

Издається с 1947' г.

Выходит 12 раз в год на русском языке.

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Է Ն Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Ե. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Իսովարյան,  
Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,  
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի  
տեղակալ), Ա. Ս. Նորավյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. քարտուղար),  
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագրիչ)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян, И. А. Варданян,  
С. А. Вартанян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,  
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Манташян,  
С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора), А. С. Норамян, С. С. Саакян  
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян



© Издательство АН Армении  
Армянский химический журнал, 1990

Բ Ո Վ Ա Ն Ի Ա Կ Ո Ի Թ Յ Ո Ի Ն

Ըճգեանուր և ֆիզիկական բիմիս

Մարդոյան Վ. Ա., Մուսայեյան Մ. Վ., Թալսոյան Լ. Ա. — Լուծիչի ազգեցու-  
թյունը երրորդային բուսիկերօջտիգային ուղեկալի ալիֆատիկ ամին-  
ների հետ ակակցիայի վրա . . . . .  
Վարդանյան Թ. Լ., Փարսյան Գ. Վ., Ղուզարյան Թ. Վ., Կուրիցովա Ս. Գ. — Բու-  
սական յուղերի օջտիգային օրինաչափությունները . . . . .

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիս

Բարայան Ն. Ա., Կոստանյան Կ. Ա. — Շիրակի հանքավայրի ցեոլիտների ալտի-  
վացումը թթվի եւաման ջերմաստիճանում . . . . .  
Մնացականյան Վ. Բ., Մայիշեկո Ս. Մ., Բաբայան Ս. Գ., Գրիգորյան Գ. Գ.,  
Զուլումյան Ն. Օ. — Նուրբ մանրացման ազգեցությունը սիլիկատի կա-  
սույցի վրա . . . . .  
Առստամյան Ժ. Մ., Կարիկյան Թ. Ա. — Բրոմի էքսարակցիոն-ֆոտոմետրիկ որո-  
շումը առգամին Շ-ով արտադրական հոսող ջրերում, հողում և բույսերում

Օրգանական բիմիս

Ղուկասյան Ա. Հ., Գալստյան Լ. Խ., Աբրահամյան Մ. Ա., Ալիսիսյան Ա. Ա. — Հետազո-  
տություններ արհեստական թիկարրինոլների շարքում: VIII, 3-Հիզրոջ-  
սի-3-տրիքլորմեթիլ-3 (ՅH)րենդո(ն)ֆուրանոլների և նրանց ացետատների  
սինթեզը . . . . .  
Սամոցուրովա Ա. Գ., Վարդանյան Ս. Օ., Մարգարյան Է. Ա., Նորայրյան Հ. Ա.,  
Պողոսյան Ա. Վ. — Իզոքրոմանի ածանցյալները: X, 1-(1-իզոքրոմանիլ)-  
էթանոլի և Իզոքրոման-1-ացետոքսիմի որոշ Օ-ամինապրոպանոլ տեղա-  
կալված ածանցյալների սինթեզը և ֆարմակոլոգիական հատկությունները  
Հախնազարյան Ա. Հ., Մանուկյան Մ. Ա., Արզումանյան Մ. Հ. — Մի քանի մոնո-  
և բիսպենիցիլինների ստացումը . . . . .  
Համբարձումյան Է. Ն., Համադասյան Գ. Ա., Գովարյան Վ. Վ. — Արիօքսի-  
ադետիցիտանամիդների սինթեզը և նրանց որոշ փոխարկումները . . . . .  
Գովարյան Վ. Վ., Էլիսովյան Կ. Ա., Հակոբյան Ա. Մ. — 1-N-(1'-Օքոի-2',2'-  
տրիքլորէթիլ)ամինա-1,2,4-տրիազոլի սինթեզը և նրա փոխարկումները  
Գուրգարյան Ա. Հ., Առաքելյան Թ. Ա., Թելլեմեզյան Ժ, Ն. — Օ-Ցիանրենզալ-  
զեհիդի համապոլիմերումը ստերոլի հետ . . . . .

Կառն հազոբոլումներ

Բազդասարյան Հ. Բ., Սարկիսովա Ե. Ա., Իճեկյան Մ. Հ. — α-Բրոմիթերի փոխազ-  
դեցությունը որտոֆորմիատների հետ: Խառը ֆորմալների սինթեզ . . . . .  
Տորգովիցկայա Ն. Մ., Մխիթարյան Ս. Ա., Հակոբյան Ա. Կ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. —  
d.l-1,2,3,4-Տետրաքլորբուտանի իզոմերացումը մեզո-1,2,3,4-տետրաքլոր-  
բուտանի . . . . .

Քճնարկման կարգով

Մուրադյան Թ. Մ. — Մենդելեևի պարբերական համակարգի նոր ձևի մասին . . . . .

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

### Общая и физическая химия

|   |     |
|---|-----|
| <i>Маробян В. А., Мусавлян М. В., Тавабян Л. А.</i> — Влияние растворителя на реакции трет-бутилпероксильного радикала с алифатическими аминами . . . . . | 421 |
| <i>Варданян Р. Л., Парсян Г. В., Казарян Р. В., Кудина С. П.</i> — Закономерности окисления растительных масел . . . . .                                  | 427 |

### Неорганическая и аналитическая химия

|   |     |
|---|-----|
| <i>Габаян И. С., Костанян К. А.</i> — Активация цеолитов Ширакского месторождения при температуре кипения кислоты . . . . .               | 431 |
| <i>Мнацаканян В. К., Малышенко С. М., Бабаян С. Г., Григорян Г. Г., Зулумян П. О.</i> — Влияние тонкого помола на структуру силикагеля    | 436 |
| <i>Арстамян Ж. М., Каринян Р. С.</i> — Экстракционно-фотометрическое определение хрома роламинном С в протестах, почвах и растениях . . . | 442 |

### Органическая химия

|   |     |
|---|-----|
| <i>Гукасян А. О., Галстян Л. Х., Аббас Ш. С., Аветисян А. А.</i> — Исследования в области (тригалогетметил)карбинолов. VIII. Синтез замещенных 3-гидрокси-3-тригалометил-2(3Н)бензо/в/фуранонов и их ацетатов . .                                       | 447 |
| <i>Самодурова А. Г., Варданян С. О., Маркарян Э. А., Нораян О. С., Погосян А. В.</i> — Производные изохромана. X. Синтез и фармакологические свойства солей о-амилопропанол замещенных 1-(1'-гидроксиэтил)изохромана и изохроман-1-ацетоксима . . . . . | 451 |
| <i>Ахназарян А. А., Манукян М. А., Арзуманян М. Г.</i> — Синтез некоторых моно- и биспептидинов . . . . .   | 456 |
| <i>Амбарцумян Э. Н., Амазасян Г. С., Довлатян В. В.</i> — Синтез и некоторые превращения арилоксипацетилцианамидов . . . . .  | 460 |
| <i>Довлатян В. В., Элиазян К. А., Акопян А. М.</i> — Синтез 4-N(1-окси-2',2'-трихлорэтил)амино-1,2,4-триазола и его превращения . . . . .   | 463 |
| <i>Дургарян А. А., Аракелян Р. А., Терлемезян Ж. Н.</i> — Сополимеризация о-диалбензальдегида со стиролом . . . . .   | 468 |

### Краткие сообщения

|   |     |
|---|-----|
| <i>Багдасарян Г. Б., Саркисова Е. А., Инджикян М. Г.</i> — Взаимодействие α-бромэфиров с ортоформиатами. Синтез смешанных формалей . .                      | 473 |
| <i>Торговицкая Н. М., Мхитарян С. А., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т.</i> — Изомеризация d,l-1,2,3,4-тетрахлорбутана в мезо-1,2,3,4-тетрахлорбутан . . . . . | 475 |

### В порядке дискуссии

|   |     |
|---|-----|
| <i>Мурадян Р. М.</i> — О новой форме таблицы Менделеева . . . . . | 478 |
|---|-----|

## CONTENTS

## General and Physical Chemistry

- Mardoyan V. A., Musaelian M. V., Tavadian L. A.* — The Solvent Influence on the Reaction of *tert*-Butyl Peroxy-Radical with Aliphatic Amines . . . . . 421
- Vardanian R. L., Parslan G. V., Kazarian R. V., Kudinova S. P.* — The Regularities of Oxidation of Vegetable Oils . . . . . 427

## Inorganic and Analytical Chemistry

- Babayan N. S., Kostantian K. A.* — Activation of Zeolites from Shirak Deposit at Acid's Boiling Point . . . . . 431
- Mnatsakanian V. K., Malysenko S. M., Babayun S. G., Grigorian G. G., Zoulumtan N. O.* — The Influence of Fine Grinding on the Silica Structure . . . . . 436
- Arstamian Zh. M., Karintan R. S.* — Extraction-Photometric Determination of Chromium by Rhodamine S in Waste Waters, Soil and Plants . . . . . 442

## Organic Chemistry

- Ghoukaslan A. H., Galstian L. Kh., Abbas Sh. S., Avetisyan A. A.* — Investigation in the Field of Trihalomethyl Alcohols. VIII. The Synthesis of Saturated Benzo[b]Furanons . . . . . 447
- Samodurova A. G., Vartanian S. O., Markarian E. A., Noravjan H. S., Poghosyan A. V.* — Isochroman Derivatives. X. Synthesis and Pharmacological Properties of Some *o*-Aminopropanol-Substituted Derivatives of 1-(1-Isochromanyl)Ethanol and Isochroman-1-acetoxime . . . . . 451
- Hakhnazarian A. H., Manukyan M. A., Arzumantian M. H.* — Synthesis of Some Mono- and Bispenicillins . . . . . 456
- Hambartsoumian E. N., Hamzasyan G. S., Dovlatian V. V.* — Synthesis and Some Reactions of Aryloxyacetylcyanamides . . . . . 460
- Dovlatian V. V., Eltazian K. A., Hakopian A. M.* — 4-N-(1'-oxy-2',2',2'-Trichloroethyl)amine 1,2,4-triazole Synthesis and its Transformation . . . . . 463
- Durgarian A. H., Arakelian R. A., Terlemeztan Zh. N.* — Copolymerization of *o*-Cyanbenzaldehyde with Styrene . . . . . 468

## Short Communications

- Baghdassarlan H. B., Sarkisova E. A., Injtkan M. H.* — Interaction of the  $\alpha$ -Bromoethers with Orthoformates. Synthesis of Non-Symmetric Formales . . . . . 473
- Torgovitskaya N. M., Mkhitarian S. A., Hakopian S. K., Martrossian G. T.* — Isomerization of *d,l*-1,2,3,4-Tetrachlorobutane to *mezo*-1,2,3,4-Tetrachlorobutane . . . . . 479

## As a Matter for Discussion

- Muradian R. M.* — Novel Variant of Periodic Table of Elements . . . . . 478

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.127

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИИ  
ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА С  
АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

В. А. МАРДОЯН, М. В. МУСАЕЛЯН и Л. А. ТАВАДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 II 1990

Кинетическим методом ЭПР с импульсным введением реагентов исследовано влияние растворителя на реакции трет-бутилпероксильного радикала с алифатическими аминами. Показано, что растворители, образующие комплексы с аминами посредством неподеленной пары электронов (НПЭ) атома азота, значительно снижают их реакционную способность к пероксильному радикалу. Получена количественная зависимость между константой скорости реакции и электрофильностью среды:  $\lg K_p = a + \beta \cdot E$ . Найдена корреляция между степенью влияния среды на реакцию аминов с пероксильным радикалом и реакционной способностью аминов.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 13.

Необходимость развития представлений, выдвинутых в наших работах [1, 2] и известных из работ [3, 4], о влиянии среды на бимолекулярные радикальные реакции диктует проведение исследования на новых модельных элементарных реакциях. С этой точки зрения определенный интерес представляет реакция отрыва атома водорода (ОАВ) трет-бутилпероксильным радикалом ( $RO_2$ ) от  $\alpha C-H$ -связи алифатического амина.

Как показано в работе [5], реакционная способность амина во многом обусловлена неподеленной парой электронов. Известно также [6, 7], что амины участвуют в процессах комплексообразования с растворителем в основном за счет неподеленной пары электронов атома азота. Представляется важным исследование влияния среды на реакцию, где фрагмент молекулы, в данном случае атом азота, активировывает радикальную реакцию и одновременно способствует образованию ассоциатов со средой.

Целью настоящей работы является изучение влияния сольватационных свойств среды на реакцию ОАВ радикалом  $RO_2$  от  $\alpha C-H$ -связи пентил-, дибутил- и трибутиламина с использованием кинетического метода ЭПР с импульсным введением реагентов [1].

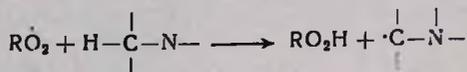
Экспериментальная часть

Кинетический метод ЭПР с импульсным введением реагентов, с помощью которого в данной работе определяли значения констант  $K_p$  скорости реакции радикалов  $RO_2$  с пентиламином (ПА), дибутиламином (ДБА) и трибутиламином (ТБА) в различных растворителях, описан в работе [1]. Эксперименты проводили в интервале температур от 220 до 264 К. При изучении влияния растворителя использовали

смесь исследуемого растворителя с гептаном (3:1). Средние значения констант скорости реакций в различных растворителях при 241 К определяли из результатов 6-кратного воспроизведения опытов. Ошибка определения значения  $K_p$  (стандартное отклонение) составляла 15% от величины  $K_p$ . Используемые в работе растворители очищали с помощью стандартных методов [8]. Амины очищали по методике, описанной в [9]. Параметры корреляционного уравнения и аррениусовские параметры определяли с помощью стандартных программ ЭВМ.

### Обсуждение результатов

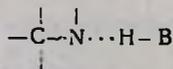
В работе [5] показано, что в случае, когда реакционной средой является инертный растворитель гептан, наблюдаемая константа скорости реакции относится к следующей лимитирующей стадии:



Из табл. 1 видно, что значения  $K_p$  (константа скорости, отнесенная к одной из равноценных  $\alpha\text{C}-\text{H}$ -связей в данном амине) изучаемых реакций в различных растворителях по сравнению с гептаном значительно изменяются, причем как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения  $K_p$ . Согласно выводам работы [2], сольватация радикалов  $\text{RO}_2$  растворителем, если она имеет место, не влияет на реакции ОАВ от бензальдегида радикалом  $\text{RO}_2$ . Можно предположить, что это справедливо и для изучаемой реакции, т. к. сравниваемые реакции протекают в одинаковых условиях  $209 < T < 263 \text{ K}$ ,  $[\text{RO}_2] = 10^{-5} \text{ моль/л}$ . Влияние растворителя на изучаемую реакцию связано в основном со специфической сольватацией молекул амина, поскольку, как видно из табл. 1, при переходе, например, от гептана к хлорбензолу и 1,2-дихлорэтану, параметры специфической сольватации которых близки, значение  $K_p$  практически не изменяется, при этом параметр неспецифической сольватации  $\mathcal{E}$  изменяется значительно.

Этот факт согласуется с выводами, полученными нами в работе [2], где показано отсутствие влияния  $\mathcal{E}$  на реакцию *трет*-бутилпероксильных радикалов с бензальдегидом и фенолом.

Алифатические амины через НПЭ атома азота образуют с электрофильными растворителями (НВ) достаточно прочную водородную связь типа [6].



Поэтому для изучаемых реакций следовало бы ожидать корреляцию между  $K_p$  и параметром  $E$ , характеризующим электрофильность среды. В табл. 2 приведены результаты однопараметрового линейного корреляционного анализа между  $\lg K_p$  и  $E$  по уравнению:

$$\lg K_p = \alpha + \beta \cdot E$$

Из таблицы видно, что, во-первых, за исключением растворителей 6, 8—10 (табл. 1), имеющих большие значения параметра нуклеофильности  $B$ , значения коэффициента корреляции— $r$  для всех трех аминов существенно возрастают (табл. 2). Во-вторых, значения  $\beta$  в корреляционном уравнении для всех аминов меньше нуля, т. е. при увеличении  $E$   $K_p$  уменьшается. Это наглядно видно также из рис. 1, где изображена зависимость  $\lg K_p$  от  $E$  в случае дибутиламина. Следует отметить, что нерасоматриваемые точки 6, 8—10 лежат выше корреляционной кривой (рис. 1), что означает увеличение значения  $K_p$  при увеличении значения параметра  $B$ .

Таблица 1

Парциальные константы скорости реакций  $RO_2$  с трибутиламино, дибутиламино, пентиламино в различных растворителях при 241 К и сольватационные характеристики растворителей

| №№<br>п/п | Растворитель                 | $\mathcal{E}$ | $E$  | $B$ | $K_p$ (241 К), л/моль·с |      |      |
|-----------|------------------------------|---------------|------|-----|-------------------------|------|------|
|           |                              |               |      |     | ТБА                     | ДБА  | ПА   |
| 1         | Гептан                       | 1,92          | 0    | 0   | 0,12                    | 0,44 | 0,12 |
| 2         | Толуол                       | 2,38          | 0,13 | 58  | 0,19                    | 0,42 | 0,12 |
| 3         | Хлорбензол                   | 6,18          | 0    | 38  | 0,10                    | 0,30 | 0,13 |
| 4         | 1,2-Дихлорэтан               | 13,4          | 3,0  | 40  | 0,10                    | 0,30 | 0,09 |
| 5         | Хлороформ                    | 6,56          | 3,28 | 14  | 0,08                    | 0,16 | 0,12 |
| 6         | Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир | 6,47          | 0    | 285 | 0,22                    | 0,81 | 0,24 |
| 7         | Этилацетат                   | 6,82          | 1,6  | 170 | 0,16                    | 0,28 | 0,20 |
| 8         | Ацетон                       | 26,2          | 2,1  | 224 | 0,24                    | 0,66 | 0,23 |
| 9         | Метилэтилкетон               | 23,3          | 2,0  | 209 | 0,18                    | 0,73 | 0,26 |
| 10        | Бутиловый спирт              | 25,3          | 10,3 | 231 | 0,14                    | 0,31 | 0,13 |
| 11        | Валериан. кислота            | 7,18          | 14,6 | 139 | 0,01                    | 0,02 | 0,01 |
| 12        | Нитрометан                   | 38,6          | 5,1  | 65  | 0,03                    | 0,14 | 0,04 |

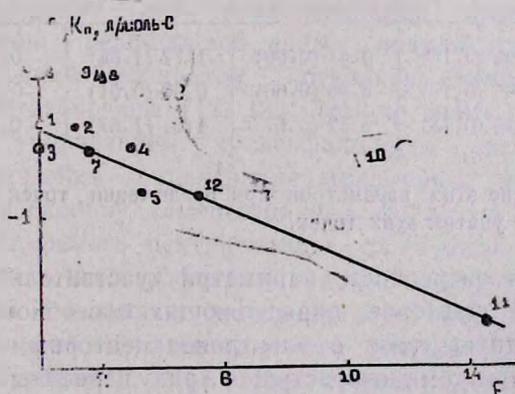
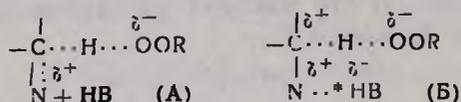


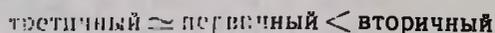
Рис. Зависимость логарифма констант скорости реакций *трет*-бутилпероксильных радикалов с дибутиламино от значений параметров  $E$  растворителей.  $\blacktriangle$  — не включенные в корреляцию экспериментальные точки. Нумерация растворителей соответствует нумерации в табл. 1.

Уменьшение значения  $K_n$  в растворителях, имеющих высокое значение  $E$ , можно объяснить тем, что НПЭ атома азота амина образует водородную связь с электрофильной молекулой растворителя. при этом частично или полностью лишаясь способности стабилизировать положительный заряд, образующийся в переходном состоянии изучаемой реакции [5]. Это означает уменьшение веса благоприятной для данной реакции резонансной структуры А и увеличение веса неблагоприятной структуры Б в переходном состоянии.



Таким образом, уменьшение значения  $K_n$  от увеличения значения  $E$ —еще один аргумент в пользу сделанного в работе [5] заключения о значительной роли НПЭ атома азота в РС  $\alpha\text{C}-\text{H}$ -связи амина в реакции ОАВ радикалом  $\text{RO}_2$ .

Из значений  $K_n$  в гептане, приведенных в табл. 1, следует, что РС аминов возрастает в ряду:



Соответственно этому порядку растет значение параметра  $\beta$  в корреляционном уравнении (табл. 2), т. е. константа скорости  $K_n$  более реакционноспособного амина (ДБА) при увеличении значения параметра  $E$  уменьшается в большей степени. Это связано с тем, что реакционная способность аминов в реакциях ОАВ и его способность сольватироваться с растворителем обусловлена одной и той же причиной, а именно, наличием НПЭ у атома азота в амине.

Таблица 2

Параметры  $\alpha, \beta$  корреляционного уравнения  $\lg K_n = \alpha + \beta \cdot E$ :  
 $r$  — коэффициент корреляции,  $S$  — стандартное отклонение

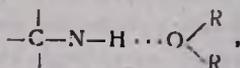
| Амины | $r^*(r)$    | $S^*(S)$    | $\alpha^*(\alpha)$ | $\beta^*(\beta)$ |
|-------|-------------|-------------|--------------------|------------------|
| ТБА   | 0,92 (0,76) | 0,41 (0,60) | 1,77 (1,65)        | -0,16 (-0,14)    |
| ДБА   | 0,93 (0,79) | 0,26 (0,66) | 0,90 (0,61)        | -0,22 (-0,17)    |
| ПА    | 0,96 (0,78) | 0,32 (0,57) | 1,81 (1,67)        | -0,16 (-0,14)    |

\* Значение этих параметров при исключении точек 6, 8, 9, 10; в скобках — с учетом этих точек.

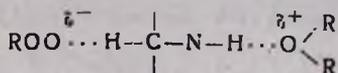
Наблюдаемая очередность параметра чувствительности связана с наложением двух факторов, определяющих способность амина образовывать водородную связь с электроноакцепторным растворителем: электронодонорность аминов, растущая в ряду первичный < вторичный < третичный [10], и стерический фактор—в ряду третичный < вторичный < первичный [11].

Несколько неожиданным является увеличение значения  $K_n$  в нуклеофильных растворителях (табл. 1 и рис. 1), поскольку, как пра-

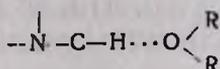
вило, специфическая сольватация реагентов растворителем приводит к уменьшению константы скорости бимолекулярной радикальной реакции [3]. Наибольшее увеличение значения  $K_p$  изучаемой реакции происходит в ди-*n*-бутилэфире, параметр нуклеофильности которого имеет максимальное значение в изучаемых растворителях (табл. 1). Увеличение значения  $K_p$  в данном случае можно объяснить образованием водородной связи типа:



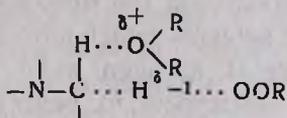
что может привести в переходном состоянии реакции (I) к образованию благоприятной для реакции резонансной структуры:



Не исключено также, что увеличение значения  $K_p$  обусловлено образованием водородной связи между  $\alpha\text{C}-\text{H}$ -связью амина, обладающей слабой кислотностью, и нуклеофильным растворителем.



Данный комплекс приводит к образованию благоприятной для реакции (I) резонансной структуры в переходном состоянии.



