

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

Խ Ր Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Վ Յ Ի Փ Ա

Հ. Գ. Բարսյան, Ա. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Գեվորյան,  
Ծ. Հ. Իճեկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,  
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Սարգսյան (գլխ. խմբագրի  
տեղակալ), Ա. Ս. Ներսիսյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատմ. թարգմանչագր.),  
Ի. Յ. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Асоян, Г. Г. Бабалян, Ш. О. Баданян, И. А. Варданян,  
С. А. Вартамян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,  
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Манташян,  
С. Г. Мацюк (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, С. С. Свакия  
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

Ըճգեանուր և Ֆիզիկական Բիւիտ

Քոչարյան Է. Ա., Արսենու Ս. Դ., Մսերաշյան Ա. Է. — Բենզոլի և մեթանի, էթանի, էթիլենի հետ նրա խառնուրդների օքսիդացումը . . . . . 553

Աղիլխանյան Զ. Մ., Եղիզարյան Ն. Գ., Խաչատրյան Լ. Ա. — էթիլենի սնդեզի դուրսին հարմար զգայունացված ֆոտոքիմիական օքսիդացման ռեակցիայի քվանտային էլքի որոշումը . . . . . 561

Անօրգանական և անալիտիկ Բիւիտ

Արաբամով Օ. Ե. Աբրահամյան Ժ. Մ., Գրիգորյան Գ. Է. — Փոխադարձ քառապատկ 2NaF = Ca(OH)<sub>2</sub> ↔ CaF + 2NaOH—H<sub>2</sub>O համակարգում լուծելիության ուսումնասիրությունը 20°C-ում . . . . . 567

Գեոկչյան Ն. Օ., Խաչատրյան Է. Գ. — Պալադիումի միկրոդրամային քանակների էքստրակցիոն-արսուրբիտմեթիլի որոշումը պիրոնին B-ով . . . . . 572

Օրգանական Բիւիտ

Պարոնիկյան Ե. Գ., Նարայան Ա. Ս., Արսենյան Յ. Գ., Հակոբյան Վ. Ա. — Պիրանոլի 3,4-դիպիրոլ-2,8-դիպիրիմիդինների սինթեզը և կենսաբանական ակտիվությունը . . . . . 376

Համբարձումյան Է. Ն., Ոսկանյան Ա. Ս., Դավթարյան Վ. Վ. — Արիլօքսիդացախաթթուների ամինաէթիլամիդների սինթեզը և որոշ փոխարկումներ . . . . . 581

Գյուլբուղայան Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Լ., Ավետիսյան Ա. Ա. — 2-լ-Հալոգենալիլիլֆուրանոլ-3,3-ցլեխոլիներ փոխազդեցությունը նուկլեոֆիլների հետ Գեոկչյան Ա. Ն., Ղազարյան Է. Յ., Գրիգորյան Զ. Ա., Հակոբյան Ս. Կ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Իզոբուտիլգեներնալիամիդների ալկիլումը բուտադիենով . . . . . 592

Հովհաննիսյան Ա. Ա., Ղուկասյան Ա. Վ., Մանուկյան Գ. Ա. — Եմուլսիոն պոլիմերման տուրբիդիայի կարգավորումը ֆազերի հարաբերության և դիսպերս մասնիկների չափերի միջոցով . . . . . 598

Հարությունյան Ռ. Ա., Գրիգորյան Վ. Վ., Պիրոն Ի. Մ., Կաբայան Յու. Կ., Բեյլիսյան Ն. Մ. — Գլոբուլարների պոլիմերացման կինետիկան N,N-դիմեթիլամինաէթիլմետակրիլատի ներկայությամբ և ստացված պոլիբլոբուլարների նմուշների հատկությունները . . . . . 604

Կարճ Խաղարգումներ

Մացոյան Գ. Պ., Սնգրյան Յ. Խ., Քանազյան Կ. Մ. — Երբորդային ամինների և 3,4-դիպիրոլ-1-բուտենի փոխազդմամբ չորբորդային ամինիումային ազերի սինթեզը . . . . . 008

Նամակներ խմբագրությունը

Գրիգորյան Ն. Յու., Խաչատրյան Ռ. Ա., ԻԳԵԻԿյան Մ. Է. — Տրիբուտիլֆոսֆինի ռեակցիան 2,3-դիպիրոլ-1,3-բուտադիենի հետ . . . . . 810

Հովակիմյան Մ. Ժ., Միցասյան Գ. Գ., ԻԳԵԻԿյան Մ. Է. — Տրիբուտիլֆոսֆինի ռեակցիան մեթոքսիլենի հետ . . . . . 811

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
<b>Общая и физическая химия</b>	
<i>Кочарян А. Н., Арсентьев С. Д., Мантян А. А.</i> — Окисление бензола и его смесей с метаном, этаном и этиленом . . . . .	553
<i>Адилханян Дж. М., Едигарян Н. Г., Хачатрян Л. А.</i> — Квантовый выход реакции фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, окисления этилена . . . . .	561
<b>Неорганическая и аналитическая химия</b>	
<i>Артемюва О. Е., Абрамян Ж. М., Григорян Г. О.</i> — Исследование растворимости в четверной взаимной системе $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при $20^\circ$ . . . . .	567
<i>Геокчян Н. О., Хачатрян А. Г.</i> — Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств палладия пирионином Б . . . . .	572
<b>Органическая химия</b>	
<i>Пароникян Е. Г., Нораян А. С., Арсенян Ф. Г., Акопян В. А.</i> — Синтез и биологическая активность производных пирано[4',3':4,5/пирроло-2,3-d/пиримидинов . . . . .	576
<i>Амбарцумян Э. Н., Ворсканян А. С., Довлатян В. В.</i> — Синтез и некоторые превращения аминотиамидов арилоксиуксусных кислот . . . . .	581
<i>Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л., Аветисян А. А.</i> — Взаимодействие 2-[1-галогеналкил]фуоро[3,2-с/хинолинов с нуклеофилами . . . . .	587
<i>Геолецян А. Н., Казарян А. Ц., Григорян Э. А., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т.</i> — Алкилирование изобутилиденбензиламина бутадиеном	592
<i>Оганесян А. А., Гукасян А. В., Манукян Г. А.</i> — Регулирование топохимии эмульсионной полимеризации с помощью соотношения фаз и размеров дисперсных частиц . . . . .	598
<i>Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Пироева И. М., Кабалян Ю. К., Бейлерян Н. М.</i> — Полимеризация хлоропрена в присутствии N,N-диметиламиноэтилметакрилата и свойства полученных полимеров . . . . .	604
<b>Краткие сообщения</b>	
<i>Мацюян Г. П., Сигрян Ф. Х., Тагмазян К. Ц.</i> — Синтез четвертичных аммониевых солей взаимодействием третичных аминов с 3,4-дихлор-1-бутеном . . . . .	608
<b>Письма в редакцию</b>	
<i>Григорян Н. Ю., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г.</i> — Реакция трибутилфосфина с 2,3-дихлор-1,3-бутадиеном . . . . .	610
<i>Овакимян М. Ж., Минасян Г. Г., Инджикян М. Г.</i> — Реакция трибутилфосфина с метоксисалленом . . . . .	611

## CONTENTS

### General and Physical Chemistry

- Kocharian H. N., Arsentiev S. D., Mantashlan A. A.* — Oxidation of Benzene and Its Mixtures with Methane, Ethane and Ethylene . . . . . 553
- Adilkhanian J. M., Yedigarian N. G., Khachatryan L. A.* — Quantum Yield of Photosensitized by Mercury the Oxidation Reaction of Ethylene . . . . . 531

### Inorganic and Analytical Chemistry

- Artemova O. E., Abrahamian Zh. M., Grigorian G. H.* — A Study of Solubility in Quaternary Reciprocal  $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  System at  $20^\circ$  . . . . . 567
- Geokhchan N. O., Khachatryan H. G.* — Extractive-Absorbimetric Determination of Microgramm Amounts of Palladium (II) by Pironine „B” . . . . . 572

### Organic Chemistry

- Paronikyan E. G., Noravlan A. S., Arsenian F. G., Hakopian A. V.* — Synthesis and Biological Activity of Derivatives of Pyrano/4',3':4,5/pyrrolo/2,3-d/pyrimidines . . . . . 576
- Hambartsoumian E. N., Vorskanian A. S., Dovlatian V. V.* — The Synthesis and Transformations of Aminoethylamides of Acryloxyacetic Acids . . . . . 581
- Gyulbudaghyan L. V., Aleksanian I. L., Avetissian A. A.* — Interaction of 2-(1-Halogenalkyl)furo/3,2-c/quinolines with Nucleophiles . . . . . 587
- Geoletslan A. N., Ghazarian H. Ts., Grigorian E. A., Hakopian S. K., Martirosian G. T.* — Alkylation of Isobutylidenebenzylamine with Butadiene . . . . . 592
- Hovhannesian A. A., Ghukasian A. V., Manukyan G. A.* — Control of Emulsion Polymerization Topochemistry by Phase and Dispersed Particles Size Relation . . . . . 598
- Haroutyuntan R. S., Grigorian V. V., Piroeva I. M., Kaballan Ya. K., Beylerian N. M.* — Kinetics of Chloroprene Polymerization in the Presence of N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate and the Properties of the Obtained Samples of Polychloroprene . . . . . 604

### Short Communications

- Matsoyan G. P., Sngrian F. Kh., Tahmazlan K. Ts.* — Synthesis of Quaternary Ammonium Salts by the Reaction Amines with 3,4-Dichloro-1-butene . . . . . 608

### Letters of the Editor

- Grigorian N. Yu., Khachatryan R. A., Injikyan M. H.* — The Reaction of Tributylphosphine with 2,3-Dichloro-1,3-Butadiene . . . . . 610
- Hovakimian M. Zh., Minasian G. G., Injikyan M. H.* — The Reaction of Tributylphosphine with Methoxyallene . . . . . 611

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК [547.532+547.211]:542.943

ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО СМЕСЕЙ С МЕТАНОМ,  
ЭТАНОМ И ЭТИЛЕНОМ

А. Н. КОЧАРЯН, С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 18 VII 1990

Изучено окисление бензола и его смесей с метаном, этаном и этиленом. Установлено, что добавки метана, этана и этилена ускоряют процесс окисления бензола. В то же время бензол ингибирует окисление этих углеводородов. Дано объяснение наблюдаемых эффектов.

Рис. 5, табл. 5, библиографических ссылок 12.

В настоящее время достаточно хорошо изучены процессы окисления парафиновых [1—3] и олефиновых [4, 5] углеводородов. Получены данные о природе и реакциях пероксидных радикалов, образующихся в этих системах. В то же время окисление ароматического углеводорода—бензола—изучено значительно хуже. Единственной работой, в которой при термическом окислении бензола обнаружены радикалы, является [6]. Как известно, сопряженное окисление различных углеводородов дает возможность изучать механизм окисления одного углеводорода, если известен механизм окисления другого [7, 8].

Целью данного исследования являлось изучение сопряженного окисления бензола с метаном, этаном и этиленом. Как было показано в работе [9], сопряженное окисление метана с бензолом позволило выявить факт ускоряющего влияния добавок метана на окисление бензола и сделать определенные выводы о механизме этого процесса. В данной работе проведено сравнительное изучение влияния добавок углеводородов различного строения на процесс окисления бензола. Были выбраны углеводороды, содержащие только связи С—Н (метан), ординарную связь С—С (этан) и двойную связь С=C (этилен). Очевидно, что метан и этан могут вступать только в реакции отрыва атома водорода, а этилен—также в реакции присоединения по двойной связи.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились на вакуумной установке в статических условиях, в цилиндрическом кварцевом реакторе ( $d = 7$  см,  $V = 830$  см<sup>3</sup>), предварительно промытом 10% раствором плавиковой кислоты, а затем обработанном реакцией до получения воспроизводимых результатов. Методика хроматографического и фотоколориметрического анализов молекулярных продуктов реакции описана в работе [9], а радикалов—в [6].

## Результаты экспериментов и их обсуждение

Термическое окисление метана, бензола и метан-бензольных смесей изучалось при 793 К. На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые расхода исходных углеводородов и накопления продуктов реакции, полученные при окислении смеси  $C_6H_6 : CH_4 : O_2 = 0,2 : 1 : 2$ . В табл. 1 обобщены данные по расходу исходных углеводородов, максимальным скоростям их расхода и максимальным концентрациям продуктов реакции, полученные при окислении метана, бензола и их смесей. Как показал эксперимент, добавки бензола к метан-кислородной смеси приводят к замедлению процесса: уменьшается скорость расхода метана и его конверсия, растет период индукции и время окислительного процесса в целом. По мере увеличения содержания бензола в исходной смеси уменьшается также концентрация пероксидных радикалов. В то же время метан активизирует окисление бензола: если  $7,29 \cdot 10^{-4}$  моль/л бензола окисляются за 2 ч ( $C_6H_6 : O_2 : Ag = 0,4 : 2 : 1$ ), то при добавке  $18,22 \cdot 10^{-4}$  моль/л метана процесс длится около 20 мин, а максимальная скорость расхода бензола увеличивается в 4,5 раза.

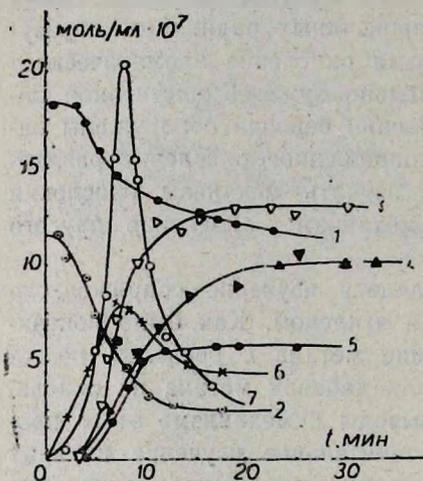


Рис. 1. Кинетические кривые расхода исходных углеводородов и накопления продуктов реакции при окислении смеси  $C_6H_6 : CH_4 : O_2 = 0,2 : 1 : 2$  при  $T = 793$  К и  $P = 38,5$  кПа: 1 —  $CH_4$ ; 2 —  $C_6H_6 \times 3$ ; 3 —  $CO$ ; 4 —  $CO_2$ ; 5 —  $H_2O \times 10$ ; 6 —  $HCHO \times 200$ ; 7 —  $C_6H_5OH \times 100$ .

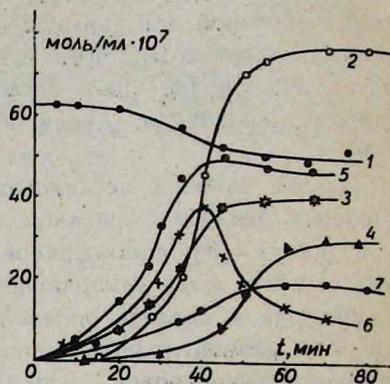


Рис. 2. Кинетические кривые расхода исходных углеводородов и накопления продуктов реакции при окислении смеси  $C_6H_6 : C_2H_6 : O_2 = 0,29 : 2 : 1,0$  при  $T = 723$  К и  $P = 61$  кПа: 1 —  $C_2H_6$ ; 2 —  $CO$ ; 3 —  $CO_2 \times 20$ ; 4 —  $H_2O \times 100$ ; 5 —  $C_2H_5 \times 5$ ; 6 —  $HCHO \times 100$ ; 7 —  $C_6H_5OH \times 100$ .

Сопряженное окисление бензола с этаном изучалось при 723 К, когда бензол сам по себе не окисляется и при 793 К (для сравнения с метан-бензольными смесями). На рис. 2 и 3 приведены кинетические кривые расхода исходных углеводородов, накопления продуктов реакции по ходу окисления этан-бензольной смеси при 723 и 793 К, соответственно. В табл. 2 и 3 даны исходные составы реагирующих смесей, расходы исходных углеводородов, максимальные скорости их

расхода и максимальные концентрации продуктов реакции окисления этана и этан-бензолных смесей при тех же температурах. Низкие исходные концентрации этана при 793 К связаны с тем, что при более высоких его содержаниях происходит воспламенение смеси. Установлено, что во всех случаях бензол замедляет процесс окисления этана: растет время процесса в целом, уменьшается максимальная скорость расхода этана. Кроме того, при 793 К существенно (в 2,5 раза) уменьшается концентрация формальдегида. Это уменьшение при увеличении содержания бензола в исходной смеси наблюдалось также при окислении метана [9]. Аргон вводился в исходную смесь для создания давления, сравнимого с давлением при окислении метана и метан-бензолных смесей.

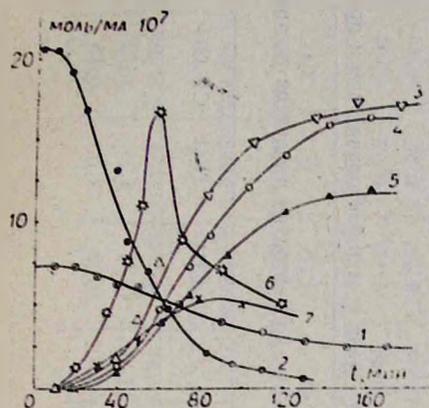


Рис. 3. Кинетические кривые расхода исходных углеводородов и накопления продуктов реакции при окислении смеси  $C_6H_6 : C_2H_6 : Ar : O_2 = 4 : 0.11 : 0.89 : 2.0$  при  $T = 793$  К и  $P = 417$  кПа: 1 —  $C_6H_6$ ; 2 —  $C_2H_6$ ; 3 —  $CO$ ; 4 —  $CO_2 \times 4$ ; 5 —  $H_2 \times 50$ ; 6 —  $C_nH_{2n+1} \times 100$ ; 7 —  $HCHO \times 10.0$ .

