ческис Б. А., Моисеенков А. М., Рудашевская Т. Ю., Рудашевская Т. Ю., Немеянова О. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1982, № 11, с. 2548.
18. Moiseenkov A. M., Czeskis B. A., Semenowsky A. V. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1982, № 2, p. 109.
19. Nesmeyanova O. A., Rudashevskaya T. Y., Dyachenko A. I., Savilova S. F., Nefedov O. M. — Synthesis, 1982, № 4, p. 296.
20. Lehmkuhl H., Mehler K. — Lieb. Ann., 1982, № 12, 2244.
21. Scott F., Nkwelo M. M. — Synth. Commun., 1985, v. 15, № 12, p. 1051.
22. Vig O. P., Bhagat R., Urmil R., Jatinder K. — J. Indian Chem. Soc., 1973, v. 50, № 5, p. 329.
23. Vig O. P., Bhagat R., Baldev V. — Indian J. Chem., 1973, v. 50, № 6, p. 408.
24. Kise H., Sato T., Yasuoka T., Seno M., Asahara T. — J. Org. Chem., 1979, v. 41, № 24, p. 4451.
25. Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 10, с. 624.
26. Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1984, т. 38, № 7, с. 424.
27. Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — III Всесоюзная конференция по металлоорганической химии. Тез. докл.,—Уфа, 1985, ч. II, с. 191.
28. Авт. свид. 1133256 (1985), СССР/Баданян Ш. О., Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А. — Бюлл. изобр., 1985, № 1.
29. Vig O. P., Bari S. S., Trehan I. R., Vig Rashmi. — Indian J. Chem., 1980, В 17, № 6, p. 619.
30. Susumu A., Takanao T., Hidenori K., Kiyoshi T., Taichi S., Sei O. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1978, v. 51, № 4, p. 1158.
31. Mandal T., Yamaguchi H., Nishikawa K., Kawada M., Otera J. — Tetrah. Lett., 1981, v. 22, № 8, p. 763.
32. Fujita Y., Onishi T., Nishida T. — Synthesis, 1978, № 12, p. 934.
33. Büchi G., Wüest H. — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, № 24, p. 7573.
34. Vig O. P., Sharma M. L., Aggarwal R. C., Sharma S. D. — Indian J. Chem., 1979, В 18, № 3, p. 203, РЖХ, 1980, 18Е34.
35. Schulte-Elte K. H., Strickler H., Gautschi F., Pickenhagen W., Gadola M., Ltmacher J., Müller B. L., Wuffli F., Ohloff G. — Lieb. Ann., 1975, № 3, p. 484.
36. Vig O. P., Bhatt R. S., Jatinder Kaur, Kapur J. C. — Indian J. Chem., 1973, v. 50, № 1, p. 37.
37. Vig O. P., Bhatt R. S., Jatinder Kaur J. C. — J. Indian Chem. Soc., 1973, v. 50, № 2, p. 139.
38. Vig O. P., Vig A. K., Sharma S. D. — J. Indian Chem. Soc., 1974, v. 51, № 10, p. 900.
39. Kondo K., Matsumoto M. — Tetrah. Lett., 1976, № 48, p. 4363.
40. Vig O. P., Sharma M. L., Nada Rashmi, Puri S. K. — Indian J. Chem., 1985, В 24, № 3, p. 247.

41. Marshall J. A., Coghlan M. J., Watanabe M. — J. Org. Chem., 1984, v. 49, № 5, p. 747.
42. Eitel E. L., Soal K., Kenan W. R. — Tetrah. Lett., 1981, v. 22, № 30, p. 2859.
43. Vig O. P., Bari S. S., Sharma S. D., Lal Manohar. — Indian J. Chem., 1976, B 14, № 12, p. 929.
44. Buchmanz B., Marschall-Weyerstahl H., Weyerstahl P. — Tetrah., 1984, v. 40, № 18, p. 3293.
45. Vig O. P., Sharma M. L., Trehan Navneet, Verma N. K. — Indian J. Chem., 1980, v. B19, № 6, p. 451.
46. Rouessae F., Zamarlik H. — C. r., 1979, v. C289, № 14, p. 377.
47. Mural A., Abiko A., Kato K., Masamune T. — Chem. Lett., 1981, № 8, p. 1125.
48. Takeda R., Naozi H., Iwashita T., Mizukawa K., Hirose Y., Isida T., Inoue M. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1983, v. 56, № 4, p. 1127.
49. Sepulveda J., Tortajada J., Mestres R. — Bull. soc. chim. France, 1974, Pt 2, № 5-6, p. 237.
50. Alexandre C., Rouessac F. — Chem. Commun., 1975, № 8, p. 275.
51. Alexandre C., Rouessac F. — Bull. Soc. chim. France, 1977, Pt 2, № 1-2, p. 117.
52. Hisashi J., Hing L. Sham — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 6, p. 1609.
53. Vig O. P., Vig A. K., Chugh O. P., Gupta K. C. — Indian J. Chem., 1975, v. 13, № 11, p. 1126.
54. Vig O. P., Vig A. K., Handa V. K., Sharma S. D. — Indian J. Chem., 1974, v. 12, № 11, p. 1158.
55. Prestwich G. D., Labovitz J. N. — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, № 22, p. 7103.
56. Schreiber S. L., Santini C. A. — Tetrah. Lett., 1981, v. 22, № 46, p. 4651.
57. Schreiber S. L., Hawley R. C. — Tetrah. Lett., 1985, v. 26, № 48, p. 5971.
58. Miyokoshi T., Saito S. — Yukagaku, 1982, v. 31, № 1, p. 35, PKX, 1982, 17625.
59. Caine D., Boucugnani A. A., Chao S. T., Dawyon J. B., Ingvalson P. F. — J. Org. Chem., 1976, v. 41, № 9, p. 1539.
60. Wege P. M., Clark R. D., Heathcock C. H. — J. Org. Chem., 1976, v. 41, № 19, p. 3144.
61. Danishefsky S., Vuughan K., Gadwood R., Tsuzuki K. — J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, № 14, p. 4136.
62. Flocin J., Touzin A. M. — Tetrah. Lett., 1977, № 12, p. 1081.
63. Kitahara T., Matsuoka T., Katayama M., Marumo S., Mori K. — Tetrah. Lett., 1984, v. 25, № 41, p. 4685.
64. Taber D. F., Kormeyer R. W. — J. Org. Chem., 1978, v. 43, № 26, p. 4925.
65. Kinney W. A., Coghlan M. J., Paquette L. A. — J. Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, № 25, p. 732.
66. Jenkins P. R., Menez K. A., Barraclough P., Nobbs M. S. — Chem. Commun., 1984, № 21, p. 1423.
67. Pattenden G., Whybrow D. — J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1981, Pt 1, № 4, p. 1040.
68. Vig O. P., Sharma S. D., Kad G. L., Sharma M. L. — Indian J. Technol., 1975, v. 13, № 8, p. 764; PKX, 1976, 23E36.
69. Vig O. P., Bari S. S., Sharma S. D., Lal Manohar. — Indian J. Chem., 1978, B 16, № 2, p. 1-9.
70. Torti S., Uneyama K., Kawahara I., Kuyama M. — Chem. Lett., 1978, № 4, p. 4-5.
71. Tanaka K., Uchiyama F., Sakamoto K., Inubushi Y. — J. Am. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 4965.
72. Bohlmann F., Wegner P. — Lieb. Ann., 1984, № 11, p. 1785.
73. Andriamalisoa R. Z., Fetizon M., Hanna I. — Tetrah., 1984, v. 40, № 21, p. 4285.
74. Negishi E., Matsushita H., Chatterjee S., John R. A. — J. Org. Chem., 1982, v. 47, № 16, p. 3190.
75. Becher E., Albrecht R., Bernhard K., Leuenberger Hans G. W., Meyer H., Muller R. K., Schlep W., Wagner H. P. — Helv. Chim. Acta, 1981, v. 64, № 7, p. 2419.

76. *Gadwood R. C., Lett P. M., Wissinger Jane E. J.* — J. Am. Chem. Soc., 1984, v. 106, № 13, p. 3869.
77. *Juo P. R., Herz W.* — J. Org. Chem., 1985, v. 50, № 5, p. 700.
78. *Knapp S., Sharma S.* — J. Org. Chem., 1985, v. 50, № 24, p. 4996.
79. *Jung M. E., McCombs C. A.* — J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 16, p. 5207.
80. *Jung M. E., McCombs C. A., Takeda Y., Pan Yuh-Guo.* — J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, № 22, p. 6677.
81. *Paquette L. A., Stevens K. E.* — Can. J. Chem., 1984, v. 62, № 11, p. 2415.
82. *Horton M., Pattenden G.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1934, Pt 1, № 4, p. 811.
83. *Smith A. B., Jerris P. J.* — J. Org. Chem., 1982, v. 47, № 10, p. 1845.
84. *Boeckman R. K., Jr., Brum D. M., Arthur S. D.* — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 17, p. 5060.
85. *Bertrand M., Teissetre P., Peierlin G.* — Tetrah. Lett., 1930, v. 21, № 21, p. 2051.
86. *Mander L. N., Pyne S. G.* — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 12, p. 3373.
87. *Buchwalter B. L., Burflitt I. R., Felkin H., Joly-Goudret M., Naemura K., Salomon M. F., Woukullch P. M.* — J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 20, p. 6445.
88. *Correy E. J., Desai M. C., Engler T. A.* — J. Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, № 14, p. 4339.
89. *Chalok U. R., Ray J. K.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1977, Pt 1, № 5, p. 518.
90. *Coisne J.-M., Pecher G., Van M. M.* — Bull. Soc. chim. Belg., 1980, v. 89, № 7, p. 551.
91. *Свищук А. А., Высоцкий Н. Н., Гринберг Ф. Л.* — Укр. хим. ж., 1975, т. 41, № 8, с. 846.
92. *Kolaczowski L., Reusch W.* — J. Org. Chem., 1985, v. 50, № 24, p. 4766.
93. *Simmross F. M., Weyerstahl P.* — Lieb. Ann., 1981, № 6, p. 1089.
94. *Vig O. P., Sharma M. L., Sethi A. S., Sharma S. D.* — Indian J. Chem., 1980, B 19, № 3, p. 176.
95. *Mori K.* — Tetrah., 1981, v. 37, № 7, p. 1311.
96. *Ratovelomanana V., Linstrumelle G. A.* — Tetrah. Lett., 1981, v. 22, № 4, p. 315.
97. *Мунтяк Г. Е., Васкан Р. Н., Шамшури А. А., Катлабуга Л. Е.* — Изв. АН Молд. ССР Сер. биол. и хим. н., 1974, № 6, с. 67.
98. *Vig O. P., Arand R. C., Kad G. L., Sehgal J. M.* — J. Indian Chem. Soc., 1970, v. 47, № 10, p. 999.
99. *Bertrand M., Viata J.* — Tetrah. Lett., 1978, v. 19, № 29, p. 2575.
100. *Hosomi A., Sakata Y., Sakurai H.* — Tetrah. Lett., 1985, v. 26, № 42, p. 5175.
101. *Ikada N., Arai I., Yamamoto H.* — J. Am. Chem. Soc., 1986, v. 108, № 3, p. 483.
102. *Kondo K., Dobashi S., Matsumoto M.* — Chem. Lett., 1976, № 10, p. 1677.
103. *Mori K., Takigawa T., Matsuo T.* — Tetrah., 1979, v. 33, № 8, p. 933.
104. *Ческис Б. А., Моисеенков А. М.* — ДАН СССР, 1982, т. 265, № 6, с. 1410.
105. *Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Киноян Ф. С., Баданян Ш. О.* — Всесоюзная конференция по химии непредель. соед. Тез. докл.—Казань, 1986, т. 3, с. 69.
106. *Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О.* — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 3, с. 181.
107. *Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А.* — VII Всесоюзная конференция по химии ацетилена. Тез. докл. — Ереван, 1984, с. 193.
108. *Katzenellenbogen J. A., Christy K. J.* — J. Org. Chem., 1974, v. 39, № 23, p. 3315.
109. *Gardette M., Jabri N., Alexakis A., Normant J. F.* — Tetrah., 1984, v. 40, № 14, p. 2741.
110. *Одиноков В. Н., Ахметова В. Р., Боцман Л. П., Толстиков Г. А., Моисеенков А. М.* — ХГС, 1985, № 2, с. 259.
111. *Sviridov A. F., Ermolenko M. S., Yashunsky D. V., Kochetkov N. K.* — Tetrah. Lett., 1983, v. 24, № 47, p. 4359.
112. *Mori K., Kuwanara S.* — Tetrah., 1982, v. 38, № 4, p. 521.
113. *Skattebo L., Stenstrom Y.* — Acta Chem. Scand., 1985, B39, № 4, p. 291.
114. *Okada K., Mori K., Matsui M.* — Agr. and Biol. Chem., 1977, v. 41, № 12, p. 2485, РЖХ, 1978, 12E159.