В пользу весомой роли комплекса с участием  $\text{C}-\text{H}$ -связи говорит факт увеличения значения  $K_p$  для ТБА, в молекуле которого отсутствует  $\text{NH}$ -группа, в растворителях с большими значениями параметра нуклеофильности—В.

При рассмотрении роли самоассоциации аминов в изучаемой реакции в данной реакционной среде появляются затруднения в оценке концентрации ассоциатов, поскольку имеющиеся литературные данные противоречивы [12, 13]. Тем не менее, факт увеличения значения  $K_p$  с увеличением нуклеофильности растворителя нельзя объяснить увеличением концентрации мономерных молекул аминов в данной среде, поскольку самоассоциация амина не приводит к блокированию реакционного центра амина— $\alpha\text{CH}$ -связи.

Таким образом, электрофильные растворители, образующие комплексы с амином с помощью неподеленной пары электронов атома азота амина, значительно снижают его реакционную способность к пероксильному радикалу. При этом степень влияния электрофильности среды коррелирует с реакционной способностью алифатических аминов. Константа скорости реакции аминов с трет-бутилпероксильным радикалом растет в среде с повышенной нуклеофильностью.

Վ. Ա. ՄԱՐԴՅԱՆ, Մ. Վ. ՄՈՒՍԱԵԼԻԱՆ և Լ. Ա. ԹԱՎԱԴԻԱՆ

Նվաճությունների իմպուլսային ներարկմամբ կինետիկ էՊՌ եղանակով ուսումնասիրվել է երրորդային բուտիլպերօքսիդային ռադիկալի ալիֆատիկ ամինների հետ փոխազդեցության վրա լուծիչի ազդեցությունը: Ցույց է տված, որ ազոտի ատոմի շրջափակում է էլեկտրոնների միջոցով ամինների հետ կոմպլեքս առաջացնող լուծիչները զգալիորեն փոքրացնում են նրանց ռեակցիոնունակությունը պերօքսիդային ռադիկալի նկատմամբ: Ստացված է քանակական կախվածություն ռեակցիայի արագության հաստատունի և միջավայրի էլեկտրոֆիլության միջև՝  $\lg K_n = \alpha + \beta \cdot E$ : Բացահայտված է առաջարկված է երրորդային բուտիլպերօքսիդային ռադիկալի ամինների հետ ռեակցիայի արագության մեծացման փաստը բարձր նուկլեոֆիլություն ունեցող միջավայրերում:

Բացահայտված է կորելյացիա ամինների պերօքսիդային ռադիկալի հետ ռեակցիայի վրա միջավայրի ազդեցության աստիճանի և ամինների ռեակցիոնունակության միջև:

## THE SOLVENT INFLUENCE ON THE REACTIONS OF *tert*-BUTYL PEROXY-RADICAL WITH ALIPHATIC AMINES

V. A. MARDOYAN, M. V. MUSAELIAN and L. A. TAVADIAN

By the kinetic ESR method with pulse introduction of the reagents the influence of the solvent on the title reaction has been studied. It has been shown that the solvents which form the complexes with amines due to unpaired electrons of nitrogen atom considerably decrease the reactivity of the amines in respect to peroxy-radical. The relationship between the reaction rate constant and the electrophilicity of the medium described by  $\lg K_n = \alpha + \beta E$  equation has been obtained. The phenomenon has been observed and the explanation of such—the increase of the reaction rate in the medium with the increased nucleophilicity has been given.

The correlation between the level of medium influence on the reaction and the reactivity of the amines has been observed.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, № 8, с. 1107.
2. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1986, т. 5, № 10, с. 1377.
3. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус Э. К. — Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М., Наука, 1973, 279 с.
4. Энтелс С. Г., Тигер Р. П. — Кинетика реакций в жидкой фазе. М., Химия, 1973, 416 с.
5. Тавадян Л. А., Мусаелян М. В., Мардоян В. А. — Хим. физика, 1990, т. 9, № 6, с. 806.
6. Погорелый В. К., Вишнякова Т. Б. — Усп. хим., 1984, т. 53, с. 1985.
7. Wong K. F., Ng S. — J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 1975, v. 71, p. 622.
8. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 30.

9. Саматов У. Я., Александров А. Л., Ахунов И. Р. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, № 10, с. 2254.
10. Рэмсден Э. Н. — Начало современной химии. Л., Химия, 1989, 784 с.
11. Пальм В. А. — Основы количественной теории органических реакций. Л., Химия 1977, 359 с.
12. Пестерева В. И., Агашкин О. В. — ЖПС, 1988, т. 49, № 2, с. 278.
13. Царевский Н. А., Царевская М. Н. — ЖФХ, 1979, т. 53, № 8, с. 1967.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 427—431 (1990 г.)

УДК 541.127

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Р. Л. ВАРДАНЯН, Г. В. ПАРСЯН, Р. В. КАЗАРЯН и С. П. КУДИНОВА

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «РЕАХРОМ», Ереван  
Краснодарский политехнический институт

Поступило 5 VI 1989

Изучены закономерности окисления растительных масел в хлорбензоле. Определены концентрации токоферолов в исходных маслах, а также значения параметров окисляемости ( $[M] \cdot k_2 / \sqrt{k_6}$ ) и температурной зависимости скорости зарождения цепей и окисления в аррениусовых координатах.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

Сроки годности растительных масел во многом зависят от наличия в них природных антиоксидантов (токоферолов) и от скорости их окисления. Естественно, что концентрации ингибиторов будут разными в различных маслах, полученных по той или иной технологии и имеющих различную степень чистоты. По той же причине окисляемости этих продуктов могут сильно отличаться друг от друга.

Целью настоящей работы являлось определение концентрации ингибиторов в растительных маслах, изучение кинетических закономерностей окисления, определение стехиометрических коэффициентов ингибирования ряда фенолов в процессе окисления этих веществ и установление механизма генерирования радикалов в исследуемых системах.

Объектами исследования были подсолнечное рафинированное высокоолеиновое (ПРМ), подсолнечное дезодорированное (ПЛМ) и кукурузное дезодорированное (КДМ) масла. Опыты по окислению проводили на манометрической установке с автоматической регулировкой давления [1], в интервале температур 333—383 К. В качестве растворителя использовали хлорбензол. Иницирование осуществляли азоди-изобутиронитрилом (АИБН,  $k_p = 10^{15} \exp(-127280/RT)$  [2], здесь и далее энергия активации в Дж). Способы очистки АИБН, хлорбензола и фенолов описаны в [3].

Концентрацию природных антиоксидантов в растительных маслах определяли из данных по иницированному окислению с использованием уравнения [4]:

$$\tau = f \cdot [\text{InH}] / V_i, \quad (1)$$

где  $\tau$  — период индукции поглощения кислорода,  $V_i$  — скорость иницирования;  $[InH]$  — концентрация ингибитора,  $f$  — стехиометрический коэффициент ингибирования.

На рис. 1а представлены кинетические кривые поглощения кислорода иницированного окисления ПРМ. Видно, что наблюдаются четко выраженные периоды индукции, которые спрямляются (рис. б)

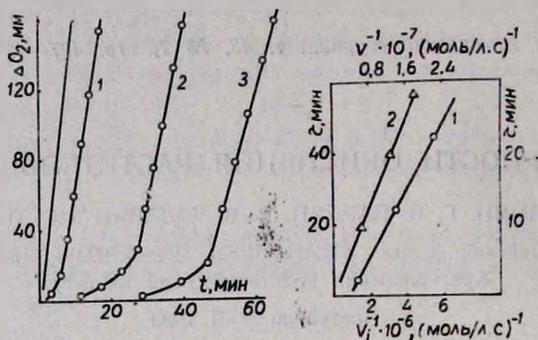


Рис. 1. а) Кинетические кривые поглощения кислорода ПРМ (50 об. % в хлорбензоле) при  $V_i = 6,7 \cdot 10^{-7}$  (1);  $3 \cdot 10^{-7}$  (2) и  $1,8 \cdot 10^{-7}$  (3) моль/л·с. б) Зависимость периодов индукции окисления ПРМ от скорости иницирования при  $[PRM] = 50$  об. % в хлорбензоле (1) и 12,5 об. % в кумоле (2),  $T = 348$  К.

в координатах уравнения (1). Наклон этой прямой характеризуется концентрацией ингибитора ( $f \cdot [InH]$ ). Аналогичные зависимости были получены для остальных изученных масел. Выяснилось, что во всех маслах содержатся ингибиторы, концентрации которых приведены в таблице. При расчете  $[InH]$  предполагалось, что для токоферолов  $f = 2$ . Обнаруженные концентрации ингибиторов совпадают с результатами работы [5]. Количество ингибиторов в маслах определялось также по иницированному окислению кумола в присутствии небольших количеств масел. Обнаружено, что окисление кумола в присутствии растительного масла протекает с периодом индукции, величина которого растет с ростом концентрации масла и уменьшается с увеличением скорости иницирования (рис. 1б, прямая 2). Измеренные этим способом концентрации ингибиторов приведены в таблице. Как видно, значения  $[InH]$ , измеренные методом непосредственного окисления масел (МОМ), примерно в 1,5 раза больше, чем измеренные методом окисления кумола (МОК). Этот факт мы объясняем уменьшением константы скорости иницирования ( $k_i$ ) АИБН при переходе от раствора кумола к раствору масла.  $k_i$  для АИБН были измерены по периодам индукции иницированного окисления очищенных от природных ингибиторов ПРМ и кумола в присутствии  $\alpha$ -нафтола. Выяснилось, что в действительности значение  $k_i$  в кумоле ( $8,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ) примерно в 1,5 раза больше, чем в масле ( $6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ).

С целью определения окисляемости (отношение констант скоростей реакций продолжения  $RO_2 + M \xrightarrow{k_3}$  и обрыва  $RO_2 + RO_2 \xrightarrow{k_8}$

целей) и кинетических закономерностей окисления природных масел опыты проводились с образцами, предварительно очищенными от ингибиторов. Оказалось, что скорости поглощения кислорода при инициированном окислении исследованных веществ описываются уравнением

$$V_{O_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_0}} [M] (V_i + V_{i0})^{1/2}, \quad (2)$$

где  $k_2/\sqrt{k_0}$  — параметр окисляемости,  $[M]$  — концентрация растительного масла,  $V_{i0}$  — скорость образования первичных радикалов по реакции  $[M]$  с кислородом. Растительное масло представляет собой смесь пяти и более компонентов и, по существу, мы имеем дело с окислением не индивидуального вещества, а многокомпонентной смеси, поэтому в уравнении (2) отношения  $k_2/\sqrt{k_0}$  и  $[M]$  являются эффективными величинами. По этой же причине за меру окисляемости принимали произведение  $(k_2/\sqrt{k_0} \cdot [M])_{эф.}$ . Значения при 348 К,

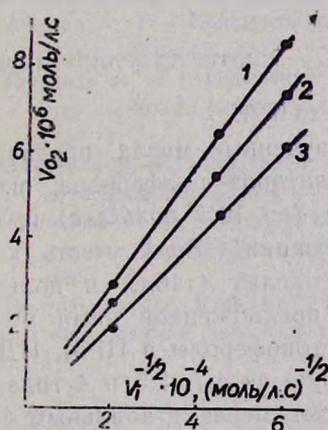


Рис. 2. Зависимость скорости поглощения кислорода, окисляющегося ПРМ (1), ПДМ (2) и КДМ (3), от скорости инициирования. Концентрация масла 50 об. % в хлорбензоле, 348 К.

Таблица  
Концентрации ингибиторов (токоферолов) в растительных маслах и значения параметров их окисляемости (50 об. % масла в хлорбензоле)

| Масло | Концентрация [InF] · 10 <sup>4</sup> , моль/л |      | $\frac{k_2}{\sqrt{k_0}} [M] \cdot 10^2$ , (моль/л · с) <sup>1/2</sup> |
|-------|---|------|---|
|       | МОМ   | МОК  |   |
| ПРМ   | 5,5   | 3,7  | 1,4   |
| ПДМ   | 8,8   | 5,8  | 1,2   |
| КДМ   | 25,0  | 14,0 | 10,0  |

рассчитанные по ур. (2) на основе данных рис. 2, приведены в таблице. Исходя из этих данных следует, что из изученных масел наименее стабильным является подсолнечное рафинированное масло. Однако стабильность органических веществ будет зависеть также и от скорости зарождения первичных радикалов  $v_{i0}$  (ур. 2). В данной работе  $v_{i0}$  определяли методом ингибированного окисления и с использованием уравнения (1). В качестве ингибитора использовали  $\alpha$ -нафтол, предполагая, что  $f = 2$ . В интервале температур 368—384 К соответственно получено:

$$1. \text{ Для ПРМ } V_{i0} = 1,1 \cdot 10^{15} \exp(-150000 \pm 1000/RT) \text{ моль/л}\cdot\text{с} \quad (3)$$

$$2. \text{ Для ПДМ } V_{i0} = 1,6 \cdot 10^{16} \exp(-145000 \pm 1000/RT) \text{ моль/л} \cdot \text{с} \quad (4)$$

$$3. \text{ Для КДМ } V_{i0} = 4,0 \cdot 10^{14} \exp(-146000 \pm 1000RT) \text{ моль/л} \cdot \text{с} \quad (5)$$

Высокие значения энергии активации зарождения цепей связаны с полярностью среды [3].

Начальные скорости автоокисления, когда разветвлением цепей можно пренебречь, для ПРМ и КДМ ([М] = 50 об.%) в этом же температурном интервале в аррениусовых координатах выражаются уравнениями:

$$1. \text{ Для ПРМ } V_{O_2} = 9,12 \cdot 10^8 \exp(-97700 \pm 1600/RT) \text{ моль/л} \cdot \text{с} \quad (6)$$

откуда, учитывая уравнения (2) и (3), нетрудно получить, что:

$$E_2 - \frac{1}{2} K_0 = 97,7 - \frac{1}{2} K_i = 22,7 \text{ кДж/моль.}$$

$$2. \text{ Для КДМ } V_{O_2} = 1,58 \cdot 10^9 \exp(-100000 \pm 2000/RT) \text{ моль/л} \cdot \text{с} \quad (7)$$

и  $E_2 - \frac{1}{2} E_0 = 38,0 \text{ кДж/моль}$ , где  $E_2$  и  $K_0$  — соответственно энергии активации реакции продолжения и обрыва цепей.

Из уравнений (3) — (7) следует, что изученные масла, предварительно очищенные от природных стабилизаторов-токоферолов, окисляются с достаточно большими скоростями (до  $10^{-5}$  моль/л · с) и, естественно, возникает проблема их стабилизации. Если учесть концентрации токоферолов в исследованных маслах (табл.) и пользоваться уравнениями (1), (3) — (5), то по предложенной нами методике [6] нетрудно показать, что при 298 К токоферолы в ПРМ, ПДМ и КДМ полностью расходуются соответственно за 1,7; 2,5 и 4 года.

Таким образом, из исследованных масел менее стабильным является ПРМ. Для его стабилизации изучены ингибирующая способность  $\alpha$ -нафтола (I), 1,3,5-трис(2,6-ди-трет-бутил-1-гидроксibenзил) мезитилена (II), ионола (III) и бутилоксианизола (IV). Активности этих ингибиторов оценивали по стехиометрическим коэффициентам ингибирования  $f$ . Параметры  $f$  определены из инициированного окисления ПРМ в присутствии различных концентраций ингибиторов с использованием уравнения (1). Опыты показали, что  $f = 2; 5; 2$  и  $1,5$  соответственно для ингибиторов I—IV. Эти результаты дают основание считать, что для стабилизации растительных масел, в частности ПРМ, можно использовать ингибитор II, для которого  $f$  в 2,5 раза больше по сравнению с токоферолами, находящимися в исходных маслах.

#### ՐՈՒՍԱԿԱՆ ՅՈՒՂԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Գ. Վ. ՓԱՐՄՅԱՆ, Ռ. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ Լ Ս. Պ. ԿՈՒԴԻՆՈՎԱ

Ուսումնասիրված է բուսական յուղերի օքսիդացումը քլորբենզոլում: Որոշված են բնական ինհիբիտորների քանակութունը ելային յուղերում,

նրանց օքսիդացման ընդունակությունը բնութագրող  $k_2/\sqrt{k_0}$  հարաբերությունը, ինչպես նաև ռադիկալների ծնման և օքսիդացման արագության շերտաժամային կախվածությունը:

## THE REGULARITIES OF OXIDATION OF VEGETABLE OILS

R. L. VARDANIAN, G. V. PARSIAN, R. V. KAZARIAN and S. P. KUDINOVA

The regularities of oxidation of vegetable oils in chlorobenzene solutions have been studied. Tocopherols concentrations in the initial oils as well as the parameters of oxidation process ( $k_2/\sqrt{k_0}$ ) and temperature dependences of the chains, generation rate and the oxidation process in Arrenius coordinates have been determined.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Цепалов В. Ф., Шляпинтох В. Я. — ДАН СССР, 1959, т. 124, № 3, с. 883.
2. Денисов Е. Т. — Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971.
3. Варданян Р. Л. — Окисление холестеринных эфиров: кинетика, механизм, физические свойства. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. д. хим. наук. Черноголовка, 1986.
4. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
5. Кудинова С. П. — Технология получения растворов β-каротина в растительных маслах. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Краснодар, 1986.
6. Инструкция РД 6 09-31-87. Порядок изучения и установления гарантийных сроков хранения химических реактивов и особо чистых химических веществ. М., 1987.

*Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 431—435 (1990 г.)*

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.67

## АКТИВАЦИЯ ЦЕОЛИТОВ ШИРАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ КИПЕНИЯ КИСЛОТЫ

Н. С. БАБАЯН и К. А. КОСТАНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 14 II 1990

Исследована кислотная активация (соляная кислота) природных цеолитов Ширакского месторождения при температуре кипения кислоты при различных концентрациях кислоты, временах выщелачивания, гранулометрических составах. Показано, что при кипении кислоты декатионирование и деалюминирование происходят значительно глубже, чем при комнатной температуре. Исследованы физико-химические свойства полученных продуктов.

Рис. 3, табл. 3, библиограф. ссылки 4.

Процесс активации цеолитов нами изучен в двух режимах: 1) при комнатной температуре без перемешивания, 2) при температуре кипения кислоты перемешиванием пульпы естественными восходящими потоками кипящей кислоты. В предыдущей статье [1] были описаны закономерности выщелачивания различных катионов при комнатной температуре. В данной статье описывается декантирование и деалюминирование при температуре кипения кислоты. Установлено, что в общем случае закономерности повторяются.

Активация проводилась следующим образом: навеска цеолита помещалась в колбу, заливалась кислотой необходимой концентрации и Ж:Т. Колба с пульпой нагревалась до кипения кислоты, при этой температуре выдерживалось необходимое время. Перемешивание происходило восходящими потоками кипящей пульпы. Для сохранения концентрации неизменной колбы были снабжены обратными холодильниками.

В табл. 1 приводятся параметры исследования процесса активации.

Таблица 1

| П а р а м е т р               |                   |
|-------------------------------|-------------------|
| Температура                   | $t_{\text{кип}}$  |
| Применяемая кислота           | HCl               |
| Концентрация раствора, моль/л | 1,0; 2,0; 3,0;    |
| Время выщелачивания, ч        | 0,5; 1; 2; 3      |
| Гран. состав, мм              | 0,07; 0,23; 0,47; |
|                               | 0,94; 1,87; 3,75  |
| Ж:Т пульпы                    | 6:1               |

В качестве первичного контроля хода выщелачивания было принято определение плотности раствора до и после процесса. После окончания кислотной обработки мелкие фракции (0,07—0,47 мм) фильтровались, крупные (0,94—3,75 мм) декантировались, затем осадок промывался кипяченой водой до нейтральной реакции. После сушки изучались рентгенограммы полученных материалов (ДРОН-5), их удельная поверхность, термостабильность. Все полученные образцы подвергались химическому анализу.

Таблица 2

| Образец | Гран. сост., мм | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | ппп  | Σ      |
|---------|-----------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------|--------|
| Исходн. |                 | 70,10            | 0,26             | 13,20                          | 2,40                           | 4,30 | 0,60 | 2,07              | 2,30             | 4,96 | 100,10 |
| I       | 0,07            | 75,90            | 0,26             | 7,89                           | 1,01                           | 3,14 | 0,23 | 0,43              | 0,80             | 10,0 | 99,70  |
| II      | 0,23            | 74,62            | 0,25             | 9,42                           | 1,07                           | 3,26 | 0,12 | 0,66              | 0,85             | 9,40 | 99,93  |
| III     | 0,47            | 74,13            | 0,26             | 10,06                          | 1,11                           | 3,41 | 0,57 | 0,67              | 1,29             | 8,47 | 99,97  |
| IV      | 0,94            | 73,81            | 0,25             | 10,90                          | 1,12                           | 3,52 | 0,58 | 0,96              | 1,40             | 7,17 | 99,70  |
| V       | 1,87            | 73,56            | 0,25             | 11,33                          | 1,15                           | 4,05 | 0,59 | 1,19              | 1,58             | 5,60 | 100,20 |
| VI      | 3,75            | 73,39            | 0,26             | 11,60                          | 1,17                           | 4,05 | 0,59 | 1,67              | 1,72             | 6,27 | 99,75  |

В табл. 2 приводятся химические составы исходной породы и образцов различных гранулометрических составов, полученных активацией соляной кислотой концентрации 3 моль/л в течение 3 ч при температуре кипения раствора.

Выделение в раствор подвижных катионов и Al из каркаса при активации зависит как от концентрации раствора, так и времени выщелачивания [2, 3]. Причем существует определенная закономерность при выщелачивании фракций 0,07 и 0,23 мм и более крупных, однако и для крупных фракций с увеличением концентрации раствора и времени выщелачивания переход катионов в раствор увеличивается.

Если при активации при комнатной температуре [1] наблюдалось интенсивное выщелачивание иона  $Ca^{2+}$  и стабильность иона  $Mg^{2+}$ , то при нагревании пульпы существует обратная закономерность: катионы  $Mg^{2+}$  выщелачиваются интенсивно, а  $Ca^{2+}$ —относительно слабо. При нагревании пульпы интенсивно выщелачиваются ионы  $Fe^{3+}$ , причем их выщелачивание идет достаточно глубоко даже при малых концентрациях кислоты и временах выщелачивания.

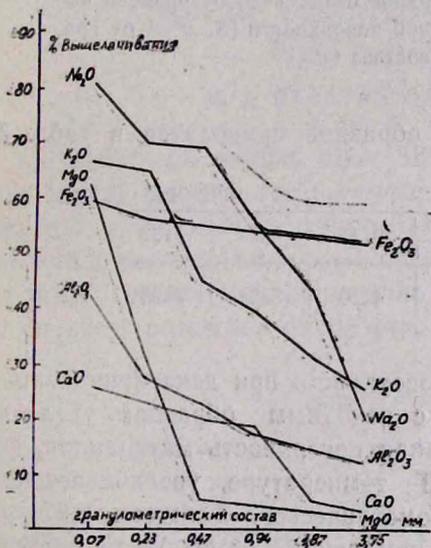


Рис. 1. Зависимость выщелачивания (%) обменных катионов и Al от гранулометрического состава (мм) цеолитовых пород.