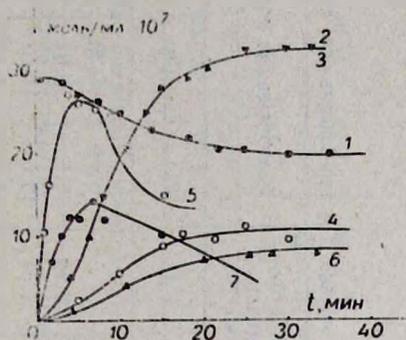


Рис. 4. Кинетические кривые расхода исходных углеводородов и накопления продуктов реакции при окислении смеси  $C_6H_6 : C_2H_4 : O_2 = 1 : 1 : 5$  при  $T = 693$  К и  $P = 6,6$  кПа: 1 —  $C_6H_6$ ; 2 —  $CO_2 \times 10$ ; 3 —  $CO \times 6$ ; 4 —  $C_2H_4O \times 3$ ; 5 —  $C_6H_5OH \times 100$ ; 6 —  $H_2 \times 100$ ; 7 —  $HCHO \times 10$ .

Как и при окислении метан-бензолных смесей, выявлен факт инициирования процесса термического окисления бензола: при 723 К бензол практически не окисляется, а в смеси с этаном обнаруживаются продукты его окисления, в том числе фенол. Расход бензола при этом находится в пределах ошибки эксперимента. При 793 К максимальная скорость расхода бензола существенно возрастает в присутствии добавок этана (табл. 1 и 3). К сожалению, при этой температуре не удалось обнаружить радикалы, очевидно, вследствие их низкой концентрации.

Эксперименты по окислению этилена и этилен-бензолных смесей проводились при 693 К, когда бензол сам по себе не окисляется, а при 793 К. На рис. 4 и 5 приводятся кинетические кривые, полученные при окислении этилен-бензолной смеси при этих температурах. В табл. 4 и 5 приведены экспериментальные данные, полученные при окислении этилена и этилен-бензолных смесей при 693 и 793 К. Как и в случае этана, низкие концентрации этилена при 793 К обеспечи-

Таблица

## Кинетические закономерности окисления метана и м-тан-бензолных смесей при 793 К

Исходный состав реагирующей смеси, моль/мл · 10 <sup>7</sup>				Максимальные скорости расхода углеводов, моль/мл · с · 10 <sup>8</sup>		Расход углеводов, моль/мл · 10 <sup>7</sup>		Максимальные концентрации продуктов реакции, моль/мл · 10 <sup>7</sup>						[RO <sub>2</sub> ] <sub>max</sub> × 10 <sup>10</sup> моль/мл
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	HCHO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
—	18,22	—	36,44	1,78	—	11,9	—	6,40	5,30	0,38	—	0,118	0,102	1,89
3,85	18,22	—	36,44	1,21	0,67	6,37	2,98	12,8	10,01	0,58	0,2	0,040	0,014	1,34
7,29	18,22	—	36,44	0,445	0,81	3,19	4,51	15,67	11,52	0,5	0,41	0,046	0,037	0,82
7,20	—	18,22	36,44	—	0,185	—	4,89	13,75	8,92	0,11	0,45	0,001	0,016	—

Таблица 2

## Кинетические закономерности окисления этана и этан-бензолной смеси при 723 К

Исходный состав реагирующих смесей, моль/мл · 10 <sup>7</sup>			Расход и скорость углеводов, моль/мл · 10 <sup>7</sup>	Макс скорость расхода углеводов, моль/мл · 10 <sup>8</sup>	Максимальные концентрации продуктов реакции, моль/мл · 10 <sup>7</sup>												[RO <sub>2</sub> ] <sub>max</sub> × 10 <sup>10</sup> моль/мл
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	O <sub>2</sub>			CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	HCHO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
62,17	—	31,09	20,14	1,07	6,8	1,98	0,18	2,75	1,01	0,56	4,71	0,22	0,39	—	1,56	7,30	7,38
62,17	8,9	31,09	13,54	0,64	7,6	2,02	0,30	2,11	0,60	0,62	3,10	0,16	0,33	0,02	0,15	9,8	5,61

Таблица 3

Кинетические закономерности окисления этана и этан-бензольной смеси при 793 К

Исходный состав реагирующих смесей, моль/мл · 10 <sup>7</sup>				Расход исходных углеводородов, моль/мл · 10 <sup>7</sup>		Макс. скорость расхода исходных углеводородов, моль/мл · с · 10 <sup>9</sup>		Максимальные концентрации продуктов реакции, моль/мл · 10 <sup>7</sup>							
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	HCHO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
2,02	—	16,2	16,44	2,02	—	0,170	—	2,40	0,76	0,05	0,08	0,02	—	0,59	0,31
2,02	7,29	16,2	36,44	2,2	4,5	0,067	0,083	17,05	4,17	0,24	0,40	0,008	0,165	1,04	0,90

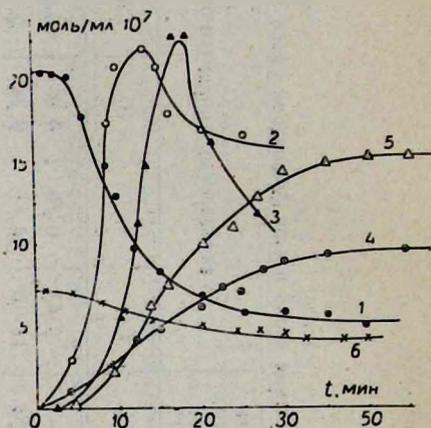
Таблица 4

Кинетические закономерности окисления этилена и этилен-бензольных смесей при T=613 К

Исходный состав реагирующих смесей, моль/мл · 10 <sup>7</sup>			Расход исходных углеводородов, моль/мл · 10 <sup>7</sup>	Макс. скорость расхода исходных углеводородов, моль/мл · с · 10 <sup>9</sup>	Максимальные концентрации продуктов реакции, моль/мл · 10 <sup>7</sup>										[RO <sub>2</sub> ] <sub>max</sub> × 10 <sup>11</sup> , моль/мл
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	O <sub>2</sub>			CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	HCHO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O		
29	—	29	10,4	1,7	7,04	2,55	0,10	0,37	0,24	1,43	—	0,31	3,94	3,57	
28,3	1,4	23,3	9,7	1,8	5,75	2,41	0,03	0,26	0,24	—	—	—	3,57	—	
29	5,8	29	8,6	1,1	5,05	3,03	0,08	0,36	0,28	1,43	0,026	0,22	3,70	3,34	

вают безопасность работы. Как следует из рис. 4, 5 и табл. 4, 5, бензол оказывает ингибирующее действие на процесс окисления этилена. Однако, по сравнению с рассмотренными выше случаями (окисление метана и этана), ингибирующее действие выражено слабее. Существенно влияние добавок бензола на формальдегид: его максимальная концентрация при 793 К в присутствии бензола уменьшается примерно в два раза. Этилен так же, как и метан и этан, активизирует процесс окисления бензола. Как видно из табл. 4, при 693 К бензол, который сам по себе не окисляется, в присутствии этилена вступает в реакцию, образуя фенол. При 793 К ускоряющее действие этилена видно более ясно—растет максимальная скорость окисления бензола, а время окислительного процесса сокращается (табл. 1 и 5). При 793 К, как и при окислении этана, не удалось обнаружить радикалы, очевидно, из-за их низкой концентрации.

Рис. 5. Кинетические кривые расхода исходных углеводородов и накопления продуктов реакции при окислении смеси  $C_6H_6 : C_2H_4 : Ar : O_2 = 0,4 : 0,1 : 0,9 : 2,0$  при  $T = 793$  К и  $P = 40,7$  кПа: 1 —  $C_2H_4 \times 10$ ; 2 —  $HCHO \times 1000$ ; 3 —  $C_6H_5OH \times 100$ ; 4 —  $CO_2 \times$ ; 5 —  $CO \times 2$ ; 6 —  $C_6H_6$ .



Таким образом, из рассмотренного экспериментального материала следует, что во всех изученных случаях наблюдается ингибирующее действие бензола на процессы окисления, которое уменьшается в ряду метан-этан-этилен. Принимая в качестве количественного критерия удельную скорость расхода углеводорода  $W_{RH}^{max} / [RH]_m$ , где  $W_{RH}^{max}$  — максимальная скорость расхода углеводорода, а  $[RH]_m$  — концентрация углеводорода при достижении  $W_{RH}^{max}$ , можно считать, что степень ингибирования будет определяться соотношением удельных скоростей в отсутствие и в присутствии добавки бензола:

$$\alpha = (W_{RH}^{max} : [RH]_m)_0 / (W_{RH}^{max} : [RH]_m).$$

Из данных табл. 1, 3, 5 можно получить  $\alpha_{C_2H_4} : \alpha_{C_2H_6} : \alpha_{C_2H_4} = 3,6 : 1,8 : 1,0$ .

Ускоряющее действие углеводородов на процесс окисления бензола можно объяснить генерацией активных радикалов, возникающих при окислении этих углеводородов. Возможность инициирования окисления бензола различными добавками показана в работах [10—12].

Ингибирующее действие бензола на процесс окисления может быть связано с тем, что бензол более активно, чем метан, этан и этилен, взаимодействует с радикалами. Если образующиеся при этом

Таблица 5

Кинетические закономерности окисления этилена и этилен бензольной смеси при  $T = 793 \text{ K}$ 

Исходный состав реагирующих смесей, моль/мл · 10 <sup>7</sup>				Расход исходных углеводородов, моль/мл · 10 <sup>7</sup>		Макс. скорость расхода исходных углеводородов, моль/мл · 10 <sup>9</sup>		Максимальная концентрация продуктов реакции моль/мл · 10 <sup>7</sup>							
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	HCHO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
2,02	—	16,2	36,44	1,57	—	1,7	—	1,83	0,68	0,033	0,033	0,044	—	0,10	следы
2,02	7,29	16,2	35,44	1,50	2,86	1,2	0,9	7,79	4,66	0,056	0,090	0,022	0,23	0,23	следы

радикалы приводят к коротким цепям, то добавки бензола будут ингибировать окисление указанных углеводородов.

Образующиеся в реакции окисления метана и этана радикалы будут легче присоединяться к бензолу, вызывая его дальнейшее превращение, чем реагировать с метаном или этаном. Например, атомы водорода, которые возникают при окислении углеводородов в результате распада алкоксильных радикалов, легче присоединяются к бензолу, чем отрывают атом водорода от метана или этана. Энергия активации  $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$  более 40 кДж/моль, тогда как реакция  $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$  протекает практически без энергии активации. В результате развитие цепей через метан и этан будет затрудняться, а расход бензола будет усиливаться. Исходя из того, что энергия C—H связи в метане больше, чем в этане, окисление метана в одинаковых условиях будет ингибироваться сильнее, чем этана. Это и наблюдается в эксперименте. В случае окисления этилена ингибирующее действие бензола выражено слабее из-за того, что атомы и радикалы при данных температурах наряду с реакцией отрыва атома водорода могут также присоединяться по ненасыщенной связи этилена и обеспечить в определенной мере развитие цепей также через этилен.

## ԲԵՆԶՈՒԻ ԵՎ ՄԵԹԱՆԻ, ԷԹԱՆԻ, ԷԹԻԼԵՆԻ ՀԵՏ ՆՐԱ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ

Հ. Ն. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ Է Ա. Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բենզոլի և մեթանի, էթանի, էթիլենի հետ նրա խառնուրդների օքսիդացումը տարբեր ջերմաստիճաններում: Հաստատվել է, որ մեթանի, էթանի և էթիլենի ավելացումն արագացնում է բենզոլի օքսիդացման պրոցեսը: Միաժամանակ բենզոլը դանդաղեցնում է այդ ածխաջրածիների օքսիդացումը: Տրված է դիտված երևույթների բացատրությունը:

## OXIDATION OF BENZENE AND ITS MIXTURES WITH METHANE, ETHANE AND ETHYLENE

H. N. KOCHARIAN, S. D. ARSENTIEV and A. A. MANTASHIAN

The oxidation reaction of benzene and its mixtures with methane, ethane and ethylene has been studied. It has been shown that addition of those hydrocarbons into initial benzene-oxygen mixture accelerates the oxidation process. On the contrary, benzene inhibits the oxidation of the hydrocarbons. The explanation of the effects observed has been given.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Манташян А. А., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М. — ЖФХ, 1977, т. 41, № 2, с. 341.
2. Манташян А. А., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 1, с. 49.
3. Mantashyan A. A., Khachatryan L. A., Nlazyan O. M., Arsentiev S. D. — Comb. and Flame, 1981, v. 43, № 3, p. 221.
4. Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — Кив. и кат., 1981, т. 22, № 4, с. 898.

5. Григорян Р. Р., Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — Кин. и кат., 1986, т. 27, № 4, с. 782.
6. Кочарян А. Н., Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — Нефтехимия, 1990, т. 30, № 2, с. 228.
7. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус Э. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, с. 301.
8. Grigoriun R. R., Arsentiev S. D., Mantashyan A. A. — React. Kinet. Catal. Lett., 1982, v. 21, № 3, p. 347.
9. Кочарян А. Н., Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — Нефтехимия, 1988, т. 28, № 3, с. 385.
10. Иоффе И. И., Левин Я. С., Кронич И. Г. — ЖФХ, 1954, т. 28, № 8, с. 1395.
11. Ниазян О. М., Манташян А. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 6, с. 374.
12. Ниазян О. М., Манташян А. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 7, с. 442.

Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 561—567 (1990 г.)

УДК 541.147.4+542.943

## КВАНТОВЫЙ ВЫХОД РЕАКЦИИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ПАРАМИ РТУТИ, ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

Дж. М. АДИЛХАНЯН, Н. Г. ЕДИГАРЯН и Л. А. ХАЧАТРЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 18 VII 1990

Определен квантовый выход ( $\Phi$ ) реакции фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, окисления этилена в статических условиях, в интервале температур  $T=403\text{--}620\text{ K}$ , при  $P=50\text{ торр}$ , смесь  $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2 = 1:1$ . Квантовый выход изменяется от 0,45 при температуре 403 K до 1,70 при 620 K.

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

Данные по фотохимическому, сенсibilизированному парами ртути, окислению простейшего олефинового углеводорода—этилена показывают, что это сложный процесс, протекающий с участием свободных радикалов [1, 2]. Известно также, что этилен в отсутствие кислорода подвергается фотохимическому превращению с образованием ацетиленов и водорода с квантовым выходом 0,4 [3]. В литературе отсутствуют данные по определению квантового выхода в фотохимической, сенсibilизированной парами ртути, реакции окисления этилена.

Настоящее исследование посвящено определению квантового выхода фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, превращения этилен-кислородных смесей в широком интервале температур 403—620 K.

Эта характеристика процесса необходима для более полного понимания его механизма, управления процессом при осуществлении превращения этилен-кислородных смесей под воздействием ультрафиолетового света.

Данные по квантовому выходу могут быть использованы также при решении задач атмосферной фотохимии.

### Методика эксперимента

Фотохимический процесс окисления этилена изучался в статических условиях в интервале температур 403—620 К. Облучение эквимолекулярной смеси этилена с кислородом, предварительно насыщенной парами ртути, при давлении  $P = 50$  торр осуществлялось лампой «ПРК-7» с торца реактора объемом  $V = 100$  см<sup>3</sup>. Лампу охлаждали термостатированной водой при  $\sim 318$  К. Эти условия были оптимальными для эффективного осуществления фотохимической реакции. Как известно, охлаждение лампы уменьшает самообращение линии 253,7 нм, поглощаемой ртутью [4].

Спектрофотометрические измерения, осуществляемые с использованием спектрофотометра «СФ-46» показали, что преобладающим в спектре излучения лампы является излучение на длине волны 253,7 нм. Серия экспериментов проводилась с использованием жидкостного фильтра [4], позволяющего выделить только линию  $\lambda = 253,7$  нм. С этой целью в трехсекционную кювету заливались водные растворы NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и водный раствор J<sub>2</sub> и KJ, приготовленные на основании данных [4].

Определение поглощенной интенсивности света производили методом химической актинометрии. В качестве актинометра была использована реакция фотохимического распада ацетона [5]. Как показано в [4, 6], при малых интенсивностях света, в диапазоне длин волн 2500—3200 Å и температурах выше 398 К, давлениях ацетона около 50 торр квантовый выход по СО  $\Phi_{CO} = 1,0$ .

Фотохимический распад ацетона изучался на вакуумной установке в отсутствие паров ртути. Использовался ацетон марки «ос. ч.». Опыты проводились при давлении паров ацетона  $P = 50$  торр. В этих условиях поглощение падающего излучения составляло 33%. На основе данных по выходу СО, с использованием известного значения квантового выхода была оценена поглощенная интенсивность света в опытах без фильтра, которая составляла  $\sim 4,85 \cdot 10^{12}$  и  $\sim 0,61 \cdot 10^{12}$  фотон/см<sup>3</sup>·с с применением фильтра.

Этилен-кислородная смесь в присутствии паров ртути полностью поглощает резонансную линию  $\lambda = 253,7$  нм по длине реактора. На основе измеренных данных квантовый выход общего процесса фотоокисления этилена определялся по формуле:

$$\Phi = \Phi_{CO} \frac{\sum W_{пр}}{W_{CO}} \cdot 0,33, \quad (1)$$

где  $\sum W_{пр}$  — сумма скоростей образования продуктов в реакции фотоокисления этилена,  $W_{CO}$  — скорость образования СО в процессе фотолиза ацетона—актинометра.

Определение скоростей накопления всех продуктов  $W_i$  и ее температурной зависимости производили по кинетике накопления про-

дуктов. Продуктами реакции фотохимического превращения этиленкислородной смеси являются органическая перекись, формальдегид, окись этилена, метиловый и этиловый спирты, ацетальдегид, ацетилен и водород. В продуктах реакции перекись водорода не обнаружена. Продукты реакции анализировались хроматографически. Формальдегид определялся фотоколориметрически с использованием хромотроповой кислоты. Органические перекиси определялись йодометрически.