115. *Whittaker M., McArthur C. R., Lernoff C. C.* — Can. J. Chem., 1985, v. 63, № 11, p. 2844.
116. *Hutchinson J. H., Money T.* — Can. J. Chem., 1985, v. 63, № 11, p. 3182.
117. *Gaoni Y.* — Tetrah. Lett., 1982, v. 49, № 23, p. 5215.
118. *Gaoni Y., Tomazic A.* — J. Org. Chem., 1985, v. 50, № 16, p. 2943.
119. *Clark R. D.* — Synth. Commun., 1979, v. 9, № 4, p. 321. PЖХ, 1979, 20E151.
120. *Rosini G., Marotta E., Petrini M., Ballini R.* — Tetrah., 1985, v. 41, № 20, p. 4633.
121. *Vig O. P., Chugh O. P., Handa V. K., Vig A. K.* — J. Indian Chem. Soc., 1975, v. 52, № 3, p. 199.
122. *Серебряков Э. П., Гамалевич Г. Д.* — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1985, № 8, с. 1890.
123. *Гамалевич Г. Д.* — Автореф. дис. канд. хим. наук. — М., 1985, — 24 с.
124. *Mori K., Stalla-Bourdillon B., Ohki M., Matsui M., Bowers W. S.* — Tetrah., 1969, v. 25, № 8, p. 1667.
125. *Henrik C. A., Schaub F., Siddall J. B.* — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, № 15, p. 374.
126. *Кример М. З., Спектор В. И., Мунтян Г. Е., Шамшурян А. А.* — ЖОХ, 1974, т. 10, вып. 8, с. 1614.
127. *Anderson R. J., Corbin V. L., Cottarell G., Cox G. R., Henrik C. A., Schaub F., Siddall J. B.* — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 5, p. 1197.
128. *Orsini F., Pellizzoni F.* — J. Org. Chem., 1980, v. 15, № 23, p. 4726.
129. *Valdya N. A., Broger E. A.* — Indian J. Chem., 1984, В 23, № 3, p. 241.
130. *Ohki M., Mori K., Matsui M., Sakimae A.* — Agr. and Biol. Chem., 1972, v. 36, № 6, p. 979.
131. *Лебедева К. В., Юдовская Т. К.* — ЖВХО, 1973, т. 18, № 5, с. 518.
132. *Babler J. H.* — J. Org. Chem., 1976, v. 41, № 7, p. 1262.
133. *Strelnz L., Romanuk M.* — Coll. Czech. Chem. Commun., 1973, v. 43, № 2, p. 647.
134. *Мунтян Г. Е., Васкан Р. Н.* — Изв. АН Молд. ССР, Сер. биол. и хим. н., 1978, № 1, с. 67.
135. *Ichikawa Y., Komatsu M., Takigawa T., Mori K., Kramer K. J.* — Agr. and Biol. Chem., 1980, v. 44, № 11, p. 2709.
136. *Fujita H., Ohara Y.* — J. Synth. Org. Chem. Jap., 1975, v. 33, № 8, p. 645; PЖХ, 1976, 7E165.
137. *Demole E., Enggist P.* — Helv. Chim. Acta, 1969, v. 42, № 4, p. 933.
138. *Vig O. P., Sharma M. L., Verma N. K., Malik Neera* — Indian J. Chem., 1981, В 20, № 2, p. 104.
139. *Giraudi E., Telsseire P.* — Tetrah. Lett., 1983, v. 24, № 5, p. 489.
140. *Yumada K., Ojika M., Tan H.* — Chem. Lett., 1980, № 12, p. 1613, PЖХ, 1981, 10E108.
141. *Elliott W. J., Needleman P., Sprecher H.* — J. Org. Chem., 1983, v. 48, № 26, p. 378.
142. *Corey E. J., Tramontano A.* — J. Am. Chem. Soc., 1984, v. 106, № 2, p. 462.
143. *Nicolaou K. C., Duggan M. E., Laddunahetty T.* — Tetrah. Lett., 1984, v. 25, № 20, p. 2069.
144. *Burke S. D., Smith-Strickland S. M., Powner T. H.* — J. Org. Chem., 1983, v. 48, № 4, p. 454.
145. *Curley R. W., Jr., Deluca H. F.* — J. Org. Chem., 1984, v. 49, № 11, p. 1941.
146. *Marshall J. A., Cleary D. G.* — J. Org. Chem., 1986, v. 51, № 6, p. 858.
147. *Watanabe S., Fujita T., Suga K., Abe H.* — J. Appl. Chem. and Biotechnol., 1977, v. 27, № 3, p. 117; PЖХ, 1977, 19Ж84.
148. *Isaac K., Kocienski P.* — Chem. Commun., 1982, № 8, p. 460.
149. *Mori K., Okada K.* — Tetrah., 1985, v. 41, № 3, p. 557.
150. *Jones T. H., Blum M. S., Fales H. M.* — Tetrah. Lett., 1979, № 12, p. 1031.
151. *Hirose Y., Ishikawa K., Nakatsuka T.* — Agr. and Biol. Chem., 1968, v. 32, № 10, p. 1283.

152. *Bohlmann F., Zdero C.* — Chem. Ber., 1968, Bd 101, № 9, p. 7243.
153. *Vig O. P., Handa V. K., Vig A. K., Sharma S. D.* — Indian J. Chem., 1975, v. 13, № 3, p. 225.
154. *Williams D. R., White F. H.* — Tetrah. Lett., 1985, v. 26, № 21, p. 2529.
155. *Guthrie A. E., Semple J. E., Joulle M. M.* — J. Org. Chem., 1962, v. 47, № 12, p. 2269.
156. *Stork G., Raucher S.* — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, № 6, p. 1583.
157. *Jones J. H., Birking J. B., Cragoe E. J., Jr.* — Prostaglandis, 1979, v. 17, № 2, p. 223; PЖХ, 1979, 22E134.
158. *Adams D. R., Barnes A. F., Cassidy F., Thompson M.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1984, Pt 1, № 9, p. 2061.
159. *Burke S. D., Saunders J. O., Oplinger J. A., Murtlashaw W. C.* — Tetrah. Lett., 1985, v. 26, № 9, p. 1131.
160. *Tetsuji K., Toshio S., Etsuko S., Masahiro N., Katsuo U.* — J. Chem. Commun., 1982, № 2, p. 123.
161. *Jung M. E., Halweg K. M.* — Tetrah. Lett., 1981, v. 22, № 29, p. 2735.
162. *Bulman-Page P. C., Ley S. V.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1984, Pt 1, № 8, p. 1847.
163. Pat. 2843838 (1980), ФРГ; *Baumann M., Hoffmann W.* — PЖХ, 1981, 9P5377П.
164. *Mori K., Otsuka T., Oda M.* — Tetrah., 1984, v. 40, № 15, p. 2929.

Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 313—317 (1989 г.)

УДК 547.898+547.31

## МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ.

### II. СИНТЕЗ 12,17-ДИАЛКИЛ-1,4,7,10-ТЕТРАОКСА-14-ХЛОР-14-ЦИКЛООКТАДЕЦЕН-11,18-ДИОНОВ, 12,17-ДИАЛКИЛ-1,4,7,10-ТЕТРАОКСА-14,15-ДИХЛОР-14-ЦИКЛООКТАДЕЦЕН-11,18-ДИОНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ

А. А. АХНАЗАРЯН, М. Г. АРЗУМАНЯН и З. А. АКОПЯН

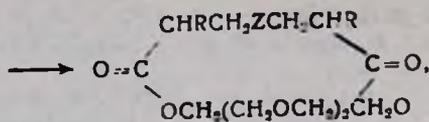
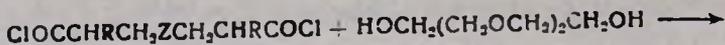
Ереванский государственный университет

Поступило 12 I 1987

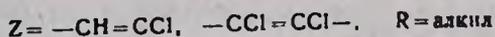
Взаимодействием дихлорангидридов 2,7-диалкил-4-хлор-4-октен- и 2,7-диалкил-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовой кислот с триэтиленгликолем получены макроциклические сложные эфиры—12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-хлор-14-циклооктадецен- и 12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14,15-дихлор-14-циклооктадецен-11,18-дионы. Получены комплексы вышеуказанных макроциклов с солями  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$ .

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

В продолжение работ по синтезу макроциклических сложных эфиров [1] нами получены 12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-хлор-14-циклооктадецен- и 12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14,15-дихлор-14-циклооктадецен-11,18-дионы. Синтез осуществлен взаимодействием ранее полученных дихлорангидридов 2,7-диалкил-4-хлор-4-октен- и 2,7-диалкил-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовых кислот [2] с триэтиленгликолем в среде абсолютного бензола в условиях высокого разбавления. Выходы целевых продуктов 83—91%.



I—VIII



Строение полученных соединений доказано данными ИК, ЯМР и масс-спектров. Получены также комплексы синтезированных макроциклов с солями  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$ , образование которых доказано рентгенофазовым анализом и данными УФ спектроскопии. Расшифровка дифрактограмм не показывает наличия фаз  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ , что подтверждает образование соответствующих комплексов. Значения межплоскостных расстояний  $d$  и интенсивностей  $J$  комплексов приведены в табл. 2. По данным УФ спектров, комплексообразование приводит к смещению или исчезновению максимума или же появлению второго максимума.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в виде жидкой пленки на спектрофотометре UR-20, спектры ЯМР—на спектрометре «Tesla BS 497» с рабочей частотой 100 МГц (внутренний стандарт—ГМДС), масс-спектры—на MX-1320 с использованием прямого ввода образца в ионный источник. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системе бензол—ацетон, 3:1. Проявитель—пары йода. Съемка дифрактограмм проведена на дифрактометре ДРОН-3 с использованием медного неотфильтрованного излучения. Точность измерения углов  $\pm 0,02^\circ$ . УФ спектры сняты на спектрофотометре «SPECORD M 40».

*12,17-Диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-хлор/или 14,15-дихлор/14-циклооктадецен-11,18-дионы (I—VIII).* К 500 мл кипящего бензола при перемешивании в течение 4 ч одновременно добавляют раствор 0,01 моля дихлорангидрида 2,7-диалкил-4-хлор-4-октен- или 2,7-диалкил-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовой кислоты в 250 мл абс. бензола и смесь 1,5 г (0,01 моля) триэтиленгликоля, 0,79 г (0,01 моля) пиридина в 250 мл абс. бензола. Реакционную смесь нагревают 6 ч, охлаждают, осадок отфильтровывают и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. ИК спектр соединения V,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1720 (C=O), 1200 (COC);  $M^+$  376. ПМР спектр (в  $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , *н. м.*: 1,12 т (6H,  $2\text{CH}_2$ ), 1,68 н. м. (4H,  $2\text{CH}_2$ ), 2,88—3,10 н. м. (6H,  $2\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 4,00 у. с. (8H,  $4\text{CH}_2$ ), 4,50 м (4H,  $2\text{CH}_2$ ). Выходы и физико-химические константы соединений I—VIII приведены в табл. 1.

*Получение комплексов.* Смесь 0,01 моля макроциклического сложного эфира в 10 мл метанола и 0,01 моля неорганической соли в 10 мл метанола нагревают 8 ч, переносят в фарфоровую чашку и упаривают на водяной бане. Оставшуюся массу охлаждают и выдерживают некоторое время; остаток частично кристаллизуется. Кристаллы отделяют и промывают эфиром. В УФ спектре комплекса соединения V с  $\text{CoCl}_2$

Таблица 1

## Макроциклические сложные эфиры I-VIII

№	R	Z	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %			R <sub>f</sub>
							C	H	Cl		C	H	Cl	
I	CH <sub>3</sub>	CCl=CCl	87	190-193/1	1,2175	1,4880	50,67	6,35	18,87	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	50,13	6,26	18,53	0,47
II	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CCl=CCl	89	195-200/2	1,1908	1,4880	52,66	6,87	17,83	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	52,55	6,81	17,27	0,51
III	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CCl=CCl	83	197-199/1	1,1738	1,4935	55,23	7,79	16,56	C <sub>20</sub> H <sub>37</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	54,67	7,29	16,17	0,53
IV	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CCl=CCl	87	200-205/1	1,1543	1,4945	56,87	7,88	15,97	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	56,53	7,71	15,20	0,51
V	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	CH=CCl	91	205-208/2	1,1406	1,4830	57,89	7,75	10,01	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> Cl	57,37	7,70	9,43	0,56
VI	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	CH=CCl	89	215-220/2	1,1238	1,4835	59,00	8,00	9,12	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> O <sub>6</sub> Cl	59,33	8,16	8,77	0,49
VII	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	CH=CCl	85	230-235/2	1,0892	1,4820	61,71	8,87	8,15	C <sub>22</sub> H <sub>37</sub> O <sub>6</sub> Cl	61,04	8,55	8,21	0,57
VIII	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub>	CH=CCl	83	220-225/1	1,0711	1,4805	62,73	9,31	8,02	C <sub>24</sub> H <sub>41</sub> O <sub>6</sub> Cl	62,54	8,90	7,71	0,53

Таблица 2

II · Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		IV · KCl		V · CoCl <sub>2</sub>	
<i>d.</i> Å	<i>J</i>	<i>d.</i> Å	<i>J</i>	<i>d.</i> Å	<i>J</i>
4,04	77	4,21	2	3,87	23
3,74	3	3,82	10	3,49	100
3,70	3	3,63	22	3,15	5
3,41	6	3,28	100	3,00	3
3,34	13	2,58	10	2,86	32
3,09	39	2,33	50	2,47	3
2,91	13	2,11	4	2,33	27
2,86	3	1,985	3	2,21	33
2,81	3	1,903	5	2,08	6
2,73	24	1,648	6	2,07	7
2,64	100	1,608	3	1,993	12
2,58	14	1,490	2	1,937	4
2,53	11	1,473	13	1,870	35
2,44	1			1,749	18
2,36	5			1,646	22
2,24	3				
2,21	25				
2,09	8				
2,05	6				
2,02	22				
1,998	17				
1,852	10				
1,834	4				
1,814	4				
1,771	14				
1,728	4				
1,684	6				
1,656	6				
1,637	5				
1,603	27				
1,580	2				
1,455	7				
1,366	8				
1,349	4				