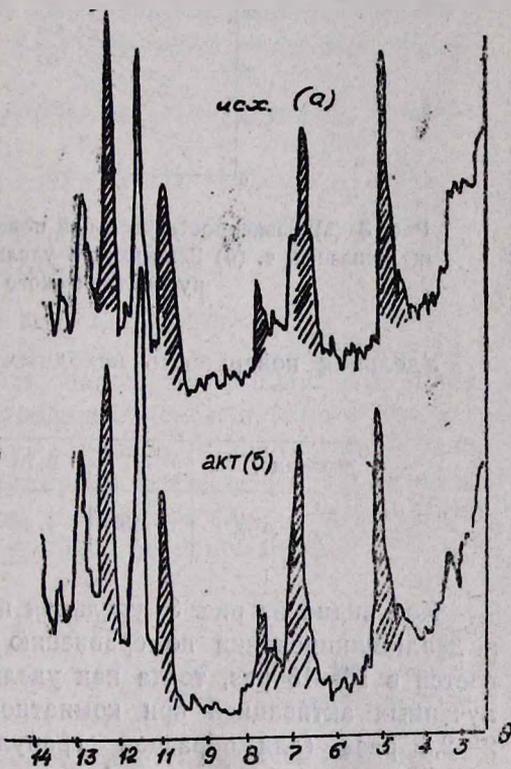


Рис. 2. Рентгенограммы исходной цеолитовой породы (а) и декатионированного образца (б).

Максимальное выщелачивание обменных катионов составляет, %: Na<sub>2</sub>O—79,23; K<sub>2</sub>O—65,22; CaO—26,98; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—40,23; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—57,92.

На рис. 1 приводится зависимость степени декатионирования (%) обменных катионов и  $Al_2O_3$  от гранулометрического состава при выщелачивании природных цеолитовых пород раствором соляной кислоты концентрации 3 моль/л, при температуре кипения кислоты и времени выщелачивания 3 ч.

На рис. 2 представлены рентгенограммы исходной цеолитовой породы и активированного образца ( $c=3$  моль/л.  $t_{\text{кип.}}$ ,  $\tau=3$  ч) (штриховкой отмечены отражения клиноптилолита и морденита). Из рисунка видно, что несмотря на значительное декатионирование и dealюминирование, мотив цеолитов сохраняется.

На рис. 3 приводятся данные изменения удельной поверхности в зависимости от времени выщелачивания и гранулометрического состава при выдержке 3 ч. Удельная поверхность измерялась по методике, описанной в [4].

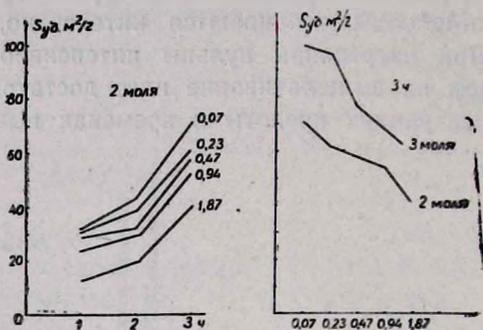


Рис. 3 (а) Зависимость удельной поверхности ( $S$ ,  $м^2/г$ ) от времени выщелачивания, ч. (б) Зависимость удельной поверхности ( $S$ ,  $м^2/г$ ) от гранулометрического состава ( $мм$ ).

Удельная поверхность исходных образцов приводится в табл. 3.

Таблица 3

| Фракция, мм        | 0,07 | 0,23 | 0,47 | 0,94 | 1,87 |
|--------------------|------|------|------|------|------|
| $S_{уд}$ , $м^2/г$ | 6,10 | 4,44 | 4,20 | 3,28 | 2,85 |

Как видно из рис. 3, удельная поверхность при декатионировании и dealюминировании по сравнению с исходным образцом увеличивается в 15—16 раз, тогда как удельная поверхность материалов, полученных активацией при комнатной температуре, увеличивается в 2—2,5 раза (для образцов гранулометрического состава 0,07 мм, обработанных в течение 4 ч при комнатной температуре  $S_{уд} = 16 м^2/г$  [1]).

Термостабильность полученных материалов при кислотной активации увеличивается.

Закономерности изменения термостабильности такие же, как и при активации при комнатной температуре [1]. До 700° включительно исходный цеолит и модифицированные образцы не претерпе-

вают никаких изменений; при 800° исходная цеолитовая порода изменяется на 25—30%, а активированные образцы практически не претерпевают никаких изменений. Только при 900° в активированных образцах происходят глубокие необратимые изменения.

Таким образом, кислотной обработкой (HCl) цеолитов Ширакского месторождения при кипении значительно ускоряется их активация. Полученные в настоящей работе данные позволяют выбрать оптимальные условия кислотной обработки в зависимости от назначения продукта.

## ՇԻՐԱԿԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎԱՑՈՒՄԸ ՔԹՎԻ ԵՌՄԱՆ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՈՒՄ

Ն. Ս. ԲԱԲԱՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Հետազոտված է Շիրակի հանքավայրի բնական ցեոլիտների թթվային ակտիվացումը թթվի (աղաթթու) եռման ջերմաստիճանում տարբեր հատիկային կազմի, մշակման ժամանակի և թթվի կոնցենտրացիաների պայմաններում: Ցույց է տրված, որ թթվի եռման պայմաններում ցեոլիտի կատիոնազրկումը և ալյումինազրկումը ընթանում են շատ ավելի խորը, քան սենյակային ջերմաստիճանում:

Ուսումնասիրված են ստացված նյութերի ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները:

## ACTIVATION OF ZEOLITES FROM SHIRAK DEPOSIT AT ACID'S BOILING POINT

N. S. BABAYAN and K. A. KOSTANIAN

Activation of zeolites from Shirak deposit by muriatic acid at the acid's boiling point at various concentrations of the acid, various leaching times and granulometric compositions has been studied. It has been shown that decationization and dealumination at the acid's boiling point take place considerably better than at room temperature. Some physical and chemical properties of the products have been investigated.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабалян Н. С., Костанян К. А. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 5, с. 289.
2. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г., Волбоин В. Ф. — Цеолиты—новый тип минерального сырья, М., Недра, 1987.
3. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г. — Клиноптилолит. М., ВИЭМС, 1974.
4. Самойлов В. М. — Кцп. и кат., 1978, т. 19, № 1, с. 250.



## ВЛИЯНИЕ ТОНКОГО ПОМОЛА НА СТРУКТУРУ СИЛИКАГЕЛЯ

В. К. МНАЦАКАНЯН, С. М. МАЛЫШЕНКО, С. Г. БАБАЯН,  
Г. Г. ГРИГОРЯН и Н. О. ЗУЛУМЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван  
Ереванский государственный университет  
Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 III 1988

Исследовано влияние тонкого струевого измельчения на поверхностно-пористые и структурные характеристики силикагеля Армосорб СИ—10 проведением сравнительных измерений на исходном, измельченном и узкофракционированных образцах сорбента. Установлено, что диспергирование приводит к уменьшению количества крупных пор и некоторому увеличению удельной поверхности. Механическая активация в процессе диспергирования силикагеля приводит к образованию новых устойчивых кремнекислородных строений и, вместе с тем, к энергетически более однородной поверхности. Относительное количество структурной воды уменьшается с увеличением дисперсности. Процесс воздушного фракционирования не влияет на поверхностно-пористые характеристики силикагеля.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 14.

Силикагель имеет весьма сложную структуру. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что в настоящее время, несмотря на множество обстоятельных исследований в области текстуры, поверхностно-пористых параметров и состояния гидроксильного покрова, имеется весьма небольшое количество работ, освещающих изменение вышеуказанных свойств силикагеля при его механической активации в процессе тонкого диспергирования. В работе [1] исследовано влияние дробления на строение крупнопористого силикагеля. Резкое уменьшение удельной поверхности авторы объясняют полным разрушением пористой структуры и даже первичных глобул силикагеля. Такое уменьшение удельной поверхности объясняется в работе [2] наличием процесса спекания под влиянием высоких температур, образующихся при помоле.

Строение поверхности кремнезема исследовалось в работах [3, 4], где методом ИК спектроскопии указывается наличие, по крайней мере, двух типов кремнекислородных радикалов:  $[\text{SiO}_2]_n^o$  — трехмерная сетка и  $[\text{Si}_6\text{O}_7]_{10}^{10}$  — ленты ксанолитового типа. Однако в литературе отсутствуют данные об относительном содержании вышеуказанных радикалов в зависимости от способа получения кремнезема. Авторами работы [5] отмечается, что степень гидратации поверхности зависит от дисперсности силикагеля, причем более грубые частицы гидратированы в большей степени, чем мелкие. Однако в указанной работе не рассматривалась зависимость количества структурной воды от общего содержания влаги при различной дисперсности образцов.

Настоящая работа посвящена выявлению изменений поверхностных свойств, пористых и структурных характеристик тонкодисперсного

порошка силикагеля в зависимости от степени его измельчения. Измерения проводились на узких фракциях.

В качестве исходного сырья был выбран силикагель Армсорб СИ-10, полученный в АФ ИРЕА «Реахром». Тонкое измельчение сорбента проводилось на противоточной струйной мельнице «МСП-50» при давлении воздуха 5 атм. Фракционирование измельченного силикагеля проводилось на лабораторном воздушно-центробежном сепараторе «Альпине-100 MZR» (ФРГ). Гранулометрические составы образцов определены на фотоседиментографе «Анализетте-20» фирмы «Фритч» (ФРГ).

Удельные поверхности ( $S_{уд.}$ ), согласно данным работ [6, 7] и распределению объемов пор по эквивалентным цилиндрическим радиусам [8, 9], определялись на основе изотерм адсорбции бензола. Суммарные объемы сорбционных пор ( $V_s$ ) определялись отдельно эксикаторным методом по бензолу.

Дифференциальные теплоты адсорбции измерялись на микрокалориметре «ДАК-1-1» типа Кальве по методике [10].

ИК спектры поглощения были получены на спектрофотометре «Спекорд 75 JP» в интервале 1400—400  $см^{-1}$ . Образцы готовились в виде суспензий в вазелиновом масле.

Термогравиметрический анализ был проведен на дериватографе «Q-1000» системы Паулик, Паулик и Эрдей в температурном интервале 293—1273 К в динамическом режиме со скоростью нагрева 10°/мин.

Исходный силикагелевый порошок с размерами частиц 0—200  $мкм$  (образец № 1) в результате измельчения был превращен в тонкодисперсный порошок с размерами частиц 0—25  $мкм$  (№ 2). С помощью сепаратора образец № 2 расфракционировался на ряд узких фракций. Для проведения исследований были выбраны фракции со средними ориентировочными размерами частиц 3—5 (№ 3), 8—10 (№ 4) и 15—20  $мкм$  (№ 5).

На рис. 1 приведены кривые массового дифференциального распределения частиц по размерам измельченного и фракционированных образцов исследуемого силикагеля. Величины узости фракций (коэффициенты вариаций) образцов 3—5 составляли 0,243, 0,125 и 0,128, соответственно [11].

Изотермы адсорбции и рассчитанные на их основе распределения объемов пор по эквивалентным цилиндрическим радиусам приведены на рис. 2 и 3. Основные величины, характеризующие пористую структуру силикагелевых образцов, обобщены в таблице, где  $R_1$ —средний радиус пор, рассчитанный на основе  $S_{уд.}$  и  $V_s$ ;  $R_2$ —среднеарифметический радиус на кривой распределения объемов пор;  $R_3$ —размер пор, соответствующий максимуму на той же кривой.

Как видно из рис. 3 и таблицы, тонкое диспергирование силикагеля приводит к некоторому увеличению удельной поверхности и уменьшению суммарного объема пор, причем уменьшение последней величины относится к содержанию крупных пор. Величина радиуса, соответствующая максимуму распределения ( $R_3$ ), остается постоян-

ной для всех образцов. Однако анализ приведенных данных показывает, что образец № 3 по своим поверхностно-пористым характеристикам имеет сходство с исходным образцом № 1, что, вероятно, связано с тем, что размер частиц порошка № 3 находится ниже границы измельчаемости материала и его частицы не претерпевают процесса дробления. Механическая прочность порошка растет с уменьшением размеров частиц, что соответствует представлениям физико-химической механики материалов [14].

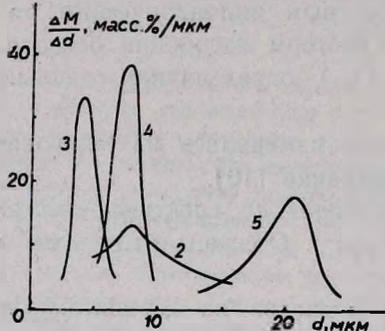


Рис. 1. Кривые массовых дифференциальных распределений частиц тонкодисперсных образцов силикагеля. (Здесь и далее номера кривых соответствуют номерам образцов, см. в тексте).

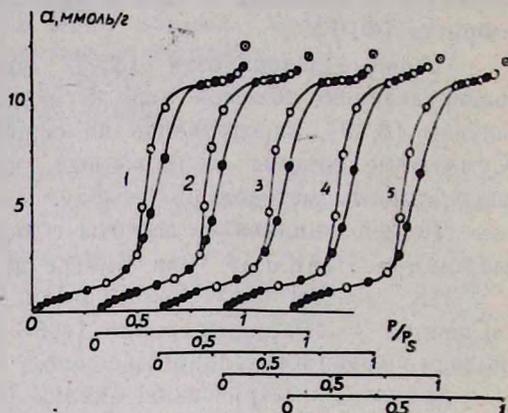


Рис. 2. Изотермы адсорбции бензола на силикагелевых образцах. ● — адсорбция; ○ — десорбция; ⊙ — адсорбция сорбционного объема пор ( $V_s$ ).

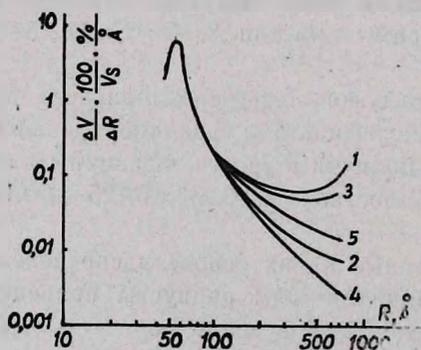


Рис. 3. Распределения объемов пор по радиусам силикагелевых образцов.

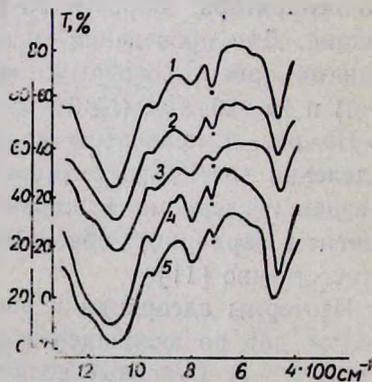


Рис. 4. ИК спектры силикагелевых образцов. ● — соответствует полосе поглощения вазелинового масла.

Сравнивая содержание крупных пор образцов № 1 и № 3, можно отметить, что при синтезе силикагеля процесс формирования сопровождается некоторым увеличением концентрации крупных пор. Сравнение распределений объемов пор образцов № 1 и № 3 с образцами № 2, 4, 5 позволяет сделать вывод о том, что в процессе дисперги-

рования. помимо уменьшения количества крупных пор, вследствие выхода их на поверхность частицы, происходит уменьшение диаметра крупных пор внутри частицы, вследствие заполнения их окружающими глобулами в результате механической активации.

Таблица

В личины, характеризующие пористую структуру силикагельных образцов

| № образца | $S_{у}$ | $V_{г}$ | $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ | $K \cdot 10^{17}$ |
|-----------|---------|---------|-------|-------|-------|-------------------|
| 1         | 327     | 1.10    | 67.5  | 65.8  | 55    | 2.2               |
| 2         | 383     | 1.05    | 61.0  | 60.6  | 56    | 4.5               |
| 3         | 324     | 1.07    | 65.5  | 65.0  | 56    | 2.8               |
| 4         | 347     | 1.05    | 60.5  | 60.3  | 56    | 3.1               |
| 5         | 236     | 1.05    | 62.5  | 61.1  | 55    | 3.5               |

\* Объяснение см. в тексте.

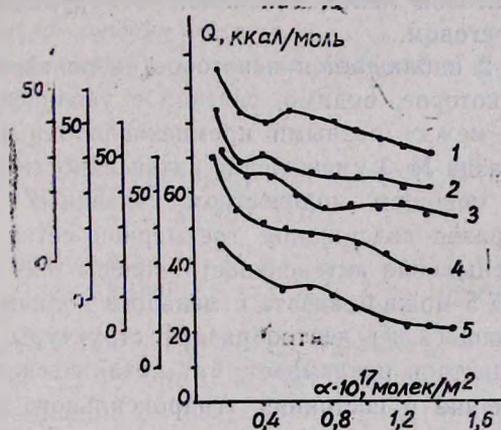


Рис. 5. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции воды от степени заполнения поверхности силикагельных образцов.

Дифференциальные теплоты адсорбции ( $Q_{адс}$ ) определены для частично дегидроксилированных образцов (откачка 773 К) при низких степенях заполнения в интервале  $2 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2}$  монослоя (рис. 4). Выбор такого интервала обусловлен тем, что наблюдаемое изменение поверхностно-пористых характеристик вследствие механической активации должно отражаться на адсорбционных характеристиках при низких степенях заполнения, когда поверхность свободна (частично) от гидратного покрова.  $Q_{адс}$  на всех образцах с увеличением степени заполнения убывает, что указывает на энергетическую неоднородность поверхности. Вместе с тем, указанная величина во всех случаях имеет высокие значения, что обусловлено протеканием процесса хемосорбции, вероятно, по механизму разрыва некоторых напряженных силиконовых мостиков с образованием гидроксильных групп и стабилизированием некоторых участков поверхности. Анализ кривых  $Q_{адс}$  по-

казывает, что механическая активация в процессе тонкого диспергирования приводит к энергетически более однородной поверхности.

В ИК спектрах поглощения исследуемых силикагелевых образцов в области валентных колебаний связей Si—O-групп Si—O—Si наблюдаются некоторые видоизменения контуров полос с появлением на них новых разрешенных максимумов (рис. 5).

Интерпретация полос поглощения SiO<sub>2</sub> подробно дана в [12, 13]. Если основываться на выводах, сделанных авторами [3, 4] о существовании в кремнеземе двух типов кремнекислородных радикалов, и наблюдаемые нами полосы 1200, 968, 928 и 892 см<sup>-1</sup> образца № 1 приписать тем же колебаниям, что и в работах [3, 4], можно утверждать, что указанный образец также состоит из разных кремнекислородных радикалов.

Сложность контура полосы 974—962 см<sup>-1</sup>, вероятно, связана с валентным колебанием двух разных Si—O-групп. С одной стороны, она связана с колебанием Si—ОН-групп, лежащих на поверхности трехмерной сетки, с другой стороны, как отмечено в работах [3, 4], с колебанием таких же групп, существующих на поверхности структуры, подобной ксенолитовой ленте, связанной ОН-группами с близлежащим трехмерным остовом.

В образце № 2 наблюдается некоторое увеличение интенсивности полосы 968 см<sup>-1</sup>, которое, видимо, связано с увеличением числа связанных ОН-групп между разными кремнекислородными радикалами.

В спектре образца № 3 уменьшение интенсивности полосы 968 см<sup>-1</sup> можно связать с меньшим количеством связанных ОН-групп из-за уменьшения в образце содержания трехмерной сетки.

Ощутимое уменьшение интенсивности полосы 928 см<sup>-1</sup> в спектрах образцов № 4 и № 5 можно связать с меньшим количеством в образце кремнезема, состоящего из лентообразной структуры.

Анализ ИК спектров показывает, что механическая активация находит свое отражение в состоянии гидроксильного покрова поверхности тонкодисперсных порошков силикагеля. С целью получения количественной информации о содержании структурной воды в исследуемых образцах нами было предпринято проведение термогравиметрического анализа (ТГ) порошков. Кривая ТГ, начиная с 473 К, для всех 5-ти образцов резко меняет угол наклона, указывая, что при этом удаляется основная часть сорбированной воды. Указанное значение температуры нами было принято в качестве границы раздела между процессами удаления химически не связанной и структурной воды. Из-за того, что потеря веса выше 473 К зависела от общего содержания воды, в качестве величины, характеризующей содержание структурной воды, брали относительную потерю веса  $K$ , которая определялась выражением:

$$K = \frac{\Delta P}{P \cdot M \cdot S_{уд}}$$

где  $P$  и  $\Delta P$ —потери веса в интервалах температур 293—1273 и 473—1273 К, соответственно;  $M$ —исходное количество порошка в г.

Из приведенных результатов (табл.) видно, что механическая активация приводит к резкому увеличению относительного удельного содержания структурной воды, но это увеличение распределяется по фракциям частиц, причем с увеличением степени дисперсности количество структурной воды уменьшается.

### ՆՈՒՐՔ ԼՄԱՆՐԱՅՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ԿԱՌՈՒՅՑԻ ՎՐԱ

Վ. Զ. ՄՆԱՏԱԿԱՆՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱԼԻՇԵՆԿՈ, Ս. Գ. ԲԱՅԱՆ,  
Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Օ. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ

Համեմատական չափումներով ուսումնասիրվել է նուրբ շիթային մանրացման ազդեցությունը Արմսորբ СМ—10 սիլիկագելի մակերեսա-ծակոտկենային և կառուցվածքային բնութագրերի վրա: Ցույց է տրված, որ մանրացումը բերում է մեծ ծակոտկենների քանակի որոշ քչացմանը և տեսակարար մակերեսի մեծացմանը: Սիլիկագելի մանրացման պրոցեսում մեխանիկական ակտիվացումը բերում է նոր կայուն սիլիցիումթթվածնային միացությունների առաջացմանը և միաժամանակ մակերեսի էներգետիկային համասեռությունը: Մանրացվածություն աստիճանի մեծացմանը զուգընթաց կառուցվածքային ջրի հարարերական քանակը նվազում է:

Օդային ֆրակցիոնացումը չի ազդում սիլիկագելի մակերեսա-ծակոտկենային բնութագրերի վրա:

### THE INFLUENCE OF FINE GRINDING ON THE SILICA STRUCTURE

V. K. MNATSAKANIAN, S. M. MALYSHENKO, S. G. BA'JAYAN,  
G. G. GRIGORIAN and N. O. ZOULUMIAN

The influence of fine jet-grinding on surface and structural characteristics of Armsorb Si-10 silica has been studied by carrying out the comparative measurements of initial ground and fine-fractionated samples of sorbent. It has been shown that the dispergation decreases a number of large pores and leads to some increase of specific surface. The mechanical activation during the grinding process leads to the formation of new stable silica-oxygen structures, and in the mean time leads to energetically more homogeneous surface. The relative amount of structural water decreases with the increase of the degree of dispersity. It has been shown, that the process of air fractionation does not influence on surface and porous properties of silica.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Александрова Г. И., Киселев В. Ф., Майорова М. П. — Колл. ж., 1962, т. 24, с. 3.
2. Айлер Р. К. — Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., ИЛ, 1959, 240 с.
3. Чукин Г. Д., Малевич В. И. — ЖСХ, 1977, т. 18, № 1, с. 97.
4. Чукин Г. Д., Малевич В. И. — ЖПС, 1977, т. 26, вып. 2, с. 294.
5. Киселев В. Ф. — Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М., Наука, 1970, с. 154.
6. Добычин Д. П., Целинская Т. Ф. — ЖФХ, 1959, т. 33, № 1, с. 204.