### Результаты опытов и их обсуждение

Как показывают опыты (рис. 1), в исследованном диапазоне времен облучения (до 4 ч) выход всех продуктов реакции с изменением времени контакта меняется линейно.

На рис. 2 приводятся температурная зависимость скоростей накопления продуктов фотометрического превращения этиленкислородных смесей, а также скорости накопления  $\text{CO}$  в реакции распада ацетона. Расход этилена незначителен и ошибки определения его велика, поэтому эти данные не приводятся.

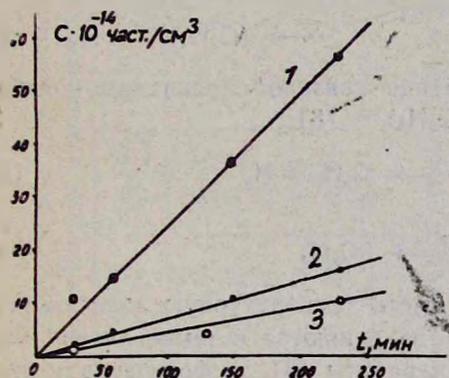


Рис. 1. Кинетика накопления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (1),  $\text{CH}_3\text{OH}$  (2),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (3) при облучении нефильтрованным светом смеси  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$ ,  $P = 50$  торр.

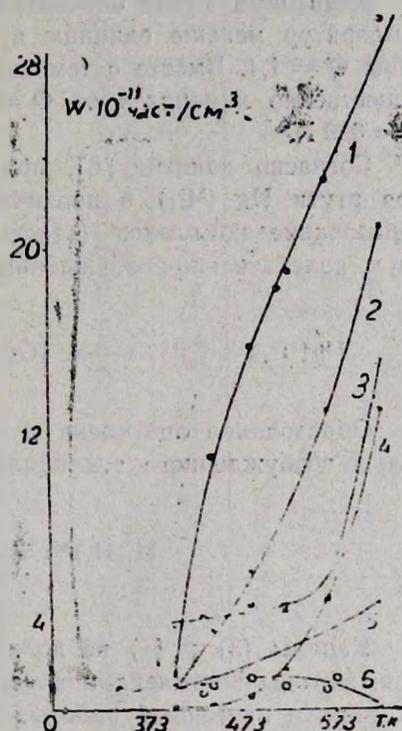


Рис. 2. Температурная зависимость скоростей накопления продуктов без применения фильтра для смеси  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$ ,  $P = 50$  торр: 1 —  $\text{CH}_2$ , 2 — орг. перекись 3 —  $\text{C}_2\text{CHO}$ , 4 —  $\text{C}_2\text{O}$ , 5 —  $\text{CH}_3\text{CH}$ , 6 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

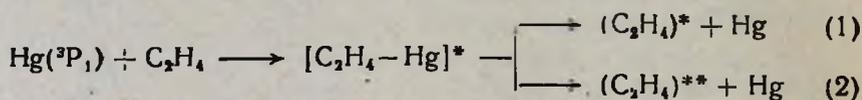
Как видно, с повышением температуры скорости накопления кислородсодержащих продуктов возрастают. При этом только накопление  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  проходит через максимум (рис. 2). Вместе с тем скорости накопления водорода и ацетилена практически не зависят от температуры (табл. 1, 2). Отсутствие температурной зависимости скоростей накопления ацетилена и водорода отмечено и в работе

[3] по фотолизу этилена. Исходя из этого можно считать, что в нашем случае образование этих продуктов является результатом фотоллиза этилена, протекающего независимо от окислительного направления. Квантовый выход фотоллиза этилена определялся по образовавшемуся ацетилену. Квантовый выход окислительного направления определялся на основании данных по сумме скоростей накопления продуктов окисления, пересчитанных соответственно на израсходованный этилен (табл. 1, 2). Общий квантовый выход расхода этилена, естественно, является суммой квантовых выходов этих двух направлений (табл. 1, 2).

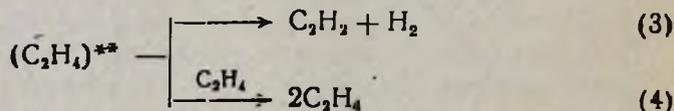
Квантовый выход фотораспада этилена в наших опытах во всем интервале изученных температур составляет  $\Phi = 0,33$ , что близко к величине  $\Phi = 0,4$ , полученной в работе [3] для распада этилена в отсутствие кислорода.

Квантовый выход окислительного направления во всем интервале температур меньше единицы и лишь при  $T = 620$  К достигает величины  $\Phi = 1,4$ . Вместе с тем квантовый выход с температурой растет, существенно изменяясь от  $\Phi = 0,15$  при  $T = 403$  К до  $\Phi = 1,4$  при  $T = 620$  К.

Согласно данным [8], при взаимодействии возбужденных атомов ртути  $Hg(^3P_1)$  в первичных фотохимических актах возможно образование комплекса («эксиплекса»), который может привести к двум колебательно-возбужденным состояниям этилена:

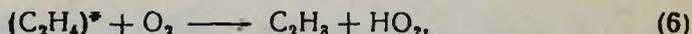
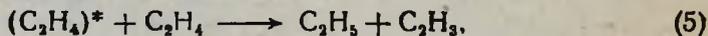


Образование ацетилена и водорода связано с распадом колебательно-возбужденного этилидина  $(C_2H_4)^{**}$  [8]:



Каналы (3) и (4) не должны иметь температурную зависимость, т. к. выходы ацетилена и водорода не меняются с температурой как по данным настоящей работы, так и работы [3] по фотораспаду этилена.

Температурную зависимость окислительного направления можно связать с образованием радикалов из колебательно-возбужденного этилена  $(C_2H_4)^*$ , например, по реакциям:



которые могут протекать с определенной энергией активации, а следовательно, иметь температурную зависимость. Рост концентрации радикалов с температурой в реакции фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, окисления этилена установлен в работе

Таблица 1

Температурная зависимость скоростей накопления продуктов <sup>а)</sup> и квантовый выход процесса фотохимического окисления этилена без применения фильтра

T, K	$\frac{1}{2} \text{CH}_2 = \text{H}^{б)}$	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{O}^{б)}$	$\text{RO}_2\text{H}^{в)}$	$\text{CO}^{д)}$	Сумма $W_i$	$\Phi_{\text{общ.}}^{\Gamma)}$ процесса	$\Phi_{\text{окисл.}}$
403	0,3	3,6	0,13	0,13	14,6	0,815	1,23		21,6	0,443	0,144
443	0,73	4	0,25	1,11	16,7	5,5	3,36		31,65	0,65	0,308
483	1,23	4,65	0,67	1,31	19,1	7,85	6,15	16	40,88	0,84	0,45
518	1,2	4,44	1,72	1,02	15,9	9,55	8,4		42,23	0,87	0,543
563	2,1	4,83	4,83	0,86	13,8	11,5	12,98		50,09	1,04	0,765
619	2,33	15,3	13	0,14	15,5	15,2	21,1		82,57	1,7	1,38

<sup>а)</sup> В единицах  $10^{-11} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{с}$ . <sup>б)</sup> Пересчитана на израсходованный этилен. <sup>в)</sup> По [7], при низких температурах орг. перекись содержит два атома углерода. <sup>г)</sup> Относительная ошибка определения  $\Phi$  по формуле (1) составляет  $\sim 2 \div 3\%$ . <sup>д)</sup> Продукт фотолиза ацетона.

Таблица 2

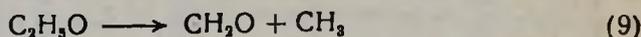
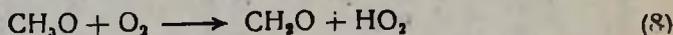
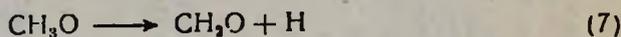
Температурная зависимость скоростей накопления продуктов <sup>а)</sup> и квантовый выход процесса фотохимического окисления этилена с применением фильтра

T, K	$\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{OH}^{б)}$	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{O}^{б)}$	$\text{RO}_2\text{H}^{в)}$	$\text{CO}^{д)}$	$W_i$	$\Phi_{\text{общ.}}^{\Gamma)}$ процесса	$\Phi_{\text{окисл.}}$
473	0,315	0,21	0,018	0,056	1,4	0,2	0,4		2,6	0,429	0,2
513	0,065	0,26	0,036	0,13	1,4	0,28	2	2	4,17	0,688	0,46
548	0,065	0,52	0,067	0,07	1,4	0,32	3,22		5,66	0,934	0,7
603	0,45	1,54	0,096	0,02	1,4	1,36	5,7		10,56	1,743	1,51

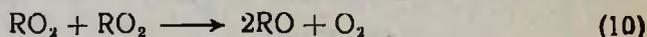
Примечание см. под табл. 1.

[2]. Однако усиление реакции фотохимического окисления этилена с температурой может быть прямым следствием возникновения и развития цепей. Оценки, основанные на данных по скоростям накопления продуктов реакции и литературных данных по константам скоростей превращения алкоксильных радикалов, показывают, что концентрации этих радикалов, обеспечивающих наблюдаемые на опыте скорости накопления продуктов реакции, могут реализоваться в наших условиях.

Например, формальдегид может образоваться по реакциям:



уже при концентрациях алкоксильных радикалов (RO) примерно  $10^7 - 10^8$  *част/см<sup>3</sup>*. Действительно, для констант скоростей реакции (7) и (8) приводятся значения  $K_7 = 10^{14} \exp\left(-\frac{25000}{RT}\right)$  (9),  $K_8 = 1,66 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{7170}{RT}\right)$  [10]. При  $T = 573$  К экспериментальное значение формальдегида  $W_{\text{CH}_2\text{O}} = 2,42 \cdot 10^{12}$  *част/см<sup>3</sup>·с* и рассчитанные необходимые концентрации  $[\text{CH}_3\text{O}]$  для обеспечения измеренных на опыте скоростей составляют  $\sim 7 \cdot 10^7$  *част/см<sup>3</sup>* по реакции (7) и  $\sim 10^8$  по реакции (8), или по реакции (9)  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}] = 4 \cdot 10^8$  *част/см<sup>3</sup>*, принимая  $K_9 = 1,4 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{22100}{RT}\right)$  *част/см<sup>3</sup>·с* [11]. Радикалы (RO), как это следует из данных [1, 2], должны образоваться по реакции:



Таким образом, фотохимическое окисление этилена протекает с низким квантовым выходом во всем изученном интервале температур (403—620 К) и растет с повышением температуры, не превышая величину 1,4 (при 620 К). Наблюдаемый рост квантового выхода с температурой может быть следствием наличия энергии активации в акте зарождения радикалов и развития элементарных реакций с участием свободных радикалов.

### ԷՔՒԻԼԻԲՐԻ ՍԵՂԻԿԻ ԳՈԼՈՐՉԻՆԵՐՈՎ ԶԳԱՅՈՒՆԱՅՐԱԾ ՅՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՔՎԱՆՏԱՅԻՆ ԵՎԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Չ. Մ. ԱՐԻԽԱՆՅԱՆ, Ե. Գ. ԵՐԻԳԱՐՅԱՆ Է Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՅԱՆ

Որոշվել է էթիլենի սեղիկի գոլորշիներով զգայունացրած ֆոտոքիմիական օքսիդացման ռեակցիայի քվանտային ելքը ստատիկ պայմաններում, 403—620 К շերմաստիճանային տիրույթում,  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$  խառնուրդի 50 սառը էնշման տակ:

Քվանտային ելքը աճում է 0,45-ից մինչև 1,7 նշված շերմաստիճանային տիրույթում:

# QUANTUM YIELD OF PHOTOSENSITIZED BY MERCURY THE OXIDATION REACTION OF ETHYLENE

J. M. ADILKHANIAN, N. G. YEDIGARIAN and L. A. KHACHATRIAN

A quantum yield of photosensitized by mercury the oxidation reaction of ethylene under static conditions has been determined. The experiments have been carried out with  $C_2H_4:O_2=1:1$  mixture at 50 torr and over 403–620 K temperature range.

The quantum yield rises from 0,45 at 403 K up to 1,7 at 620 K.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Едигарян Н. Г., Хачатрян Л. А., Манташян А. А. — ХВЭ, 1989, т. 23, № 1, с. 60.
2. Едигарян Н. Г., Хачатрян Л. А., Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — ХВЭ, 1989, т. 23, № 1, с. 63.
3. Line D., LeRoy D. J. — J. Chem. Phys., 1945, v. 13, № 7, p. 307.
4. Калверт Дж., Питтс Дж. — Фотохимия. М., Мир, 1973.
5. У Всесоюзное совещание по фотохимии, тез. докладов, Суздаль (19–21) II-85, часть. I.
6. Возбужденные частицы в химической кинетике /под ред. А. А. Борисова. М., Мир, 1973.
7. Meagher J. F., Heicklen J. — J. Phys. Chem., 1976, v. 80, № 15, p. 1645.
8. Callear A. B., Cvetanovic R. J. — J. Chem. Phys., 1956, v. 24, № 4, p. 873.
9. Batt, McCulloch R. D. — Intern. J. Chem. Kinet., 1976, v. 8, p. 491.
10. Dagaout P., Cathonnet M., Boettner J. C. — J. Phys. Chem., 1988, v. 92, № 3, p. 661.
11. Legget C., Thynna J. C. J. — J. Chem. Soc., 1970, m(A), p. 1188.

Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 567–571 (1990 г.)

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.739.2:541.11/12

### ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $2NaF + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaF_2 + 2NaOH - H_2O$ ПРИ 20°

О. Е. АРТЕМОВА, Ж. М. АБРАМЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армении, Ереван

Поступило 22 VIII 1989

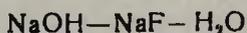
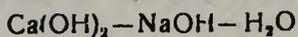
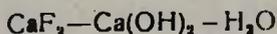
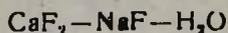
Изучена четверная взаимная система  $2NaF + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaF_2 + 2NaOH - H_2O$  методом растворимости при 20°. Установлены поля кристаллизации  $NaF$ ,  $CaF_2$ ,  $Ca(OH)_2$  и  $NaOH$ , основную область кристаллизации на диаграмме занимает  $CaF_2$  (~ 5% поверхности).

1 ис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 5.

В работе [1] установлено, что коллоидный  $CaF_2$  является катализатором процесса направленного синтеза гидросиликатов кальция в гидротермальных условиях. В указанной работе коллоидный  $CaF_2$  получают взаимодействием раствора  $NaF$  с известковым молоком.

Поэтому представляло интерес изучение растворимости в системе  $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ , выяснение условий и конечных традиционных пределов кристаллизации исходных солей из водных растворов.

Для изучения растворимости в указанной системе необходимы данные по растворимости в ограничивающих ее тройных системах:



Система  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  изучалась авторами работы [2], а данные по растворимости системы  $\text{NaOH} - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$  приведены в работе [3]. Система  $\text{CaF}_2 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$  исследована нами. Изучение ее растворимости сводилось к экспериментальному определению состава эвтонической точки. К насыщенным растворам исходных солей с избытком твердой соли добавлялась вторая соль до соответствующего насыщения ею и выпадения ее в твердую фазу. За твердыми фазами системы велось кристаллооптическое наблюдение. Состав эвтонического раствора: 4,07 масс. %  $\text{NaF}$  и 0,002 масс. %  $\text{CaF}_2$ .

Аналогично исследовалась и другая тройная система —  $\text{CaF}_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Она также эвтонического типа. Состав эвтонического раствора: 0,01 масс. %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и 0,0005 масс. %  $\text{CaF}_2$ .

Анализ литературных и полученных нами экспериментальных данных по растворимости составляющих тройных систем показал, что изучение растворимости в областях, насыщенных гидроксидом натрия, затруднено ввиду образования вязких стеклообразных растворов, т. е. практически не выделена ветвь кристаллизации  $\text{NaOH}$ .

Система  $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  исследована методом изотермической растворимости при 20°. Исходными солями служили  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$  марки „ч.“ и  $\text{NaOH}$  квалификации „х. ч.“.

Реакционные области загружались различными соотношениями исходных компонентов с охватом всей области кристаллизации солей, заливались дистиллированной водой с учетом соотношения жидкой фазы: тв. фазы = 3:1. При непрерывном интенсивном перемешивании смеси термостатировались в течение 30 сут.

В отобранных пробах жидкой и твердой фаз анализировали:  $\text{Ca}^{2+}$  — комплексометрически;  $\text{OH}^-$  — кислотнo-основным титрованием;  $\text{F}^-$  — отгонкой;  $\text{Na}^+$  — методом пламенной фотометрии [4, 5]. Полученные данные пересчитывали на солевой состав (составленный преимущественно по принципу связывания ионов в менее растворимые соли).

Данные по составу жидкой и твердой фаз в массовых и ионных % представлены в табл. 1 и 2.