имеются характерные максимумы при 222 и 242 нм (причем последний пик у комплекса выражен значительно ярче) и отсутствует поглощение при 210 нм, характерное для CoCl<sub>2</sub>. В случае соединения IV образование комплекса с KCl приводит к исчезновению максимума полосы поглощения, характерного для лиганда при 227,5 нм, полосы поглощения, характерной для KCl при 208,5 нм, и появлению трех новых максимумов при 248, 256 и 260 нм. В спектре комплекса, полученного из лиганда II и Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, происходят смещение максимума, характерного для

лиганда, от 226 нм до 222 нм и исчезновение максимума при 208 нм, характерного для  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

### ՄԱԿՐՈՑԻԿԼԻԿ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

II. 12,17-ԴԻԱԼԿԻԼ-1,4,7,10-ՏԵՏՐԱՕՔՍԱ-14-ՔԼՈՐ-14-ՑԻԿԼՈՎՅԱԴԵՑԵՆ-11,18-ԴԻՕՆԵՐԻ,  
12,17-ԴԻԱԼԿԻԼ-1,4,7,10-ՏԵՏՐԱՕՔՍԱ-14,15-ԴԻԲԼՈՐ-14-ՑԻԿԼՈՎՅԱԴԵՑԵՆ-11,18-ԴԻՕՆԵՐԻ  
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Հ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Հ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ Ե Ջ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

2,7-Դիալկիլ-4-քլոր-4-օկտեն- և 2,7-դիալկիլ-4,5-դիքլոր-4-օկտեն-1,8-դիօվալին թթուների դիքլորանհիդրիդների փոխազդեցությունը տրիէթիլեն-գլիկոլի հետ ստացված են 12, 17-դիալկիլ-1, 4, 7, 10-տետրաօքսա-14-քլոր-14-ցիկլոօկտադեցեն-11,18-դիօն և 12,17-դիալկիլ-1,4,7,10-տետրաօքսա-14, 15-դիքլոր-14-ցիկլոօկտադեցեն-11,18-դիօն մակրոցիկլիկ էսթերները: Ստացված են վերը նշված ցիկլերի կոմպլեքսները  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$  հետ:

### MACROCYCLIC ESTERS

II. SYNTHESIS OF 12,17-DIALKYL-1,4,7,10-TETRAOXA-14-CHLORO-14-CYCLO-OCTADECENE-11,18-DIONES, 12,17-DIALKYL-1,4,7,10-TETRAOXA-14,15-DICHLORO-14-CYCLOCCTADECENE-11,18-DIONES AND THEIR COMPLEXES

A. H. HAKHNAZARIAN, M. H. ARZUMANIAN and Z. A. HAKOPIAN

Macrocyclic esters 12,17-dialkyl-1,4,7,10-tetraoxa-14-chloro-14-cyclo-octadecene-11,18-diones and 12,17-dialkyl-1,4,7,10-tetraoxa-14,15-dichloro-14-cyclooctadecene-11,18-diones have been obtained by interaction of dichloroanhydrides of 2,7-dialkyl-4-chloro-4-octene- and 2,7-dialkyl-4,5-dichloro-4-octene-1,8-dicarboxylic acids with triethyleneglicol. The complexes of the synthesised macrocycles with some salts:  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$  have been obtained.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ахназарян А. А., Арзуманян М. Г. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 5, с. 268.
2. Хачатрян Л. А., Ахназарян А. А., Манукян М. А., Дангян М. Т. — ЖОрХ, 1975, т. 11, № 1, с. 35.

## СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО ХЛОРОПРЕНОВОГО СОПОЛИМЕРНОГО ЛАТЕКСА

З. Т. НАЛБАНДЯН, В. А. КОСТАНДЯН, А. А. СОГОМОНЯН, Г. Т. МАРТИРОСЯН  
Л. А. ХАЧАТРЯН, Р. Г. ЛАЛАЯН, А. В. МАКАРЯН и Н. Р. МУСАЕЛЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 28 VII 1987

С применением математического аппарата планирования эксперимента изучен рецептурный состав сополимера хлоропрена с малеиновым ангидридом. Найден оптимальный состав компонентов, обеспечивающий максимальную прочность отслаивания при ограниченном на относительное изменение величины частиц.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Изучение свойств хлоропреновых сополимерных латексов, полученных по разным рецептурам, показывает, что изменение их свойств от состава не аддитивно [1, 2]. Как правило, основные свойства латексов определяются количеством функциональных карбоксильных групп в полимерной цепи, а также смолами (эпоксидной, 101 и др.), вводимыми в углеводородную фазу полимеризационной шихты.

Для разработки оптимальной рецептуры и технологии получения карбоксилсодержащих латексных сополимеров хлоропрена решающее значение имеет применение математических методов планирования эксперимента и оптимизации.

Настоящая работа проводилась с целью разработки оптимальной рецептуры получения латекса—сополимера хлоропрена с малеиновым ангидридом (МА) в присутствии смол. Требовалось установить влияние ингредиентов, входящих в рецептуру латекса, на прочность отслаивания ( $V_1$ ,  $Kн/м$ ) и относительное изменение величины частиц ( $V_2$ , %). Основными факторами, определяющими свойства латекса, являются содержание метакриловой кислоты (МК) ( $Z_1$ , вес. %), малеинового ангидрида ( $Z_2$ , вес. %), эпоксидной смолы ( $Z_3$ , вес. %) и смолы 101 ( $Z_4$ , вес. %).

Таблица 1  
Основной уровень, интервалы варьирования  
и границы области исследования

Факторы, вес. %	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$Z_4$
интервал варьирования	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$Z_4$
$\Delta Z_j^0$	9,3	0,45	0,3	0,5
$\Delta Z_j$	0,1	0,15	0,1	0,1
+2	0,5	0,75	0,5	0,7
-2	0,1	0,3	0,1	0,3

Предварительные исследования показали, что оптимальные условия получения хлоропреновых латексов находятся внутри изучаемой области изменения параметров. Для получения уравнений регрессий, описывающих свойства ( $Y_1, Y_2$ ), использован ротатабельный план 2-го порядка (табл. 2). Число опытов в матрице планирования для числа факторов  $K=4$  равно 31.

Таблица 2  
Влияние состава рецептуры на свойства латекса

Матрица режимов				Выход	
МК (в. ч.) $Z_1$	МА (в. ч.) $Z_2$	Эп. см. (в. ч.) $Z_3$	См. 101 (в. ч.) $Z_4$	Прочность отслаивания, Кн/м	Изменение величины частиц, %
0,4	0,6	0,4	0,6	9,5	72,19
0,2	0,6	0,4	0,6	8	63,51
0,4	0,3	0,4	0,6	9,1	76,14
0,2	0,3	0,4	0,6	9	52,84
0,4	0,6	0,3	0,6	10	83,26
0,2	0,6	0,2	0,6	9,5	39,53
0,4	0,3	0,2	0,6	10,5	73,9
0,2	0,3	0,2	0,6	9	67,28
0,4	0,6	0,4	0,4	9,5	51,64
0,2	0,6	0,4	0,4	9,5	66,53
0,4	0,3	0,4	0,4	10,5	63,56
0,2	0,3	0,4	0,4	8,5	47,06
0,4	0,6	0,2	0,4	9,1	57,67
0,2	0,6	0,2	0,4	8,6	64,62
0,4	0,3	0,2	0,4	8,8	65,19
0,2	0,3	0,2	0,4	8,7	64,05
0,2	0,45	0,3	0,5	9,5	50,81
0,5	0,45	0,3	0,5	9	86,22
0,3	0,15	0,3	0,5	9	57,32
0,3	0,75	0,3	0,5	8,6	57,43
0,3	0,45	0,3	0,5	5,5	40,04
0,3	0,45	0,5	0,5	7,3	66,66
0,3	0,45	0,3	0,3	8,5	74,92
0,3	0,45	0,3	0,7	7,0	69,62

По данным табл. 2 были рассчитаны коэффициенты уравнений регрессий второго порядка и их ошибки. Дисперсии коэффициентов и их значимость по критерию Стьюдента оценивались известными соотношениями [3]. Табличное значение критерия Стьюдента  $t_{\tau_0}$  для свойства  $V_1$  при уровне значимости  $P=0,05$  и числа степеней свободы дисперсии воспроизводимости  $f_1 = n_0 - 1 = 6$  составляет  $t_{\tau_0} = 2,45$  [3].

Дисперсии воспроизводимости и оценок коэффициентов уравнения  $Y = f(\bar{x}, \bar{b})$ , где  $\bar{x}$  — вектор переменных,  $\bar{b}$  — вектор коэффициентов  $S_y^2 = 1,036$ ;  $S_{\bar{x}}^2 = 0,148$ ;  $S_{b_1}^2 = 0,043$ ;  $S_{b_{1j}}^2 = 0,065$ ;  $S_{b_{jj}}^2 = 0,036$ :

Анализ результатов показал, что эффекты взаимодействий при  $X_2$ ,  $X_3$  и  $X_4$  оказались равными соответственно  $b_{23} = -0,05$  и  $b_{24} = -0,387$  и незначимыми,  $t_{23} = t_{24} = 0,196 < t_{\tau_0} = 2,45$ . После отсева незначимых коэффициентов получены уравнения регрессий вида

$$Y_1 = 6,826 + 0,213X_1 - 0,05X_2 + 0,117X_3 - 0,06X_4 - 0,075X_1 \cdot X_2 + 0,063X_1 \cdot X_3 + 0,063X_1 \cdot X_4 - 0,387X_3 \cdot X_4 + 0,776X_1^2 + 0,664X_2^2 + 0,053X_3^2 + 0,427X_4^2; \quad (1)$$

$$Y_2 = 87,450 + 6,211X_1 - 0,452X_2 - 0,23X_3 + 1,573X_4 - 1,062X_1 \cdot X_2 - 0,684X_1 \cdot X_3 + 5,408X_1 \cdot X_4 + 2,476X_2 \cdot X_3 - 0,767X_2 \cdot X_4 + 1,465X_3 \cdot X_4 - 4,882X_1^2 - 7,663X_2^2 - 8,667X_3^2 - 3,945X_4^2. \quad (2)$$

Проверка адекватности по критерию Фишера [3] показала, что полученные уравнения адекватны эксперименту.

$$S_y^2 = 1,036; \quad S_{22} = 3,68; \quad F = S_{22}^2/S_y^2 = 3,56;$$

Для числа степеней свободы дисперсий воспроизводимости  $f_1 = 6$  и адекватности  $f_2 = 18$  табличное значение критерия Фишера  $t_{\tau_0}(6,18) = 4$  и  $F < F_{\tau_0}(6,18)$ . Аналогичный анализ был проделан и для уравнения (2).

Оптимизация свойств латекса проводилась по алгоритму Спиндлера Хамсоура [4]. Для исключения локального результата поиск проводился с различных начальных точек. В качестве критерия оптимальности был выбран показатель, характеризующий прочность отслаивания ( $Y_1$ ), с ограничением на относительное изменение величины частиц ( $Y_2$ ). В результате был получен оптимальный состав рецептуры латекса

$$Z_1^{\text{opt}} = 0,39 \text{ вес. } \%; \quad Z_2^{\text{opt}} = 0,588 \text{ вес. } \%; \quad Z_3^{\text{opt}} = 0,396 \text{ вес. } \%; \\ Z_4^{\text{opt}} = 0,406 \text{ вес. } \%; \quad Y_1 = 9,305 \text{ Кн/м}; \quad Y_2 = 50,7 \text{ } \%.$$

Как показывают расчеты, изменение прочности отслаивания ( $Y_1$ ) в зависимости от содержания метакриловой кислоты, малеинового ангидрида и смолы 101 имеет нелинейный характер и проходит через минимум, а относительное изменение величины частиц проходит через максимум.

При содержании метакриловой кислоты в пределах 0,28—0,32, малеинового ангидрида—0,42—0,47, смолы—101—0,54—0,56 в. ч. прочность отслаивания и показатель относительного изменения величины частиц ухудшаются (рис. 1,2). Изменение содержания эпоксидной смолы от 0,2 до 0,4 в ч. приводит к увеличению прочности отслаивания.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены закономерности изменения свойств карбоксилсодержащих латексных сополимеров хлоропрена и определен его оптимальный состав, обеспечивающий получение полимеров с улучшенным комплексом свойств.