7. Рубинштейн А. М., Афанасьев В. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1956, № 6, с. 1294.
8. Дубинин М. М. — ЖФХ, 1956, т. 30, № 7, с. 1652.
9. Дубинин М. М., Катаева Л. И., Улин В. И. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, № 1, с. 38.
10. Григорян Г. Г. — Исследование адсорбции  $\alpha$ -ацетиленовых карбинолов на окисных катализаторах методами ИКС, калориметрии и квантохимических расчетов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1981, 154 с.
11. Градус Л. Я. — Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. М., Химия, 1979, с. 87.
12. Лазарев А. Н. — Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968.
13. Лазарев А. Н., Миргородский А. П., Игнатьев И. С. — Колебательные спектры сложных окислов. Л., Наука, 1975.
14. Щукин Е. Д. — Кив. и кат., 1965, т. 6, № 4, с. 641.

*Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 442—447 (1990 г.)*

УДК 542.61+546.766+543.3+666.3:

## ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА РОДАМИНОМ С В ПРОМСТОКАХ, ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ

Ж. М. АРСТАМЯН и Р. С. ҚАРИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 IX 1989

Изучено взаимодействие хрома (VI) с основным красителем родамином С в сернокислой среде. Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии, избирательность экстракции и т. д. Метод применен для определения хрома в промстоках гальванического производства, в почве и горохе.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 11.

Современная служба контроля предъявляет высокие требования к методам определения содержания токсичных элементов и веществ в объектах окружающей среды. Хром—необходимый микроэлемент, участвующий в углеводном обмене, однако в повышенных количествах, особенно хром (VI), токсичен [1]. Для решения проблем анализа объектов окружающей среды в настоящее время привлекается большое число физических и физико-химических методов. Литературные данные по определению микроколичеств хрома немногочисленны.

Так, для определения хрома в почвах применяется рентгенфлуоресцентный метод. При содержании хрома 50  $\text{мг/кг}$  относительное стандартное отклонение (Sr) составляет  $\pm 0,2$  [2]. Наиболее перспективным является нейтронно-активационный анализ не только для определения хрома, но и для комплексного исследования химического состава почв и растений [3]. Предел обнаружения (PrO) хрома составляет  $2 \cdot 10^{-5}\%$  [4]. Для проведения одновременного многокомпонентного анализа микроэлементов рекомендуется атомно-эмиссионный

метод ( $\text{PrO} = 1 \cdot 10^{-6}\%$ ,  $\text{Sr} = 15$ ) определения хрома в растениях [5]. Метод дифференциальной импульсной полярографии с предварительным концентрированием хрома на коллекторе  $\text{Al}(\text{OH})_3$  применен для определения микроколичеств хрома в сточных водах и промышленных растворах флотации [6], ( $\text{PrO} = 0,01 \text{ мкг/мл}$ ). Описан низкотемпературный люминесцентный метод определения хрома в сточных водах. Метод отличается высокой чувствительностью ( $\text{PrO} = 0,0001 \text{ мкг/мл}$ ) и специфичностью [7]. Преимущества инструментальных методов—низкий порог обнаружения, высокая селективность, точность и экспрессивность анализа. Однако требуется сложная аппаратура, малодоступная для производственных лабораторий.

Для определения хрома в почвах, растениях [8] и в промстоках [9—11] ранее нами был применен экстракционно-фотометрический метод с использованием основных красителей трифенилметанового ряда.

Настоящее сообщение посвящено изучению возможности применения красителя ксантенового ряда родамина С (РС) для определения микроколичеств хрома в указанных объектах.

### Экспериментальная часть

Раствор хрома (VI) готовили по точной навеске  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (высушенного при  $140^\circ$ ) растворением в воде. Навеску препарата красителя марки «для микроскопии» растворяли в воде. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре «СФ-16», а рН растворов—на потенциометре «ЛПУ-01» со стеклянным электродом.

Предварительными опытами было установлено, что в сернокислой среде хром (VI) с катионом РС образует ионный ассоциат. Из испытанных экстрагентов наиболее эффективной оказалась смесь хлороформа с толуолом (2:1). Оптическая плотность «холостого опыта» равна нулю. Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны  $\lambda = 550\text{—}555 \text{ нм}$ . Хром (VI) практически полностью извлекается однократной экстракцией из рН от 0,6 до 0,5 и по  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворов (рис. 1) в присутствии  $1,2 \cdot 10^{-4}\text{—}2,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  красителя. Экстракционное равновесие создается в течение 1 мин. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения:  $R = 0,97$ . Оптическая плотность экстрактов сохраняется постоянно в течение 24 ч. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрациях хрома 0,4—5,0  $\text{мкг/мл}$ . На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент погашения  $\bar{\epsilon}_{\lambda=554} = 47500 \pm 500$ . Определению 2  $\text{мкг}$  хрома не мешают:  $1,3 \cdot 10^4$ -кратные количества Са;  $2,3 \cdot 10^4$ -кратные Ni, Mg;  $3,6 \cdot 10^3$ -кратные Pb, Ce (IV),  $6,6 \cdot 10^2$ -кратные Co,  $\text{NO}_3^-$ ;  $2,6 \cdot 10^2$ -кратные Zn, Mn, 60-кратные Cu, Se (III). Мешают галлий, олово, железо.

Методами Асмуса (рис. 2, А) и сдвига равновесия (рис. 2, Б) установлено, что мольное отношение хрома (VI) к катиону красителя в ионном ассоциате равно 1:1. Состав ионного ассоциата можно представить так:  $[\text{PC}]^+[\text{HCrO}_4]^-$ .

Разработанная нами на основании полученных данных методика применена для определения хрома в промстоках гальванического производства, а также в почве на территории завода и в горохе.

При определении хрома в промстоках проводили контроль оставшегося в воде хрома (VI) после очищения сбросных вод от хрома (VI) восстановлением его до хрома (III) бисульфитом натрия.

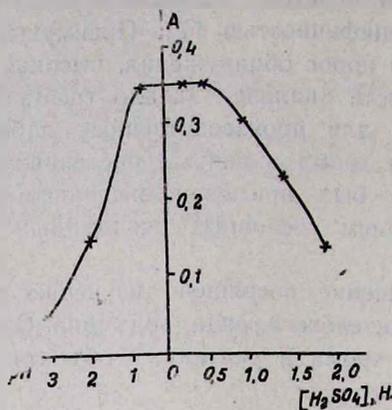


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов ионного ассоциата хрома V) с РС от концентрации серной кислоты:  $[Cr(VI)] = 3.84 \cdot 10^{-5} M$ ,  $b = 0,3 \text{ см.}$ ,  $\lambda = 554 \text{ нм.}$

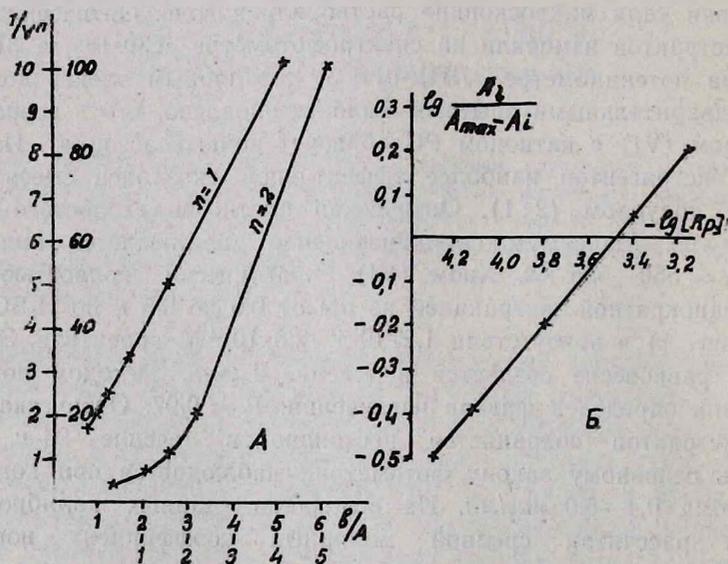


Рис. 2. Определение мольного отношения аниона хрома (VI) и катиона красителя в ионном ассоциате: А — методом прямой линии Асмуса, Б — методом сдвига равновесия.

В загрязненной почве хром находится в состояниях окисления: 3+ и 6+. Сначала определяли хром (VI) в отсутствие окислителя после разделения его от мешающих ионов методом соосаждения на коллекторе  $Fe(OH)_3$  [11], затем в другой аликвотной части определяли сум-

марное содержание хрома в виде хрома (VI). Окисление хрома (III) проводили перекисью водорода в щелочном растворе [8]. Концентрацию хрома (III) устанавливали по разности.

В горохе определяли суммарное содержание хрома в виде хрома (VI) после предварительного окисления.

**Определение хрома в проточках.** Пробу воды (50 мл) упаривают досуха, остаток растворяют в 0,25 н серной кислоте, раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют до метки 0,25 н  $H_2SO_4$ .

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1 мл) добавляют 3,5 мл 0,25 н  $H_2SO_4$ , 0,5 мл 0,1% раствора РС, 5 мл смеси хлороформа с толуолом 2:1. После минутного встряхивания отделяют и измеряют оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 554$  нм,  $b = 0,3$  см, на спектрофотометре «СФ-16». Результаты приведены в таблице.

Таблицы

Определение хрома в проточках, почве и горохе.

Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок ( $P = 0,95$ ;  $n = 6$ ).

| Объект   | Ион      | Хром, мкг |         | $\bar{C}_x$ , мкг | $t_{Sr} \cdot 10^{-2}$ | $\bar{C}_x \pm t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}$ , мкг |
|----------|----------|-----------|---------|-------------------|------------------------|---|
|          |          | введено   | найдено |                   |                        |   |
| Проточки | Cr (VI)  | —         | 2,5     | 4,8               | 3,33                   | 4,8 $\pm$ 0,17                                      |
|          |          | 5,0       | 7,3     |                   |                        |   |
|          | Cr (VI)  | —         | 2,7     | 2,05              | 1,8                    | 2,05 $\pm$ 0,04                                     |
|          |          | 2,0       | 4,75    |                   |                        |   |
| Почва    | Cr (III) | —         | —       | 4,35              | 0,8                    | 4,35 $\pm$ 0,05                                     |
|          |          | 4,0       | 4,35    |                   |                        |   |
| Горох    | Cr (VI)  | —         | —       | 2,07              | 0,63                   | 2,07 $\pm$ 0,015                                    |
|          |          | 2,0       | 2,07    |                   |                        |   |

**Определение хрома в почве.** Навеску почвы (5 г) прокалывают в муфельной печи 1,5—2 ч при температуре красного каления (500°) в фарфоровой чашке. Охлаждают, добавляют 10 мл HCl (пл. 1,18) и 10 мл HNO<sub>3</sub> (пл. 1,40). Раствор упаривают досуха на водяной бане, к остатку приливают 10 мл 0,25 н  $H_2SO_4$ , нагревают, фильтруют и в мерной колбе (25 мл) доливают до метки 0,25 н  $H_2SO_4$  (колба 1).

**Определение хрома (VI).** К раствору почвы (10 мл, колба 1) добавляют 300 мг Fe (III), 0,5 г NH<sub>4</sub>Cl, раствор нагревают до 70—80°, приливают по каплям NH<sub>4</sub>OH до pH 8—9. Осадок фильтруют (белая лента), к раствору добавляют 0,25 н  $H_2SO_4$  до кислой реакции, раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и доливают до метки 0,25 н  $H_2SO_4$  (колба 2).

В делительной воронке к аликвотной части раствора (2 мл колба 2) добавляют 2,5 мл 0,25 н  $H_2SO_4$ , 0,5 мл 0,1% раствора РС, продолжают определение хрома (VI) по вышеописанной методике.

**Определение суммарного содержания хрома.** Раствор почвы (10 мл, колба 1) упаривают досуха (в фарфоровой чашке). Приливают 5—7 мл 1 М раствора NaOH, 2—3 мл 3% раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Раствор нагревают до 70—80°, оставляют на кипящей бане 10—15 мин\*. Для удаления избытка окислителя H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> раствор упаривают досуха, приливают 5—7 мл воды, снова выпаривают досуха (полноту удаления H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> проверяют KMnO<sub>4</sub>). Сухой остаток растворяют в 0,25 н серной кислоте и в мерной колбе (25 мл) доливают до метки 0,25 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (колба 3).

В делительной воронке к аликвотной части раствора (2 мл, колба 3) приливают 2,5 мл 0,25 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, продолжают определение хрома (VI) по вышеописанной методике. Результаты приведены в таблице.

**Определение хрома в горохе.** Навеску пробы (5 г) озоляют в кварцевом тигле при 500—600°. Тигель охлаждают, остаток смачивают водой, приливают 2 мл HNO<sub>3</sub> (пл. 1,40). Раствор упаривают, тигель ставят в слабонагретый муфель на 10 мин, охлаждают, к сухому остатку приливают 5—7 мл 1 М раствора NaOH и продолжают определение суммарного содержания хрома по вышеописанной методике. Результаты приведены в таблице.

Разработанный нами метод определения хрома родамином С отличается избирательностью, а по чувствительности уступает красителям трифенилметанового ряда.

**ՔՐՈՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՌՈԴԱՄԻՆ Շ-ՈՎ ԱՐՏԱԿՐԱԿԱՆ ՀՈՍՈՂ ՋՐԵՐՈՒՄ, ՀՈՂՈՒՄ ԵՎ ԲՈՒՅՍԵՐՈՒՄ**

ժ. Մ. ԱՌՏԱՄՅԱՆ և Ռ. Ս. ԿԱՐԻՆԻԱՆ

Առումնասիրված է քսանտենային շարքի ներկանյութ՝ ռոդամին Շ-ի կիրառման հնարավորությունը քրոմի որոշման համար:

Հաստատված են քրոմի (VI) էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները: Առաջացած իոնական ասոցիատը լուծահանվում է քլորոֆորմի և տոլուոլի 2:1 հարաբերությամբ խառնուրդով:

Մեթոդը կիրառվել է գալվանական արտադրամասից հոսող ջրերում, հողում և ուրուի մեջ քրոմը որոշելու համար:

**EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM BY RHODAMINE IN WASTE WATERS, SOIL AND PLANTS**

Zh. M. ARSTAMIAN and R. S. KARINIAN

The reaction of chromium (VI) ion with rhodamine S basic dye in the solutions of sulfuric acid has been studied. The optimal conditions of the extraction: an acidity of the aqueous phase, dye's concentration, a composition of the ionic associate and the photometric law obedience

\* При образовании осадка фильтруют, осадок промывают 2—3 раза водой.

have been determined. The method suggested is applicable for chromium ion determination in waste waters of galvanic processes, in soil as well as in plants (peas).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Методы анализа пищевых продуктов. М., Наука, 1988, с. 146.
2. Zsolnay J. M., Brauer J. M., Soika S. A. — Anal. Chim. Acta, 1984, v. 162, p. 423; РЖХ, 5Г197 (1985).
3. Довлатшоев Т. И., Орестова И. И. — Изв. АН ТаджССР, отд. физ., мат., хим. и геол. н., 1984, № 2, с. 66; РЖХ 5Г 198(1985).
4. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. — Аналитическая химия хрома. М., Наука, 1979, с. 103.
5. Davidson M. M., Mitchell R. L. — J. Soc. Chem. Ind., 1940, v. 49, p. 213; С. А., 1941, v. 35, № 2. 5564.
6. Harzdorf C., Jansen G. — Anal. Chim. Acta, 1984, v. 162, p. 201; РЖХ 12Г248 (1985).
7. Соловьев Е. А., Божевольнов Е. А. — ЖАХ, 1972, т. 27, № 6, с. 1817.
8. Арстамян Ж. М., Шамилян К. А. — Уч. зап. ЕГУ 1988, № 1, с. 83.
9. Арстамян Ж. М., Акопян С. В. — Межвуз. сб. ЕГУ, химия и хим. технология, 1983, вып. 2, с. 64.
10. Арстамян Ж. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 1, с. 86.
11. Арстамян Ж. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 1, с. 101.

*Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 447—451 (1990 г.)*

#### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.314

#### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ (ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛ)КАРБИНОЛОВ

#### VIII. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-ГИДРОКСИ-3-ТРИХЛОРМЕТИЛ- 2(3Н)БЕНЗО[б]ФУРАНОНОВ И ИХ АЦЕТАТОВ

А. О. ГУКАСЯН, Л. Х. ГАЛСТЯН, Ш. С. АББАС и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

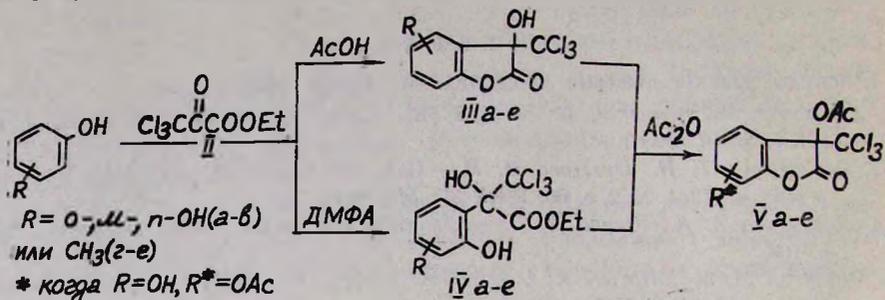
Поступило 22 II 1990

Конденсацией этилового эфира трихлорпировиноградной кислоты с *о*-, *м*- и *п*-замещенными фенолами в апротонной, протонной и биполярной средах синтезированы 3-гидрокси-3-трихлорметил-2(3Н)бензо[б]фураноны, превращенные в соответствующие кристаллические ацетаты.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами было показано [1], что в ряду 3-трихлорметил-3-гидроксифталидов (I) и некоторых родственных соединений проявляются кольчато-цепные изомерные превращения; кроме того, при нагревании в среде биполярных растворителей соединения I легко претерпевают галоформное расщепление. Исходя из того, что  $\alpha$ -трихлорметилкарбинолы циклического строения склонны к высокой напряженности, а следовательно, и к неустойчивости, целью настоящей работы являлся синтез структурных изомеров I и изучение их относительной термостойкости.

Осуществлена конденсация этилового эфира трихлорпировиноградной кислоты II с *o*-, *m*-, *p*-гидроксифенолами и крезолами в бензоле, уксусной кислоте и ДМФА.



Конденсация кетозфира II с вышеуказанными фенолами, независимо от ориентирующего влияния заместителей, происходит региоспецифично в *o*-положение к гидроксильной группе, что, видимо, является результатом первоначального *O*-алкилирования с термической изомеризацией в продукты *o*-*C*-алкилирования [2].

В зависимости от применяемого растворителя реакция останавливается либо на стадии *o*-*C*-алкилирования с образованием этиловых эфиров  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -трихлорметил-2,3-(2,4- и 2,5-)дизамещенных фенилуксусных кислот (IV), либо последние внутримолекулярно циклизуются в соответствующие лактоны—замещенные 3-гидрокси-3-трихлорметил-2(3Н)бензо[*b*]фураноны (III). В уксусной кислоте или бензоле реакция завершается лактонообразованием. Следует отметить, что в уксусной кислоте выходы лактонов III сравнительно низки, что показано на примере реакций II с гидрохиноном и резорцином (выходы порядка 17 и 20%, соответственно). Между тем, применение бензола увеличивает выходы соединений III (50 и 57%, соответственно). В ДМФА реакция останавливается на стадии *o*-*C*-алкилирования, по-видимому, в силу сольватирующего эффекта растворителя. Кипячением лактонов и продуктов *o*-*C*-алкилирования в уксусном ангидриде выделены кристаллические ацетоксипроизводные бензофуранонов. Полученные по двум схемам ацетоксипроизводные депрессии т. пл. не дают.

Региоспецифичность *o*-*C*-алкилирования относительно *OH*-группы замещенных фенолов доказана окислением продуктов конденсации III-е водным раствором  $\text{KMnO}_4$  с выделением соответствующих *изо*- и *терефталевых* кислот.

Аналогично ранее синтезированным 3-трихлорметил-3-гидроксифталидам изучена относительная термостабильность синтезированных изомерных лактонов III. В отличие от соединений I, которые претерпевали галоформное расщепление при нагревании в ДМСО, лактоны III устойчивы и после термообработки не изменяются.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20» в вазелиновом масле или тонком слое, спектры ПМР—на спектрометре «Tesla

BS-497» с рабочей частотой 100 МГц. Для ТСХ использованы пластинки «UV-254», элюент—ацетон-бензол, 3:2 и пропанол-вода, 7:3, проявитель—пары йода.

Этиловый эфир трихлорпировиноградной кислоты получен прямым хлорированием пировиноградной кислоты и последующей этерификацией.

**3,4-Дигидрокси- и 3,4-диацетокси-3-трихлорметил-2(3Н)бензо[б]фураноны (IIIб и Vб). Метод А.** Смесь 3 г (0,013 моля) этилового эфира трихлорпировиноградной кислоты и 1,43 г (0,013 моля) резорцина в 50 мл ледяной уксусной кислоты кипятят с обратным холодильником 8 ч. После завершения реакции растворитель отгоняют, остаток растворяют в 30 мл бензола, отфильтровывают, из фильтрата отгоняют бензол. Оставшиеся 3,4 г маслообразного вещества растворяют в 40 мл уксусного ангидрида и кипятят с обратным холодильником 7 ч. Растворитель отгоняют, образовавшееся кристаллическое вещество перекристаллизовывают из этанола и получают 0,8 г (17%) соединения Vб. Т. пл. 136—137°,  $R_f$  0,75. ИК спектр IIIб,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3640—3100 (ОНассоц.), 3080 (СНаром.), 1770 (СО), 1610—1600 (аром. скелет); спектр ПМР (СДCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 5,2—6,0 с (ОН), 7,01 с (3Н, С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

Таблица

3-Гидрокси-3 трихлорметил-2:3Н;бензо[б]фураноны\*\* и их ацетаты

| Соединение | Выход, % | Т. пл., °С | $R_f$ | Брутто-формула  | Вычислено, % |      | Найдено, % |      |
|------------|----------|------------|-------|---|--------------|------|------------|------|
|            |          |            |       |   | С            | Н    | С          | Н    |
| IIIа       | 86***    | 83—85      | 0,80  | C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub>  | 38,13        | 1,77 | 38,25      | 1,84 |
| IIIб       | 51***    | 35—35      | 0,79  | C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub>  | 38,13        | 1,77 | 37,95      | 1,44 |
| IIIв       | 57***    | масло      | 0,75  | C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub>  | 38,13        | 1,77 | 38,45      | 1,67 |
| IIIг       | 90***    | масло      | 0,61  | C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> | 42,66        | 2,50 | 42,84      | 2,71 |
| IIIд       | 90***    | масло      | 0,80  | C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> | 42,66        | 2,50 | 42,75      | 2,65 |
| IIIе       | 96***    | масло      | 0,77  | C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> | 42,66        | 2,50 | 42,90      | 2,79 |
| Vа         | 89       | 55—56      | 0,73  | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> | 42,48        | 2,46 | 42,63      | 2,70 |
| Vб         | 91       | 137        | 0,75  | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> | 42,48        | 2,46 | 42,55      | 2,24 |
| Vв         | 87       | 122—123    | 0,72  | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> | 42,48        | 2,46 | 42,40      | 2,57 |
| Vг         | 87       | 95—96      | 0,54  | C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> | 44,54        | 2,80 | 44,75      | 3,01 |
| Vд         | 93       | 99—100     | 0,46  | C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> | 44,54        | 2,80 | 44,81      | 2,95 |
| Ve         | 90       |            | 0,79  | C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | 44,54        | 2,80 | 44,50      | 2,58 |

\*\* Вещества дают положительную реакцию на —СCl<sub>3</sub>-группу [3].