Диаграмма растворимости системы  $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  построена по принципу Йенеке (рис.). Составы твер-

Система  $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ$

№ п/п	Жидкая фаза масс %					Индексы				Моли $\text{H}_2\text{O}$ на 100 молей солей
	2NaF	2NaOH	$\text{CaF}_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$2\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{+2}$	$2\text{OH}^-$	$2\text{OH}^-$	
1	4,46	4,19	—	0,046	91,30	99,41	0,59	50 0	50 0	4785,12
2	5,11	45,51	0,003	0,36	49,02	99,37	0,78	9,61	90,54	428,87
3	6,10	4,23	—	0,094	89,58	98,97	1,12	57,34	42,65	3909,4
4	32,05	5,57	—	1,59	60,79	95,56	4,44	80,76	19,24	714,0
5	2,85	3,05	—	0,20	93,9	96,9	3,61	4,52	54,48	6983,49
6	6,41	6,76	—	0,17	86,66	98,59	1,41	4,68	53,32	2957,28
7	37,8	1,98	—	0,81	58,41	95,19	4,81	9,18	9,2	650,30
8	16,58	5,32	—	0,36	77,84	99,69	1,31	73,78	26,22	1519,64
9	4,18	3,84	—	1,65	90,33	98,67	1,33	41,67	58,3	4181,94
10	4,73	26,94	—	0,11	68,22	99,62	0,38	14,20	85,80	9 0,71
11	11,36	0,59	—	1,33	86,72	98,74	1,25	14,37	15,12	3011,11
12	7,7	8,78	—	3,15	81,0	98,85	1,14	3,44	64,55	1898,73
13	0,31	10,8	—	0,13	88,72	50,13	49,67	2,45	97,55	17284,72
14	0,59	27,31	—	0,04	72,06	70,81	29,19	3,13	96,87	45 87,96
15	2,19	18,28	—	0,19	79,34	24,83	65,17	3,5	6,42	5452,1
E <sub>1</sub>	4,07	—	0,02	—	98,91	94,72	0,28	100	—	547,88
E <sub>2</sub>	—	—	0,0005	0,01	99,99	—	100	4,26	95,74	9357,60
E <sub>3</sub>	0,5	18	—	—	81,5	100	—	2,60	97,40	80,04
E <sub>4</sub>	—	20	—	0,005	79,995	99,99	0,01	—	100	507,14

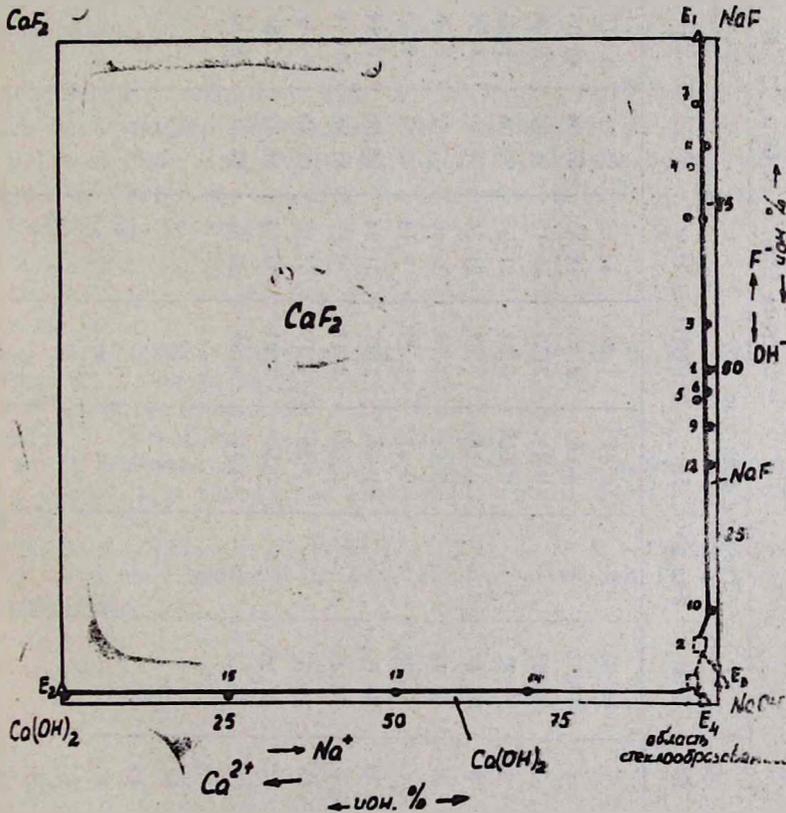


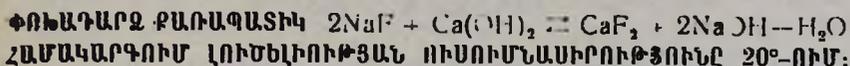
Рис. Изотерма расворимости системы  $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ$

Система  $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ$ 

Таблица 2

№ ц/п	Твердая фаза, масс. %					И н д е к с ы					Твердая фаза
	2NaF	2CaOH	Ca <sup>2+</sup>	Ca(OH) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	2Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	2F <sup>-</sup>	2OH <sup>-</sup>	моли H <sub>2</sub> O на 100 молей Σ солей	
1	65,81	—	0,11	1,81	32,27	96,89	3,15	97,06	2,93	222,71	Na <sup>+</sup> + CaF <sub>2</sub>
2	48,21	—	4,08	32,86	14,85	53,64	46,36	58,5	41,50	77,10	(Ca <sup>2+</sup> + Na <sup>+</sup> + NaOH)
3	23,65	—	0,41	2,79	73,15	93,02	6,98	93,87	6,13	655,15	Na <sup>+</sup> + Ca <sup>2+</sup>
4	72,85	—	0,009	5,51	21,61	92,04	7,96	92,04	7,95	127,57	.
5	75,67	—	0,76	1,83	21,74	96,52	3,68	97,36	2,64	129,12	.
6	69,72	—	0,12	1,76	32,40	97,62	2,98	97,21	2,80	210,40	.
7	87,36	—	0,17	3,29	9,18	95,68	4,32	97,86	4,14	46,92	.
8	66,01	—	0,08	1,97	31,94	96,56	3,44	96,68	3,32	217,69	.
9	75,42	—	5,54	9,47	9,57	81,86	18,14	88,33	11,67	48,47	.
10	29,36	—	1,56	11,19	57,18	67,18	3,82	71,02	28,98	609,73	.
11	67,93	—	0,96	6,94	27,14	88,42	11,58	89,73	10,27	146,75	.
12	65,01	—	0,82	4,65	29,95	91,2	8,73	92,57	7,43	193,-0	.
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(CaOH) <sub>2</sub> + (Ca <sup>2+</sup> )
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	.
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	.
E <sub>1</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	aF + (Ca <sup>2+</sup> )
E <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(Ca <sup>2+</sup> + (CaO) <sub>2</sub> )
E <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	CaOH + Na <sup>+</sup>
E <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(CaOH) <sub>2</sub> + CaOH

дых фаз определены анализом отжатых осадков, а также методом «остатков» Скрейнемакерса. Как видно из экспериментальных данных, в твердую фазу в системе кристаллизуются  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaF}$ . Нами также условно выделена область кристаллизации  $\text{NaOH}$ , но экспериментально ее получить не удалось ввиду получения в этой области вязких стеклообразных растворов, из которых твердая фаза не выделялась. Подавляющую область кристаллизации ( $\sim 95\%$ ) занимает  $\text{CaF}_2$ , который ввиду ничтожно малой растворимости оказывает высаливающее действие на другие соли.



Օ. Ե. ԱՐՏՅՈՄՈՎԱ, Ժ. Մ. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ և Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Լուծելիության եղանակով 20°-ում ուսումնասիրվել է բառապատիկ փոխադարձ համակարգը՝  $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ : Որոշվել են հետևյալ բյուրեղացման դաշտերը՝  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  և  $\text{NaOH}$ : Բյուրեղացման հիմնական մարզը դիագրամի վրա զբաղեցնում է  $\text{CaF}_2$  ( $\sim 95\%$ ):

#### A STUDY OF SOLUBILITY IN QUATERNARY RECIPROCAL $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ SYSTEM AT 20°

O. E. ARTEMOVA, Zh. M. ABRAHAMIAN and G. H. GRIGORIAN

The quaternary reciprocal  $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  system has been studied by the solubility method at 20°. The crystallization fields of  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , and  $\text{NaOH}$  have been found. It has been shown that  $\text{CaF}_2$  occupies the main crystallization region on a diagram ( $\sim 95\%$  of the area).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1357352 (1986), СССР/Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б., Григорян К. Г. — Бюлл. изобр., 1987, № 45.
2. Anselme A. — Bull. Soc. Chim., 1903, v. 29. № 3, p. 98.
3. Нагорская Н. Д., Новоселова А. В. — ЖОХ, 1935, т. 5, с. 182.
4. Винник М. М., Ербанова Л. Н., Зайцев П. М. — Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., Химия, 1975 г., с. 77, 180.
5. Гиллесбранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. — Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Гос. научно-тех. изд-во хим. литературы, 1960, с. 166.

## ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ПАЛЛАДИЯ ПИРОНИНОМ Б

Н. О. ГЕОКЧЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 II 1990

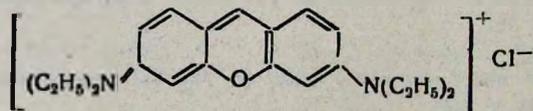
Изучено взаимодействие основного красителя пиронина Б с бромпалладатом. Показано, что в системе образуется ионный ассоциат состава 2:1. Определены оптимальные условия экстракции образующегося соединения смесью (3:1) хлороформа с трихлорэтиленом. Разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения палладия в катализаторах с диапазоном определяемых содержания палладия 1,4—30,0 мкг в 6 мл водной фазы. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения  $\bar{\epsilon}_{546} = 1,0 \cdot 10^6$ .

Рис. 3, библиографические ссылки 7.

Ранее экстракционно-фотометрическое определение микрограммовых количеств палладия осуществлялось, в основном, с использованием окрашенных хелатных соединений палладия (II) [1, 2]. Сравнительно высокая устойчивость бромпалладат-анионов создает возможность для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств палладия с применением ионных ассоциатов с соответствующими основными красителями, из которых для этой цели были использованы красители антипиринового [3], тиазинового [4] и акридинового [5—7] рядов. Следует отметить, однако, что предлагаемые в упомянутых работах методики определения не отличаются высокой чувствительностью и широким диапазоном определяемых концентраций.

Настоящее исследование посвящено изучению взаимодействия основного красителя пиронина Б с бромпалладат-ионами и имеет целью разработку экстракционно-абсорбциометрического метода определения микроколичеств палладия в различных объектах, в частности, в катализаторах.

Краситель пиронин Б имеет следующее строение:



Стандартный раствор палладия готовили растворением точной навески металлического палладия (99,99%) в 9 н серной кислоте с добавлением нескольких капель конц. азотной кислоты. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного стандартного раствора. Раствор пиронина Б готовили растворением навески препарата квалификации «ч.д.а.» в дистиллированной воде. Органические растворы-

тели квалификация «ч.», «ч.д.а.» или «х.ч.» дополнительной очистке не подвергали.

Равновесные значения рН водной фазы контролировали при помощи рН-метра-милливольтметра «рН-121» со стеклянным электродом. Спектры поглощения и значения оптических плотностей водных фаз и органических экстрактов измеряли на спектрофотометре «СФ-16».

Нами установлено, что бромпалладат-ионы с катионом пиронина Б образуют ионный ассоциат, который извлекается из водной фазы в органическую различными органическими растворителями. Следует отметить, что хлорпалладат-ионы в этом смысле не реагируют, что, по-видимому, определяется различиями в размерах указанных ионов. Наиболее пригодным экстрагентом для ионного ассоциата бромпалладата с пиронином Б является смесь (3:1) хлороформа с трихлорэтиленом. Трихлорэтилен в данной смеси используется для подавления экстракции простой соли красителя. Значения оптической плотности «холостых» экстрактов с данным экстрагентом не превышают 0,10 единиц оптической плотности.

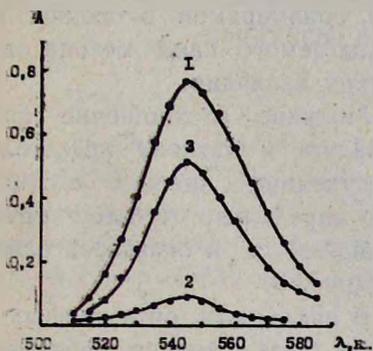


Рис. 1 Спектры поглощения экстрактов бромпалладата пиронина Б (1), «холостого» экстракта (2) и водного раствора бромпалладата пиронина Б (3).

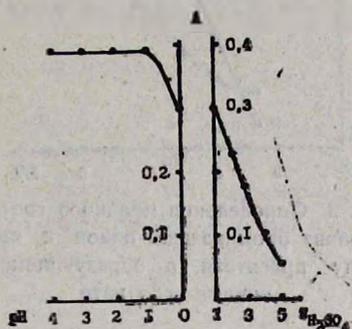


Рис. 2 Зависимость оптической плотности экстрактов бромпалладата пиронина Б от кислотности водной фазы:

$$C_{Pd} = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л; } l = 0,5 \text{ см;}$$

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

$$C_{\text{бром:пд}} = 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Спектры поглощения водного раствора пиронина Б, «холостых» экстрактов и экстрактов бромпалладата пиронина Б представлены на рис. 1. Максимумы на спектрах во всех трех случаях наблюдаются при одной и той же длине волны ( $\lambda = 545 \text{ нм}$ ), что свидетельствует об образовании именно ионного ассоциата.

Для выявления оптимальных условий образования и экстракции ионного ассоциата была изучена зависимость оптической плотности органических экстрактов от кислотности водной фазы в интервале от рН 4,0 до 5,5 и по серной кислоте (рис. 2). Максимальные и постоянные значения оптической плотности хлороформ-трихлорэтиленовых экстрактов обеспечиваются в области рН 4,0—1,0. Дальнейшие исследования были проведены при рН 1,0. Была изучена также зависимость оптической плотности экстрактов от концентрации пиро-

нина Б и бромид-ионов. Оптимальными являются концентрации пирина Б  $(0,8-1,5) \cdot 10^{-3}$  и бромид-ионов  $(0,5-0,7) \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Образующийся ионный ассоциат переходит в органическую фазу при 2—3-минутном встряхивании, степень извлечения 87%. Оптическая плотность экстрактов остается неизменной в течение 20 ч. Градуировочный график прямолинеен в интервале содержаний палладия 1,4—30,0 мкг в 6 мл водной фазы. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения, рассчитанное из данных градуировочного графика, составляет  $\bar{\epsilon}_{545} = 1,0 \cdot 10^5$ . Значения молярного коэффициента светопоглощения могут служить критерием для оценки чувствительности фотометрических методов. В литературе не описано методов фотометрического и экстракционно-фотометрического определения палладия, обладающих чувствительностью, соизмеримой с таковой для предлагаемого нами метода определения палладия.

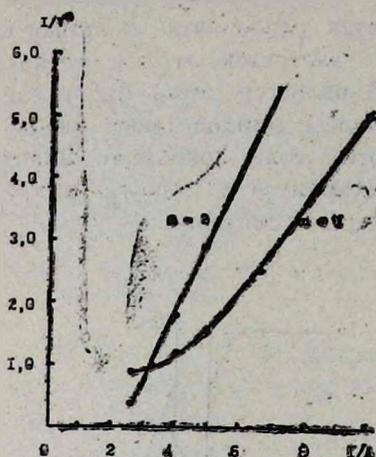


Рис. 3. Определение мольного соотношения бромпалладат-ионов к катиону красителя в образующемся ионном ассоциате.

Мольное соотношение бромпалладата к катиону красителя в образующемся ионном ассоциате было определено методом прямой линии Асмуса и оказалось равным 1:2 (рис. 3).

В найденных оптимальных условиях была изучена избирательность экстракции палладия в виде бромпалладата пирина Б, в результате чего установлено, что определению 4,7 мкг палладия в 6 мл водной фазы не мешают миллиграммовые количества ионов алюминия, никеля, магния, кобальта, нитрат-ионов. Определению мешают соизмеримые количества ионов таллия (III) и золота (III).

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения палладия в катализаторах.

Выполнение определения. Навеску тонкоизмельченного препарата (образца катализатора) 0,1—0,5 г переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл, смачивают 2—3 мл дистиллированной воды, добавляют 10—15 мл 0,5 н серной кислоты и несколько капель конц. азотной кислоты. После прекращения бурной реакции раствор выпаривают на водяной бане до влажных солей. При необходимости эту операцию повторяют, затем добавляют 10—15 мл 0,1 н серной кислоты, закрывают колбу воронкой и упаривают до минимального объема 2—3 мл. Эту операцию повторяют 2—3 раза и под конец упаривают до влажных солей. Добавляют в колбу 10—15 мл 0,1 н серной кислоты и отфильтровывают в 25 мл мерную колбу, доводя объем до метки дистиллированной водой.

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения палладия в катализаторах.

Выполнение определения. Навеску тонкоизмельченного препарата (образца катализатора) 0,1—0,5 г переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл, смачивают 2—3 мл дистиллированной воды, добавляют 10—15 мл 0,5 н серной кислоты и несколько капель конц. азотной кислоты. После прекращения бурной реакции раствор выпаривают на водяной бане до влажных солей. При необходимости эту операцию повторяют, затем добавляют 10—15 мл 0,1 н серной кислоты, закрывают колбу воронкой и упаривают до минимального объема 2—3 мл. Эту операцию повторяют 2—3 раза и под конец упаривают до влажных солей. Добавляют в колбу 10—15 мл 0,1 н серной кислоты и отфильтровывают в 25 мл мерную колбу, доводя объем до метки дистиллированной водой.

К аликвотной части полученного раствора (1—2 мл) в делительной воронке добавляют 0,7 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора бромиды калия, 1,5 мл 0,025% раствора пиронина В и доводят объем до метки 6 мл раствором серной кислоты с рН 1,0. Добавляют 6 мл смеси (3:1) хлороформа с трихлорэтиленом и встряхивают в течение 2—3 мин. После разделения фаз измеряют оптическую плотность органических экстрактов. Содержание палладия в исследуемом образце катализатора рассчитывают по градуировочному графику или определяют методом добавок. В качестве раствора сравнения используют «холостой» экстракт, не содержащий палладия и имеющий такой же состав по остальным компонентам.