## Экспериментальная часть

Синтез латекса осуществлялся методом эмульсионной полимеризации в двухтубусной круглодонной колбе в присутствии воздуха. Эмульсию сомономеров получали интенсивным перемешиванием водной и углеводородной фаз, изготовленных из компонентов, входящих в состав рецептуры. Углеводородная фаза представляет собой раствор смол, регулятора и двух массовых частей (на 100 м. ч. мономера) канифоли в хлоропрене. Малеиновый ангидрид, метакриловую кислоту добавляли в водную фазу, содержащую эмульгатор. В качестве эмульгатора использован алкилсульфонат натрия (Е-30) в количестве 2,2 м. ч., регулятора полимерной цепи—диизопропилксантогендисульфид (дипроксид) в количестве 0,7 м. ч., а инициатора—персульфат калия в количестве 0,3 м. ч. на 100 м. ч. хлоропрена. Процесс полимеризации проводили при  $20^{\circ} \pm 1^{\circ}$ . Готовый латекс стабилизировали 30% водной дисперсией антиоксиданта НГ-22—46 и подщелачивали триэтаноламином до рН латекса 7—8.

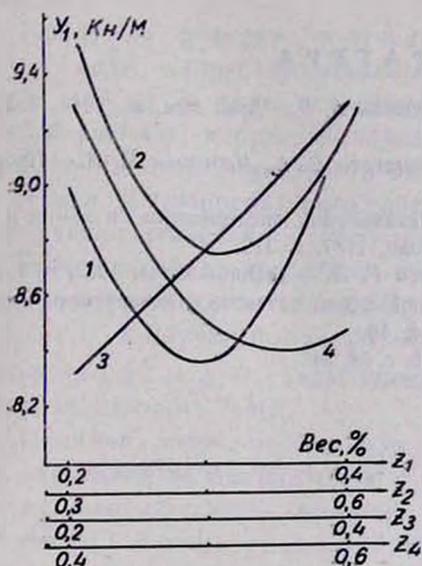


Рис. 1. Зависимость прочности отслаивания латекса от состава рецептуры: 1 — Z<sub>1</sub>—var, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, Z<sub>4</sub>—const; 2 — Z<sub>2</sub>—var, Z<sub>1</sub>, Z<sub>3</sub>, Z<sub>4</sub>—const; 3 — Z<sub>3</sub>—var, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>4</sub>—const; 4 — Z<sub>4</sub>—var, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>—const.

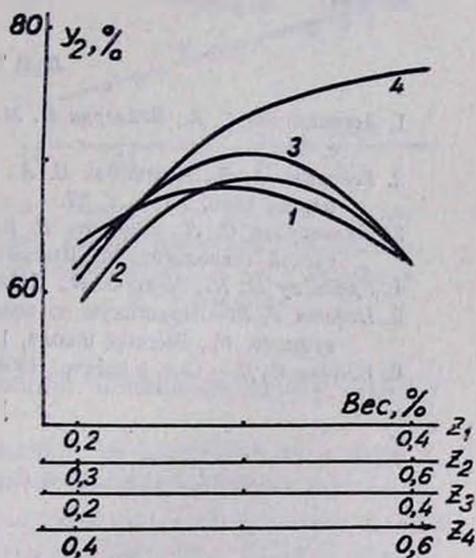


Рис. 2. Зависимость относительного изменения величины частиц от состава рецептуры: 1 — Z<sub>1</sub>—var; Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, Z<sub>4</sub>—const; 2 — Z<sub>2</sub>—var, Z<sub>1</sub>, Z<sub>3</sub>, Z<sub>4</sub>—const; 3 — Z<sub>3</sub>—var, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>4</sub>—const; 4 — Z<sub>4</sub>—var, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>—const.

Свойства латексов оценивались известными методами [5]. Размер латексных частиц определялся методом светорассеивания [6].

ԿԱՐՐՕՔՄԻ ԽՄԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԱՑԻՆ ԱՏՏԵՔՄԵՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵՂԸ,  
ՀԱՏԿՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԵՎ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՕՊՏԻՄԱՑՈՒՄԸ

Ձ. Ք. ԿԱՐԱՆՅԱՆ, Վ. Ա. ԿՈՍԱՆՅԱՆ, Ա. Հ. ՍՈՂՈՄՅԱՆ, Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ,  
Լ. Ա. ԽԱԶԱՐՅԱՆ, Ռ. Գ. ԱԼԱՅԱՆ, Ա. Վ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ Ե Ն. Բ. ՄՈՒՍԱՅԻՅԱՆ

Փորձի մաթեմատիկական պլանավորման ապարատի կիրառմամբ ուսումնասիրված է բլորոպրենի մալեինաթթվի անհիդրիդի համապոլիմերային լա-

տեքսի շխթայի բաղադրությունը: Գտնված է բաղադրամասերի օպտիմալ կազմը, որը ապահովում է սոսնձման բարձր ամրություն մասնիկների մեծության հարաբերական փոփոխության սահմանափակման պայմաններում:

## SYNTHESIS, STUDY OF PROPERTIES AND OPTIMIZATION OF CARBOXYL-CONTAINING COPOLYMER CHLOROPRENE LATEX COMPOSITION

Z. T. NALBANDIAN, V. A. KOSTANDIAN, A. A. SOGHOMONIAN,  
G. T. MARTIROSIAN, L. A. KHACHATRIAN, R. G. LALAIAN  
A. V. MAKARIAN and N. R. MUSSAELIAN

The formation of latex of chloroprene copolymer with maleic anhydride has been studied using experiment planning mathematical device. Optimum of component composition providing maximum of peeling strength with restriction on relative changes of particle size has been found.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аствацатрян С. А., Бейлерян Н. М., Геворкян А. В.— Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 7, с. 30.
2. Геворкян А. В., Костандян В. А., Аствацатрян С. А., Чебышян М. А.— Пром. Армени, 1986, № 4, с. 27.
3. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В.— Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии, М., Высшая школа, 1987, с. 319.
4. Spendley D. N., Hext G. R., Himsworth F. R.— Technometrics, 1962, v. 4, p. 441.
5. Нейман Р. Э.— Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ. М., Высшая школа, 1972, с. 46.
6. Слоним И. Я.— Опт. и спектр., 1960, № 8, с. 98, 243.

Армянский химический журнал. т. 42, № 5, стр. 322—326 (1989 г.)

УДК 678.763.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДА ПОЛИХЛОРОПРЕНА С ТИОМОЧЕВИНОЙ И РОДАНИДОМ КАЛИЯ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и Г. В. ЕСАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 V 1986

Исследовано взаимодействие эпоксида полихлоропрена с тиомочевинной и роданидом калия и получены полимеры, содержащие 2-аминогетероциклическую и  $\alpha$ -роданкетонную группы.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылки 8.

Известно, что низкомолекулярные хлороксираны реагируют с тиоамидами, образуя тиазолевые соединения [1—3], а с роданидом калия— $\alpha$ -роданкетоны [4].

Полимеры, содержащие триазоловые циклы, получают в основном методом поликонденсации бис- $\alpha$ -галогенкетонс с тиамидами карбоновых кислот [5], поликонденсацией дизамещенных триазолов с соответствующими бифункциональными мономерами [5], а также полимеризацией мономеров, содержащих триазоловый цикл, например, 2-винилтриазола [6]. Общие способы получения полимеров, содержащих роданкетонные группы, неизвестны.

В данной работе исследована реакция эпоксидов полихлоропрена (ЭПХП) с тиомочевинной и роданидом калия с целью разработки метода получения полимеров, содержащих триазоловый и  $\alpha$ -роданкетонный заместители. Реакция ЭПХП с тиомочевинной протекает аналогично низкомоллекулярным оксиранам почти количественно, образуя полимер с 2-аминотриазольными группами (табл. 1). В ИК спектре имеются полосы поглощения триазолового кольца при 1610—1635 и 1510—1540  $\text{см}^{-1}$ .

Продукты реакции получены как в виде хлористоводородных солей, так и в виде оснований. Водный раствор хлористоводородной соли поли-(2-аминотриазол-4,5-диметилен, хлоропрена) проявляет полиэлектролитические свойства. Сказанное вытекает из данных рисунка, показывающих зависимость  $\eta_{\text{уд}}/C$  от  $C$  в случае полимера, содержащего 82 мол. % триазольных единиц, и влияние на эту зависимость электролита NaCl.

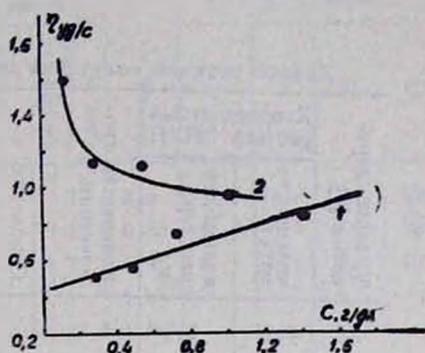


Рис. Зависимость  $\eta_{\text{уд}}/C$  от  $C$  для соли поли-(2-аминотриазол-4,5-диметилен, хлоропрена): 1 — в воде, 2 — в 0,1 н растворе.

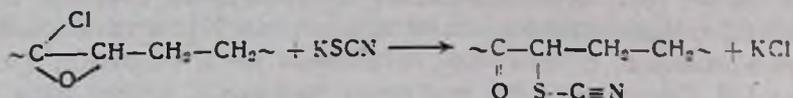
Полимер, полученный в виде основания, не растворяется в воде и, что интересно, не растворяется в кислотах (соляная, уксусная) и проявляет ионо-обменные свойства. Определена его ионо-обменная емкость по 0,1 н раствору соляной кислоты—4,6 мг·экв/г. Полная обменная емкость по содержанию в полимере триазоловых групп составляет 6,8 мг·экв/г, а по содержанию азота—13,7 мг·экв/г. У промышленных слабоосновных анионитов обменная емкость изменяется от 2,6 до 9,2 мг·экв/г [7]. Таким образом, полученный политриазол своей обменной емкостью не уступает очень многим слабоосновным анионитам.

Для проведения реакции тиомочевинной с ЭПХП использованы ЭПХП с различными содержаниями хлороксирановых единиц (табл. 1). Следовательно, можно получать полимеры с различным содержанием 2-аминотриазол-4,5-диметиленовых единиц до 97 мол. %.

Определена и термостабильность полиаминотриазола, содержащего 96% аминотриазольных групп; эндотермический процесс с уменьшением веса начинается при 80°, потеря веса при 350° составляет 50%.

Реакция ЭПХП с роданидом калия протекает аналогично низко-

молекулярным хлороксиранам и образуется полимер, содержащий основной цепи  $\alpha$ -роданкетоновые группы.



В ИК спектре полимера имеются поглощения—S—C≡N-групп при 2070—2080 (оч. с.) и при 2160 (ср), C=O-групп при 1728 (оч. с.) и C—C при 1625—1648 (сл.) см<sup>-1</sup>.

Из данных элементного анализа (табл. 2) вытекает, что не все хлороксирановые группы превращаются в  $\alpha$ -роданкетоновые.

Таблица 2  
Данные реакции получения поли-(2-аминотиазол-4,5-диметилен, хлоропрена)

% эпоксири- вания [8]	Хлороформный раствор ЭПХП		Количество тио- мочевины, г	Спирт, мл	Выход		Элементный анализ соли, %				Мольные доли тиазольных ед- ниц в полимере по N
	количество ЭПХП, г	количество раствора, мл			г	%	C	H	Cl	N	
94	3,0	8,6	4,2	10	4,0	86,8	37,5	4,2	22,0	16,8	96
96	1,9	8,9	2,1	4,5	2,9	97,0	36,5	4,3	21,6	16,9	97
—	2,9	8,6	4	10	2,9	85,1	38,4*	5,2*	4,0	19,2	82
61	2,0	14	2,1	5	2,5	91	40,0	5,1	24,3	13,1	64
25	2,0	13	1,1	5	1,9	81,8	47,0	5,2	32,5	6,9	27
18	1,9	12	0,7	4,5	2,0	93,1	47,9	5,5	34,8	5,6	22

\* полученное основание

При взаимодействии бензольного раствора ЭПХП с роданидом калия использованы его ацетоновый, спиртовой и водный растворы.

Самая высокая глубина превращения хлороксирановых групп в  $\alpha$ -роданкетоновые наблюдается в ацетоне, затем в воде и спирте.

Имея ввиду высокую реакционную способность низкомолекулярных  $\alpha$ -роданкетонов и их применение, особенно для синтеза гетероциклических соединений, можно считать, что разработка метода получения полимерных  $\alpha$ -роданкетонов и соответствующих гетероциклических соединений на их основе может представить определенный научный и практический интерес.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Кривые динамического термогравиметрического анализа сняты на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдэй на воздухе. Скорость повышения температуры 5%/мин, навеска образца 200 мг. Обменная емкость определена согласно [7].

Поли-(2-аминотиазол-4,5-диметилен, хлоропрен). К спиртовому раствору тиомочевины прибавляют хлороформный раствор ЭПХП. Реакционную смесь кипятят на водяной бане с обратным холодильником 14 ч. В тех случаях, когда выделяют соль полиаминотиазола, после нагревания осадок несколько раз экстрагируют спиртом и сушат, а при выделении основания к содержимому колбы прибавляют водный раствор соды, фильтруют, осадок промывают водой до нейтральной реакции и сушат при 50°/1,3 кПа (табл. 1).