\*\*\* Приведены данные, полученные методом В.

**Метод Б.** Смесь 3г (0,013 моля) этилового эфира трихлорпировиноградной кислоты и 1,43 г (0,013 моля) резорцина в 50 мл ДМФА кипятят с обратным холодильником 8 ч. После завершения реакции растворитель отгоняют и получают 3,9 г (91%) маслообразного, не перегоняющегося в вакууме, сырого этилового эфира  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -

трихлорметил-2,4-дигидроксибензилуксусной кислоты (IV6). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3600—3100 (ОН), 3060, 3040 (СН аром.), 1735 (СО сл. эф.), 1600 (аром.). Спектр ПМР (СДCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 1,35 т (3Н, СН<sub>3</sub>), 5,2—6,0 ш. с. (2Н, ОН), 7,02 с (4Н, С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>). 3,9 г IV6 растворяют в 50 мл уксусного ангидрида и кипятят с обратным холодильником 10 ч. После отгонки растворителя образовавшееся кристаллическое вещество перекристаллизовывают из этанола и получают 3,2 г (90%) соединения V6. Т. пл. 137°, R<sub>f</sub> 0,75.

*Метод В.* Смесь 2,7 г (0,0123 моля) этилового эфира трихлорпириноградной кислоты и 1,35 г (0,123 моля) резорцина в 27 мл бензола в запаянной ампуле нагревают на масляной бане при 150° 20 ч. После охлаждения реакционную смесь отфильтровывают, из фильтрата растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из гексана и получают 1,7 г (50%) соединения III6. Т. пл. 35—36°, R<sub>f</sub> 0,79. 1,7 г (0,005 моля) соединения III6 в 30 мл уксусного ангидрида кипятят с обратным холодильником 8 ч. Растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из этанола и получают 1,6 г (91%) соединения V6. Т. пл. 137°, R<sub>f</sub> 0,75.

Окисление соединений IIIг-е осуществляют по методу [4]. Изофталева кислота—т. пл. 347°, терефталева кислота—300°, разлагается.

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏՐԻՀԱԼՈԳԵՆՄԵԹԻԼԿԱՐԲԵՆՈԼՆԵՐԻ ՇԱՐՔՈՒՄ

### VIII. 3-ՀԻԴՐՕՔՍԻ-3-ՏՐԻՔԼՈՐՄԵԹԻԼ-2(3H) ԲԵՆԶՈ[b]ՖԱՆՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՑԵՏԱՏԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱԼՏՅԱՆ, Շ. Ս. ԱԲԲԱՍ Ե Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Տրիքլորպիրոպիտադողաթթվի էթիլ էսթերի ոչ կատալիտիկ կոնդենսացիայով *o*-, *m*-, *p*-տեղակալված ֆենոլների հետ ապրոտոնային, պրոտոնային և երկբևեռ լուծիչներում սինթեզված են տեղակալված 3-հիդրօքսի-3-տրիքլորմեթիլ-2(3H)բենզո[b]ֆուրաններ, որոնք վեր են ածվել համապատասխան բյուրեղական ացետատների:

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF TRIHALOMETHYL ALCOHOLS

### VIII. THE SYNTHESIS OF SATURATED BENZO[b]FURANONS

A. H. GHOUKASSIAN, L. Kh. GALSTIAN, Sh. S. ABBAS and A. A. AVETISSIAN

It has been shown that non-catalytic condensation of ethyl trichloropyruvate with *o*-, *m*-, *p*-saturated phenols in aprotionic, protionic and bipolar solvents leads to the formation of 3-hydroxy-3-trichloromethyl-2(3H)benzo[b]furanons. The latter has been converted into corresponding crystalline acetates.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. О. Гукасян, Л. Х. Галстян, Ш. С. Аббас А. А. Аветисян—Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 6, с. 394.

2. В. И. Дяченко, А. Ф. Коломиец, А. В. Фокин — Изв. АН СССР, сер. хим., 1987, № 11, с. 2511.  
 3. Fujitwaga K. — Sltz. Na: Ges. Rostock, 1916, v. 6, p. 33; С. А., 1917, v. 11. d. 3201.  
 4. Лабораторные работы по органической химии/под ред. О. Ф. Гинзбурга, М., Высшая школа, 1967, с. 139.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 451—455 (1990 г.)

УДК 547.814.1

## ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХРОМАНА

### Х. СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ Ю-АМИНОПРОПАНОЛ ЗАМЕЩЕННЫХ 1-(1'-ГИДРОКСИЭТИЛ)ИЗОХРОМАНА И ИЗОХРОМАН-1-АЦЕТОКСИМА

А. Г. САМОДУРОВА, С. О. ВАРТАНЯН, Э. А. МАРКАРЯН,  
 О. С. НОРАВЯН и А. В. ПОГОСЯН

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

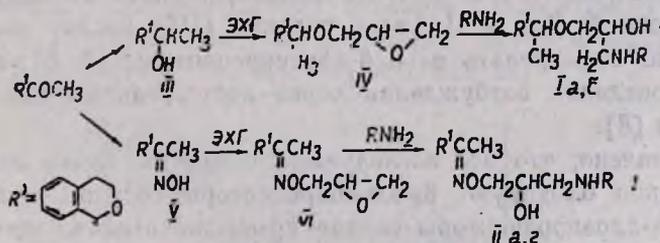
Поступило 11 VII 1989

На основе 1-(1'-гидроксиэтил)изохромана и изохроман-1-ацетоксима синтезированы соли ряда 2-окси-3-аминопропиловых эфиров. Изучены адрено- и симпатолитические свойства.

Табл. 1, библи. ссылок 8.

К группе веществ, действующих на адренореактивные системы, относятся соединения, в которых аминопропанольный фрагмент связан с ароматическими системами кислородным [1] и оксиминным [2, 3] мостиками. В настоящей работе представлены подобные структуры, содержащие изохромановое кольцо.

Синтез указанных соединений I, II осуществлен по схеме:



- а. R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>    б. R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;    в. R = CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
 г. R = CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Исходным продуктом для получения 1-[1'-(2''-гидрокси-3''-алкиламинопропокси)этил]изохроманов (I) послужил ранее синтезированный нами 1-ацетилизохроман [4], который был восстановлен алюмогидридом лития (АГЛ) до 1-(1'-гидроксиэтил)изохромана (III).

Из натриевого производного последнего и эпихлоргидрина синтезирован эпоксиэфир IV, взаимодействием которого с аминами получены целевые соединения I.

Для синтеза 1-{1'-[3"-алкил(фенилалкил)амино-2"-гидрокси-1"-пропилоксимино]этилиден-}изохроманов II исходили из изохроман-I-ацетоксима (V) [4]. Конденсацией натриевого производного последнего с эпихлоргидрином (ЭХГ) выделен эпоксиэфир VI. Следует отметить, что выход эпоксипропилового эфира VI сильно зависит от температуры проведения реакции и от растворителя. Установлено, что указанная реакция лучше протекает в кипящем ТГФ (при применении более высококипящего растворителя происходит осмоление). Далее эпоксиэфир VI трансформирован в конечные аминоспирты II взаимодействием с первичными алкил(арилалкил)аминами в среде толуола и изопропилового спирта в присутствии каталитических количеств воды.

Чистота и строение синтезированных соединений подтверждены с помощью ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, а также данными элементного анализа и тонкослойной хроматографией. При хроматографировании диастереоизомерных форм соединений I, II на силуфоловых пластинках и окиси алюминия с использованием различных подвижных систем разделить их не удалось. Проявляются они в виде несколько удлиненных пятен.

В ИК спектрах I имеются полосы поглощения, характерные для ассоциированных NH групп ( $3200-3400\text{ см}^{-1}$ ), C=C связи ароматического кольца ( $1580, 1600\text{ см}^{-1}$ ) циклической C—O—C связи ( $1060, 1110\text{ см}^{-1}$ ). В ИК спектрах II, кроме приведенных  $1060, 1110, 1580, 1600, 3200-3400\text{ см}^{-1}$ , присутствует еще полоса поглощения азометиновой группы при  $1675\text{ см}^{-1}$ . В масс-спектрах полученных соединений I, II имеются пики молекулярных ионов. Кроме того, при диссоциативной ионизации последних возникает ряд характеристических осколков, позволяющих однозначно охарактеризовать указанные соединения [5, 6].

В опытах *in vivo* и *in vitro* синтезированные соединения в виде солей лимонной (Ia, б, IIa, в) и соляной (IIб) кислот исследовались на свойство блокировать  $\alpha$ - и  $\beta$ -адренорецепторы [7, 8], а также угнетать проведение возбуждения через постганглионарные симпатические нервы [8].

Установлено, что все исследуемые вещества, кроме гидрохлорида IIб, умеренно блокируют  $\beta_2$ -адренорецепторы сосудов, а цитрат Iб—также и  $\beta_1$ -адренорецепторы сердца крыс, значительно уступая по активности известному  $\beta$ -адреноблокатору пропранололу. Блокирующее действие на  $\alpha$ -адренорецепторы выявлено лишь у цитрата соединения II в, которое, в отличие от других соединений, проявляет свойство значительно (на 76—78%) блокировать проведение возбуждения через симпатические нервы семявыносящего протока крыс.

Полученные данные указывают на перспективность дальнейшего поиска адренорепозитивных веществ в ряду изохроманаминопропильных производных.

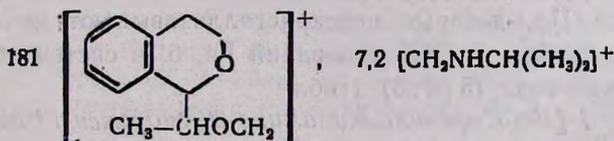
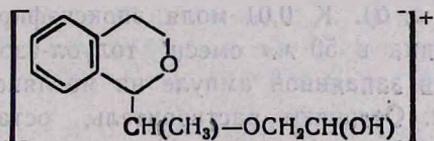
## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20», масс-спектры—на приборе «МХ-1303» с прямым вводом образца. ТСХ проведена на силифоловых пластинках марки «UV-254». Проявитель—шары йода.

**1-(1'-Гидроксиэтил)изохроман (III).** К 8 г (0,2 моля) АГЛ в 200 мл абс. эфира прибавляют по каплям 13 г (0,07 моля) 1-ацетил-изохромана в 50 мл абс. эфира. Кипятят 7—10 ч, разлагают водой и отфильтровывают. Фильтрат сушат сернокислым натрием, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 9,5 г (73%), т. кип. 136—137°/3,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5438.  $R_f$  0,57 (бензол-ацетон, 4:3). Найдено, %: С 73,80, Н 7,81.  $C_{11}H_{14}O_2$ . Вычислено, %: С 74,12; Н 7,92. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3540—3360 (ОН).

**1-[1'-(2'',3''-эпоксипропокси)этил]изохроман (IV).** К 11,9 г (0,067 моля) III в 150 мл абс. толуола при перемешивании и нагревании до 70—75° прибавляют мелкими порциями 1,54 г (0,067 г-ат) металлического натрия. Реакционную смесь нагревают при той же температуре в течение 5—6 ч. Затем прибавляют по каплям 6,2 г (0,067 моля) эпихлоргидрина и кипятят в течение 5 ч. Отфильтровывают, фильтрат промывают водой, сушат сернокислым натрием. Отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Выход 7,3 г (46,8%), т. кип. 129—131°/1,5 мм. Найдено, %: С 71,35, Н 7,80.  $C_{14}H_{18}O_3$ . Вычислено, %: С 71,77; Н 7,74.  $R_f$  0,61 (бензол-ацетон, 5:3).  $M^+$  234 (масс-спектрометрически).

**Цитраты 1-[1-(3''-алкиламино-2''-гидрокси-1''-пропокси)этил]изохроманов (I а, б).** Смесь, состоящую из 0,01 моля эпоксиэфира IV и 0,03 моля алкиламина в 50 мл изопропилового спирта и каталитических количеств воды, кипятят в запаянной ампуле в течение 12—14 ч при температуре 100—105°. Отгоняют растворитель и непрореагировавший исходный амин, а остаток растворяют в абс. эфире и получают цитраты, которые затем перекристаллизовывают из смеси эфир-спирт, 1:10 (табл. 1). ТСХ в системе бутанол—уксусная кислота—вода, 5:3:3 (табл. 1).  $M^+$  (Iа) 293,  $m/e$  221



**1-[1'-(2'',3''-эпокси-1''-пропилоксимино)этилиден]изохроман (VI).** К 9,6 г (0,05 моля) оксима 1-ацетилизохромана (V) [4] в 50 мл ТГФ при перемешивании и нагревании (45—50°) прибавляют небольшими порциями 1,16 г (0,05 г-ат) металлического натрия. Реакционную смесь кипятят 10—12 ч до полного растворения натрия. Затем

прибавляют по каплям 4,6 г (0,05 моля) эпихлоргидрина в 25 мл ТГФ и кипятят в течение 8—10 ч. Охлаждают, отфильтровывают, из фильтра отгоняют растворитель. Остаток растворяют в эфире, сушат сернистым натрием, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 5,1 г (41,3%), т. кип. 124—126°/0,07 мм. Найдено, %: С 68,4; Н 6,50, N 6,04. C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 67,99, Н 6,93, N 5,66. R<sub>T</sub> 0,45 (бензол-ацетон, 5:3). M<sup>+</sup> 247 (масс-спектрометрически). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>; 1675 (C=N).

Таблица

Соли 1-[1'-(3"-алкиламино-2"-гидрокси-1"-пропокси)этил]изохроманов (I) и 1-[1'-(3"-алкил(фенилалкил)амино-2"-гидрокси-1"-пропилоксимино)этил]ден-изохроманов (II)

| Соединение   | Выход, % | Найдено, % |      |      |       | Вычислено, % |      |      |      | Т. пл., °C | R <sub>T</sub> |
|--|----------|------------|------|------|-------|--------------|------|------|------|------------|----------------|
|  |          | C          | H    | N    | Cl    | C            | H    | N    | Cl   |            |                |
| C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (OH)(COOH) <sub>3</sub><br>Ia  | 65       | 57,27      | 7,28 | 3,18 | —     | 56,9         | 7,27 | 2,88 | —    | 54—55      | 0,43           |
| C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (OH)(COOH) <sub>3</sub><br>Iб  | 59       | 57,22      | 7,09 | 3,06 | —     | 57,7         | 7,47 | 2,80 | —    | 51—52      | 0,41           |
| C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (OH)(COOH) <sub>3</sub><br>IIa | 63       | 55,80      | 7,20 | 6,08 | —     | 55,42        | 6,88 | 5,62 | —    | 58—59      | 0,47           |
| НСI<br>IIб   | 43       | 60,20      | 7,80 | 8,20 | 10,30 | 60,58        | 8,19 | 7,85 | 9,93 | 60—101     | 0,49           |
| C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (OH)(COOH) <sub>3</sub><br>IIв | 52       | 61,13      | 5,28 | 4,83 | —     | 61,48        | 5,35 | 4,94 | —    | 60—2       | 0,78           |
| C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (OH)(COOH) <sub>3</sub><br>IIг | 46       | 61,03      | 6,72 | 4,68 | —     | 61,21        | 6,85 | 5,62 | —    | 70—71      | 0,70           |

\* Основания.

Соли 1-[1'-(3"-алкиламино-2"-гидрокси-1"-пропилоксимино)этил]ден-изохроманов (II а, б). К 0,01 моля эпоксиэфира VI прибавляют 0,03 моля алкиламина в 50 мл смеси толуол-изопропиловый спирт (5:1) и нагревают в запаянной ампуле на масляной бане при 100—105° в течение 14 ч. Отгоняют растворитель, остаток растворяют в абс. эфире и затем конечное вещество выделяют в виде гидрохлорида IIб и цитрата IIа, которые перекристаллизовывают из смеси эфир-спирт (1:10) (табл. ). ТСХ оснований I а, б, в системе бутанол—уксусная кислота—вода (5:3:3) (табл.).

Цитраты 1-[1'-(3"-фенилалкиламино-2"-гидрокси-1"-пропилоксимино)этил]ден-изохроманов (II в, г). Смесь, состоящую из эквимольных количеств эпоксиэфира VI и фенилалкиламина в смеси толуол-изопропиловый спирт (5:1) и каталитических количеств воды, кипятят 12—14 ч. Отгоняют растворитель, затем непрореагировавший исходный амин. Остаток растворяют в минимальном количестве абс. спирта и полученный раствор прибавляют по каплям к эфирному раствору

рассчитанного количества лимонной кислоты. Отфильтровывают, осадок перекристаллизовывают из смеси эфир-спирт (1:5) (табл.), ТСХ в системе бутанол—уксусная кислота—вода, 5:3:3 (табл.).  $M^+$  (IIв) 382 (масс-спектрометрически).

### ԻԶՈՔՐՈՄԱՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԸ

X. 1-(1-ԻԶՈՔՐՈՄԱՆԻԼ) Էթանոլի եւ ԻԶՈՔՐՈՄԱՆ-1-ԱՑԵՏՕՔՍԻՄԻ ՈՐՈՇ Օ-ԱՄԻՆՍԱԳՐՈՊԱՆՈԼ ՏԵՂԱԿԱՎԱՄ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻԼԵԶԸ ԵՎ ՑԱՐՄԱԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Գ. ՍԱՄՈԴՐՈՎԱ, Ս. Օ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ,  
Հ. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ և Ա. Վ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ

Ելնելով 1-(1-իզոքրոմանիլ)էթանոլից և իզոքրոման-1-ացետօքսիմից սինթեզվել են 2-օքսի-3-ամինապրոպիլային շարքի եթերներ: Ուսումնասիրվել են նրանց աղերի ազդեցւած և սիմպատոլիտիկ հատկութիւնները:

### ISOCHROMAN DERIVATIVES

X. SYNTHESIS AND PHARMACOLOGICAL PROPERTIES OF SOME O-AMINOPROPRANOL SUBSTITUTED DERIVATIVES OF 1-(1-ISOCHROMANYL)-ETHANOL AND ISOCHROMAN-1-ACETOXIME

A. G. SAMODUROVA, S. O. VARTANIAN, E. A. MARKARIAN,  
H. S. NORAVIAN and A. V. POGHOSSIAN

Starting from 1-(1-isochromanyl)ethanol and isochroman-1-acetoxime, a number of corresponding 2-hydroxy-3'-aminopropyl ethers have been synthesized. The adreno- and sympatolytic properties of their salts have been studied.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Crowler A. V., Smith L. H., -- J. Med. Chem., 1968, № 11, p. 10.9.
2. Martani A., Magle M., Orzalesi G. — Farmaco Ed. Sci., 1975, № 30, p. 370.
3. Мещерякова Л. М., Орлова Э. К., Сенова, Э. П., Мочалова О. А., Сперанский Н. П., Буров Ю. В., Загоревский В. А. — Хим. фарм. ж., 1978, № 4, с. 50.
4. Самодурова А. Г., Вартанян С. О., Маркарян Э. А. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 5, с. 397.
5. Вартанян С. О., Авакян А. С., Маркарян Э. А., Цатинян А. С., Маркарян К. Ж. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 505.
6. Вартанян С. О., Авакян А. С., Калтрикян А. А., Арзанунц Э. М., Маркарян Э. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 10, с. 679.
7. Авакян О. М., Норавян О. С. — Бюл. ж. Армении, 1976, т. 29, с. 41.
8. Авакян О. М. — Фармакология и токсикология, 1984, № 5, с. 104.

## СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ МОНО- И БИСПЕНИЦИЛЛИНОВ

А. А. АХНАЗАРЯН, М. А. МАНУКЯН и М. Г. АРЗУМАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 X 1989

Получены моно- и биспенициллины этиленового ряда, а также их различные производные, содержащие атомы хлора, лактонное кольцо и анилидную группы.

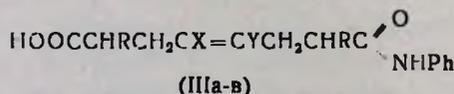
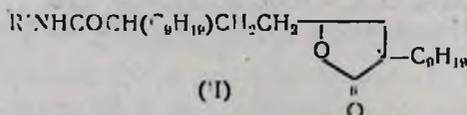
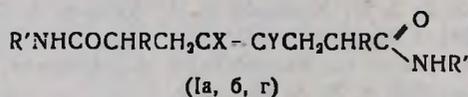
Табл. 2, библиографических ссылок 4.

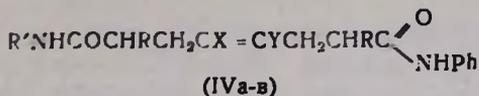
Ранее нами были синтезированы биспенициллины ацетиленового ряда [1] и было показано, что они обладают умеренным антистафилококковым эффектом. С целью изучения зависимости биологической активности от строения в настоящем сообщении описан синтез биспенициллинов этиленового ряда и их производных, а именно, дихлорпроизводных с атомами хлора при двойной связи. Синтезированы также монопенициллины, содержащие другие физиологически активные функциональные фрагменты, в частности, лактонное кольцо и анилидную группу.

Биспенициллины Ia, б, г синтезированы по методике [1] из ранее описанных 2,7-диалкил-4,5-дизамещенных (или незамещенных)-4-октен-1,8-диовых кислот [2] и 6-аминопенициллановой кислоты (6-АПК).

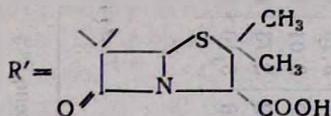
Монопенициллин II, содержащий лактонный фрагмент, получен из  $\gamma$ -лактона 2,7-динонил-4-оксооктан-1,8-диовой кислоты, который образуется при гидролизе и декарбоксилировании диэтилового эфира 2,7-динонил-2,7-дикарбоксикси-4-октен-1,8-диовой кислоты. Последний получен малоновым синтезом из нонилмалонового эфира и 1,4-дибром-2-бутена [3].

Исходными для синтеза монопенициллинов IV а-в, содержащих анилидную группировку, послужили моноанилиды 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот III а-в, полученные взаимодействием монохлорангидридов 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот с анилином. Указанные моноанилиды превращены в соответствующие пенициллины взаимодействием с 6-АПК.





- а) X=Y=H, R=Pr; б) X=Y=H, R=Bu; в) X=Y=Cl, R=изо-Bu;  
г) X=Y=Cl, R=Am



Изучение биологической активности синтезированных соединений показало, что соединения I а, б, г обладают большей активностью по сравнению с соединениями II и IV а-в, а также с биспенициллинами ацетиленового ряда [1]. Соединение II влияет на ионный гомеостаз клеток. У соединений Iа и Iг обнаружен умеренный антистафилококковый эффект. Соединение Iб проявило антибактериальную активность в отношении стафилококка (МБсК 1,56), пневмококка (МБсК 0,09), а также умеренную активность в отношении возбудителя дифтерии антракоида. На модели стафилококковой септицемии, вызванной штаммом «ЖАЕВ», непродуцирующим пенициллиназу, соединение Iб показало высокую химиотерапевтическую эффективность при подкожном введении в дозе 500 мг/кг. Уменьшение дозы соответственно уменьшает его эффективность, а внутрижелудочное введение вещества приводит к значительному падению его эффективности.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборах «ИКС-14» и «ИКС-22». Индивидуальность синтезированных соединений проверяли с помощью тонкослойной хроматографии по методу [4].