В стандартном образце катализатора с паспортным содержанием палладия 0,50% по приведенной выше экстракционно-фотометрической методике найдено  $0,48 \pm 0,03\%$  палладия при степени надежности  $P = 0,95$  и  $n = 6$ .

**ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄԻ ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՐՍՈՐԲ-ՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՊԻՐՈՆԻՆ Բ-ՈՎ**

Ն. Օ. ԳԵՈՎԳՅԱՆ Ե. Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ

Հետազոտվել է հիմնային ներկանյութ պիրոնին Բ-ի փոխազդեցությունը բրոմալալադատի հետ: Հաստատվել է, որ համակարգում առաջանում է հոնական ասոցիատ 2:1 հարաբերությամբ: Որոշվել են էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները: Մշակվել է կատալիզատորներում պալադիումի որոշման էքստրակցիոն-արսորբցիոմետրիկ եղանակ:

**EXTRACTIVE-ABSORBTIOMETRIC DETERMINATION OF MICROGRAMM AMOUNTS OF PALLADIUM (II) BY PYRONINE B**

N. O. GEOKCHIAN and H. G. KHACHATRIAN

An extractive-absorbtiometric method for the determination of traces of palladium by pironin B has been worked out and optimal conditions has been determined.

It is shown that this method may be used for determination of palladium in catalys.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Гусев С. И., Винькова В. А. — ЖАХ, 1967, т. 22, № 4, с. 552.
2. Чапрасова Л. В., Талипов Ш. Т., Джиянбаева Р. Х. — Научные труды Ташкентского университета, 1967, № 284, с. 76.
3. Пилипенко А. Т., Ольхович П. Ф. — Укр. хим. ж., 1968, т. 34, № 2, с. 83.
4. Гораян В. М., Микаелян Дж. А. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 9, с. 720.
5. Гораян В. М., Микаелян Дж. А. — Уч. зап. ЕГУ, 1983, № 2, с. 98.
6. Гораян В. М., Микаелян Дж. А. — Манучарян Л. А. — Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 2, с. 101.
7. Микаелян Дж. А. — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 3, с. 98.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАНО/4',3':4,5/ПИРРОЛО-/2,3-d/ПИРИМИДИНОВ

Е. Г. ПАРОНИКЯН, А. С. НОРАВЯН, Ф. Г. АРСЕНЯН и В. А. АКОПЯН

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

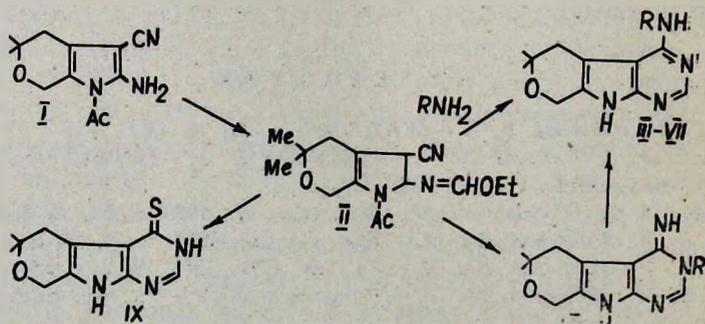
Поступило 27 X 1989

Осуществлен синтез различных производных пирано/4',3':4,5/пирроло-/2,3-d/пиримидинов на основе 2-амино-1-ацетил-5,5-диметил-3-циан-4,5,6,7-тетрагидропирроло/2,3-с/пирана. Изучены противоопухолевая и обезболивающая активности синтезированных соединений.

Табл. 1, библи. ссылки 3.

Производные пирроло/2,3-d/пиримидинов—туберцидин, тоекомицин, сангивамидин, нонапиримин и др. широко применяются в медицине [1].

С целью поиска новых биологически активных веществ этого ряда нами синтезированы производные пирроло/2,3-d/пиримидинов, конденсированные с тетрагидропирановым кольцом. В качестве исходного соединения для синтеза послужил 2-амино-1-ацетил-5,5-диметил-3-циан-4,5,6,7-тетрагидропирроло/2,3-с/пиран (I) [2]. Взаимодействием аминонитрила I с этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты получено этоксиметиленпроизводное II, которое затем под действием различных аминов превращено в 4-амины III—VII. Предполагается, что их образование происходит через промежуточные иминосоединения типа VIII. Для подтверждения этого механизма проведено взаимодействие этоксиметиленпроизводного II с гидразингидратом при комнатной температуре. При этом выделено 3-амино-4-иминопроизводное VIII, R = NH<sub>2</sub>, кипячением которого с гидразингидратом в этаноле получено 4-гидразинопроизводное VII.

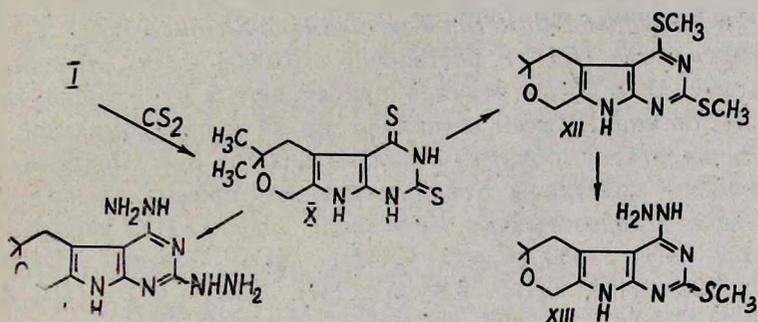


III. R = CH<sub>3</sub>; IV. R = NH<sub>2</sub>; V. R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; VI. R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; VII. R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH;  
VIII. R = NH<sub>2</sub>.

Физико-химические данные соединений IV и VIII ( $R=NH_2$ ) отличаются. Так, протоны гидразинной группы в ПМР спектре соединения IV проявляются в виде уширенного синглета в области 3,6 м. д. Протон иминогруппы соединения VIII выходит в виде синглета при 5,56 м. д., а  $NH_2$ -группы—в области 4,0 м. д.

Под действием гидросульфида натрия этоксиметиленпроизводное II превращено в пиримидинтион IX.

Другой использованный нами метод получения пирроло/2,3-d/пиримидинов заключается во взаимодействии аминонитрила I с сероуглеродом в пиридине. В результате реакции получен дитион X, который под действием гидразингидрата превращен с 30% выходом в 2,4-дигидразинопирроло/2,3-d/пиримидин (XI). Для повышения выхода XI получено димеркаптометильное производное XII. Однако взаимодействие последнего с гидразингидратом не привело к ожидаемому 2,4-дигидразинопирроло/2,3-d/пиримидину XI, а с высоким выходом был выделен 4-гидразинозамещенный продукт XIII. Это объясняется, по-видимому, затруднением нуклеофильной атаки в положении 2 пиримидинового кольца [3].



Строение соединения XIII доказано с помощью ПМР спектра. В спектре XIII отсутствует синглетный сигнал меркаптометильной группы в положении 4 кольца (при 2,65 м. д.) и появляется уширенный синглет в области 3,7 м. д., соответствующий гидразинной группе.

Изучение противоопухолевой активности показало, что соединения III и VII, обладая выраженной токсичностью ( $LD_{100}=250$  мг/кг), проявляют слабую противоопухолевую активность в отношении саркомы—45, угнетая ее рост на 34 и 36%. Они неэффективны в опытах с карциносаркомой Уокера и асцитной карциномой Эрлиха. Изучение синтезированных соединений показало, что они не обладают центральным обезболивающим действием. Слабая местноанестезирующая активность характерна почти для всех соединений; наиболее активно соединение VII—до 50% по проводниковой анестезии. Противоморфинным действием обладает лишь соединение VII (26%).

#### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на «Varian T-60», масс-спектры—на «MX-1320» с системой прямого ввода образца в источник ионов. ТСХ проведена на

пластинках «Silufol UV-254» в системах ацетон—петролейный эфир, 1:2 (II); пиридин—этанол, 1:3 (III, VII); этанол—хлороформ—эфир, 2:3:2 (IV); хлороформ—эфир, 1:2 (V, VI, IX); этанол—хлороформ, 2:1 (VIII); пиридин—этанол, 1:2 (XI); пиридин—этилацетат, 1:3 (X); пиридин—этанол, 1:4 (XII, XIII). Проявитель—пары йода.

*1-Ацетил-5,5-диметил-4,5,6,7-тетрагидро-3-циан-2-этоксиметиленаминопироло[2,3-с]пиран (II)*. К суспензии 2,3 г (0,01 моля) аммонитрила I в 25 мл ортомуравьиного эфира прибавляют 2 капли уксусного ангидрида. Смесь кипятят 2 ч с обратным холодильником, затем растворитель отгоняют досуха. К остатку прибавляют петролейный эфир. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и сушат. Выход 2,7 г (93,4%), т. пл. 82—83° (петролейный эфир—этанол, 1:3).  $R_f$  0,58. Найдено, %: С 62,29; Н 6,59; N 14,55.  $C_{15}H_{19}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 62,27; Н 6,62; N 14,52. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2225 (CN); 1720 (CO); 1630 (C=N). ПМР спектр ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 8,23 с (1H, CH), 4,71 т (2H, 7-CH<sub>2</sub>); 4,36 к (2H, J=7 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,6 с (3H, CH<sub>3</sub>); 2,48 т (2H, 4-CH<sub>2</sub>); 1,4 т (3H, J=7 Гц, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1,32 с (6H, 2CH<sub>3</sub>).

*5,6-Дигидро-6,6-диметил-4-метиламино-8H-пирано[4',3':4,5]пирроло[2,3-d]пиримидин (III)*. К раствору 1 г (0,0034 моля) этоксиметиленпроизводного II в 20 мл этанола прибавляют 5 мл 25% водного раствора метиламина. Смесь оставляют на 24 ч при комнатной температуре и кипятят с обратным холодильником 3 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Перекристаллизовывают из этанола (табл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3140, 3320 (NH); 1630 (C=C, C=N). ПМР спектр ( $DMCO-D_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,93 с (1H, CH); 5,9 уш. с. (1H, NH); 4,72 т (2H, 8-CH<sub>2</sub>); 3,54 с (3H, CH<sub>3</sub>); 2,8 т (2H, 5-CH<sub>2</sub>); 1,17 с (6H, 2CH<sub>3</sub>).

*4-Гидразино-5,6-дигидро-6,6-диметил-8H-пирано[4',3':4,5]пирроло[2,3-d]пиримидин (IV)*. А. К раствору 2,9 г (0,01 моля) этоксиметиленпроизводного II в 15 мл этанола прибавляют 5 мл 98% гидразингидрата. Смесь кипятят с обратным холодильником 2 ч. После охлаждения образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 1,5 г (62,5%), т. пл. 239—240° (ДМФА). Б. Смесь 2,3 г (0,01 моля) аминонмина VIII, 2 мл 98% гидразингидрата и 30 мл этанола кипятят с обратным холодильником 3 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Перекристаллизовывают из ДМФА (табл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3190, 3290 (NH, NH<sub>2</sub>); 1590 (C=Car.). ПМР спектр ( $DMCO-D_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 8,0 с (1H, CH); 4,48 т (2H, 8-CH<sub>2</sub>); 3,6 уш. с (3H, NHNH<sub>2</sub>); 2,65 т (2H, 5-CH<sub>2</sub>); 1,1 с (6H, 2CH<sub>3</sub>).

*4-Аминозамещенные 5,6-дигидро-6,6-диметил-8H-пирано[4',3':4,5]пирроло[2,3-d]пиримидины (V—VII)*. Смесь 2,9 г (0,01 моля) соединения II, 0,015 моля соответствующего амина в 30 мл абс. этанола кипятят с обратным холодильником в течение 1 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Перекристаллизовывают из этанола (табл.). ПМР спектр V (пиридин- $D_5$ ),  $\delta$ , м. д.: 8,05 с (1H, CH); 7,1—7,7 м (6H, NHС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5,45 с

(2H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4,83 τ (2H, 8-CH<sub>2</sub>); 2,96 τ (2H, 5-CH<sub>2</sub>); 1,38 с (6H, 2CH<sub>3</sub>). Масс-спектр, m/e, %: 300 (33); 285 (5); 271 (9); 241 (8); 218 (100). ПМР спектр, VII (DMCO-D<sub>6</sub>), δ, м. д.: 7,9 с (1H, CH); 6,2 уш. с (2H, OH, NH); 4,53 τ (2H, 8-CH<sub>2</sub>); 3,4—3,65 м (2H, NCH<sub>2</sub>); 3,8—4,1 м (2H, OCH<sub>2</sub>); 2,65 τ (2H, 5-CH<sub>2</sub>); 1,2 с (6H, 2CH<sub>3</sub>).

*3-Амино-5,6-дигидро-6,6-диметил-4-имино-8Н-пирано[4'3':4,5]пирроло[2,3-d]пиримидин (VIII)*. К раствору 2,9 г (0,01 моля) соединения II в 15 мл этанола прибавляют 5 мл 98% гидразингидрата. Смесь оставляют при комнатной температуре в течение 24 ч. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Перекристаллизовывают из этанола (табл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3130, 3300 (NH, NH<sub>2</sub>); 1640 (C=N). ПМР спектр (DMCO-D<sub>6</sub>), δ, м. д.: 7,75 с (1H, CH); 5,56 с (1H, NH); 4,5 τ (2H, 8-CH<sub>2</sub>); 4,0 уш. с (2H, NH<sub>2</sub>); 2,65 τ (2H, 5-CH<sub>2</sub>); 1,2 с (6H, 2CH<sub>3</sub>). Масс-спектр, m/e, %: 233 (100); 218 (24); 175 (44); 174 (26); 160 (14); 133 (24).

*5,6-Дигидро-6,6-диметил-8Н-пирано[4',3':4,5]пирроло[2,3-d]пиримидин-4(3Н)-тион (IX)*. К раствору 2,9 г (0,01 моля) соединения II в 20 мл этанола прибавляют 5,6 г (0,01 моля) гидросульфида натрия в 150 мл этанола. Смесь кипятят с обратным холодильником 6 ч. Отгоняют этанол, к остатку прибавляют 50 мл воды, фильтруют. Фильтрат подкисляют уксусной кислотой до нейтральной реакции. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Перекристаллизовывают из DMCO (табл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3250 (NH); 1590 (C=S<sub>ар.</sub>); 1200 (C=S). ПМР спектр, (пиридин-D<sub>5</sub>), δ, м. д.: 8,2 с (1H, CH); 4,82 τ (2H, 8-CH<sub>2</sub>); 3,45 τ (2H, 5-CH<sub>2</sub>); 1,3 с (6H, 2CH<sub>3</sub>).

*5,6-Дигидро-6,6-диметил-8Н-пирано[4',3':4,5]пирроло[2,3-d]пиримидин-2,4-(1Н,3Н)-дитион (X)*. Смесь 7 г (0,03 моля) аминнитрила, 1,21 мл сероуглерода и 90 мл пиридина кипятят с обратным холодильником 12 ч. Отгоняют избыток сероуглерода и пиридина, к остатку прибавляют раствор 3,4 г (0,06 моля) гидроокиси калия в 100 мл воды. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 20 мин. После охлаждения фильтруют, фильтрат подкисляют 20% соляной кислотой до кислой реакции. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 6 г (75%), т. пл. 360° (пиридин). R<sub>f</sub> 0,59. Найдено, %: С 49,60; Н 4,90; N 15,49; S 23,81. C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 49,41; Н 4,90; N 15,71; S 23,98. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3180, 3240, 3320 (NH); 1180 (C=S).

*2,4-Дигидразино-5,6-дигидро-6,6-диметил-8Н-пирано[4',3':4,5]пирроло[2,3-d]пиримидин (XI)*. Смесь 1,3 г (0,005 моля) дитиона X, 3 мл 98% гидразингидрата и 10 мл бутанола кипятят с обратным холодильником 20 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 0,4 г (30,8%), т. пл. 247—248° (DMCO). R<sub>f</sub> 0,72. Найдено, %: С 50,29; Н 6,58; N 37,47. C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>7</sub>O. Вычислено, %: С 50,17; Н 6,50; N 37,22. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3100—3300 (NHNH<sub>2</sub>); 1640 (NHдеф.); 1600 (C=S<sub>ар.</sub>); M=263 (масс-спектрометрически).

5,6-Дигидро-2,4-димеркаптометил-6,6-диметил-8Н-пирано/4',3':4,5/-пирроло-1,2,3-д/пиримидин (XII). К раствору этилата натрия, полученного из 0,9 г (0,04 г-ат) натрия и 80 мл этанола, прибавляют 5,4 г (0,02 моля) дитиона X. Смесь перемешивают 10 мин и прибавляют 5,7 г (0,04 моля) йодистого метила, кипятят при перемешивании 2 ч. После охлаждения прибавляют 200 мл воды, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 5 г (83,9%), т. пл. 308—309° (DMCO).  $R_f$  0,77. Найдено, %: С 52,88; Н 5,74; N 14,31; S 21,61.  $C_{13}H_{17}N_3OS_2$ . Вычислено, %: С 52,85; Н 5,80; N 14,22; S 21,71. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3110 (NH); 1600 (C=Car). ПМР спектр (DMCO- $D_6$ ); 4,7 т (2H, 8- $CH_2$ ); 2,8 т (2H, 5- $CH_2$ ); 2,65 с (3H,  $SCH_3$ ); 2,5 с (3H,  $SCH_3$ ); 1,2 с (6H, 2 $CH_3$ ). Масс-спектр,  $m/e$ , %: 295 (100); 280 (8); 237 (60); 222 (31); 204 (12); 176 (11).