Таблица 2  
Данные взаимодействия 90% эпоксирированного полихлоропрена с роданидом калия

Бензольный раствор ЭПХП		Роданид калия, г	Растворитель, (мл)	Продолжительность			Анализ, %			
ЭПХП, г	раствор, мл			перемешивание при комн. темп., ч	нагревание на водяной бане, ч	Выход, г	C	H	N	Cl
3,1	9,3	5,3	ацетон (20)	10	3	3,3	47,2	4,2	8,0	10,6
0,73	6,2	1,2	" (7)	12	4	0,83	47,2	4,0	7,1	12,7
1,8	7,2	3,1	" (7)	10	3	2,0	47,7	3,9	6,5	15,0
1,8	7,2	3,1	спирт (10)	10	3	1,6	—	—	5,7	—
1,8	7,2	3,1	вода (5)	10	3	1,9	—	—	6,1	—

Взаимодействие ЭПХП с роданидом калия. К раствору роданида калия в соответствующем растворителе (табл. 2) прибавляют бензольный раствор ЭПХП. Реакционную смесь перемешивают в течение определенного времени, затем нагревают на водяной бане 3—4 ч. Полимер измельчают, промывают водой до исчезновения роданид-ионов, затем промывают спиртом и высушивают при 50°/1,3 кПа до постоянного веса. Полученные полимеры не растворяются в спирте, ацетоне, хлороформе, ДМФА, эфире и диметилсульфоксиде.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԷՊՕՔՍԻԴԻ ՓՈԽԱԶԳԻՅՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԹԻՈՄԻՉԱՆՑՈՒԹԻ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՌՈԴԱՆԻԴԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՐԳԱՐԻԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼԻԱՆ և Գ. Ե. ԵՍԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պոլիքլորոպրենի էպօքսիդի փոխազդեցությունը թիոմիզանյութի և կալիումի ռոդանիդի հետ: Ստացված են համապատասխանաբար 2-ամինոթիազոլային և α-ռոդանկետոնային խումբ պարունակող պոլիմերներ:

AN INTERACTION OF POLYCHLOROPRENE EPOXIDE WITH THIOUREA AND POTASSIUM RHODANIDE

A. H. DURGARIAN, R. H. ARAKELIAN and G. E. YESSAYAN

An interaction of polychloroprene epoxide with thiourea and potassium rhodanide has been investigated, and corresponding polymers

with 2-aminothiasolic cycles and  $\alpha$ -rhodanoketo-groups have been obtained.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дургарян А. А. — Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1961, т. 14, № 1, с. 51.
2. Дургарян А. А., Титанян С. А., Казарян Р. А. — Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1961, т. 14, № 2, с. 165.
3. Дургарян А. А. — Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1962, т. 15, № 5, с. 481.
4. Дургарян А. А. — Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1962, т. 15, № 6, с. 535.
5. Бюллер К. У. — Тепло- и термостойкие полимеры. М., Химия, 1984, с. 497.
6. Энциклопедия полимеров. т. 2. М., Советская энциклопедия, 1974, с. 749.
7. Салдадзе К. М., Пашков А. В., Титов В. С. — Ионно-обменные высокомолекулярные соединения. М., Химия, 1960, с. 212.
8. Вайбель — Идентификация органических соединений. М., ИЛ, 1957, с. 286.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 326—331 (1989 г.)*

УДК 647.872.3/874+547.8:678

### ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ N-ГИДРОКСИАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. П. МЕЛИКСЕТЯН, Л. А. КАЗАРЯН и М. Л. ЕРИЦЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 V 1987

Получены и идентифицированы хелатные комплексы на основе литиевых солей 1,3-ди[N-(дигидроксиалкил)метил]изоцианурата и ионов металлов  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ , соответственно.

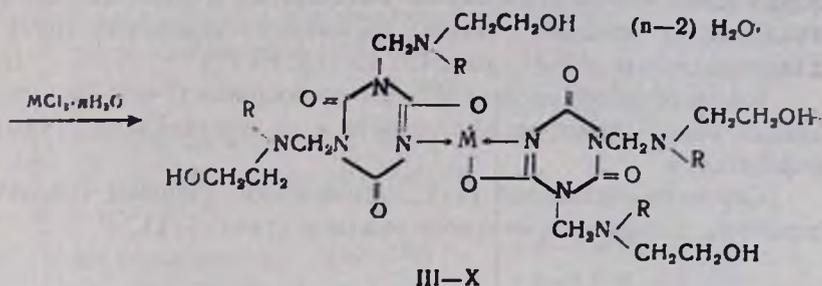
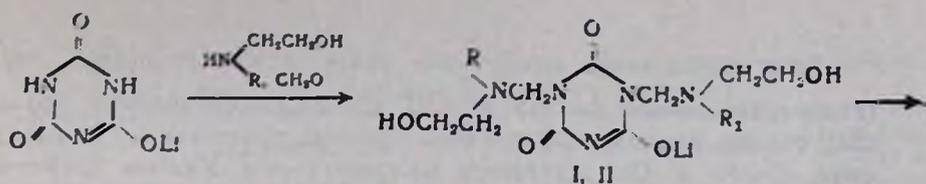
Спектрофотометрическими методами и элементным анализом исследованы составы и структуры полученных хелатов.

Табл. 2, библиограф. ссылки 4.

Теоретическая значимость и практическая ценность хелатных комплексов на основе производных изоциануровой кислоты показаны в работах [1—3].

В данном сообщении изложены методы синтеза и результаты исследования хелатных комплексов на основе N-гидроксиалкильных производных изоциануровой кислоты и ионов металлов  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ , соответственно.

При синтезе хелатных комплексов III—X была использована литиевая соль 1,3-ди[N-(дигидроксиалкил)-метил] изоцианурата, полученная взаимодействием монокристаллической соли изоциануровой кислоты с моно- и диэтанололамином и формальдегидом.



I.  $R=R_1=CH_2OH$ ; II.  $R=R_1=CH_2CH_2OH$

III.  $R=CH_2OH$ ,  $M=Ni^{2+}$ ,  $n=6$

VII.  $R=CH_2CH_2OH$ ,  $M=Ni^{2+}$ ,  $n=6$

IV.  $R=CH_2OH$ ,  $M=Co^{2+}$ ,  $n=6$

VIII.  $R=CH_2CH_2OH$ ,  $M=Co^{2+}$ ,  $n=6$

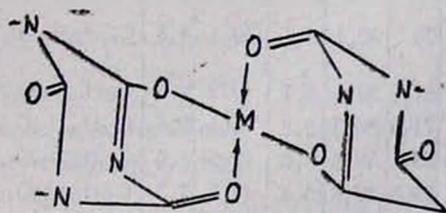
V.  $R=CH_2OH$ ,  $M=Cu^{2+}$ ,  $n=2$

IX.  $R=CH_2CH_2OH$ ,  $M=Cu^{2+}$ ,  $n=2$

VI.  $R=CH_2OH$ ,  $M=Zn^{2+}$ ,  $n=0$

X.  $R=CH_2CH_2OH$ ,  $M=Zn^{2+}$ ,  $n=0$

Как видно из вышепредставленной структуры, между *симм*-триазинным лигандом и ионами соответствующих металлов образуется четырехчленный хелатный цикл. Не исключено образование шестичленных хелатных циклов в результате донорно-акцепторного взаимодействия между карбонильной группой *симм*-триамина и ионом комплексообразователя. Такое взаимодействие возможно, если структуру *симм*-триамина представить в виде «кресла».



Исходя из данных ИК спектров комплексов, независимо от природы комплексообразователя имеется сдвиг полос поглощения как группы  $-C=N$ -*симм*-триамина (от 1645 до 1620  $cm^{-1}$ ), так и группы  $>C=O$  указанного цикла (от 1695 до 1670  $cm^{-1}$ ).

Такое смещение полос поглощения указанных групп связано либо с их координацией с центральным ионом металла в комплексах, либо с их донорно-акцепторным взаимодействием с полярными функциональными группами (в частности, OH) в заместителях *симм*-триазинового цикла.

Если образование водородной связи между группами  $\text{>C=O}$  (симм-триазинового цикла) и  $\text{-OH}$  (N-гидроксиалкильной производной) считать возможным, то такой процесс, протекающий между группами  $\text{-C=N-}$  и  $\text{-OH}$ , считается маловероятным. Участие  $\text{-OH}$ -групп в образовании водородных связей вытекает из данных ИК спектров, где наблюдается смещение полос поглощения указанных групп в более длинноволновую область (от 3450 до 3100  $\text{см}^{-1}$ ).

Таким образом, смещение полос поглощения  $\text{C=N}$ -группы в комплексах, скорее всего, можно отнести к ее координации с комплексообразователем.

Строение соединений I—X подтверждено данными ИК, ПМР и УФ спектров, а также элементного анализа (табл. 1, 2).

### Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрофотометре «Spercod-IR 75» в диметилсульфоксиде, ПМР спектры—в  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  на «Hitachi-Perkin-Elmer-20B» с рабочей частотой 60 МГц, УФ спектры—на СФ-26 в диметилсульфоксиде.

Таблица 1

Характеристики соединений I—X

Соединение	Цвет	Выход, %	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
			C	H	N	M		C	H	N	M
I	Коричневый	93	38,5	5,65	20,7	2,2	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{O}_7\text{Li}$	38,71	5,86	20,53	2,05
II	Коричневый	95	42,1	6,8	18,7	2,1	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{O}_7\text{Li}$	42,28	6,5	18,9	1,9
III	Темно-зеленый	78	36,1	5,7	19,1	8,3	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{Ni}$	36,31	5,5	19,26	8,11
IV	Темно-синий	81,5	36,5	5,7	19,2	8,3	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{Co}$	36,31	5,5	19,26	8,11
V	Зеленый	71,5	36,3	5,2	19,4	8,4	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{Cu}$	36,09	5,47	19,14	8,68
VI	Коричневый	83	35,8	5,6	19,3	8,6	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{Zn}$	36,01	5,46	19,1	8,87
VII	Бирюзовый	79,5	39,6	6,4	17,6	7,3	$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{Ni}$	39,85	6,13	17,88	7,53
VIII	Фиолетовый	82,5	39,7	6,3	17,6	7,3	$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{Co}$	39,85	6,13	17,88	7,53
IX	Зеленый	61	39,4	6,3	17,45	8,3	$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{Cu}$	39,62	6,09	17,78	8,06
X	Коричневый	80,5	39,3	6,35	17,5	8,4	$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{Zn}$	39,54	6,08	17,74	8,24

Циануровую кислоту очищали перекристаллизацией из воды. Ди- и моноэтаноламины очищали отгонкой под вакуумом и использовали фракции с  $n_D^{20}$  для диэтаноламина (ДЭола), равным 1,4776, и моноэтаноламина (МЭола)—1,4539, соответственно. Использовали LiOH марки «ч. д. а.»,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnCl}_2$  марки «ч. д. а.», а также 38% водный раствор формальдегида. Литиевую соль циануровой кислоты получали по аналогии получения натриевой соли указанной кислоты согласно [4].

Таблица 2

## Результаты спектральных анализов соединений I—X

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	ПМР спектр, $\delta$ , м. $\delta$ .	УФ спектр $\lambda_{\text{max}}$ , м. $\mu$
1	2	3	4
I	765 (симм-триазин), 1165–1215 (C—N $\angle$ ), 1640 (C=N—), 1695 ( $\angle$ C=O, симм-триазина), 2980 (C—H), 3370–3450 (—OH), 740–780 (Li—O)	2,1–2,7 (т. N—CH $_2$ ) 3,2–3,7 (т. CH $_2$ OH) 3,9–4,2 (с. NCH $_2$ N) 4,4–4,7 (с. NCH $_2$ OH)	—
II	763 (симм-триазин), 1160–1220 (C—N $\angle$ ), 1645 (—C=N), 1695 ( $\angle$ C=O симм-триазина), 2990 (C—H), 3370–3450 (—OH), 740–780 (Li—O)	2,0–2,65 (т. N—CH $_2$ ) 3,1–3,8 (т. CH $_2$ OH) 3,85–4,1 (с. NCH $_2$ N)	—
III	550 (Ni—O), 765 (симм-триазин), 1150–1200 (C—N $\angle$ ), 1625 (—C=N—), 1675 ( $\angle$ C=O симм-триазина), 2985 (C—H), 3050–3450 (—OH)	2,0–2,7 (т. N—CH $_2$ ) 3,1–3,7 (т. CH $_2$ OH) 3,8–4,2 (с. NCH $_2$ N) 4,4–4,65 (с. NCH $_2$ OH)	660, 1075
IV	570 (Co—O), 763 (симм-триазина), 1160–1220 (C—N $\angle$ ), 1620 (—C=N—), 1670 ( $\angle$ C=O симм-триазина), 2990 (C—H), 3100–3450 (—OH)	—	660
V	600 (Cu—O), 760 (симм-триазин), 1165–1210 (C—N $\angle$ ), 1620 (—C=N—), 1670 ( $\angle$ C=O симм-триазина), 2985 (C—H), 3050–3420 (—OH)	—	660
VI	580 (Zn—O), 760 (симм-триазин), 1170–1215 (C—N $\angle$ ), 1625 (—C=N—), 1670 ( $\angle$ C=O симм-триазина), 2990 (C—H), 3100–3450 (—OH)	2,1–2,75 (т. N—CH $_2$ ) 3,15–3,65 (т. CH $_2$ OH) 3,8–4,2 (с. NCH $_2$ N) 4,4–4,7 (с. NCH $_2$ OH)	—
VII	560 (Ni—O), 763 (симм-триазин), 1155–1220 (C—N $\angle$ ), 1620 (—C=N—), 1675 ( $\angle$ C=O симм-триазина), 2990 (C—H), 3050–3440 (—OH)	2,0–2,65 (т. N—CH $_2$ ) 3,1–3,7 (т. CH $_2$ OH) 3,85–4,15 (с. NCH $_2$ N)	660, 1075