*Биспенициллины 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот (I а, б).* К раствору 0,02 моля 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот в 30 мл абс. ацетона при 0° и при перемешивании прибавляют раствор 4,8 г (0,048 моля) триэтиламина в 25 мл абс. ацетона и 5,2 г (0,056 моля) метилового эфира хлоругольной кислоты в 20 мл абс. ацетона. Смесь перемешивают 30 мин при 0°, а затем 2 ч при комнатной температуре и отфильтровывают. Фильтрат по каплям добавляют к смеси, содержащей 11,2 г (0,052 моля) 6-АПК в 100 мл абс. ацетона и 200 мл 2,5% раствора бикарбоната натрия. Смесь перемешивают 4 ч, непрореагировавшие продукты экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют 1 н соляной кислотой до pH 2,5—3, при 7—10°. Выделившуюся пенициллин-кислоту извлекают эфиром. Эфирные вытяжки промывают ледяной водой и высушивают над безводным сернистым магнием. Из эфирного раствора извлекают биспенициллин дробным экстрагированием 8% раствором бикарбоната натрия до pH 7—7,5 в водном слое. Водный слой промывают эфиром и лиофилизуют. Для определения физико-химических констант небольшую часть натриевой соли переводят в пенициллин-кислоту с последующей экстракцией эфиром. После удаления эфира остаток перекристаллизовывают из

Таблица .

## Моно- и биспенициллины 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот

| Соединение | Выход, % | Т. пл., °С<br>(с разл.) | Найдено, % |      |       |      |      | Брутто-формула   | Вычислено, % |      |       |      |      | R <sub>f</sub> |
|------------|----------|-------------------------|------------|------|-------|------|------|--|--------------|------|-------|------|------|----------------|
|            |          |                         | C          | H    | Cl    | N    | S    |  | C            | H    | Cl    | N    | S    |                |
| Ia         | 62       | 68—70                   | 54,81      | 6,56 | —     | 8,70 | 9,57 | C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>                 | 55,21        | 6,75 | —     | 8,56 | 9,81 | 0,84           |
| Iб         | 60       | 72—74                   | 56,25      | 7,25 | —     | 8,12 | 9,57 | C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>                 | 56,47        | 7,06 | —     | 8,23 | 9,41 | 0,80           |
| Г          | 63       | 128—130                 | 52,18      | 6,55 | 8,78  | 6,95 | 8,67 | C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> S <sub>2</sub> | 52,51        | 6,43 | 9,14  | 7,21 | 8,23 | 0,77           |
| IVa        | 59       | 45—47                   | 63,14      | 7,64 | —     | 7,80 | 6,30 | C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S                              | 63,30        | 7,55 | —     | 7,92 | 6,04 | 0,75           |
| IV б       | 62       | 56—58                   | 64,70      | 7,72 | —     | 7,60 | 5,95 | C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S                              | 64,51        | 7,88 | —     | 7,52 | 5,73 | 0,75           |
| IVв        | 60       | 62—64                   | 57,25      | 6,55 | 11,07 | 6,70 | 5,40 | C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> S              | 57,41        | 6,69 | 11,32 | 6,69 | 5,10 | 0,83           |

Таблица 2

## Моноанилиды 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот

| Соединение | Выход, % | Т. кип., (P, мм) | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Найдено, % |      |       |      | Брутто-формула  | Вычислено, % |      |       |      |
|------------|----------|------------------|------------------------------|------------------------------|------------|------|-------|------|---|--------------|------|-------|------|
|            |          |                  |                              |                              | C          | H    | Cl    | N    |   | C            | H    | Cl    | N    |
| IIIa       | 73       | 220—222/2        | 1,0687                       | 1,4922                       | 72,61      | 8,51 | —     | 4,20 | C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub>                 | 72,51        | 8,76 | —     | 4,23 |
| IIIб       | 85       | 226—228/1        | 1,0529                       | 1,4934                       | 73,68      | 9,04 | —     | 3,80 | C <sub>22</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>3</sub>                 | 73,54        | 9,19 | —     | 3,89 |
| IIIв       | 76       | 223—225/1        | 1,1727                       | 1,5081                       | 61,86      | 7,20 | 16,80 | 9,15 | C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> NCl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 61,68        | 7,24 | 16,59 | 3,27 |

петролейного эфира. Таким же образом получен биспенициллин 2,7-диалкил-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовой кислоты (1 г). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1640—1660, 1710—1720, 1765—1790 ( $\text{C}=\text{O}$ ), (табл. 1).

*Пенициллин  $\gamma$ -лактона 2,7-динонил-4-оксиоктан-1,8-диовой кислоты (II)*. Аналогично вышеописанному из 4,24 г (0,01 моля)  $\gamma$ -лактоно-кислоты и 2,8 г (0,013 моля) 6-АПК получен с 71% выходом монопенициллин  $\gamma$ -лактона 2,7-динонил-4-оксиоктан-1,8-диовой кислоты, т. пл. 72—74°. Найдено, %: С 65,49; Н 8,95; N 4,34; S 5,33.  $\text{C}_{34}\text{H}_{57}\text{O}_6\text{SN}_2$ . Вычислено, %: С 65,70; Н 9,17; N 4,51; S 5,15. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1645—1660, 1710—1725, 1770—1790 ( $\text{C}=\text{O}$ ) и 1050—1200 ( $\text{COC}$ ).

*Моноанилиды 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот (III а-в)*. 0,01 моля монохлорангидрида 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовой кислоты, 30 мл абс. бензола и 0,01 моля анилина нагревалось 2—3 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывался, фильтрат после отгонки растворителя фракционировался (табл. 2).

*Монопенициллин моноанилида 2,7-дипропил-4-октен-1,8-диовой кислоты (IV)*. Аналогично получению соединений I а, б, г из 6,62 г (0,02 моля) моноанилида 2,7-дипропил-4-октен-1,8-диовой кислоты, 2,4 г (0,024 моля) триэтиламина, 2,6 г (0,028 моля) метилового эфира хлоругольной кислоты и 5,6 г (0,026 моля) 6-АПК получают монопенициллин моноанилида 2,7-дипропил-4-октен-1,8-диовой кислоты. Таким же образом получают соединения IVб и IVв (табл. 1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1645—1660, 1710—1725, 1765—1790 ( $\text{C}=\text{O}$ ) и 700—900 (бенз. кольцо).

## ՄԻ ՔԱՆԻ ՄՈՆՈ- Ե ՔԻՍՊԵՆԻՑԻԼԻՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա. Հ. ՀԱՆՆԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ Ե Մ. Հ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ

Ստացված են էթիլենային շարքի բիս- և մոնոպենիցիլիններ, որոնք պարունակում են քլորի ատոմ կրկնակի կապի մոտ, լակտոնային օղակ և անիլիդային խմբավորում:

## SYNTHESIS OF SOME MONO- AND BISPENICILLINS

A. H. HAKHNAZARIAN, M. A. MANUKIAN and M. H. ARZUMANIAN

Mono- and bispenicillins of ethylene series, as well as their different derivatives containing chloro atom, lactone rings and anilide groups have been obtained.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ахназарян А. А., Манукян М. А. — Межвуз. сб. «Химия и химическая технология», 1982, т. 1, с. 144.
2. Ахназарян А. А., Хачатрян Л. А., Манукян М. А., Дангян М. Т. — ЖОрХ, 1970, т. 6, с. 1774; Ахназарян А. А., Хачатрян Л. А., Бадаляян К. С., Дангян М. Т. — ХГС, 1971, т. 12, с. 1590.
3. Хачатрян Л. А., Ахназарян А. А., Дангян М. Т. — ЖОрХ, 1975, т. 2, № 1, с. 35.
4. Васильева Б., Цесляк Ц. — Антибиотики, 1965, № 10, с. 877.

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АРИЛОКСИАЦЕТИЛЦИАНАМИДОВ

Э. Н. АМБАРЦУМЯН, Г. С. АМАЗАСПЯН и В. В. ДОВЛЯТЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 10 VII 1989

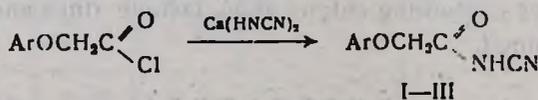
Синтезированы арилоксиацетилцианамиды и изучены их некоторые свойства. Табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Соединения, сочетающие в себе структурные фрагменты, характерные для препаратов типа арилоксиуксусных кислот и N-арил-N',N'-диметилмочевин, вероятно, будут обладать более широким спектром действия на сорную растительность, чем представители указанных классов гербицидов в отдельности [1, 2].

С целью синтеза указанных соединений нами изучалось взаимодействие амидов арилоксиуксусных кислот с изоцианатами. Известно, что амиды с изоцианатами реагируют в более жестких условиях, чем амины, и зачастую аномально [3]. Наши неоднократные попытки конденсации амидов арилоксиуксусных кислот с изоцианатами не привели к желаемой цели. При многочасовом кипячении смеси амида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и фенилизотиоцианата в бензоле в присутствии каталитических количеств пиридина, вместо ожидаемых мочевины, обратно были получены исходные продукты.

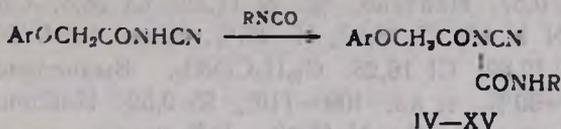
В этой связи нам представилось более целесообразным вовлечение в карбамоилирование более реакционноспособных амидов арилоксиуксусных кислот, в частности, соответствующих цианамидов [4].

Указанные соединения описаны в литературе. Их синтез основан на взаимодействии хлорангидридов арилоксиуксусных кислот с цианамидом в присутствии щелочи [5]. Однако при очистке полученных при этом продуктов выходы их резко падают до 40%. В этой связи нам пришлось разработать видоизмененный способ синтеза цианамидов арилоксиуксусных кислот с применением более мягкого и доступного цианамидирующего средства—кислого цианамидка кальция, что обеспечивает как высокие выходы целевых продуктов, так и их исключительно высокую чистоту.



I. Ar = 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; II. Ar = 2-CH<sub>3</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; III. Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

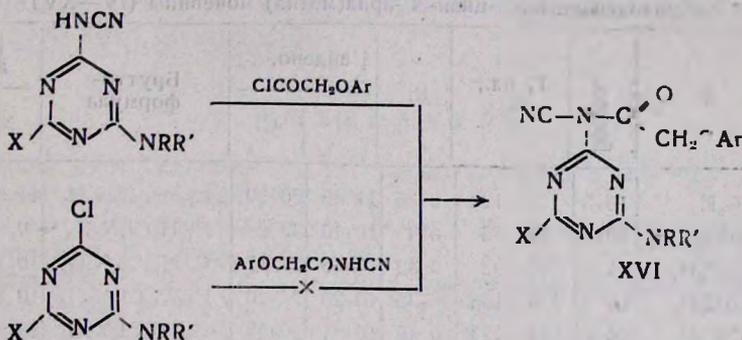
Было установлено, что цианамиды арилоксиуксусных кислот с изоцианатами гладко реагируют с образованием ожидаемых производных мочевины.



IV—IX. Ar=2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; X—XV. Ar=2-CH<sub>3</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

Известно, что гербициды *симм*-триазинового ряда обладают самым разнообразным действием на сорную растительность [6].

Между тем, производные арилоксиуксусных кислот, содержащие *симм*-триазиновое кольцо, мало изучены [7]. Синтез такого типа возможных гербицидов можно было осуществить взаимодействием как ранее полученных цианамино-*симм*-триазинов с хлорангидридами арилоксиуксусных кислот, так и цианамидов арилоксиуксусных кислот с хлортриазинами.



Было найдено, что из числа цианамино-*симм*-триазинов с хлорангидридами арилоксиуксусных кислот сравнительно гладко реагирует только 2,4-бис-диметиламино-*симм*-триазин. Между тем, хлор-*симм*-триазины, а также соответствующие четвертичные аммониевые соли с цианамидами арилоксиуксусных кислот образуют смеси трудноразделяемых продуктов.

Результаты испытаний показали, что полученные производные мочевины по своей гербицидной активности близки к производным 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гексан (1:2), проявление 2% AgNO<sub>3</sub>+0,4% БФС+4% лимонной кислоты.

*Цианамиды арилоксиуксусных кислот I—III.* К раствору 185 мл кислой соли цианамида кальция (полученного гидролизом 40 г технического цианамида кальция в 200 мл воды при 25—30°) [8] при охлаждении льдом по каплям прибавляют 0,1 моля хлорангидридов арилоксиуксусных кислот. Оставляют на ночь, отфильтровывают и фильтрат подкисляют соляной кислотой до pH 4—5. Полученный кристаллический продукт фильтруют, промывают водой. Выход I—94%, т. пл.

139—140°,  $R_f$  0,57. Найдено, %: N 11,12; Cl 28,5.  $C_9H_6Cl_2N_2O_2$ . Вычислено, %: N 11,42; Cl 28,97. II—85%, т. пл. 136—137°,  $R_f$  0,6. Найдено, %: N 12,89; Cl 16,25.  $C_{10}H_9ClNO_2$ . Вычислено, %: N 12,48; Cl 15,87. III—90%, т. пл. 109—110°,  $R_f$  0,52. Найдено, %: N 15,53.  $C_9H_8N_2O_4$ . Вычислено, %: N 15,90. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2190, 2225 ( $C\equiv N$ ), 3320 (NH), 1600, 1580 ( $C=C$  ар.), 1640 ( $C=O$ ).

*N*-Арилоксиацетил-*N*-циан-*N'*-арил(метил)мочевины (IV—XV). Смесь 0,01 моля цианамидов арилокснуксусных кислот I—III и 0,01 моля арил(метил)изоцианатов в 10 мл абс. бензола в присутствии каталитических количеств пиридина оставляют при комнатной температуре 12—14 ч. Осаждают петролевым эфиром и фильтруют (табл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2220 ( $C\equiv N$ ), 1650 ( $C=O$ ), 3300 (NH), 1550, 1605 ( $C=C$  ар.).

Таблица

N-Арилоксиацетил-N-циан-N'-арил(метил)мочевины (IV—XV)

| Соединение | R                 | Выход, % | Т. пл., °C | $R_f$ | Найдено, % |       | Брутто-формула           | Вычислено, % |       |
|------------|-------------------|----------|------------|-------|------------|-------|--------------------------|--------------|-------|
|            |                   |          |            |       | N          | Cl    |                          | N            | Cl    |
| IV         | $C_6H_5$          | 56,3     | 122—124    | 0,35  | 11,45      | 20,20 | $C_{10}H_{11}Cl_2N_3O_3$ | 11,53        | 19,50 |
| V          | 3,4- $Cl_2C_6H_3$ | 85,2     | 82—85      | 0,4   | 10,10      | 32,2  | $C_{16}H_8Cl_1N_3O_3$    | 9,70         | 32,72 |
| VI         | 4- $ClC_6H_4$     | 61,5     | 90—92      | 0,42  | 10,83      | 27,17 | $C_{16}H_{10}Cl_1N_3O_3$ | 10,54        | 26,72 |
| VII        | 2- $ClC_6H_4$     | 90       | 136—138    | 0,35  | 10,20      | 27,20 | $C_{16}H_{10}Cl_1N_3O_3$ | 10,54        | 26,72 |
| VIII       | 3- $ClC_6H_4$     | 61,6     | 121—123    | 0,46  | 10,31      | 26,98 | $C_{16}H_{10}Cl_1N_3O_3$ | 10,54        | 26,72 |
| IX         | $CH_3$            | 81       | 106—108    | 0,51  | 14,22      | 23,02 | $C_{11}H_{16}Cl_2N_3O_2$ | 13,90        | 23,47 |
| X          | $C_6H_5$          | 89,3     | 118—120    | 0,46  | 12,55      | 10,05 | $C_{17}H_{14}ClN_3O_3$   | 12,23        | 10,33 |
| XI         | 3,4- $Cl_2C_6H_3$ | 77,7     | 83—85      | 0,3   | 10,29      | 25,9  | $C_{17}H_{12}Cl_2N_3O_3$ | 10,18        | 25,81 |
| XII        | 4- $ClC_6H_4$     | 83,3     | 111—113    | 0,41  | 11,47      | 19,10 | $C_{17}H_{13}Cl_1N_3O_3$ | 11,08        | 18,78 |
| XIII       | 2- $ClC_6H_4$     | 67,5     | 140—142    | 0,37  | 10,71      | 18,30 | $C_{17}H_{13}Cl_1N_3O_3$ | 11,08        | 18,78 |
| XIV        | 3- $ClC_6H_4$     | 55,5     | 118—120    | 0,45  | 11,40      | 19,10 | $C_{17}H_{13}Cl_1N_3O_3$ | 11,08        | 18,78 |
| XV         | $CH_3$            | 99       | 119—121    | 0,50  | 15,21      | 16,74 | $C_{12}H_{12}ClN_3O_3$   | 14,87        | 16,34 |

2-*N*-Циан-*N*-2',4'-дихлорфеноксиацетиламино-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (XVI). К 0,7 г (0,01 моля) тонкоизмельченного едкого кали в 4 мл абс. ацетона прибавляют 2,1 г (0,01 моля) 2-цианамино-4,6-бис-диметиламино-симм-триазина и перемешивают при комнатной температуре 1,5—2 ч. Затем при охлаждении льдом по каплям прибавляют 2,4 г (0,01 моля) хлорангидрида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в 3 мл ацетона. Оставляют на ночь, добавляют 10—15 мл воды и осадок отфильтровывают. Выход 3,6 г (90%), т. пл. 168—170°,  $R_f$  0,5. Найдено, %: N 23,5; Cl 16,83.  $C_{16}H_{17}Cl_2N_7O_2$ . Вычислено, %: N 23,8; Cl 17,2. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2230 ( $C\equiv N$ ), 1640 ( $C=O$ ), 1580, 1605 ( $C=C$  ар.).

ԱՐԻՕՔՍԻԱՑԵՏԻԼՑԻԱՆԱՄԻԳՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ  
ՈՐՈՇ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ, Գ. Ս. ՀԱՄԱԶԱՍՊՅԱՆ Ե Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ

Արիօքսիթացախաթթուների ընդհանրահանրի և կալցիումի թթու ցիանամիդի փոխազդմամբ ստացվել են արիօքսիացետիլցիանամիդներ: Վերջիններս և արիլ(մեթիլ)իզոցիանամիդների փոխազդմամբ սինթեզվել են նոր N-արիօքսիացետիլ-N-ցիան-N'-արիլ(մեթիլ)միզանյութեր:

SYNTHESIS AND SOME REACTIONS OF  
ARYLOXYACETYLCYANAMIDES

E. N. HAMBARTSOUMIAN, G. S. HAMAZASPIAN and V. V. DOVLATIAN

The aryloxyacetylcyanamides have been synthesized and some properties have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А. — Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Госхимиздат. 1962, с. 301.
2. Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Белан С. Р., Пылова Т. Н. — Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 106.
3. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. — Химия полиуретанов. М., Химия, 1968, с. 76.
4. Frederic Kurzer, J. Roy Fovell — Org. Synth., 1956, v. 36, p. 8.
5. Pat. 3564607 (1977), USA/Broer G. — С. А., 1971, v. 75, p. 486-2.
6. Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А. — Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Госхимиздат, 1962, с. 635.
7. Гизин Г., Кюсли Е. — Успехи в области изучения пестицидов. М., ИЛ, 1962, т. 3, с. 168.
8. Wilnek Ph. S., Anderson G. W., Marson H. W. — J. Am. Chem. Soc., 1942, v. 64, p. 1682.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 463—468 (1990 г.)

УДК 615.31.547.551

СИНТЕЗ 4-N-(1'-ОКСИ-2',2',2'-ТРИХЛОРЭТИЛ)АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛАТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН и А. М. АКОПЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

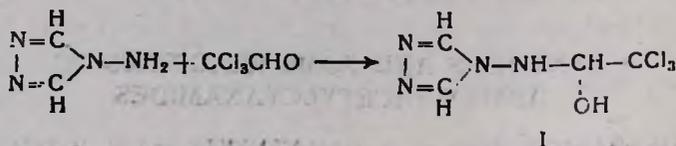
Поступило 30 XII 1988

Исследовано взаимодействие хлорала с 4-амино-1,2,4-триазолом, приводящее к образованию 4-N-(2',2',2'-трихлорэтиламино)-1,2,4-триазола, восстановлением которого получено соответствующее 2,2,2-трихлорэтиламинопроизводное. Последнее легко взаимодействует с арилизоцианатами и четвертичными аммониевыми солями триазинового ряда.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Известно, что амины, амиды карбоновых кислот и многие родственные им соединения вступают в реакцию галоформного распада с хлоралем или образуют N-(1'-окси-2',2',2'-трихлорэтил)производные [1, 3].

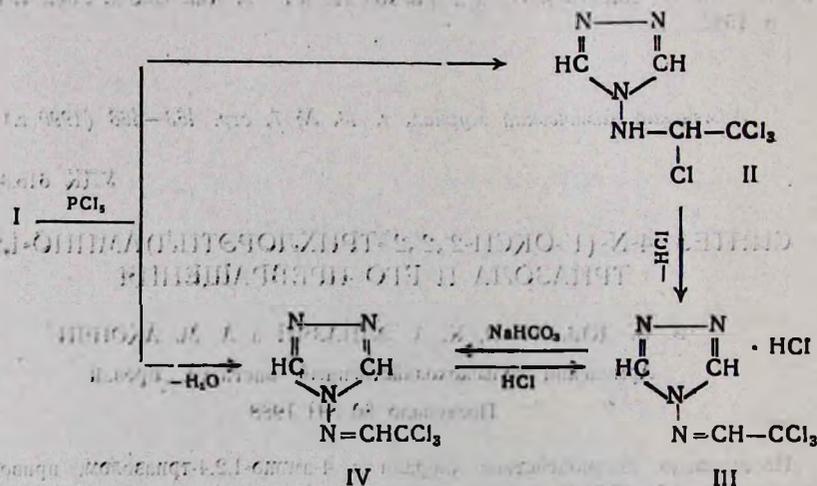
Из этих двух вероятных направлений взаимодействия аминотриазол, как показали наши опыты, под действием хлорала превращается в продукт конденсации—4-N-(1'-окси-2',2',2'-трихлорэтил)амино-1,2,4-триазол (I).



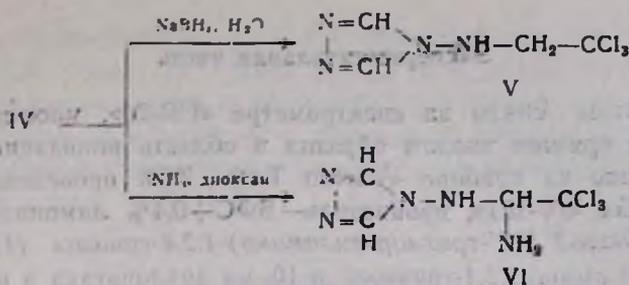
Нам показалось перспективным заместить гидроксильную группу в указанном соединении хлором, что привело бы к 4-N(1',2',2'2'-тетрахлорэтил)амино-1,2,4-триазолу (II). Благодаря наличию чрезвычайно подвижного атома хлора у  $\alpha$ -углерода указанный хлорид мог бы быть применен во всевозможных синтезах биологически активных веществ, в том числе пестицидов.

Однако при действии пятихлористого фосфора и его аналогов на соединение I вместо ожидаемого тетрахлорида II был получен гидрохлорид 4-(2',2'2'-трихлорэтилимино)-1,2,4-триазола (III), образование которого можно представить по одной из ниже указанных схем.