Таблица

Пирано/4',3':4,5/пирроло/2,3-д/пиримидины (III—IX)

Соедине- ния	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %			$R_f$
			С	Н	N		С	Н	N	
III	82	230—231	61,54	6,79	24,00	$C_{12}H_{16}N_4O$	61,51	6,68	23,91	0,59
IV	74	239—240	56,71	6,34	29,89	$C_{11}H_{15}N_5O$	56,65	6,47	30,03	0,66
V	56	240—241	68,94	6,77	18,92	$C_{17}H_{20}N_4O$	68,88	6,80	18,90	0,46
VI	40	197—198	68,01	8,02	18,68	$C_{17}H_{24}N_4O$	67,97	8,05	18,65	0,64
VII	84	262—263	59,62	7,06	31,50	$C_{13}H_{16}N_4O_2$	59,52	6,91	21,36	0,54
VIII	70	298—299	56,54	6,42	30,01	$C_{11}H_{15}N_5O$	56,65	6,47	30,03	0,53
IX	53	273—274	56,20	5,41	17,95	$C_{11}H_{13}N_5O$	56,15	5,57	17,86	0,68

4-Гидразино-5,6-дигидро-6,6-диметил-2-меркаптометил-8Н-пирано/4',3':4,5/пирроло/2,3-д/пиримидин (XIII). Смесь 2,9 г (0,01 моля) соединения XII, 20 мл 98% гидразингидрата и 40 мл ДМСО кипятят с обратным холодильником 30 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают этанолом, водой и сушат. Выход 2,2 г (78,5%), т. пл. 322—323° (DMCO).  $R_f$  0,7. Найдено, %: С 51,68; Н 6,18; N 24,97; S 11,23.  $C_{12}H_{17}N_5OS$ . Вычислено, %: С 51,58; Н 6,13; N 25,06; S 11,47. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3130, 3260, 3310 (NHNH<sub>2</sub>); 1630 (NHдеф.); 1590 (C=Car). ПМР спектр (DMCO- $D_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 11,3 с (1H, NH); 4,72 т (2H, 8- $CH_2$ ); 3,7 уш. с. (3H, NHNH<sub>2</sub>); 2,8 т (2H, 5- $CH_2$ ); 2,53 с (3H,  $SCH_3$ ); 1,3 с (6H, 2 $CH_3$ ).

**ՊԻՐԱՆՈ (4',3':4,5)ՊԻՐՈԼՈ(2,3-d)ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ  
ԿԵՆՍԱՐԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Բ. Գ. ՊՆՐՈՆԻԿՅԱՆ, Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Յ. Գ. ԱՐՍԵՆՅԱՆ և Վ. Ա. ՉԱԿՈՅԱՆ

2-Ամինո-1-ացետիլ-5,5-դիմեթիլ-3-ցիրան-4,5,6,7-տետրահիդրոպիրոլոն (2,3-с) պիրանի հիման վրա սինթեզված են պիրանո (4',3':4,5)պիրոլոն-(2,3-d) պիրիմիդինների տարբեր ածանցյալները: Ուսումնասիրված են սինթեզված միացությունների հակառակացրային և ցավազրկող ակտիվությունները:

# SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF DERIVATIVES OF PYRANO/4',3':4.5/-PYRROLO/2,3-d/PYRIMIDINES

E. G. PARONIKIAN, A. S. NORAVIAN, P. G. ARSENIAN and V. A. HAKOPIAN

The synthesis of different derivatives of pyrano/4',3':4.5/pyrrolo-2,3-d/pyrimidines on the basis of 2-amino-1-acetyl-5,5-dimethyl-3-cyano-4,5,6,7-tetrahydropyrrolo/2,3-c/pyran has been carried out.

The cancerolytic and analgetic activities of the synthesized compounds have been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Negwer M. — Organic-chemical drugs and their synonyms, Berlin, Akad. Verlag, 1987, v. 1, p. 356, 405, 420, 645.
2. Норавян А. С., Пароникян Е. Г., Варганян С. А. — ХГС, 1983, № 11, с. 1464.
3. Longuet-Higgins H. C. — J. Chem. Physics, 1950, v. 18, p. 283.

Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 581—587 (1990 г.)

УДК 547.491+781.307+547.11

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИНОЭТИЛАМИДОВ АРИЛОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Э. Н. АМБАРЦУМЯН, А. С. ВОРСКАНЯН и В. В. ДОВЛАТЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 10 VII 1989

Показано, что при взаимодействии алкиловых эфиров арилоксиуксусных кислот с этилендиамином образуются аминоэтиламиды арилоксиуксусных кислот.

На основе полученных амидов синтезированы их сульфамидо-, арилкарбамоил-амино-, сим-триазиниламинопроизводные, а также некоторые производные дитиокарбаматов.

Табл. 3, библиографические ссылки 2.

Аминоэтиламиды арилоксиуксусных кислот, несмотря на содержание фитотоксичного фрагмента и свободной аминогруппы, в целенаправленных синтезах новых биологически активных соединений совершенно не применялись. Указанные амиды получают только способом, основанным на взаимодействии цианметиловых эфиров арилоксиуксусных кислот с этилендиамином [1].

К недостаткам этого способа следует отнести как применение весьма труднодоступных цианметиловых эфиров, так и низкие выходы продуктов аминолиза. Кроме того, указанные амиды, идентифицированные в виде жидкостей, как показали наши повторные опыты, фактически оказались сложной смесью различных продуктов, что, по всей вероятности, является результатом взаимодействия исходных эфиров с этилендиамином, не только по месту сложноэфирной, но и циангруппы.

# SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF DERIVATIVES OF PYRANO/4',3':4.5/-PYRROLO/2,3-d/PYRIMIDINES

E. G. PARONIKIAN, A. S. NORAVIAN, P. G. ARSENIAN and V. A. HAKOPIAN

The synthesis of different derivatives of pyrano/4',3':4.5/pyrrolo-2,3-d/pyrimidines on the basis of 2-amino-1-acetyl-5,5-dimethyl-3-cyano-4,5,6,7-tetrahydropyrrolo/2,3-c/pyran has been carried out.

The cancerolytic and analgetic activities of the synthesized compounds have been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Negwer M. — Organic-chemical drugs and their synonyms, Berlin, Akad. Verlag, 1987, v. 1, p. 356, 405, 420, 645.
2. Норавян А. С., Пароникян Е. Г., Варганян С. А. — ХГС, 1983, № 11, с. 1464.
3. Longuet-Higgins H. C. — J. Chem. Physics, 1950, v. 18, p. 283.

Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 581—587 (1990 г.)

УДК 547.491+781.307+547.11

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИНОЭТИЛАМИДОВ АРИЛОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Э. Н. АМБАРЦУМЯН, А. С. ВОРСКАНЯН и В. В. ДОВЛАТЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 10 VII 1989

Показано, что при взаимодействии алкиловых эфиров арилоксиуксусных кислот с этилендиамином образуются аминоэтиламиды арилоксиуксусных кислот.

На основе полученных амидов синтезированы их сульфамидо-, арилкарбамоил-амино-, сим-триазиниламинопроизводные, а также некоторые производные дитиокарбаматов.

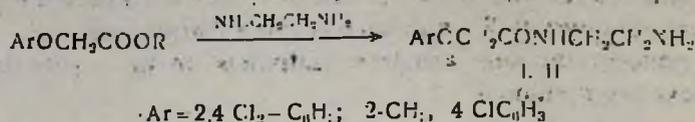
Табл. 3, библиографические ссылки 2.

Аминоэтиламиды арилоксиуксусных кислот, несмотря на содержание фитотоксичного фрагмента и свободной аминогруппы, в целенаправленных синтезах новых биологически активных соединений совершенно не применялись. Указанные амиды получают только способом, основанным на взаимодействии цианметиловых эфиров арилоксиуксусных кислот с этилендиамином [1].

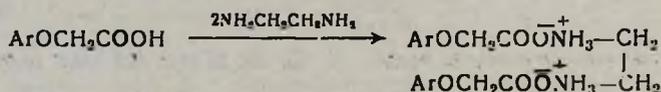
К недостаткам этого способа следует отнести как применение весьма труднодоступных цианметиловых эфиров, так и низкие выходы продуктов аминолиза. Кроме того, указанные амиды, идентифицированные в виде жидкостей, как показали наши повторные опыты, фактически оказались сложной смесью различных продуктов, что, по всей вероятности, является результатом взаимодействия исходных эфиров с этилендиамином, не только по месту сложноэфирной, но и циангруппы.

Как доказательство этого, нами было установлено чрезвычайно гладкое протекание аминолиза с алкиловыми эфирами арилоксиуксусных кислот.

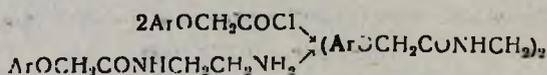
Однозначное направление этой реакции обеспечивает как высокие выходы, так и чистоту полученных продуктов, представляющих собой, вопреки данным литературы [1], кристаллические вещества.



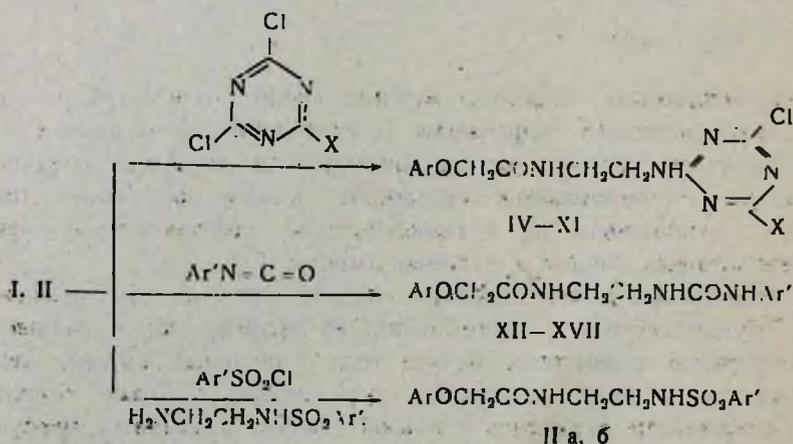
Нами сделана также попытка получения желаемых амидов кислот непосредственно из соответствующих кислот путем их взаимодействия с аминами [2]. С этой целью изучалось действие этилендиамина на арилоксиуксусные кислоты. Было установлено, что при мольных соотношениях реагирующих веществ (1:1) или (1:2), как правило, образуются нейтральные соли.



Полученные таким образом соли при сплавлении или нагревании в высококипящем растворителе весьма устойчивы и не превращаются в ожидаемые амиды. Последние, однако, легко получают ацилированием этилендиамина или аминоэтиламидов хлорангидридами арилоксиуксусных кислот.



Учитывая высокую гербицидную активность производных сульфамидов, симм-триазинов и мочевины, осуществлены ниже указанные превращения на основе аминоэтиламидов арилоксиуксусных кислот.



Некоторые из числа полученных сульфамидов III а, б синтезированы также действием хлорангидридов арилоксиуксусных кислот на



бензола осадок промывают водой, отфильтровывают. Выход IIIa 0,7 г (70%), т. пл. 115—116°,  $R_f$  0,4 ( $C_2H_5OH-H_2O-NH_4OH$ , 11:1:1). Найдено, %: N 7,10; Cl 17,69.  $C_{17}H_{18}Cl_2N_2O_4S$ . Вычислено, %: N 6,15; Cl 17,02. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1660 (C=O), 1580, 1610, (C=Car.), 3330 (NH), 1310—1335 ( $SO_2$ ).

б) К смеси 2,1 г (0,01 моля) аминоэтиламида *n*-толуолсульфокислоты, 1 г (0,01 моля) триэтиламина в 10 мл абс. бензола при охлаждении льдом по каплям прибавляют 2,3 г (0,01 моля) хлорангидрида 2,4-дихлорфенокснуксусной кислоты. При перемешивании кипятят 10—12 ч, удаляют растворитель, остаток промывают эфиром и отфильтровывают. Выход IIIa 3,8 г (90,4%), т. пл. 115—116°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с полученным по методу а.

Аналогично получен *n*-хлорбензолсульфамидоэтиламид-2,4-дихлорфенокснуксусной кислоты (IIIб) с выходом 82%, т. пл. 112—114°,  $R_f$  0,42 ( $C_2H_5OH-H_2O-NH_4OH$ , 10:1:1). Найдено, %: N 6,73; Cl 24,31.  $C_{16}H_{15}Cl_3N_2SO_4$ . Вычислено, %: N 6,40; Cl 24,33. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1660 (C=O), 1505, 1610 (C=Car.), 1310—1335 ( $SO_2$ ).

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-арилоксиацетиламиноэтиламино-симм-триазины (IV—XI). К раствору 0,005 моля аминоэтиламида арилоксиуксусной кислоты в 10—15 мл ацетона прибавляют 0,005 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триамина, затем при охлаждении льдом раствор 0,2 г (0,005 моля) едкого натра в 5 мл воды. Смесь нагревают при 40—45° 2—3 ч. Прибавляют 10—15 мл холодной воды и полученные кристаллы отфильтровывают (табл. 1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1660 (C=O), 1570, 1600 (C=Car., C=N), 3300—3170 (NH).

Таблица 1  
Арилоксиацетиламиноэтиламино-симм-триазины (IV—XI)

Соединение	X	Выход, %	Т. пл., °C	$R_f$	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
					Cl	N		Cl	N
IV	$(CH_3)_2N$	50	162—164	0,6	24,18	20,35	$C_{15}H_{17}Cl_3N_6O_2$	25,38	20,02
V	$C_2H_5NH$	90	132—133	0,5	24,8	20,5	$C_{15}H_{17}Cl_3N_6O_2$	25,38	20,02
VI	<i>s</i> - $C_4H_9NH$	80	76—78	0,37	23,08	18,3	$C_{17}H_{21}Cl_3N_6O_2$	23,7	18,7
VII	<i>i</i> - $C_3H_7NH$	65	109—110	0,5	25,2	18,9	$C_{16}H_{19}Cl_3N_6O_2$	24,57	19,37
VIII	$(CH_3)_2N$	87	135—137	0,4	17,2	20,85	$C_{16}H_{20}Cl_2N_6O_2$	17,8	21,05
IX	$C_2H_5NH$	89	161—162	0,37	18,3	21,34	$C_{16}H_{18}Cl_2N_6O_2$	17,8	21,05
X	<i>s</i> - $C_4H_9NH$	90	114—116	0,6	16,3	19,28	$C_{18}H_{24}Cl_2N_6O_2$	16,62	19,67
XI	<i>i</i> - $C_3H_7NH$	90	90—93	0,41	18,87	20,65	$C_{17}H_{22}Cl_2N_6O_2$	17,19	20,33

IV—VII, Ar=2,4- $Cl_2C_6H_3$ ; VIII—XI, Ar=2- $CH_3$ , 4- $ClC_6H_3$ .

Арилкарбамоиламиноэтиламиды арилоксиуксусных кислот (XII—XVII). К 0,0025 моля аминоэтиламида арилоксиуксусной кислоты в 3—4 мл абс. бензола прибавляют 0,0025 моля арилизоцианата,

каплю пиридина и оставляют на ночь при комнатной температуре. Прибавляют 8—10 мл гексана и полученные кристаллы отфильтровывают (табл. 2). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1660 (C=O), 1570, 1600 (C=Car.), 3070—3100 (NH).

$\beta$ -*N*-Арилоксиацетиламиноэтилдитиокарбаматы цинка (XIX—XXI).

а) К раствору 0,08 г (0,002 моля) едкого натра в 2 мл воды прибавляют 0,25 г (0,003 моля) сероуглерода, затем 0,002 моля аминоксуксусной кислоты. Смесь оставляют на ночь при комнатной температуре, прибавляют 0,2 г (0,001 моля)  $\text{ZnSO}_4$ , растворенного в 1 мл воды. Перемешивают 0,5 ч и отфильтровывают (табл. 3).

Таблица 2

Арилкарбамонламиноэтиламины арилоксиуксусных кислот (XII—XVII)

Соединение	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	$R_f$	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
					Cl	N		Cl	N
XII	$\text{C}_6\text{H}_5$	87	162—164	0,6	17,9	11,4	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$	18,58	10,99
XIII	4-Cl— $\text{C}_6\text{H}_4$	99	196—200	0,65	25,02	10,31	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$	25,65	10,07
XIV	3,4-Cl <sub>2</sub> — $\text{C}_6\text{H}_3$	98	107—109	0,5	30,8	9,2	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_3$	31,49	9,31
XV	$\text{C}_6\text{H}_5$	77	116—118	0,47	9,38	11,17	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_3$	9,82	11,61
XVI	4-Cl— $\text{C}_6\text{H}_4$	63	212—114	0,45	15,8	10,2	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$	15,4	10,4
XVII	3,4-Cl <sub>2</sub> — $\text{C}_6\text{H}_3$	90	89—92	0,44	24,06	9,33	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3$	24,65	9,76

XII—XIV, Ar = 2,4-Cl<sub>2</sub>— $\text{C}_6\text{H}_3$ ; XV—XVII, Ar = 2-CH<sub>3</sub>, 4-Cl— $\text{C}_6\text{H}_4$

б) Смесь 0,16 г (0,002 моля) окиси цинка, 0,2 мл (0,003 моля) сероуглерода, 0,002 моля аминоксуксусной кислоты в 2 мл воды перемешивают и оставляют на ночь при комнатной температуре. Прибавляют 3—4 мл воды и кристаллический продукт отфильтровывают (табл. 3). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1660 (C=O), 1505, 1600 (C=Car.), 3070—3130 (NH).

$\beta$ -*N*-Арилоксиацетиламиноэтил-*N'*-алкилдитиокарбаматы (XXII—XXV). Растворяют 0,2 г (0,005 моля) едкого натра в 4 мл воды, прибавляют 0,4 мл (0,006 моля) сероуглерода и 0,005 моля аминоксуксусной кислоты. Перемешивают при комнатной температуре 4—5 ч и оставляют на ночь. Прибавляют 0,005 моля диметилсульфата или 0,06 моля йодистого этила. Нагревают при 40—50° 4—5 ч, охлаждают водой и полученный продукт отфильтровывают (табл. 3). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1650 (C=O), 1505, 1610 (C=Car.), 3070—3180 (NH).