1	2	3	4
VIII	575 (Co—O), 760 (симм-триазин). 1160—1210 (C—N $\langle$ ), 1620 (—C=N—). 1670 ( $\rangle$ C=O симм-триазина), 2990 (C—H). 3050—3440 (—OH)	—	600
IX	590 (Cu—O), 763 (симм-триазин). 1160—1220 (C—N $\langle$ ), 1625 (—C=N—), 2990 (C—H). 3100—3450 (—OH), 1670 ( $\langle$ C=O симм-триазина)	—	740
X	540 (Zn—O), 763 (симм-триазин). 1165—1220 (C—N $\langle$ ), 1620 (—C=N—), 1670 ( $\rangle$ C=O симм-триазина), 2985 (C—H), 3100—3450 (—OH)	2,0—2,7 (т. N— $\underline{\text{CH}_2}$ ) 3,2—3,7 (т. $\underline{\text{CH}_2\text{OH}}$ ) 3,8—4,15 (с. $\underline{\text{NCH}_2\text{N}}$ )	—

1,3-ди[N-(Гидроксиметил, гидроксизтил)метил]изоцианурат лития (I). В реактор загружали 0,1 моля литиевой соли изоциануровой кислоты и 0,6 моля формальдегида (38% водный раствор) и при перемешивании нагревали до 55—60°. Затем постепенно вводили 0,2 моля моноэтаноламина и, не прекращая перемешивания, температуру доводили до 80—85°. При указанной температуре реакцию проводили 3,5—4 ч. Затем под вакуумом отгоняли воду с непрореагировавшим формальдегидом. Высоковязкую прозрачную массу неоднократно промывали эфиром, затем растворяли в спирте, фильтровали и из фильтрата под вакуумом отгоняли спирт. Сушили под вакуумом при 55—60° до постоянной массы.

1,3-ди[N-(Дигидроксизтил)метил]изоцианурат лития (II) получен аналогично взаимодействием 0,1 моля литиевой соли изоциануровой кислоты с 0,2 моля диэтаноламина.

Хелатные комплексы на основе 1,3-ди[N-(гидроксиметил, гидроксизтил)метил]изоцианурата лития и ионов металлов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  (III—VI). В реактор загружали 0,1 моля литиевой соли 1,3-ди[N-(гидроксиметил, гидроксизтил)метил]изоцианурата и при перемешивании нагревали до 60—65°, затем постепенно, не прекращая перемешивания, вводили 0,05 моля  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (или  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , или  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , или  $\text{ZnCl}_2$ ). Температуру реакционной массы доводили до 115—125° и при указанной температуре реакцию проводили 2,5—3 ч. После охлаждения массу промывали эфиром и неоднократно ацетоном, растворяли в абс. метиловом спирте, фильтровали и из фильтрата под вакуумом отгоняли метиловый спирт. Сушили под вакуумом при 55—60° до постоянной массы.

Хелатные комплексы на основе 1,3-ди[N-(дигидроксизтил)метил]изоцианурата лития и ионов металлов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$

(VII—X) քաղցրացված են խելատային կոմպլեքսներ 1,3-դի[N-(դիալկոքսի) մեթիլ]իզոցիանուրատի և  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  մետաղների իոնների հիման վրա:

Սպեկտրոֆոտոմետրիկ մեթոդներով և էլեմենտական անալիզով ուսումնասիրված է ստացված խելատների բաղադրությունը և կառուցվածքը:

ԽԵԼԱՏԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐ ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՔՎԻ  
N-ԱԼԿՕՔՍԻԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ի. Գ. ՄԵԼԻՔՍԵՏԻԱՆ, Լ. Հ. ՂԱԶԱՐԻԱՆ և Մ. Լ. ԵՐԻՑԻԱՆ

Ստացված և իդենտիֆիկացված են խելատային կոմպլեքսներ 1,3-դի[N-(դիալկոքսի) մեթիլ]իզոցիանուրատի լիթիումական աղերի և  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  մետաղների իոնների հիման վրա:

Սպեկտրոֆոտոմետրիկ մեթոդներով և էլեմենտական անալիզով ուսումնասիրված է ստացված խելատների բաղադրությունը և կառուցվածքը:

CHELATE COMPLEXES ON THE BASIS OF  
N-ALKOXYDERIVATIVES OF ISOCYANURIC ACID

R. P. MELIKSETIAN, L. H. GHAZARIAN and M. L. ERITZIAN

On the basis of lithium salts of 1,3-di[N(dialkyl)methyl]isocyanurates and Ni (II), Co (II), Cu (II) and Zn (II) ions chelate complexes have been obtained. Their identity has been established using  $H^1$ -NMR, IR and UV spectroscopy as well as element analysis data.

Լ Ի Ե Ր Ա Տ Ի Ա Ր Ա

1. Երիցյան Մ. Լ., Տափարյան Է. Ս., Ավակյան Ս. Ա. — Կոորդինացիոնային քիմիա, 1978, տ. 4, № 9, ս. 1407.
2. Երիցյան Մ. Լ., Տափարյան Է. Ս., Երիցյան Ն. Ս., Ավակյան Ս. Ա. — Կոորդինացիոնային քիմիա, 1982, տ. 8, № 10, ս. 1383.
3. Եսայան Գ. Կ., Կազարյան Ս. Մ., Օրդյան Մ. Բ. — Արմ. քիմ. թ., 1980, տ. 33, № 4, ս. 290.
4. Օստրոբերգով Գ. Վ., Վաքարչուկ Ի. Ս. — Սով. քիմ. թ., 1962, տ. 28, № 1, ս. 94.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124.7+542.944.03+66.040.27

ПРЕВРАЩЕНИЕ АНАТАЗА В РУТИЛ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ  
ЦЕПНОЙ ГАЗОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ  
ПРИРОДНОГО ГАЗА

А. А. МАНТАШЯН, Г. Ц. ВАРДЕРЕСЯН и И. А. ДАВТЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 23 XI 1987

Свойства керамических материалов на основе оксида титана в основном характеризуются степенью монофазности продукта. Наиболее устойчивой модификацией оксида титана является рутил. Поэтому уменьшение температуры перехода других структурных форм оксида титана в рутил с целью получения качественных изделий является важной задачей.

Как известно, переход структурных форм оксида титана является затрудненным процессом [1]. Известно также, что переходу анатаза в рутил способствует газообразный водород [2]. Однако эти превращения происходят при высоких температурах, причем процесс полиморфизма достаточно длительный и даже после обжига в течение нескольких часов монофазность рутила не достигается. Поэтому при изготовлении технических керамических материалов используют различные оксиды— $\text{SrO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  [3].

Недавно было показано, что под воздействием цепных газофазных реакций наблюдаются интенсивные превращения твердофазных неорганических соединений [4]. Исходя из этого в данной работе изучалась возможность восстановления или превращения структурных форм оксида титана в подобных условиях. Ранее было установлено, что эта реакция приводит к восстановлению оксидов железа [5] и меди [6].

Опыты проводились в проточных условиях в подогреваемом кварцевом цилиндрическом реакторе, в который помещалась кварцевая лодочка с порошкообразным  $\text{TiO}_2$  (марки «ос.ч.») определенной навески ( $\sim 1$  г).

Установлено, что оксид титана не восстанавливается, а имеют место структурные изменения — переход анатаза в рутил. Результаты, полученные в интервале температур  $700\text{—}900^\circ$  при выдержке образца в метан-воздушной струе (природный газ: воздух, 1:3; скорость газового потока —  $100$  см<sup>3</sup>/мин), свидетельствует об эффективности примененного метода, а именно: переход анатаза в рутил заканчивается за 1,5 ч (рис.).

Надо отметить, что при термообработке анатаза при тех же температурах в атмосфере метана происходит интенсивное сажеобразование без фазового перехода. Рентгенофазовым анализом установлена монофазность продукта (таблица).

Как следует из полученных данных, полное превращение анатаза в рутил происходит при 900°. Очевидно, этому переходу способствуют атомы и радикалы, возникающие в результате цепной газофазной реакции окисления природного газа.

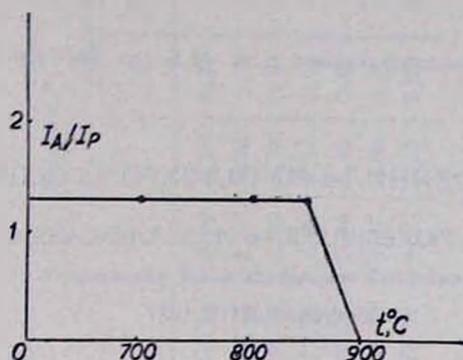


Рис. Изменение фазового состава образца в зависимости от температуры.

Таблица

Образец до обжига		Образец после обжига		Примечание
$d/n$	$J$	$d/n$	$J$	
3,56	100	—	—	анатаз
3,29	75,8	3,28	100	рутил
2,547	38,0	2,53	51	рутил
2,443	10,3	—	—	анатаз
2,398	27,5	—	—	анатаз
2,358	13,7	—	—	анатаз
2,318	5,0	2,238	7,5	рутил
2,202	19,3	2,190	25,0	рутил
2,069	5,0	2,054	10,8	рутил
1,905	34,4	—	—	анатаз
1,707	24,1	1,687	5,0	рутил
1,698	48,2	—	—	анатаз
1,676	27,5	—	—	анатаз
1,631	15,1	1,628	29	рутил
1,501	5,5	1,490	5,0	рутил
1,488	22,8	—	—	анатаз
1,460	7,0	1,453	15	рутил
1,367	18,6	—	—	анатаз

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Strickle, Cubo, Cato* — J. Chem. Soc. Japan, 1953, v. 56, № 149, p. 832.
2. *Shannon R. D.* — J. Appl. Phys., 1964, v. 35, № 110, p. 3414.
3. *Иона Ф., Ширани Д.* — Сегнетоэлектрические кристаллы, М., Мир, 1965.

4. Мантшян А. А., Ниязян О. М.— Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 523.  
 5. Авт. свид. 1194891 (1985), СССР/Мантшян А. А., Мартиросян В. А., Гюльзаян А. А., Вардересян Г. Ц., Сукласян А. С., Ниязян О. М.— Бюлл. изобр., 1985, № 44.  
 6. Авт. свид. 1301860 (1986), СССР/ Мантшян А. А., Ниязян О. М., Багдасарян В. Р., Погосян С. С.— Бюлл. изобр. 1987, № 13.

Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 334—336 (1989 г.)

УДК 547.831.722

## ПОЛУЧЕНИЕ 2-ВИНИЛ-4-МЕТИЛФУРО/3,2-С/ХИНОЛИНОВ

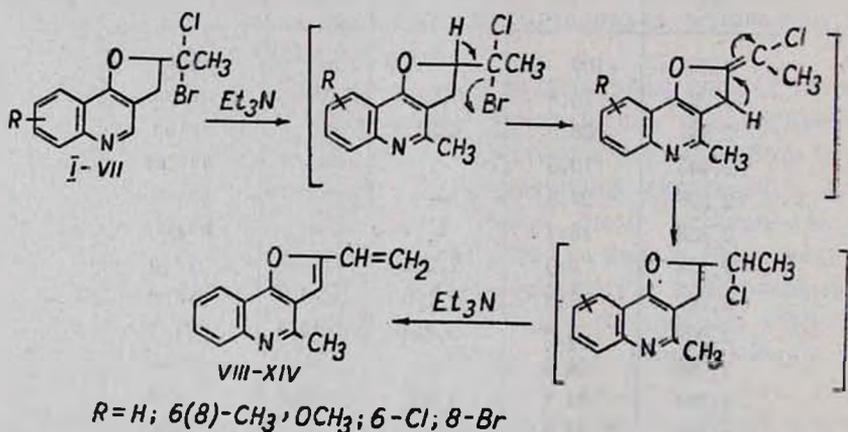
Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 IX 1987

Ранее [1] нами было показано, что при взаимодействии 2-(1-хлор-1-бромэтил)-4-метил-2,3-дигидрофууро/3,2-с/хинолинов (I—VII) с нуклеофилами (O-H, O-R, HNR<sub>2</sub>) получают 2-(1-замещенные этил)-4-метил-фууро/3,2-с/хинолины.

В данной работе исследовано взаимодействие фуорохинолинов (I—VII) с триэтиламином в среде ДМФА, приводящее к 2-винил-4-метил-фууро/3,2-с/хинолинам (VIII—XIV).



Как видно из схемы, по-видимому, сначала происходит элиминирование бромистого водорода с образованием экзоэтилиденной группы, после чего происходит стабилизация системы с β-перемещением протона и образованием продуктов ароматизации — 2-(1-галогенэтил)-4-метилфууро/3,2-с/хинолинов. Далее в присутствии триэтиламина из хлорэтильной группы отщепляется хлористый водород с образованием винильной группы. Вероятно, скорость ароматизации уступает скорости последующей реакции отщепления галогеноводорода, вследствие чего не удается выделить промежуточно образующиеся 2-(1-галогенэтил)-4-метилфууро/3,2-с/хинолины.