Ввиду того, что процесс хлорирования проводился в мягких условиях, исключая реакцию дегидрохлорирования, можно полагать, что образование соединения III имеет место в результате прямой дегидратации соединения I и присоединения образующегося в ходе реакции хлористого водорода к соединению IV.



В ходе изыскания путей синтетического применения соединения IV нами осуществлены его гидрирование и присоединение аммиака.

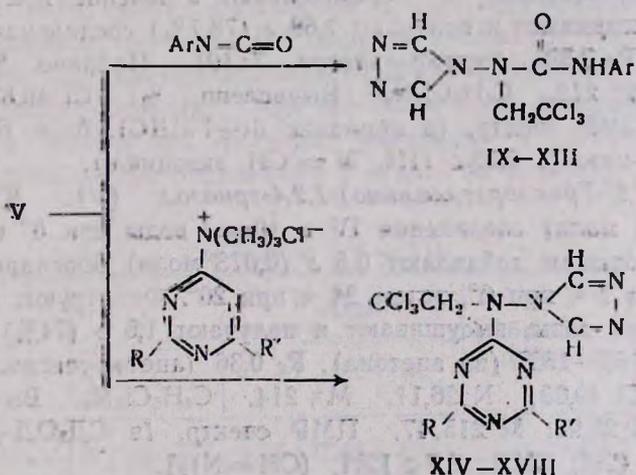


Полученные таким образом 4-(2',2'-трихлорэтил)амино- (V) и 4-(1'-амино-2',2',2'-трихлорэтил)амино-1,2,4-триазолы (VI) не ацилируются под действием ангидридов кислот, в том числе и сульфохлоридов, и не образуют дитиокарбаматов с сероуглеродом в присутствии оснований или оксидом цинка. Полученные данные, по-видимому, следует объяснить пониженной нуклеофильностью атома азота аминогруппы под действием сильно электрооакцепторной  $\text{CCl}_3$ -группы.

Аналогично ведет себя 4-бензиламино-1,2,4-триазол (VIII), полученный восстановлением соответствующего бензалиминотриазола VII [4].

Изучение поведения приведенных выше соединений в реакциях, характерных для аминов, показало, что они сравнительно гладко реагируют с арилизоцианатами и чрезвычайно реакционноспособными четвертичными аммониевыми солями триазинового ряда [5].

Полученные соединения представляют самостоятельный интерес ввиду их очевидной родственности с производными мочевины и симм-триамина, проявляющих высокую и селективную пестицидную активность.



- IX. Ar =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; X. Ar = 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ; XI. Ar = 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ; XII. Ar = 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ ;  
 XIII. Ar = 3,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ; X.V. R = R' =  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; XV. R = R' =  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;  
 XVI. R = R' =  $\text{NHC}_2\text{H}_5$ ; XVII. R =  $\text{NHC}_2\text{H}_5$ ; R' =  $\text{NHC}_6\text{H}_5$ ;  
 XVIII. R =  $\text{OCH}_3$ ; R' =  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20», масс-спектры—на «MX-1303» с прямым вводом образца в область ионизации. Спектры ПМР получены на приборе «Varian T-60». ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», проявитель—БФС+0,4% лимонная кислота.

4-*N*-(1'-Окси-2',2',2'-трихлорэтиламино)-1,2,4-триазол (I). К 1,7 г (0,02 моля) 4-амино-1,2,4-триазола в 10 мл дихлорэтана в присутствии каталитических количеств воды, при перемешивании и охлаждении до 0° по порциям добавляют 2,95 г (0,02 моля) свежеперегнанного хлораля. Смесь перемешивают при 20° 24 ч, фильтруют и фильтр промывают гексаном. Получают 4,5 г (97%) соединения I с т. разл. 154—156°.  $R_f$  0,41 (гептан-ацетон, 1:2). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1560 (C=N), 3200—3400 (NH, OH). Найдено, %: Cl 45,57; N 24,43.  $C_4H_5Cl_3N_4O$ . Вычислено, %: Cl 46,00; N 24,19. ПМР спектр [в  $(CD_3)_2CO + D_2O$ ];  $\delta$ , м. д.: 5,0 с (1H, OCH); 8,55 с ([2H, (N=CH)<sub>2</sub>]).

Гидрохлорид 4-(2',2',2'-трихлорэтилимино)-1,2,4-триазол (III). К суспензии 2,1 г (0,01 моля) пятихлористого фосфора в 20 мл абс. эфира при 0° и перемешивании по порциям добавляют 2,3 г (0,01 моля) соединения I. Смесь перемешивают при 20° 24 ч, фильтруют, фильтр промывают 20 мл абс. эфира и получают 2,45 г (98%) соединения III с т. разл. 192—194°.  $R_f$  0,37 (ацетон—вода, 4:1). Найдено, %: Cl 57,20; N 22,14.  $M^+$  212 [—HCl].  $C_4H_4Cl_4N_4$ . Вычислено, %: Cl 56,80; N 22,40.  $M$  249,92.

4-*N*-(2',2',2'-Трихлорэтилимино)-1,2,4-триазол (IV). К суспензии 2,5 г (0,01 моля) соединения III в 20 мл ацетона прибавляют 1 г (0,012 моля)  $NaHCO_3$  и перемешивают в течение 1 ч. Фильтруют, фильтрат упаривают и получают 1,68 г (78,7%) соединения IV с т. пл. 112—114°.  $R_f$  0,39 (гептан—ацетон, 7:10). Найдено, %: Cl 49,51; N 26,44.  $M^+$  212.  $C_4H_3Cl_3N_4$ . Вычислено, %: Cl 49,88; N 26,22.  $M$  213,46. ПМР спектр, (в пиридине  $d_5 + ГМДС$ ),  $\delta$ , м. д.: 9,4 с [2H, (N=CH)<sub>2</sub>-цикл.]; 9,53 с (1H, N=CH экзацикл.).

4-(2',2',2'-Трихлорэтиламино)-1,2,4-триазол (V). К суспензии 2,14 г (0,01 моля) соединения IV в 10 мл воды при 0° и перемешивании по порциям добавляют 0,5 г (0,013 моля) боргидрида Na. Перемешивают 2 ч при 0°, затем 24 ч при 20°. Фильтруют, фильтр промывают 5 мл воды, высушивают и получают 1,6 г (74%) соединения V с т. пл. 160—162° (из ацетона).  $R_f$  0,36 (ацетон-гексан, 2:1). Найдено, %: Cl 49,00; N 26,11.  $M^+$  214.  $C_4H_5Cl_3N_4$ . Вычислено, %: Cl 49,11; N 25,98.  $M$  215,47. ПМР спектр, (в  $CD_3OD + ГМДС$ ),  $\delta$ , м. д.: 4,2 с (2H, CH<sub>2</sub>); 8,7 с [2H, (CH=N)<sub>2</sub>].

4-(1'-Амино-2',2',2'-трихлорэтиламино)-1,2,4-триазол (VI). К раствору 0,51 г (0,03 моля) аммиака в 10 мл диоксана при 0° и перемешивании по порциям добавляют 4,3 г (0,02 моля) соединения IV. В течение 5 мин иминопроизводное растворяется и начинает выпадать осадок VI, который фильтруют через сутки, высушивают и протирают эфиром. Выход 4,4 г (95%), т. разл. 124—126°. Найдено, %: Cl 45,91; N 30,62.  $C_4H_6Cl_3N_5$ . Вычислено, %: Cl 46,20; N 30,37.

4-*N*-Арилкарбонамидо-*N*-(2',2',2'-трихлорэтил)-амино-1,2,4-триазо-  
лы (IX—XIII) (табл. 1). Смесь 2,14 г (0,01 моля) соединения V и  
0,01 моля арилизоцианата в 20 мл абс. толуола в присутствии 2—3  
капель пиридина кипятят 8—9 ч. Фильтруют, фильтр промывают гек-  
саном и получают соединения IX—XIII (перекр. из 70% этанола.  
ТСХ: гептан-ацетон, 1:2).

Таблица 1

Соединения IX—XIII

| Аг  | Выход, % | Т. пл., °С | Найдено % |       | Брутто-формула   | Вычислено, % |       | R <sub>f</sub> |
|---|----------|------------|-----------|-------|--|--------------|-------|----------------|
|   |          |            | Cl        | N     |  | Cl           | N     |                |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | 94       | 182—183    | 32,20     | 21,30 | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O | 31,83        | 20,92 | 0,43           |
| 3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>   | 92       | 208—210    | 30,78     | 20,74 | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O | 30,55        | 20,08 | 0,54           |
| 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>   | 94       | 212—214    | 30,72     | 2,40  | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O | 30,5         | 20,08 | 0,51           |
| 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | 68       | 220—222    | 38,13     | 18,59 | C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O  | 38,48        | 18,97 | 0,38           |
| 3,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | 70       | 198—200    | 43,65     | 17,69 | C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O  | 43,99        | 17,34 | 0,40           |

ИК спектр соединения IX.  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1541, 150, 159 (C=C), 1650 ( $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix}$ ),  
313, 314 (=CH), 334 (NH).

2,4-Дизамещенные-6-[*N*-(2',2',2'-трихлорэтил)-*N*-(1,2,4-триазолил-4)-  
амино]-симм-триазины XIV—XVIII (табл. 2). К суспензии 0,7 г  
(0,01 моля) 84% едкого кали в 20 мл сухого ацетона при 0° добав-  
ляют 2,14 г (0,01 моля) соединения V и перемешивают при 20°  
30 мин до образования соли. По порциям добавляют 0,01 моля соот-  
ветствующего хлорида (2,4-дизамещенных-симм-триазинил-6)триметил-  
аммония и смесь нагревают при 50—60° 5 ч до прекращения выде-  
ления амина. Фильтруют, фильтрат упаривают и соединения XIV—  
XVIII осаждают водой, отсасывают и сушат на воздухе.

Таблица 2

Соединения XIV—XVIII

| R  | R'   | Выход, % | Т. пл., °С | R <sub>f</sub> | Найдено, % |       | Брутто-формула   | Вычислено, % |       |
|--|--|----------|------------|----------------|------------|-------|--|--------------|-------|
|  |  |          |            |                | N          | Cl    |  | Cl           | N     |
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | 87       | 195—197    | 0,56           | 27,64      | 32,89 | C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub>   | 27,98        | 33,11 |
| N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | 66       | 142—144    | 0,41           | 24,72      | 29,23 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub>   | 24,39        | 28,88 |
| NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                | NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                | 94       | 120—122    | 0,37           | 27,61      | 33,47 | C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub>   | 27,98        | 33,11 |
| NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                | NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <i>l</i>     | 70       | 165—168    | 0,37           | 26,61      | 31,69 | C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub>   | 26,99        | 31,94 |
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | OCH <sub>3</sub>                               | 87       | 174—176    | 0,51           | 28,70      | 31,08 | C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O | 28,98        | 30,48 |

\* Гептан—ацетон, 1:2.

ИК спектр соединения XIV,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1530, 1570, 1630 (C=N и C=C).

Масс-спектр: найдено M<sup>+</sup> (379 и 381), вычислено M 38,5.

4-N-(1'-OXY-2',2',2'-TRICHLOROETHYL)AMINE-1,2,4-TRIAZOLE SYNTHESIS AND ITS TRANSFORMATION

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶԻԱՆ և Ա. Մ. ՀԱԿՈՒՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քլորալի և 4-ամինա-1, 2, 4,-տրիազոլի փոխազդեցությունը, որի արդյունքում առաջացած 4-N-(2', 2', 2',-տրիքլորէթիլմինա) 1, 2, 4-տրիազոլի վերականգնումից ստացվել է համապատասխան 2, 2, 2-տրիքլորէթիլամինածանցյալը: Վերջինս հեշտուլթյամբ փոխազդում է արիլ-իզոցիանատներին և տրիազինային շարքի շորրորդային ամոնիումային աղերին հետ:

4-N-(1'-OXY-2',2',2'-TRYCHLOROETHYL)AMINE-1,2,4-TRIAZOLE SYNTHESIS AND ITS TRANSFORMATION

V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN and A. M. HAKOPIAN

It was studied the chlorale and 4-amine-1,2,4-triazole interaction, on which results 4-N-(2,2-trychlorethylemine(1,2,4-triazole's restoration was received consequently 2,2,2-trichlorethylamine derivative. The last one interacts easily on arylisocyanates and triazine rank's with the fourth ammonium salts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Rughelmer L. — Ber., 1936, v. 39, S. 1653.
2. Dornow A., Thies H. — Ann., 19.3, v. 581, s. 224.
3. Hellmann H., Opitz Q. — Chem. Ber., 1956, v. 89, s. 81.
4. Becker Heinz G. O., Voetlicher H., Roethling T., Timpe H. J. — C. A., 1966, v. 64, p. 19596gh.
5. Довлатян В. В., Элизян К. А., Агаджанян Л. Г. — ХГС, 1977, № 2, с. 262.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 468—473 (1990 г.)

УДК 542.952/954

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ о-ЦИАНБЕНЗАЛЬДЕГИДА СО СТИРОЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 V 1988

Исследована сополимеризация о-цианбензальдегида со стиролом под действием эфирата трехфтористого бора. При сополимеризации имеют место реакции циклизации о-цианбензальдегида и замещения концевых альдегидных единиц активного центра молекулами растворителя и сомономера. Циклообразование уменьшает влияющие реакции замещения на состав сополимера, но не приводит к его устранению.

Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

При сополимеризации ароматических альдегидов со стиролом при 50° протекает реакция замещения (обмена) концевых альдегидных единиц активного центра молекулами сомономера, растворителя и



ченые при 50° данные приведены в таблице. Из этих данных следует, что содержание *o*-ЦБА в сополимере не превышает 50 мол.%, из чего вытекает, что *o*-ЦБА практически не присоединяется к собственному иону. Наблюдается зависимость состава сополимера от растворителя и температуры.

Сополимеризация *o*-ЦБА ( $M_2$ ) со стиролом при 50° в хлорбензоле и 1,2-дихлорэтане под действием ЭФБ

Таблица

| Мол. %<br><i>o</i> -ЦБА<br>в смеси<br>мономеров | $\frac{[M_1]}{[M_2]}$ | S<br>[ $M_2$ ] | $[M_1]$<br>моль/1000 г | % пре-<br>вращения | % N<br>в сопо-<br>лимере | Мол. % <i>o</i> -ЦБА<br>в сополимере |        |
|---|-----------------------|----------------|------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------|
|   |                       |                |                        |                    |                          | экспер.                              | расчет |

в х л о р б е н з о л е

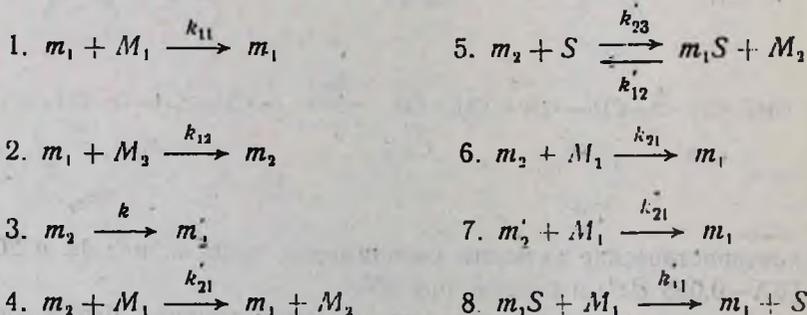
|    |      |      |      |      |      |    |    |
|----|------|------|------|------|------|----|----|
| 73 | 0.37 | 4.0  | 0.59 | 9.8  | 5.10 | 42 | 40 |
| 50 | 1.00 | 32.2 | 0.28 | 8.5  | 3.19 | 25 | 28 |
| 46 | 1.20 | 3.8  | 1.70 | 9.5  | 3.58 | 29 | 29 |
| 46 | 1.27 | 3.8  | 1.73 | 10.8 | 3.89 | 31 | 29 |
| 29 | 2.41 | 57.2 | 0.40 | 9.1  | 2.03 | 15 | 17 |
| 28 | 2.60 | 6.6  | 2.17 | 10.6 | 2.85 | 22 | 20 |

в 1,2-д и х л о р э т а н е

|    |      |      |      |      |      |    |    |
|----|------|------|------|------|------|----|----|
| 68 | 0.47 | 3.4  | 0.91 | 7.0  | 4.75 | 38 | 36 |
| 45 | 1.20 | 37.8 | 0.30 | 9.2  | 2.60 | 20 | 22 |
| 46 | 1.18 | 4.6  | 1.54 | 8.0  | 3.96 | 32 | 28 |
| 30 | 2.32 | 61.0 | 0.36 | 10.5 | 1.80 | 13 | 15 |
| 29 | 2.41 | 8.6  | 1.90 | 12.0 | 2.13 | 16 | 18 |

Исходя из данных сополимеризации ароматических альдегидов со стиролом и циклообразования при сополимеризации *o*-ЦБА, нами рассмотрена следующая схема реакции роста цепи:

С х е м а



где  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_2'$ ,  $m_1S$  — активные центры,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $S$  — момеры и растворитель, соответственно. В этой схеме принимается, что  $m_2$  (активный центр, образовавшийся из мономера  $M_2$  (*o*-ЦБА)) мономолекулярно циклизуется, превращаясь в  $m_2'$ .

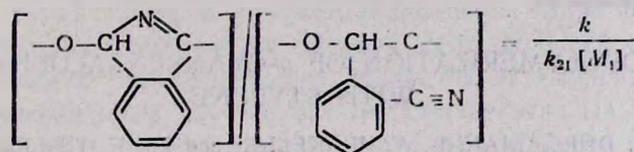
На основе вышеприведенной схемы выведено уравнение состава сополимера с допущениями, принятыми при выведении уравнения Майо и Льюиса, и принимая, что  $k_{21}/k_{12} = k'_1/k'_2$

$$d[M_1]/d[M_2] = (1 + r_1 S) \cdot \left[ 1 + c_1 \left| \frac{1 + \rho}{[M_1]} \right| \right] + r_1 c_1 S_1 \left| \frac{1 + \rho}{[M_1]} \right|, \quad (1)$$

где  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ,  $c_1 = k_{21}/k_{21}$ ,  $c'_1 = k'_{21}/k'_{21}$ ,  $\rho = k/k_{21}$ ,  $S = [M_1]/[M_2]$ ,  $S_1 = [S]/[M_2]$ .

Принимая, что при  $0^\circ$   $c_1 = c'_1 = 0$ , определен  $r_1 = 0,65 \pm 0,10$ .

Из схемы видно, что количество циклических единиц о-ЦБА определяется скоростью реакции 3, а количество нециклических единиц— скоростью реакции 6. Отношение скоростей этих реакций  $\frac{k[m_2]}{k_{21}[m_2][M_1]}$  дает отношение количеств циклических и нециклических единиц. Определяя экспериментально это отношение и зная концентрацию мономера  $M_1$  в исходной смеси, можно определить константу  $\rho = k/k_{21}$ . Количество нециклических единиц в сополимере определено ИК спектроскопическим методом. В качестве модельного соединения использован диметилловый ацеталь о-ЦБА, для которого определена в хлороформе зависимость оптической плотности  $\lg \frac{J}{J_0}$  от его концентрации  $C$  моль/л [5]. При низких концентрациях наблюдается прямолинейная зависимость между  $\lg \frac{J_0}{J}$  и  $C$ . С использованием этой зависимости определена концентрация  $C \equiv N$ -групп в сополимере. По данным состава сополимера найдена общая концентрация о-ЦБА в сополимере, а по их разности определено количество циклического о-ЦБА в сополимере. По уравнению



определен  $\rho = k/k_{21}$ , равный при  $0^\circ$  в хлороформе — 0,27, а при  $50^\circ$  в хлорбензоле — 1,5. Принимаем, что  $\rho = 1,5$  и при проведении реакции в 1,2-дихлорметане при  $50^\circ$ .

С использованием уравнения 1 и данных таблицы определены остальные константы уравнения 1:  $r_1 = 0,75$ ,  $c_1 = 0,2$ ; в случае хлорбензола —  $c'_1 = 0,2$ , а в случае 1,2-дихлорэтана —  $c'_1 = 0,35$ .

На основе констант рассчитан мол. % о-ЦБА в сополимере и сопоставлен с экспериментальными данными (табл.). Совпадение удовлетворительное, следовательно, полученные данные можно объяснить, принимая замещение концевых альдегидных единиц активного центра молекулами растворителя и сомономера. Циклообразование уменьшает влияние растворителя на состав сополимера, но не устраняет его.

Вообще, если реакция циклообразования протекает не намного быстрее других реакций, она не приводит к устранению влияния реакции замещения на состав сополимера.

### Экспериментальная часть

о-ЦБА получен по [6], перекристаллизован из спирта, промыт толуолом и высушен в вакуум-эксикаторе в атмосфере азота над фосфорным ангидридом до постоянного веса, т. пл. 103—104° (лит., 104°) [6].

Очистка стирола и катализатора проведена по [4], растворитель—по [1, 7]. Сополимеризация проведена по [1]. Сополимеры осаждены водным метанолом (2:1), промыты спиртом, переосаждены из ацетонового раствора и высушены при 50°/1,3 КПа до постоянной массы. Состав сополимеров определен по содержанию азота. Спектры сняты в виде пленки на кристалле КВг и в виде раствора в хлороформе в кювете толщиной 0,26 мм на спектрофотометре «UR-20».

### Օ-ՑԻԱՆԲԵՆԶԱԼԴԵԶԻԴԻ ՀԱՄԱԿՈՒԽՄԵՐՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈՒԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐԻԱՆ, Ռ. Ա. ԱՐԱԿԵԼԻԱՆ և Ժ. Ն. ԹԵՐԼԵՄԵԶԻԱՆ

Ուսումնասիրված է օ-ցիանբենզալդեհիդի համապոլիմերումը ստիրոլի հետ  $\text{BF}_3$ -ի էթերատի ազդեցությամբ 0° քլորոֆորմում ու 1,2-դիքլորէթանում և 50° քլորբենզոլում ու 1,2-դիքլորէթանում: Համապոլիմերման ժամանակ տեղի է ունենում օ-ցիանբենզալդեհիդի ցիկլիզացիան և ծայրային ալդեհիդային միավորի տեղակալման ռեակցիան լուծիչով և մոնոմերով: Ցիկլազոնացումը փոքրացնում է տեղակալման ռեակցիայի ազդեցությունը համապոլիմերի բաղադրության վրա, բայց չի բերում նրա վերացմանը:

Որոշված են համապոլիմերման հաստատունները՝  $r_1 = 0,75$ ,  $r_2 = 0$ ,  $c = 0,2$ ,  $c' = 0,2$  և  $\rho = 0,27$  0° քլորոֆորմում,  $c = 0,35$  և  $c' = 1,5$  50° 1,2-դիքլորէթանում:

### COPOLYMERIZATION OF o-CYANBENZALDEHYDE WITH STYRENE

A. H. DURGARIAN, R. A. ARAKELIAN and Zh. N. TERLEMEZIAN

The copolymerization of  $\alpha$ -cyanbenzaldehyde with styrene under the action of  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  at 0° in chloroform and 1,2-dichlorethane or at 50° in chlorobenzene and 1,2-dichlorethane has been studied. The reaction of cyclization of  $\alpha$ -cyanbenzaldehyde and the reaction of substitution of the end aldehyde groups of the active centre with the molecules of the solvent and comonomers proceed concurrently with copolymerization.