Таблица 3

## Соли и N-алкилпроизводные β-N-арилоксанацетиламиноэтилдитиокарбаматов (XIX—XXV)

Соединение	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
					Cl	N	S		Cl	N	S
XIX	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86	109—111			7,00	21,96	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>5</sub> Zn		6,97	21,26
XX	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	60	132—134		19,72	5,9	16,73	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Zn	19,11	5,6	17,19
XXI	4-Cl-2-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	64	175—177		9,75	7,85	16,27	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Zn	10,4	8,0	16,85
XXII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	64	120—121	0,6		10,21	21,78	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		10,59	24,25
XXIII	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	60	118—120	0,34	21,2	7,68	17,65	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20,7	7,92	18,15
XXIV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	60	112—114	0,45		9,05	22,26	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		9,39	21,85
XXV	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	88	108—110	0,51	7,21	18,95	16,9	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7,59	19,33	17,45

ԱՐԻԼՈՔՍԻԲԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱՄԻՆԱԷԹԻԼԱՄԻՂՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ս. ՈՐՍԿԱՆՅԱՆ Ե Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ արիլօքսիբացախաթթուների ալկիլային էթերների և էթիլենդիամինի փոխազդմամբ ստացվում են արիլօքսիբացախաթթուների ամինաէթիլամիդներ: Ստացված ամիդների հիման վրա սինթեզվել են նրանց սուլֆամիդային, արիլկարբամոլիամինային, սիմ-տրիազինիլամինային ածանցյալներ, ինչպես նաև որոշ դիթիոկարբամատային ածանցյալներ:

THE SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF AMINOETHYLAMIDES OF ARYLOXYACETIC ACIDS

E. N. HAMBARTSOUMIAN, A. S. VORSKANIAN and V. V. DOVLATIAN

It has been shown that the reaction of alkyl aryloxyacetates with ethylenediamine results in the formation of corresponding aminoethylamides. On the basis of the amides obtained sulfamido-, arylcarbamoyl-amino, s-triazinylamino-derivatives as well as some dithiocarbamate derivatives have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Котелко В., Глинка Р. — Acta pol. pharm., 1973, т. 30, № 2, с. 135. РЖХ, 1973, 20Ж275.
2. Вейганд-Хильгетаг—Методы эксп. в орг. химии. М., Химия, 1969, с. 445.

Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 587—592 (1990 г.)

УДК 547.831.722.728.837,

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-(1-ГАЛОГЕНАЛКИЛ)ФУРО/3,2-С/-ХИНОЛИНОВ С НУКЛЕОФИЛАМИ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, И. Л. АЛЕКСАՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՅԱՆ

Ереванский государственный университет

Поступило 2 XI 1989

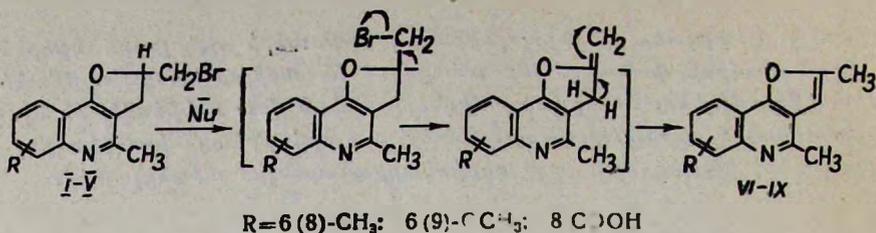
Синтезирован ряд 2,4-диметил- п 2-(1-замещенных этил)-4-метил-фуоро/3,2-с/хинолинов взаимодействием 2-бромметил- и 2-(1-хлор-1-бромэтил)-4-метил-2,3-дигидрофуоро/3,2-с/хинолинов с соответствующими нуклеофилами.

Табл. 4, библи. ссылок 2.

С целью изыскания новых биологически активных химических соединений нами синтезирован ряд 2,4-диметил-(VI—X) и 2-(1-замещенных этил)- (XVII—L) фуоро/3,2-с/хинолинов.

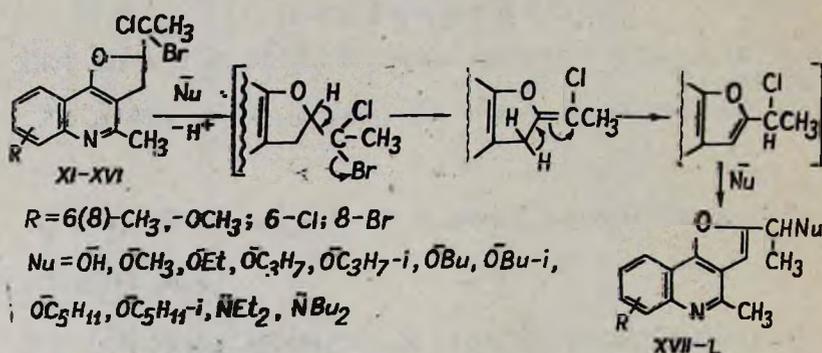
Синтез осуществлен взаимодействием 2-замещенных дигидрофуорохинолинов I—V, XI—XVI с нуклеофилами (ОН; ОР; HNR<sub>2</sub>) [1, 2]. Установлено, что в случае 2-бромметил-4-метил-2,3-дигидрофуоро/-

3,2-с/хинолинов (I—V) отщепление бромистого водорода сопровождается ароматизацией дигидрофуранового цикла и получаются соответствующие 2,4-диметилфуро/3,2-с/хинолины (VI—X).



В аналогичных условиях при взаимодействии 2-(1-хлор-1-бромэтил)-2,3-дигидрофуро/3,2-с/хинолинов (XI—XVI) с указанными нуклеофилами получают 2-(1-замещенные этил)-4-метилфуро/3,2-с/хинолины (XVII—L).

Реакция осуществляется нагреванием 2-(1-хлор-1-бромэтил)-4-метил-2,3-дигидрофуро/3,2-с/хинолинов (XI—XVI) с двукратным количеством алкоголятов соответствующих спиртов, с диэтил- и дибутил-аминами в среде диметилформамида или в водно-спиртовом растворе щелочи. Продукты получают с высокими выходами.



По-видимому, на первой стадии, как и в предыдущих случаях, под действием нуклеофила происходит отщепление бромистого водорода с образованием экзэтилиденной группы, с одновременным β-перемещением протона, т. е. ароматизацией полученных соединений. Далее происходит нуклеофильное замещение второго атома галогена. Можно предполагать, что из-за большой скорости этой реакции выделить промежуточно образующиеся 2-(1-галогенэтил)-4-метилфуро/3,2-с/хинолины в свободном виде невозможно.

Строение полученных соединений доказано на основании данных ПМР спектров. У исходных дигидрофуорохинолинов (I—V и XI—XVI) в положении С<sub>2</sub> имеется единственный протон с соответствующими сигналами 5,18 м и 5,18 т, которые исчезают в продуктах реакции—фуорохинолинах XVIII,—L. При этом метиленовая группа (CH<sub>2</sub>) в третьем положении превращается в метиновую группу (CH) с сигналом 6,6—7,0 с.

### Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе „Varian“ или „Hitachi-Perkin-Elmer R-20B“ в четыреххлористом углероде или хлороформе с внутренним стандартом ТМС. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ (на окиси алюминия II степени активности, проявитель—пары йода).

**2,4-Диметил/3,2-с/хинолины (VI—X).** К раствору 0,01 моля соответствующего 2-бромметил-4-метил-2,3-дигидрофуро/3,2-с/хинолина (I—V) в 30 мл спирта прибавляют 0,8 г (0,02 моля) гидроксида натрия, растворенного в 10 мл воды. Реакционную смесь кипятят на водяной бане 2 ч, затем спирт отгоняют, осадок обрабатывают водой и перекристаллизовывают из гексана или четыреххлористого углерода (табл. 1). ПМР спектр, VIII,  $\delta$ , м. д.: 2,2 с (3H, CH<sub>3</sub>); 2,52 с (3H, NCCN<sub>3</sub>); 4,00 с (3H, OCH<sub>3</sub>); 6,65 с (H, CH); 7,37—7,78 м (3H, аром.).

Таблица 1

2,4-Диметилфуро/3,2-с/хинолины (I—X)

Соединение	R	Выход %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Гайд но. %			Гычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
VI	6-CH <sub>3</sub>	95	72—73	0,67*	79,43	6,33	6,76	79,62	6,16	6,64
VII	8-CH <sub>3</sub>	93	80—81	0,6 *	79,75	6,20	6,51	79,62	6,16	6,64
VIII	6-OCH <sub>3</sub>	94	115	0,59*	73,80	5,93	6,10	73,99	5,77	6,17
IX	8-OCH <sub>3</sub>	95	95—96	0,5 *	74,06	5,86	6,21	73,99	5,77	6,17
X	8-COON	83	320	0,48**	69,58	4,39	5,98	69,71	4,62	5,81

В системе \* хлороформ—гексан, 1:2. \*\* хлороформ—спирт, 1:1.

**2-(1-Алкоксиэтил)-4-метилфуро/3,2-с/хинолины (XVIII—XXV, XXVII—XXXIV, XXXVI—XLI).** К алкоголяту натрия, полученному из 50 мл соответствующего абс. спирта и 0,46 г (0,002 моля) металлического натрия, прибавляют 0,01 моля соединений XI—XVI. Смесь нагревают на водяной бане 2 ч, затем спирт отгоняют, к остатку добавляют воду, полученный раствор экстрагируют хлороформом. После удаления хлороформа получают XVIII—XXV, XXVII—XXXIV, XXXVI—XLI (табл. 2). Данные ПМР спектров приведены в таблице.

**2-(1-Оксиэтил)-4-метилфуро/3,2-с/хинолины: (XVII, XXVI, XXXV).** Аналогично предыдущему из 0,01 моля дигидрофуорохинолинов XI—XVI в 0,02 моля спиртово-водного раствора щелочи получают XVII, XXVI, XXXV (табл. 2). Выделение и очистку продуктов проводят, как указано выше. ПМР спектр, XXXV,  $\delta$ , м. д.: 1,60 д (3H, CH<sub>3</sub>); 2,75 с (3H, CH<sub>3</sub>); 3,80 д (H, OH); 4,45 кв (H, CH); 6,60 с (H, CH); 7,8—8,0 м (3H, аром.).

**2-(1-Диэтиламиноэтил)- и 2-(1-дибутиламиноэтил)-4-метилфуро/3,2-с/хинолины (XLII—L).** К раствору 0,01 моля соответствующего

димидрофуорохинолина XI—XVI в 30 мл ДМФА прибавляют 0,02 моля диалкиламина и кипятят 2 ч. Затем ДМФА отгоняют под низким давлением. Остаток растворяют в воде, подщелачивают раствор и выделившийся маслянистый слой экстрагируют хлороформом. После удаления хлороформа продукт остается в виде масла (табл. 3). ПМР спектр XLII,  $\delta$ , м. д.: 1,05 т (6H, 2CH<sub>3</sub>); 1,45 д (3H, CH<sub>3</sub>); 2,20 с (3H, CH<sub>3</sub>); 2,55 кв (4H, 2CH<sub>2</sub>); 2,72 с (3H, CH<sub>3</sub>); 4,13 кв (H, CH—CH<sub>3</sub>); 6,45 с (H, CH); 7,4—7,9 м (3H, аром.). ПМР спектр XLVIII,  $\delta$ , м. д.: 0,64 т (6H, 2CH<sub>3</sub>); 1,0 м (8H, 4CH<sub>2</sub>); 1,51 д (3H, CH<sub>3</sub>); 2,42 т (4H, 2CH<sub>2</sub>); 2,80 с (3H, CH<sub>3</sub>); 3,44 с (3H, OCH<sub>3</sub>); 4,90 кв (H, CH—CH<sub>3</sub>); 6,35 с (H, CH); 7,3—7,8 м (3H, аром.).

Таблица 2

2-(1-Оксэтил)- и 2-(1-алкоксэтил)-4-метилфуоро/3,2-с/хинолины (XVIII—XLI)

Соединение	R	Ni	Выход, %	Т. пл., °С гидрохлорид	R <sub>f</sub>	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	N	C	H	N
XVII	6-CH <sub>3</sub>	OH	89	118—119	0,52	74,87	6,43	5,68	74,69	6,22	5,81
XVIII	.	OCH <sub>3</sub>	94	100—101	0,70	75,17	6,59	5,51	75,29	6,67	5,49
XIX	.	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92	79—80	0,65	75,96	7,18	5,13	75,83	7,06	5,20
XX	.	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	88	74—75	0,55	76,21	7,53	4,89	76,32	7,42	4,94
XXI	.	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	90	89—90	0,63	76,40	7,49	5,03	76,32	7,42	4,94
XXII	.	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	91	97—98	0,72	76,89	7,90	4,63	76,77	7,74	4,71
XXIII	.	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	87	84—85	0,61	76,69	7,83	4,82	76,77	7,71	4,71
XXIV	.	OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	9	110—111	0,68	77,08	8,13	4,42	77,17	8,04	4,50
XXV	.	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	87	91—92	0,56	77,25	7,95	1,59	77,17	8,04	4,50
XXVI	8-CH <sub>3</sub>	OH	83	130—131	0,50	74,86	6,38	6,02	74,69	6,22	5,81
XXVII	.	OCH <sub>3</sub>	84	87—88	0,68	75,33	6,75	5,67	75,29	6,67	5,49
XXVIII	.	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	93	70—71	0,70	75,9	6,93	5,14	75,83	7,06	5,20
XXIX	.	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	91	102—103	0,65	76,39	7,61	4,87	76,32	7,42	4,94
XXX	.	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	92	109—110	0,59	75,43	7,55	5,03	76,32	7,42	4,96
XXXI	.	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	87	90—91	0,51	76,85	7,68	4,80	76,77	7,74	4,71
XXXII	.	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	90	98—99	0,67	76,63	7,83	4,42	76,77	7,74	4,71
XXXIII	.	OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	81	75—76	0,58	77,33	7,97	4,39	77,17	8,04	4,50
XXXIV	.	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	89	80—81	0,52	77,28	8,14	4,61	77,17	8,04	4,50
XXXV	6-Cl	OH	87	108—109	0,58	64,34	4,71	5,23	64,13	4,59	5,35
XXXVI	.	OCH <sub>3</sub>	86	99—100	0,41	65,27	5,29	4,97	65,34	5,08	5,08
XXXVII	.	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91	92—93	0,43	67,41	6,05	4,60	67,22	5,93	4,61
XXXVIII	.	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	86	103—104	0,40	68,31	6,42	4,39	68,03	6,30	4,41
XXXIX	.	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	88	119—120	0,46	68,25	6,07	4,48	68,03	6,30	4,41
XL	.	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	90	101—102	0,49	69,03	6,91	4,29	68,78	6,64	4,22
XLI	.	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	87	86—87	0,51	68,97	6,85	4,37	68,78	6,64	4,22

\* В системе хлороформ — петр лейный эфир 1 : 1.



# INTERACTION OF 2-(1-HALOGENALKYL)FURO-3,2-c QUINOLINES WITH NUCLEOPHILES

L. V. GYULBUDAGHIAN, I. L. ALEKSANIAN and A. A. AVETISSIAN

2,4-Dimethyl and 2-(1-nucleophilethyl)-4-methylfuro/3,2-c quinolines have been synthesized by the interaction of 2-bromomethyl- and 2-(1-chloro-1-bromoethyl)-4-methyl-2,3-dihydrofuro/3,2-c quinolines with the corresponding nucleophiles.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л., Ионов И. Д., Шайдров В. В. — Хим.-фарм. ж., 1983, т. 17, № 9, с. 1072.
2. Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 5, с. 334.

*Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 592—597 (1990 г.)*

УДК 547.2.533+547.281+547.2882

## АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТИЛИДЕНБЕНЗИЛАМИНА БУТАДИЕНОМ

А. Н. ГЕОЛЕЦЯН, А. Ц. КАЗАРЯН, Э. А. ГРИГОРЯН,  
С. К. АКОПЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван,  
Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 24 V 1989

Изучено алкилирование изобутилиденбензиламина бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия в бензоле и тетрагидрофуране. Показано, что в основном имеет место 3+2 циклоалкилирование с образованием производных пирролидина и продуктов имин-иминной изомеризации, N-алкилирования образовавшихся пирролидинов.