Таблица

## 2-Винил-4-метилфуор/3,2 с/хинолыны (VIII—XIV)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл гидрохлорида, °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %					Вычислено, %				
					C	H	N	гидрохлорид		C	H	N	гидрохлорид	
								N	Br + Cl				N	Br + Cl
VIII	H	88	95—95	0,63	80,46	5,34	6,78	5,83	14,62	80,38	5,26	6,70	5,70	14,46
IX	6-CH <sub>3</sub>	84	83—84	0,52	80,50	5,97	6,15	5,27	13,56	80,72	5,83	6,28	5,39	13,68
X	8-CH <sub>3</sub>	79	98—99	0,61	80,81	5,79	6,41	5,51	13,42	80,72	5,83	6,28	5,39	13,68
XI	6-OCH <sub>3</sub>	86	102—103	0,70	75,50	5,58	5,62	5,18	12,96	75,31	5,44	5,86	5,08	12,88
XII	8-OCH <sub>3</sub>	82	114—115	0,65	75,52	5,65	5,69	5,00	13,00	75,31	5,44	5,86	5,08	12,88
XIII	8-Br	87	105—106	0,64	58,21	3,21	4,70	4,47	35,82	58,33	3,47	4,86	4,31	35,51
XIV	6-Cl	76	88—89	0,68	69,12	4,00	5,53	5,11	25,47	68,99	4,11	5,75	5,00	25,36

\* В системе хлороформ—этиловый спирт, 32:1.

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

2-Винил-4-метилфуро[3,2-с/хинолины (VIII—XIV). К раствору 0,01 моля соответствующего дигидрофуорохинолина I—VII в 30 мл ДМФА прибавляют 0,02 моля триэтиламина и кипятят 2 ч. Затем ДМФА отгоняют под низким давлением, остаток растворяют в воде (50 мл), подщелачивают раствор и выделившийся маслянистый слой экстрагируют хлороформом. После удаления хлороформа продукт остается в виде масла (табл.). Соединение VIII: спектр ПМР (CF<sub>3</sub>COOH), δ, м. д.: 2,4 с (3H, CH<sub>3</sub>); 5,25 д (2H, CH<sub>2</sub>); 6,60 т (H, CH=CH<sub>2</sub>); 7,00 с (H, CH); 7,60—8,40 м (AH, аром.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1645, 990, 910 (C=C). Гидрохлориды получены в эфирном растворе хлористого водорода.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л., Ионов Н. Д., Шайдров В. В.— Хим.-фарм. ж., 1983, т. 17, № 9, с. 1072.

Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 336—338 (1989 г.)

УДК 547.542.1+547.581.2

ОБ ОТЛИЧИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВАХ ГИДРАЗОНОВ  
4-ХЛОР- И 4(3)-НИТРОАЦЕТОФЕНОНОВ

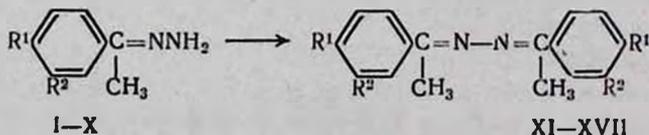
М. А. ИРАДЯН и А. А. ОВАГИМЯН

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

Поступило 18 VI 1986

При нагревании гидразоны способны симметризоваться в азины [1]. В случае гидразонов арилалкил- и диарилкетоннов это превращение катализируется кислотами [2].

В настоящей работе исследована симметризация гидразонов ацетофенонов в азины при кипячении в абсолютном этаноле и показано, что степень превращения зависит от природы заместителя в бензольном кольце.



- I. R<sup>1</sup>=Cl, R<sup>2</sup>=H; II, R<sup>1</sup>=NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>=H; III. R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=NO<sub>2</sub>; IV, XI. R<sup>1</sup>=Br, R<sup>2</sup>=H;  
V, XII. R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>O, R<sup>2</sup>=H; VI, XIII. R<sup>1</sup>=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O, R<sup>2</sup>=H;  
VII, XIV. R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>CONH, R<sup>2</sup>=H; VIII, XV, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>O, R<sup>2</sup>=Cl;  
IX, XVI. R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>O, R<sup>2</sup>=Br; X, XVII. R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>O, R<sup>2</sup>=NO<sub>2</sub>.

Гидразоны 4-бром- и 4-алкоксиацетофенонов IV—VI превращаются в азины XI—XIII с 8—11% выходами. Азины 4-ацетиламино- и 4-метокси-3-хлор(бром, нитро)ацетофенонов XIV—XVII получают из соответствующих гидразонов VII—X с 20—26% выходами. Увеличение продолжительности нагревания в два раза (14—15 ч) не приводит к повышению выхода азина. Выход азина при кипячении гидразонов V, VI в 96% этаноле составляет 18—20%.

Гидразоны 4-хлор-, 4- и 3-нитроацетофенонов I—III при кипячении в абсолютном и 96% этаноле остаются без изменения.

Диспропорционирование гидразонов 4-алкокси-, 4-ацетиламино-, 4-метокси-3-хлор(бром, нитро)ацетофенонов в азины происходит при температуре плавления. Для гидразонов 4-хлор(бром)- и 4(3)-нитроацетофенонов симметризация в азины происходит при температуре на 40—50° выше температуры плавления гидразона. Превращение гидразона в азин в этих условиях не происходит полностью. Так, в масс-спектре расплавленного образца V присутствуют пики ионов с  $m/z$  164 и 296, соответствующие молекулярным массам гидразона V и азина XII.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «Specord-75-IR» в вазелиновом масле, масс-спектры — на спектрометре MX-1303 с прямым вводом вещества в ионный источник. Температура плавления соединений определена на приборе «Бюэтиус». ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей эфир-гексан, 2:1, для VII, XIV — в системе *n*-бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5.

Таблица

Гидразоны и азины замещенных ацетофенонов

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub>
					C	H	N	C	H	N	
VI	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	H	90	74—76	68,95	8,10	14,80	68,72	8,39	14,57	0,52
VII	CH <sub>3</sub> CONH	H	89	108—110	62,91	6,73	22,10	62,80	6,85	21,97	0,78
VIII	CH <sub>3</sub> O	Cl	80	74—76	54,65	5,83	14,34	54,42	5,58	14,10	0,51
IX	CH <sub>3</sub> O	Br	83	69—70	44,77	4,70	11,80	44,47	4,56	11,52	0,53
X	CH <sub>3</sub> O	NO <sub>2</sub>	90	96—98	51,70	5,00	19,83	51,67	5,30	20,09	0,40
XI	Br	H	11	164—165	49,00	3,78	6,91	48,76	3,58	7,11	0,85
XII	CH <sub>3</sub> O	H	11	199—201	72,81	6,79	9,23	72,95	6,80	9,45	0,60
XIII	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	H	8	167—169	75,10	7,90	7,73	74,97	8,01	7,95	0,45
XIV	CH <sub>3</sub> CONH	H	26	309—311	68,70	6,52	16,24	68,55	6,33	15,99	0,76
XV	CH <sub>3</sub> O	Cl	22	181—183	59,40	5,17	7,95	59,19	4,97	7,67	0,46
XVI	CH <sub>3</sub> O	Br	21	191—192	47,84	3,80	6,30	47,60	3,99	6,17	0,48
XVII	CH <sub>3</sub> O	NO <sub>2</sub>	24	244—246	55,70	4,80	14,73	55,96	4,69	14,50	—

Гидразоны I—X. Смесь 0,01 моля соответствующего ацетофенона, 1 г (0,02 моля) гидрата гидразина и 20 мл метанола кипятят 2—3 ч. За-

тем часть растворителя отгоняют в вакууме водоструйного насоса, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из абс. этанола (табл.).

Гидразоны I—V описаны в [3]. Приведены: №; выход, %; т. пл., °C: I, 78, 49—50; II, 80, 147—149; III, 70, 77—78; IV, 76, 77—79; V, 82; 116—117.

ИК спектр VIII,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3350, 3220 ( $\text{NH}_2$ ), 1630 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 3080, 1595, 1585 (плечо) ( $\text{CH}=\text{CH}$ ). ИК спектр IX,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3350, 3230 ( $\text{NH}_2$ ), 1625 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 3070, 1595, 1590 (плечо) ( $\text{CH}=\text{CH}$ ). Масс-спектр V,  $m/z$ , %: 164 (100)  $\text{M}^+$ , 149 (57), 134 (30), 133 (44), 119 (13), 108 (14), 92 (20), 77 (79).

Азины XI—XVII. Смесь 0,01 моля гидразона и 25 мл абс. этанола кипятят 6—7 ч, выпавший осадок отфильтровывают. Азины XI, XIII, XV, XVI выпадают в осадок из раствора при стоянии (табл.).

ИК спектр XV,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3080, 1595 (плечо), 1590 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 1550 ( $\text{C}=\text{N}$ ). ИК спектр XVI,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3080, 1600 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 1560 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Curtius Th., Franzen H. — Ber., 1902, v. 35, № 3, p. 3234.
2. Szman H. H., Mc Ginnis C. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 7, p. 2890.
3. Newboms G. R., Fishel D. L. — J. Org. Chem., 1966, v. 31, № 3, p. 677.

Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 338—340 (1989 г.)

УДК 547.781.4+543.51

## ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛА

XXII. О ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКЕ N'-4-[бис(2-ХЛОРЕТИЛ)АМИНО]БЕНЗИЛИДЕНГИДРАЗИДОВ 4-НИТРОИМИДАЗОЛ-1-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В АЗИН 4-[бис(2-ХЛОРЕТИЛ)АМИНО]БЕНЗАЛЬДЕГИДА

М. А. ИРАДЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН и Н. С. ИРАДЯН

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

Поступило 4 VII 1986

Симметризация в азины является одним из наиболее распространенных превращений гидразонов [1].

В представленной работе показано, что N'-4-[бис(2-хлорэтил)амино]бензилиденгидразиды 4-нитроимидазол-1-уксусной кислоты (I и II) [2] при температуре плавления (213—215°) перегруппировываются в азин 4-[бис(2-хлорэтил)амино]бензальдегида (III). В пользу этого свидетельствует тот факт, что расплавленные образцы бензилиденгидразидов I и II при повторном нагревании плавятся в интервале 156—162°, что близко к температуре плавления азина III. Из расплавов II выделено вещество, которое по своим характеристикам соответствует азину III, полученному по методу [3].

тем часть растворителя отгоняют в вакууме водоструйного насоса, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из абс. этанола (табл.).

Гидразоны I—V описаны в [3]. Приведены: №; выход, %; т. пл., °С: I, 78, 49—50; II, 80, 147—149; III, 70, 77—78; IV, 76, 77—79; V, 82; 116—117.

ИК спектр VIII,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3350, 3220 ( $\text{NH}_2$ ), 1630 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 3080, 1595, 1585 (плечо) ( $\text{CH}=\text{CH}$ ). ИК спектр IX,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3350, 3230 ( $\text{NH}_2$ ), 1625 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 3070, 1595, 1590 (плечо) ( $\text{CH}=\text{CH}$ ). Масс-спектр V,  $m/z$ , %: 164 (100)  $\text{M}^+$ , 149 (57), 134 (30), 133 (44), 119 (13), 108 (14), 92 (20), 77 (79).

Азины XI—XVII. Смесь 0,01 моля гидразона и 25 мл абс. этанола кипятят 6—7 ч, выпавший осадок отфильтровывают. Азины XI, XIII, XV, XVI выпадают в осадок из раствора при стоянии (табл.).

ИК спектр XV,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3080, 1595 (плечо), 1590 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 1550 ( $\text{C}=\text{N}$ ). ИК спектр XVI,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3080, 1600 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 1560 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Curtius Th., Franzen H. — Ber., 1902, v. 35, № 3, p. 3234.
2. Szman H. H., Mc Ginnis C. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 7, p. 2890.
3. Newboms G. R., Fishel D. L. — J. Org. Chem., 1966, v. 31, № 3, p. 677.

Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 338—340 (1989 г.)

УДК 547.781.4+543.51

## ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛА

XXII. О ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКЕ N'-4-[бис(2-ХЛОРЕТИЛ)АМИНО]БЕНЗИЛИДЕНГИДРАЗИДОВ 4-НИТРОИМИДАЗОЛ-1-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В АЗИН 4-[бис(2-ХЛОРЕТИЛ)АМИНО]БЕНЗАЛЬДЕГИДА

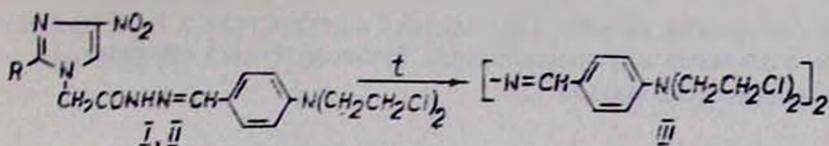
М. А. ИРАДЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН и Н. С. ИРАДЯН

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

Поступило 4 VII 1986

Симметризация в азины является одним из наиболее распространенных превращений гидразонов [1].