The cyclization reaction reduces the effect of the solvent on copolymer composition, but doesn't eliminate it. The copolymerization constants have been determined:  $r_1 = 0,75$ ;  $r_2 = 0$ ;  $c = 0,2$ ;  $c' = 0,2$ ;  $\rho = 0,27$  at 0° in chlorobenzene,  $c = 0,35$  and  $\rho = 1,5$  at 50° in 1,2-dichlorethane.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дургарян А. А., Григорян А. С., Киракосян З. А., Саркисян К. С. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 3, с. 219.

2. Дургарян А. А., Григорян А. С., Саркисян Г. С. — ВМС, 1971, т. 13А, № 8, с. 1755.
3. Дургарян А. А., Григорян А. С. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 9, с. 765.
4. Дургарян А. А., Григорян А. С. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 2, с. 137.
5. Бранд Дж., Элингтон Г. — Применение спектроскопии в органической химии. М., 1967, с. 117.
6. Merchart J. R., Choughuley A. S. U. — Chem. Ber., 1952, v. 95, p. 1792.
7. Дургарян А. А., Григорян А. С., Терлемежян Ж. Н. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 382.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 473—475 (1990 г.)

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.421+547.431

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $\alpha$ -БРОМЭФИРОВ С ОРТОФОРМИАТАМИ. СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ФОРМАЛЕЙ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, Е. А. САРКИСОВА и М. Г. ИНДЖИКЯН

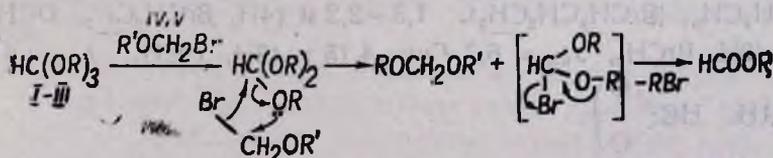
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 V 1990

Ранее нами было установлено [1, 2], что эфиры ортомуравьиной кислоты—ортоформиаты—взаимодействуют с хлорметилалкиловыми эфирами при нагревании при 80—90° в течение 6—7 ч, приводя к образованию смешанных формалей с выходами 65—75%. Реакция происходит, по всей вероятности, по схеме, включающей атаку неподеленной электронной пары кислородного атома алкоксильной группы по углероду хлорметильной группы хлорэфира.

Исходя из такого представления реакции можно было ожидать, что замена атома хлора в хлорметилалкиловом эфире бромом приведет к некоторому облегчению реакции из-за большей поляризации С-галоген связи в бромозэфирах по сравнению с хлорозэфирами.

Для проверки нами изучено взаимодействие этил-(I), пропил-(II) и  $\beta$ -хлорэтил-(III) ортоформиатов с этил-(IV) и бутил-(V) бромметильными эфирами. Оказалось, что все изучаемые ортоформиаты реагируют с бромозэфирами уже при комнатной температуре. При 20-часовом взаимодействии соединений I и IV с соединениями II и V были получены соответствующие смешанные формали с выходами 80 и 85%. Наряду с формальями выделены соответствующие алкилбромиды и алкилформиаты. Из-за близости температур кипения количества последних в смеси были определены с помощью ПМР спектроскопии.



R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (I), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (II), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (III), R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (IV), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (V).

Ортоформиат III реагирует с бромэфиром V труднее ортоформатов I и II. За 20 ч расход бромэфира составил лишь 38, а за 43 ч—63%. Такой же расход соединения V достигается после 4-часового нагревания при 45—50° и стояния реакционной смеси в течение 18 ч при комнатной температуре (во всех случаях за ходом реакции следили титрованием бромэфира в реакционной смеси). Такое различие в поведении соединений II и III объясняется наличием атома хлора в алкоксильной группе последнего.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ГМДС).

*Взаимодействие этилортоформиата (I) с бромметилэтиловым эфиром (IV).* К 9,5 г (0,064 моля) соединения I, находящегося в перегонной системе с длинным дефлегматором, в течение 10 мин добавляли 8,9 г (0,064 моля) соединения IV. Через 10 мин после смешения реагентов наблюдали слабый экзотерм. После 6-часового стояния реакционной смеси при 24° титрованием найдено 19% соединения IV. Перегонкой реакционной смеси после 20-часового стояния при комнатной температуре получено 7,6 г фракции, перегнавшейся при 39—47°/650 мм и состоящей, по данным ПМР, из смеси этилбромид—5,8 г (82% от исходного) и этилформиата—1,8 г (37% от исходного). Выделено также 2,4 г (50,6%) этилформиата с т. кип. 53—55°/650 мм,  $n_D^{20}$  1,3630 и 5,3 г (79,7%) диэтилформалия с т. кип. 89—91°/650 мм,  $n_D^{20}$  1,3735. Спектр ПМР (CCl<sub>4</sub>),  $\delta$ , м. д.: 1,2 т (6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;  $J_{н,н}$  = 6,7 Гц), 3,55 кв (4H, OCH<sub>2</sub>,  $J_{н,н}$  = 6,7 Гц), 4,6 с (2H, OCH<sub>2</sub>O). Обратно выделено 1,0 г (10,5%) исходного ортоформиата.

*Взаимодействие пропилортоформиата (II) с бромметилбутиловым эфиром (V).* После 3-часового стояния смеси 7,6 г (0,04 моля) соединения II и 6,7 г (0,04 моля) соединения V при комнатной температуре титрованием найдено 49,5% V. Перегонкой реакционной смеси после 20-часового стояния при комнатной температуре в вакууме в присутствии змеевикowego приемника, охлажденного до -70°, получено 5,0 г (85,5%) пропилбутилформалия с т. кип. 71—74°/32 мм,  $n_D^{20}$  1,4030. Спектр ПМР (CCl<sub>4</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0,75—1,15 м (6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,25—1,75 м (6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3,2—3,6 м (4H, OCH<sub>2</sub>), 4,55 с (2H, OCH<sub>2</sub>O).

По данным ПМР, содержимое змеевикowego приемника представляет собой смесь 4,4 г (89,2%) пропилбромид и 3,2 г (90,7%) пропилформиата. Спектр ПМР (CCl<sub>4</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0,8—1,25 м (6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,3—2,2 м (4H, BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3,43 т, (2H, BrCH<sub>2</sub>,  $J_{н,н}$  = 6,7 Гц), 4,15 т (2H, OCH<sub>2</sub>,  $J_{н,н}$  = 6,7 Гц), 8,1 с (1H, HC $\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ ).

*Взаимодействие  $\beta$ -хлорэтилортоформиата (III) с бромметилбутиловым эфиром (V).* После 20-часового стояния смеси 12,5 г соедине-

ния III и 8,3 г соединения V при комнатной температуре титрованием найдено 62%, спустя 43 ч—37% V. Перегонкой реакционной смеси после 67-часового стояния при комнатной температуре получено 3,0 г вещества, перегнавшегося при 55—68°/110—120 мм, состоящего, по данным ПМР, из смеси 1-бром-2-хлорэтана—5,1 г (71,6%) и β-хлорэтилформиата—3,9 г (71,6%). Спектр ПМР (CCl<sub>4</sub>), δ, м. д.: 3,4—4,0 м (6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 4,4 τ (2H, OCH<sub>2</sub>,

$J_{H,H} = 6,0$  Гц), 8,1 с  $\left(1H, HC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}\right)$ . Выделено также 6,4 г (76,8%)

бутил(β-хлорэтил)формаль с т. кип. 87—91°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,4240. Спектр ПМР (CCl<sub>4</sub>), δ, м. д.: 0,8—1,15 м (3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,7—1,8 м (4H. CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3,4—4,0 м (6H, OCH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 4,7 с

$\left(2H, H_2C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}\right)$ .

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Багдасарян Г. Б., Айриян Л. Ш., Бадалян К. С., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 1, с. 69.
2. Авт. свид. 717030 (1979), СССР/Багдасарян Г. Б., Айриян Л. Ш., Инджикян М. Г. — Бюлл. изобр., 1980, № 7.

*Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 475—477 (1990 г.)*

УДК 542.952.1:547.313.2

### ИЗОМЕРИЗАЦИЯ d, l-1,2,3,4-ТЕТРАХЛОРБУТАНА В МЕЗО-1,2,3,4-ТЕТРАХЛОРБУТАН

Н. М. ТОРГОВИЦКАЯ, С. А. МХИТАРЯН, С. К. АКОПЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 16 XI 1989

При хлорировании 1,3-бутадиена наряду с основными продуктами—3,4-дихлор-1-бутеном и 1,4-дихлор-2-бутеном—образуются также продукты более глубокого хлорирования—изомерные d,l- и мезо-1,2,3,4-тетрахлорбутаны (I и II). Последний является более дешевым сырьем в промышленном синтезе 2,3-дихлорбутадиена [1, 2], чем используемый в настоящее время β-хлоропрен. Имеются патенты США [3, 4], согласно которым, соединения I и II могут переходить друг в друга в присутствии каталитических количеств галогенидов металлов.

Целью настоящей работы являлось изучение взаимной изомеризации тетрахлорбутанов в присутствии солей различных металлов.

В табл. 1 представлены результаты изомеризации соединения I в II в присутствии каталитических количеств солей различных металлов. Как показывают опыты 1—7, более селективно протекает про-

цесс с участием хлористого алюминия, а активность указанных катализаторов уменьшается в ряду:  $\text{AlCl}_3 \gg \text{TiCl}_4 > \text{CuCl}_2 > \text{CuNФ} > \text{SnCl}_4 = \text{FeCl}_3 > \text{CuCl}$ , в котором не наблюдается никакой зависимости между силой кислоты по Льюису и активностью катализатора.

Таблица 1

Влияние солей различных металлов на выход мезо-1,2,3,4-тетра-  
хлорбутана ( $\tau = 5 \text{ ч}$ )

| № №<br>п/п | Катализатор      | [кат.]<br>вес. % по I | T, K | Выход II,<br>вес. % по I | Осадок,<br>вес. % по I |
|------------|------------------|-----------------------|------|--------------------------|------------------------|
| 1          | $\text{AlCl}_3$  | 10                    | 353  | 25                       | 4,2                    |
| 2          | $\text{TiCl}_4$  | 10                    | 353  | 1,35                     | 6                      |
| 3          | $\text{CuCl}_2$  | 10                    | 353  | 0,8                      | 3,8                    |
| 4          | Нафтенат<br>меди | 10                    | 353  | 0,6                      | 3                      |
| 5          | $\text{SnCl}_4$  | 10                    | 353  | 0,4                      | 4,2                    |
| 6          | $\text{FeCl}_3$  | 10                    | 353  | 0,4                      | 4                      |
| 7          | $\text{CuCl}$    | 10                    | 353  | 0,3                      | 1                      |
| 8          | $\text{AlCl}_3$  | 5                     | 353  | 15,1                     | 3,25                   |
| 9          | .                | 3                     | 353  | 12                       | 2,75                   |
| 10         | .                | 15                    | 353  | 15                       | 8                      |
| 11         | .                | 5                     | 373  | 21                       | 10,4                   |
| 12         | .                | 5                     | 393  | 27,3                     | 15                     |
| 13         | .                | 10                    | 373  | 29                       | 14                     |
| 14         | .                | 10                    | 393  | 32                       | 20                     |

Как видно из табл. 1, с повышением концентрации  $\text{AlCl}_3$  до 10% (вес. по I) выход соединения II возрастает, при более высоких концентрациях катализатора наблюдается некоторое понижение выхода II. Показано, что увеличению выхода соединения II способствует также и повышение температуры реакции. Так, при повышении температуры процесса на  $40^\circ$  выход II возрастает на 10—14 вес. % по I (оп. 8, 11—14), однако при этом наблюдается увеличение побочных процессов смолообразования. По-видимому,  $\text{AlCl}_3$  наряду с катализом основной реакции ускоряет и смолообразование. С этим явлением может быть связано понижение выхода соединения II при повышении концентрации катализатора. Таким образом, для процесса смолообразования имеет место корреляция между количеством осадка и силой кислот Льюиса. Не исключается такая возможность и для основной реакции, если считать, что остальные явления, наблюдаемые для изомеризации соединения I в II, связаны с преимущественным смолообразованием за счет продукта II. Исходя из этого нами была изучена и обратная реакция (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что скорость изомеризации соединения II в I намного выше. Как и в случае прямой реакции, повышение концентрации катализатора и температуры реакции способствует увеличению выхода продукта изомеризации. В то же время по сравнению с прямой реакцией повышения количества осадка не наблюдается.

Таким образом, можно утверждать, что процесс смолообразования не является причиной отсутствия корреляции между силой кислоты Льюиса и скоростью реакции.

Таблица 2

Влияние  $AlCl_3$  на изомеризацию мезо-1,2,3,4-тетрахлорбутана в *d,l*-1,2,3,4-тетрахлорбутан ( $\tau=5$  ч)

| $AlCl_3$ ,<br>вес. % по II | Т. К | Выход I,<br>вес. % по II | Количество<br>осадка, вес. %<br>по II |
|----------------------------|------|--------------------------|---------------------------------------|
| 10                         | 373  | 71                       | 4,7                                   |
| 6                          | 373  | 68                       | 4,2                                   |
| 5                          | 373  | 86                       | 4,0                                   |
| 3                          | 373  | 13,5                     | 1                                     |
| 5                          | 313  | 4                        | --                                    |
| 5                          | 353  | 0                        | 3,9                                   |
| 5                          | 393  | 70,3                     | 4,4                                   |

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на лабораторной термостатируемой установке, снабженной мешалкой. В реактор загружали навеску тетрахлорбутана. При достижении необходимой температуры вводили предварительно рассчитанные количества катализатора. Изомеризацию проводили в течение 5 ч. Анализ продуктов реакции проводили хроматографическим методом. Хроматограф «ЛХМ-80», газ-носитель—гелий, насадка—5% апиезон и 5% твин-80, размеры колонок 2000—3000 × 3 мм. Количественный анализ осуществляли методом внутренней нормализации площадей пиков. Поправочные коэффициенты определялись методом внутреннего стандарта [5]. После анализа основных компонентов реакции осадок выделяли из раствора фильтрованием. Полученный фильтрат сушили и взвешивали.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 2626964 (1953), США/*Kenneth C. Eberly, Robert J. Reid* — С. А., 1954, в. 48, 1407e
2. Пат. 3514496 (1967), США/*Mallan, Jean M., Kay, Edward L.* — С. А., 1970, в. 73, 24890y.
3. Пат. 2560019 (1951), США/*Kennet C. Eberly* — С. А., 1952, в. 46, 1022de.
4. Пат. 1381033 (1975), Англия/*Brown P., John N.* — РЖХ, 1975, 22Н22П.
5. *Коган Л. А.* — Количественная газовая хроматография. М., Химия, 1975, с. 119.

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

УДК 541.9

О НОВОЙ ФОРМЕ ТАБЛИЦЫ МЕНДЕЛЕЕВА

Р. М. МУРАДЯН

Бюраканская астрофизическая обсерватория АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 VII 1989

Предложена новая форма периодической таблицы элементов, исходящая из квантовомеханической структуры электронных оболочек атомов.

В 1869 году Д. И. Менделеев в результате тщательного изучения зависимости между атомными массами элементов и их химическими и физических свойствами открыл один из самых основных законов природы—периодический закон [1]. И сейчас, 120 лет спустя, этот закон остается одним из самых важных научных законов, позволяющих систематизировать громадное количество фактов и явлений природы.

На основе открытого им периодического закона Менделеев впервые предложил периодическую систему элементов [1], сыгравшую выдающуюся роль в развитии физики, химии, астрофизики и космогонии, минералогии, геохимии и химической технологии.

Вслед за Менделеевым вопросом о различных способах выражения периодического закона занимались многие исследователи.

Весьма популярной остается предложенная самим Менделеевым таблица в форме «коротких периодов» [1]. Длинная 18-клеточная периодическая таблица была разработана в трудах Рэнга (1893 г.) и Вернера (1905 г.) [2]. В настоящее время используется также максимально развернутый 32-клеточный вариант этой таблицы. В свое время большую роль в развитии периодического закона и структуры атома сыграла предложенная Бором (1921 г.) так называемая пирамидальная таблица [2].

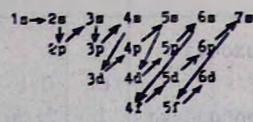
Подобно тому, как таблица умножения может быть представлена в обычном школьном виде, в виде таблицы Пифагора, так и периодическая таблица допускает множество реализаций.

Всего до сих пор предложено около сотни вариантов таблицы Менделеева.

Так как сущность периодического закона Менделеева заключается в периодическом повторении структуры внешних, застраивающихся электронных оболочек, предпринимались попытки построения таблиц, наилучшим образом выявляющих это свойство. Такова, например, таблица, предложенная Лонге-Хиггинсом (1957 г.) [2]. Хотя такие таблицы не дают ничего принципиально нового по сравнению с максимально развернутой 32-клеточной таблицей Менделеева, тем не менее они могут дать более удобную группировку элементов.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА ЭЛЕМЕНТОВ

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ЗАПОЛНЕНИЯ  
ЯДЕРНЫХ ПОДОБОЛОЧЕК



|   |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| K | 1s | 1 2<br>H He  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 2s | 3 4<br>Li Be   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| L | 2p | 5 6 7 8 9 10<br>B C N O F Ne   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 3s | 11 12<br>Na Mg   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| M | 3p | 13 14 15 16 17 18<br>Al Si P S Cl Ar   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 3d | 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30<br>Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn                            |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 4s | 19 20<br>K Ca  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 4p | 31 32 33 34 35 36<br>Ga Ge As Se Br Kr   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| N | 4d | 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48<br>Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd                            |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 4f | 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70<br>La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 5s | 37 38<br>Rb Sr   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 5p | 49 50 51 52 53 54<br>In Sn Sb Te I Xe  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| O | 5d | 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80<br>Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg                            |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 5f | 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102<br>Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 6s | 55 56<br>Cs Ba   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| P | 6p | 81 82 83 84 85 86<br>Tl Pb Bi Po At Rn   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 6d | 103 104 105 106 107 108 109<br>Lr Lu Ns Ew Er Eos Eir                                    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Q | 7s | 87 88<br>Fr Ra   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

В настоящей работе предложена периодическая система, в которой порядок следования элементов определяется не порядковым числом, а структурой заполняющейся электронной подоболочки атома. За основу классификации принят «идеальный» порядок заполнения оболочек K, L, M, N, ... и подоболочек  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, \dots$  (см. табл. 1). При этом, естественно, не сохраняется порядок следования элементов друг за другом согласно порядковому номеру. В верхнем правом углу таблицы приведена наблюдаемая последовательность заполнения электронных подоболочек, при помощи которой легко восстановить зависимость местонахождения элемента от порядкового атомного номера.

Связь между квантовыми числами  $n$  (главное квантовое число),  $l$  (орбитальное квантовое число  $n^l$ —подоболочки) и спектроскопическими обозначениями оболочек K, L, M, ... и подоболочек  $1s, 2s, 2p$

3s 3p 3d..., а также числа электронов в заполненных оболочках приведены ниже:

Таблица

|                  | 1  | 2     | 3               | 4                   | 5                      | 6           | 7    |
|------------------|----|-------|-----------------|---------------------|------------------------|-------------|------|
| Оболочка         | K  | L     | M               | N                   | O                      | P           | Q    |
|                  | 0  | 0,1   | 0 1 2           | 0 1 2 3             | 0 1 2 3...             | 0 1 2...    | 0... |
| Подоболочка      | 1s | 2s 2p | 3s 3p 3d        | 4s 4p 4d 4f         | 5s 5p 5d 5f...         | 6s 6p 6d... | 7s   |
| Число электронов | 2  | 2     | $\frac{2+6}{8}$ | $\frac{2+6+10}{18}$ | $\frac{2+6+10+14}{32}$ |             |      |

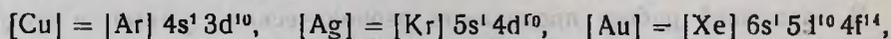
Согласно таблице, имеются две группы S-элементов по 7 элементов в каждой (H, Li, Na, ... Fr и He, Be, Mg ... Ra), 6 групп p-элементов по 5 элементов, 10 групп d-элементов по 4 элемента (включая три неоткрытых элемента с номерами 110—112) и 14 групп f-элементов по 2 элемента. Итого имеются 32 группы элементов ( $32 = 2 + 6 + 10 + 14$ ).

Проблема рационального размещения редкоземельных элементов в таблице решена так, что лантан и актиний считаются первыми элементами семейств, соответственно, лантаноидов и актиноидов, хотя их реальные электронные конфигурации — [La] = [Xe] 6s<sup>2</sup> 5d<sup>1</sup> и [Ac] = [Rn] 7s<sup>2</sup> 6d<sup>1</sup> отклоняются от идеальной схемы.

Но, с другой стороны, непосредственными аналогами скандия и иттрия — [Sc] = [Ar] 7s<sup>2</sup> 3d<sup>1</sup> и [Y] = [Kr] 5s<sup>2</sup> 4d<sup>1</sup> — правильно считаются лютеций и лоуренсий, имеющие подходящую электронную структуру — [Lu] = [Xe] 6s<sup>2</sup> 5d<sup>1</sup> 4f<sup>14</sup> и [Lr] = [Rn] 7s<sup>2</sup> 6d<sup>1</sup> 5f<sup>14</sup>.

Как известно, небольшие отклонения от идеальной схемы имеются и у следующих d-элементов — Cr, Cu, Nb, Mo, V, Rh, Pd, Ag, Pt, Au, а также у части лантаноидов и актиноидов.

Однако часто эти отклонения периодически повторяются, так что нарушения в таблице становятся минимальными. Например, медь, серебро и золото из-за слабой стабильности полностью заполненной d<sup>10</sup> подоболочки имеют подобную электронную структуру:



что полностью оправдывает их размещение в одной вертикальной d-группе.

Как видно из таблицы, оболочки K, L, M, N полностью застроены. В оболочке O имеется одна незастроенная 5g подоболочка с  $l = 4$ , способная вместить  $2(2 \times 4 + 1) = 18$  химически сходных элементов.

Незавершенные оболочки P и Q содержат пустые подоболочки. 6f, 6g, 6h и 7p, 7d, ... 7i, соответственно.

Согласно общим соображениям и компьютерным расчетам [3], после завершения 6d-подоболочки (103—112) начнется заполнение 7p-подоболочки (113—118), затем 8s-подоболочки (119, 120) из новой R-оболочки, соответствующей главному квантовому числу  $n = 8$ .

Прогнозирование электронных конфигураций с  $Z \geq 121$  встречается с трудностями. В принципе возможны следующие схемы заполнения подболочек: 5g (121—138), 7d (121—130) или 8p (121—126) [3].

В заключение заметим, что ни одна из предложенных до сих пор таблиц не может полностью заменить предыдущие, а в лучшем случае может лишь дополнить.

В этом смысле рассмотренные здесь периодическая система и таблица элементов, опирающаяся на квантовомеханическую структуру атома, обладает определенными удобствами и наглядностью и может оказаться полезной как для учащихся, так и для исследователей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д. И. — Периодический закон, Основные статьи. М., Изд. АН СССР, 1958.
2. Дей К., Селбин Д. — Теоретическая неорганическая химия, 3-е изд. М., Химия, 1976.
3. Кедров Б. М., Трифонов Д. Н. — О современных проблемах периодической системы. М., Атомиздат, 1974.