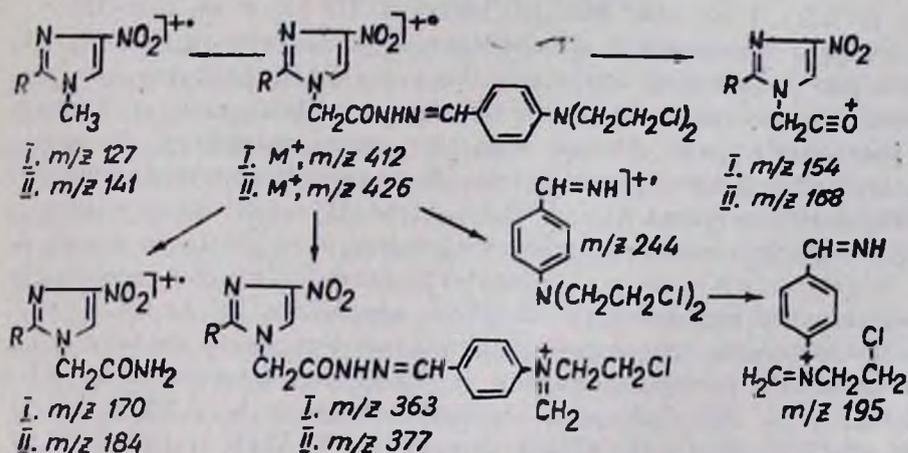
В представленной работе показано, что N'-4-[бис(2-хлорэтил)амино]бензилиденгидразиды 4-нитроимидазол-1-уксусной кислоты (I и II) [2] при температуре плавления (213—215°) перегруппировываются в азин 4-[бис(2-хлорэтил)амино]бензальдегида (III). В пользу этого свидетельствует тот факт, что расплавленные образцы бензилиденгидразидов I и II при повторном нагревании плавятся в интервале 156—162°, что близко к температуре плавления азина III. Из расплавов II выделено вещество, которое по своим характеристикам соответствует азину III, полученному по методу [3].



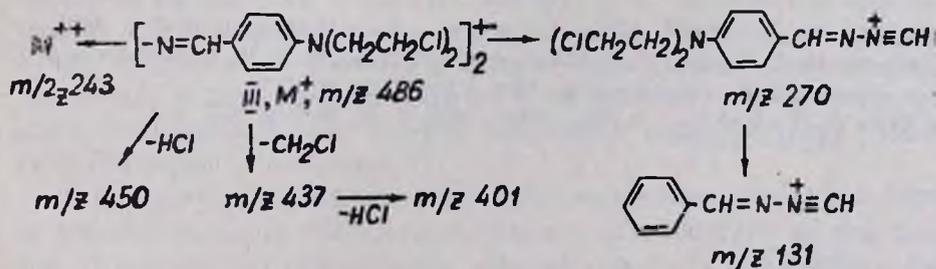
I. R—H; II. R—CH<sub>3</sub>.

Термическая перегруппировка I, II в азин III доказана масс-спектрометрически. В масс-спектрах соединений I, II и их расплавов максимальным по массовому числу является группа пиков ионов с  $m/z$  486, 488, 490, 492, которая характерна для соединений, содержащих четыре атома хлора, и соответствует молекулярной массе азина III. Однако наряду с  $M^+$  и пиками ионов, полученных распадом III, в масс-спектрах присутствуют также пики, соответствующие молекулярным ионам I и II, и фрагменты их дальнейшего распада. Это означает, что как при плавлении, так и при масс-спектрометрировании термическая перегруппировка I и II в III осуществляется частично.

Приведены фрагменты\*, полученные при распаде молекулярного иона гидразидов I, II.

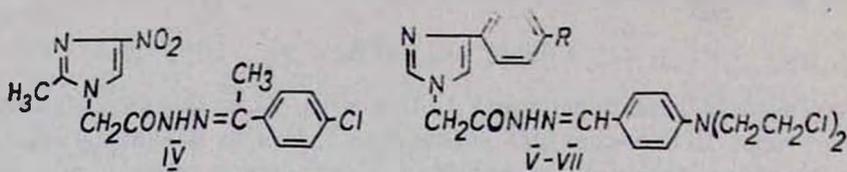


Для сравнения снят масс-спектр азина III. Приведены характеристические ионы распада III, которые присутствуют и в масс-спектрах гидразидов I и II.



\* Здесь и далее для хлорсодержащих фрагментов приводятся массовые числа; соответствующие изотопу Cl<sup>35</sup>.

Для соединений IV—VII [2], близких по структуре к I, II, при температуре плавления и в масс-спектрах не наблюдается образования перегруппировочного продукта III.



V. R = H; VI. R = Cl; VII. R = NO<sub>2</sub>

### Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на спектрометре МХ-1320 при температуре образца 100—110° и 150° в области понижающей коробки.

Азин 4-[бис(2-хлорэтил)амино]бензальдегида (III). А. Получен аналогично [3] из 1 г (0,004 моля) 4-[бис(2-хлорэтил)амино]бензальдегида, 0,06 мл (0,002 моля) гидразина и 20 мл абс. этанола. Выход 0,6 г (61,5%), т. пл. 164—165° (из этанола). По [3] т. пл. 162—164°.

Б. 0,2 г II нагревают до температуры плавления (213—215°). Во избежание разложения образовавшегося азина III расплавление указанного количества проводят на нескольких часовых стеклах. Расплавы растворяют в абс. этаноле и раствор отфильтровывают. Растворитель отгоняют досуха, кристаллический осадок перекристаллизовывают из абс. этанола. Выход 0,06 г (52%), т. пл. 161—163°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с азинном, полученным по методу А.

N'-[α, α-(4-Хлорфенил) этилиден]гидразид 2-метил-1-нитроимидазол-1-уксусной кислоты (IV) получен аналогично [2] из 0,4 г (0,002 моля) гидразида 2-метил-4-нитроимидазол-1-уксусной кислоты, 0,3 г (0,002 моля) 4-хлорацетофенона и 10 мл абс. этанола. Выход 0,4 г (59,7%), т. пл. 305—306° (из этанола). Найдено, %: С 50,15; Н 5,00; N 21,10; Cl 10,31. C<sub>14</sub> H<sub>14</sub> ClN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, % С 50,08; Н 4,20; N 20,86; Cl 10,56.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sztant H. H., Mc Glinnis C. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 7, p. 2890.
2. Ирадян М. А., Ирадян Н. С., Овагимян А. А., Степанян Г. М., Гарибджанян Б. Т., Арсенян Ф. Г. — Хим.-фарм. ж., 1984, т. 18, № 7, с. 807.
3. Willey R. H., Irick G. — J. Org. Chem., 1961, v. 26, № 2, p. 593.

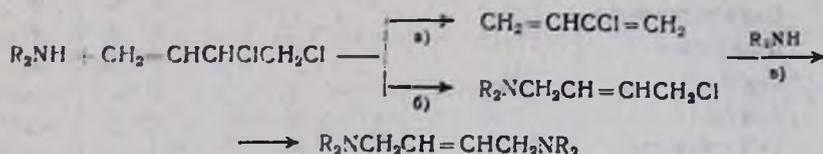
ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА  
В ХЛОРОПРЕН ПОД ДЕЙСТВИЕМ АМИНОВ

Э. М. АСАТРЯН, В. О. КИРАКОСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Неирит», Ереван

Поступило 4 II 1988

3,4-Дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1) под действием вторичных аминов подвергается как нуклеофильному отщеплению с образованием хлоропрена, так и нуклеофильному замещению с переносом реакционного центра [1].



Направления б) и в) подробно были рассмотрены в [1—3]. Учитывая важное практическое значение создания безотходной технологии синтеза хлоропрена [4], в настоящей работе изучено влияние строения аминов и условий проведения реакции на дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен (табл.). Отметим, что литературные данные в этой области [5—10] носят патентный характер, что затрудняет сравнительную оценку этого метода в ряду других каталитических способов дегидрохлорирования [11].

Данные таблицы показывают, что в отличие от третичных алифатических аминов в присутствии первичных и вторичных аминов 3,4-ДХБ-1 подвергается дегидрохлорированию. В этом ряду относительно высокое значение конверсии 3,4-ДХБ-1 (46%) получается при использовании этилендиамина. Наиболее эффективными дегидрохлорирующими агентами оказались вторичные циклические амины, содержащие один гетероатом—пирролидин и пиперидин. Наличие в молекуле амина второго гетероатома (пиперазин, морфолин) заметно понижает выход хлоропрена. Эффективность первичных аминов как дегидрохлорирующих агентов подтверждается также на примере использования циклогексил-амина. В отличие от последнего ароматические амины (анилин, N-метиланилин) в силу меньшей основности не обладают дегидрохлорирующими свойствами. В этом аспекте бензиламин также уступает алициклическим первичным аминам.

На примере доступного и умеренного токсичного морфолина изучено влияние мольного соотношения амина и дихлорбутена на ход реакции. Показано, что при мольном избытке субстрата образования хлоропрена не наблюдается и, наоборот, при использовании 9-кратного мольного избытка амина выход хлоропрена значительно увеличивается. Из таблицы видно, что дипольные растворители существенно способствуют протеканию реакции. Так, в среде гексаметилфосфортриами-

да (ГМФТА) или диметилсульфоксида (ДМСО) при использовании в качестве дегидрохлорирующих агентов пирролидина, этилендиамина, циклогексиламина и пиперидина 3,4-ДХБ-1 практически количественно конвертируется, вместе с этим увеличивается избирательность реакции и с учетом возможности регенерации аминов, несомненно, повышается практический интерес к указанной реакции.

Таблица  
Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 аминами (50°, 1 ч)

Амины	Мольное соотношение 3,4-ДХБ-1 : амин	Растворитель	Мольное соотношение 3,4-ДХБ-1 : растворитель	Конверсия 3,4-ДХБ-1, %	Селективность по хлоропре-ну, %
n-Бутиламин	1:1,1	—	—	30	87
Циклогексиламин	1:1,1	—	—	42	62
Бензиламин	1:1,1	—	—	10	37
Гуанидин	1:1,1	—	—	13	90
Анилин	1:1,1	—	—	—	—
N-Метиланалин	1:1,1	—	—	—	—
Этилендиамин	1:1,1	—	—	46	55
Диэтиламин	1:1,1	—	—	30	31
Пирролидин	1:1,1	—	—	85	64
Пиперидин	1:1,1	—	—	44	44
Морфолин	1:1,1	—	—	36	8
Пиперазин	1:1,1	—	—	13	21
Триэтиламин	1:1,1	—	—	9	—
Пиридин	1:1,1	—	—	5	—
	2:1	—	—	31	—
	1:2	—	—	57	18
	1:5	—	—	68	24
	1:10	—	—	80	27
Морфолин	1:2	ГМФТА	1:0,35	60	50
	1:2	.	1:0,7	70	54
	1:1	.	1:1,5	70	64
	1:2	ДМСО	1:0,7	56	62
	1:2	ДМФА	1:0,7	49	45
	1:2	толуол	1:0,7	21	8
	1:2	ГМФТА	1:0,7	100	96
Циклогексиламин	1:2	ДМСО	1:0,7	100	95
	1:2	ГМФТА <sup>а)</sup>	1:0,7	100	94
	1:2	ГМФТА <sup>б)</sup>	1:0,7	95	91
	1:2	ГМФТА	1:0,7	100	93
Пирролидин	1:2	ГМФТА	1:0,7	100	93
Этилендиамин	1:2	.	1:0,7	100	79
Пиперидин	1:2	.	1:0,7	100	81

а) опыт проводили за 0,5 ч.

б) опыт проводили при 25°.

3,4-ДХБ-1 — продукт производства хлоропрена из бутадиена НПО «Наирит» — перегоняли в вакууме (степень чистоты 99,5%). В круглодонной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции термостатированием, снабженной термометром, обратным холодильником и мешалкой, смесь 6,0 г (0,048 моля) 3,4-ДХБ-1. амина и растворителя в мольных соотношениях, указанных в таблице, перемешивали в течение 0,5—1 ч при 25—50°. По завершении реакции реакционную смесь подвергали ГЖХ анализу на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители апиезон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W). Количественное определение компонентов реакционной смеси проводили методом внутренней нормализации.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гегелян Ж. Г., Нонезян Н. Г., Бошнякова М. И., Мартиросян Г. Т.— Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 2, с. 107.
2. Аракелян Э. М.— Синтез и превращения аммониевых соединений на базе дигалогенидов 1,3-дисков. Автореферат дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Ереван, ИОХ АН Арм.ССР, 1978.
3. Нонезян Н. Г.— О взаимодействии дигалогенидов сопряженных диенов с первичными аминами. Автореферат дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1977.
4. Асатрян Э. М., Киракосян В. О., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.— Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 32.
5. Пат. 50—19527 (1975), Япон./Ивасаки Т., Мацумура Х., Абэ К., Ватанабэ С.— РЖХ, 1976, 19Н17П.
6. Пат. 51—42082 (1976), Япон./Ивасаки Т., Мацумура Х.— РЖХ, 1977, 19Н17П.
7. Пат. 51—42083 (1986), Япон./Ивасаки Т., Мацумура Х.— РЖХ, 1977, 19Н18П.
8. Пат. 13884 (1972), Япон./Ивасаки Т., Мацумура Х., Абэ К., Ватанабэ С.— РЖХ, 1973, 13Н20П.
9. Пат. 55—81822 (1980), Япон./Ито А., Ватанабэ С.— РЖХ, 1981, 20Н14П.
10. Пат. 52-33088 (1977), Япон./Косака Д.— РЖХ, 1978, 8Н25П.
11. Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.— Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 7, с. 413.