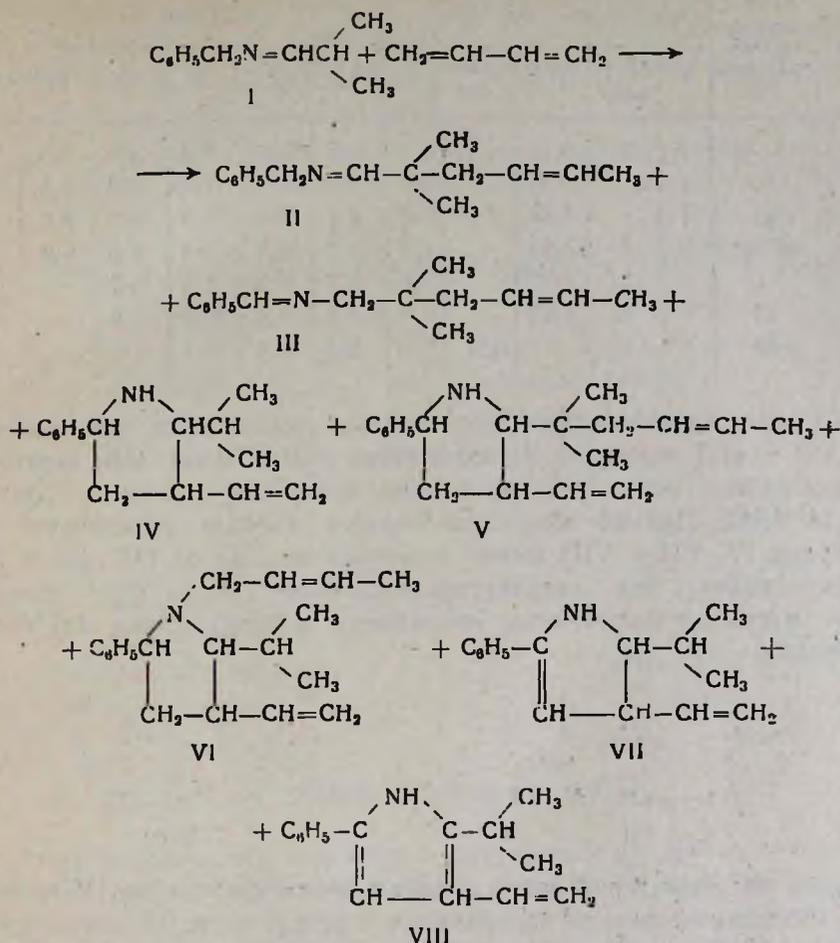
Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами было показано, что алкилирование изобутилиденбензиламина (I) стиолом и изопреном приводит к образованию производных пирролидина [1, 2].

В настоящем сообщении приводятся данные по алкилированию соединения I бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия в бензоле и тетрагидрофуране (ТГФ).

Установлено, что при взаимодействии соединения I с бутадиеном в бензоле в присутствии каталитических количеств натрия при 80° образуется смесь продуктов: α-С-алкилирования—2,2-диметилгексен-4-илиденбензиламин (II), продукта имин-иминной изомеризации II—бензилиден-2,2-диметилгексен-4-иламин (III), продуктов анионного 3+2 циклоприсоединения: 2-изопропил-3-винил-5-фенилпирролидин (IV), 2-(2,2-диметил)пентен-3-ил-3-винил-5-фенилпирролидин (V), N-бутен-2-ил-2-изопропил-3-винил-5-фенилпирролидин (VI), 2-изопропил-

3-винил-5-фенилпирролин (VII), 2-изопропил-3-винил-5-фенилпиррол (VIII).



Образование продуктов II—VIII свидетельствует о том, что в процессе параллельно протекают анионное 3+2 циклоприсоединение,  $\alpha$ -С-алкилирование, имин-иминная изомеризация и др. реакции.

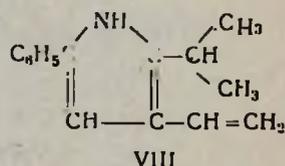
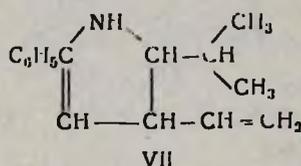
Представляло интерес изучить влияние полярности растворителя на ход реакции алкилирования имида I. С этой целью нами изучено взаимодействие соединения I с бутадиеном в ТГФ в присутствии натрия при различных соотношениях компонентов. Данные приведены в табл. 1, из которой видно, что наиболее оптимальными являются условия реакции, при которых температура самонагрева повышается до 45—46° (реакция проводится при комнатной температуре). В этих условиях выход продукта IV 76,2%. В аналогичных условиях в бензоле реакция не протекает и исходные продукты получают обратно.

Строение соединения IV доказано на основании элементного анализа, методами ИК и масс-спектрометрии, а также фактом стабильности IV при кипячении с кислотой и последующем подщелачивании.

Зависимость выходов продуктов II—VIII от условий реакции

№№ опытов	Температура взаимодействия, °С	Соотношение количеств				Выходы, %						
		I	бутадиен	ТГФ	бензол	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	75—77	1	1	0,72	—	4,8	11,2	63,3	9,5	4,0	3,2	1,4
2	40	1	1	1,44	—	2,8	8,6	65,4	1,3	0,6	3,3	1,4
3	40	1	1	0,88	0,81	3,4	6,1	58,0	7,1	3,2	2,9	1,2
4	45—46	1	1	1,23	—	1,6	7,9	76,2	1,8	0,6	3,8	1,6
5	—	2	1	1,23	—	0,7	1,7	9,5	2,8	0,7	—	—
6	40	1	2	1,23	—	4,6	10,7	27,9	23,2	13,0	—	—
7	80	1	1	—	1,5	5,1	8,5	27,3	15,3	5,2	—	—

Данные хроматографического анализа показывают, что продукты IV, VII и VIII находятся в соотношении 1:0,05:0,021. При перегонке реакционной смеси соотношение этих продуктов становится равным 1:0,12:0,057. Данные масс-спектрального анализа показывают, что продукты IV, VII и VIII имеют молекулярные массы 215, 213 и 211, соответственно. Эти результаты указывают, что в ходе реакции имеет место дегидрирование, приводящее к производным пирролина и пиррола.



Для подтверждения этого предположения соединение IV подвергли каталитическому дегидрированию в присутствии Pd, осажденного на животном угле. При этом, действительно, изменяется соотношение продуктов IV, VII и VIII, о чем свидетельствует соотношение пиков при хроматографическом анализе после реакции, перегонки и в течение дегидрирования по мере повышения температуры (табл. 2).

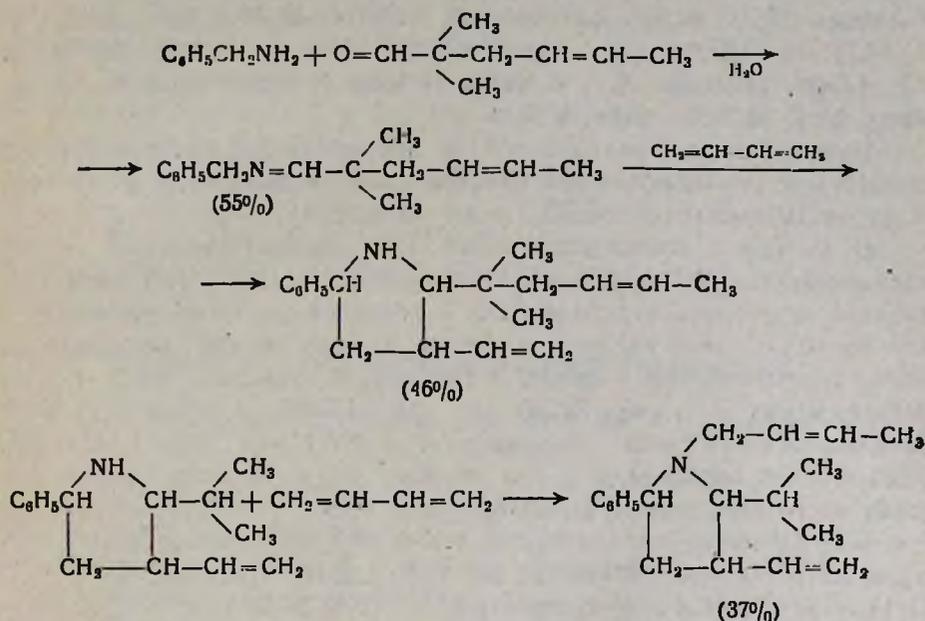
Таблица 2

Температура дегидрирования, °С	S пиков, %			
	Время, ч	IV	VII	VIII
45*	—	93	5	2
95**	—	85	10	5
100	15	60	15	25
200	8	5	5	90
250	5	—	2	93

\* — Температура реакционной смеси.

\*\* — Температура перегоняемого продукта

Строение соединений II, V и VI доказано также встречным синтезом и их кислотным гидролизом. Так, взаимодействием 2,2-диметилгексен-4-оля [3] с бензиламином получено соединение II с выходом 55%. Взаимодействием соединений II и IV с бутадиеном получены соединения V и VI с выходами 46 и 37%, соответственно.



### Экспериментальная часть

Индивидуальность исходных и полученных продуктов установлена ГЖХ на хроматографе «ЛХМ-80» с пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель—гелий, скорость 30—40 мл/мин, неподвижная фаза—5% силоксановый эластомер S-30 на хромосорбе—W, размеры колонки 200 × 3 мм, температура 150—300°). ИК спектры сняты на приборах «ИКС-14» и «UR-10».

I. Взаимодействие I с бутадиеном. В четырехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, через который осуществляется прием непрореагировавшего бутадиена в охлажденный змеевик, трубкой для подачи бутадиена помещали 32,3 г (0,2 моля) изобутилиденбензиламина, 50 мл бензола, 0,1 г металлического натрия и 0,1 г неозона «Д» (для ингибирования полимеризации бутадиена). При нагревании реакционной смеси до 70—75° подавали 16,6 мл (0,2 моля) бутадиена со скоростью 0,25 мл/мин, после чего нагревание реакционной смеси продолжали, еще в течение 1 ч. После удаления растворителя перегонкой получено: 2,2 г (51%) продукта II, с т. кип. 98—100°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5074. Найдено, %: С 83,51, Н 9,52; N 6,81.  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$ . Вычислено, %: С 83,72; Н 9,77; N 6,51. Соединение III (8,53%) с т. кип. 102—104°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5112. Найдено, %: С 83,62; Н 9,61; N 6,70.  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$ . Вычисле-

но, %: С 83,72; Н 9,77; N 6,51. Соединение IV, 11,7 г (27,3%) с т. кип. 115—116°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5250. Найдено, %: С 83,58; Н 9,82; N 6,59.  $C_{15}H_{27}N$ . Вычислено, %: С 83,72; Н 9,77; N 6,51. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3290 (NH), 1650 ( $-CH=CH_2$ ), 1600 ( $C_6H_5$ ). Масс-спектр,  $m/z$ ;  $M^+$  215,  $(M-C_3H_7)^+$  172,  $(M-CH=CH_2)^+$  188,  $(C_6H_5CH_2CH_3)^+$  106. Соединение V, 6,6 г (15,35%), с т. кип. 153°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5361. Найдено, %: С 84,52; Н 10,26; N 5,18.  $C_{19}H_{27}N$ . Вычислено, %: С 84,76; Н 10,04; N 5,20 и 2,2 г (5,1%) VI с т. кип. 132—135°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5308. Найдено, %: С 84,63; Н 9,82; N 5,49.  $C_{19}H_{27}N$ . Вычислено, %: С 84,76; Н 10,04; N 5,20.

При проведении реакции в ТГФ при комнатной температуре, самонагревом температура реакционной смеси поднимается до 40—46° и выход IV составляет 76,2% (опыт № 4, т. 1).

II. *Гидролиз реакционной смеси 10% серной кислотой.* После взаимодействия 48,3 г (0,3 моля) продукта I с 16,2 г (0,3 моля) бутадиена перегонкой отделили ТГФ и реакционную смесь нагревали с 180 мл 10% серной кислоты в течение 5 ч при 80—90°, оставляли на ночь, экстрагировали эфиром. Перегонкой отделили 2,5 г (7,9%) бензальдегида с т. кип. 73°/20 мм,  $n_D^{21}$  1,5456 [4], 0,59 г (1,58%) 5,5-диметилгексен-2-оля с т. кип. 41—42°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,4431 [3]. Кислый слой обработали едким натром, экстрагировали эфиром, сушили на  $MgSO_4$  и перегонкой получили 0,49 г (1,58%) бензиламина с т. кип. 75°/15 мм,  $n_D^{21}$  1,5439 и 3 г (7,9%) 2,2-диметилгексен-4-иламина (XI) с т. кип. 80—85°/22 мм,  $n_D^{20}$  1,4607. Найдено, %: С 75,1; Н 13,5; N 11,3.  $C_8H_{17}N$ . Вычислено, %: С 75,5; Н 13,4; N 11,1; 49 г (76,2%) IV с т. кип. 115—116°/3 мм,  $n_D^{21}$  1,5250, 0,75 г (1,9%) V с т. кип. 153—155°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5361 и 0,25 г (0,63%) VI с т. кип. 132—135°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5308.

*Обработка соединения IV 10% серной кислотой.* Смесь 23,8 г (0,11 моля) IV, 166 мл 10% серной кислоты нагревали 5 ч при 80—90°. После подщелочения выделили 21,42 г (90%) IV с т. кип. 115—116°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5250.

III. *Взаимодействие 2,2-диметилгексен-4-оля с бензиламином.* К 13,48 г (0,126 моля) бензиламина при перемешивании в течение 0,5 ч медленно прикапывали 15,8 г (0,126 моля) 2,2-диметилгексен-4-оля. Смесь перемешивали еще 15 мин, добавляли едкое кали и оставляли до четкого разделения смеси на два слоя. Органический слой оставляли на ночь над мелкоизмельченным едким кали. Перегонкой получено 12 г (55%) II с т. кип. 98—100°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5074.

IV. *Взаимодействие бензальдегида с 2,2-диметилгексен-4-иламином.* Аналогично II из 10,6 г (0,1 моля) бензальдегида и 12,7 г (0,1 моля) 2,2-диметилгексен-4-иламина получили 13,3 г (62%) III с т. кип. 102—104°/3 мм,  $n_D^{21}$  1,5112.

V. *Взаимодействие 2,2-диметилгексен-4-илиденбензиламина с бутадиеном.* К 19,35 г (0,09 моля) продукта II, 10 мл ТГФ, 0,1 г металлического натрия и 0,1 г неозона «Д» подавали 4,86 г (0,09 моля)

бутадиена. Получили 9 г (37%), 2-(2,2-диметил)пентен-3-ил-3-винил-5-фенилпирролидина с т. кип. 153—155°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5361.

VI. Взаимодействие 2-изопропил 3-винил-5-фенилпирролидина с бутадиеном. К 9 г (0,04 моля) продукта IV, 15 мл ТГФ, 0,1 г металлического натрия и 0,1 г неозона «Д» подавали 2,1 г (0,04 моля) бутадиена. Получили 5 г (46%) N-бутен-2-ил-2-изопропил-3-винил-5-фенилпирролидина с т. кип. 132—135°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5308.

VII. Дегидрирование соединения IV. 23 г (0,106 моля) продукта IV нагревали в течение 5 ч при 250° в присутствии Pd на животном угле в количестве 5% (весовых) от IV—1,15 г. Перегонкой получили 12 г (52%) 2-изопропил-3-винил-5-фенилпиrolла с т. кип. 180—185°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,5617. Найдено, %: С 85,03; Н 8,01; N 6,25. Вычислено, %: С 85,3; Н 8,056; N 6,63. Масс-спектр, m/z: M<sup>+</sup> 211, (M—CH=CH<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 184, (M—CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> 196, (M—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup> 168, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> 77.

### ԻԶՈՒՐՈՒՄԻՆՈՒՄԻՆՔԻՆԵՆԶԻԼԱՄԻՆԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԲՈՒՄԱԳԻՅԵՆՈՎ

Ա. Ն. ԳԵՈԼԵՏՅԱՆ, Հ. Ց. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Կ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ  
Լ. Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է իզոբուտիլիդենբենզիլամինի ալկիլումը բուտադիենով բենզոլում և տետրահիդրոֆուրանում նատրիումի կատալիտիկ քանակության ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ հիմնականում տեղի է ունենում 3+2 ցիկլոալկիլում պիրոլիդենի ածանցյալների առաջացմամբ, ինչպես նաև ընթանում է իմին-իմինային իզոմերում և ստացված ածանցյալների N-ալկիլում:

### ALKYLATION OF ISOBUTYLIDENE BENZYLAMINE WITH BUTADIENE

A. N. GEOLETSIAN, H. Ts. GHAZARIAN, H. A. GRIGORIAN,  
S. K. HAKOPIAN and G. T. MARTIROSIAN

The alkylation reaction of isobutylidenebenzylamine with butadiene in the presence of catalytic amounts of sodium in benzene and tetrahydrofuran has been studied. It has been shown that 3+2 cycloalkylation reaction predominantly takes place resulting in the formation of pyrrolidine derivatives as well as the products of imine-imine isomerization and the products of N-alkylation of the obtained pyrrolidines.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мартиросян Г. Т., Казарян А. Ц., Мисарян С. О.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 11, с. 938.
2. Мисарян С. О., Казарян А. Ц., Асратян Л. В., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 9, с. 763.
3. Саакян К. Дж., Казарян А. Ц., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1976, т. 3, № 3, с. 272.
4. Агрономов А. Е., Шобаров Ю. С.—Лабораторные работы в органическом практикуме. М., Химия, 1974, с. 85.

## РЕГУЛИРОВАНИЕ ТОПОХИМИИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПОМОЩЬЮ СООТНОШЕНИЯ ФАЗ И РАЗМЕРОВ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ

А. А. ОГАНЕСЯН, А. В. ГУКАСЯН и Г. А. МАНУКЯН

Институт органической химии АН Армении, Ереван

Поступило 29 VI 1989

Выведено соотношение, позволяющее предсказывать топохимию элементарных актов полимеризации разных по своей растворимости в воде мономеров (стирол, хлоропрен, винилацетат). Выявлены условия, при которых эти мономеры полимеризуются по одинаковому топохимическому механизму.

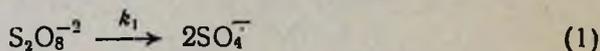
Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 15.

Одним из путей выявления общих закономерностей эмульсионной полимеризации (ЭП) может являться подбор параметров, общих для разных по своим составам и начальным состояниям дисперсных систем мономер—вода и установление связи между этими параметрами и топологией ЭП в каждой конкретно выбранной системе.

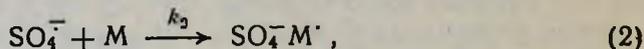
В качестве таких параметров в настоящей работе выбраны соотношение объемов фаз и размер частиц дисперсной фазы.

При ЭП скорость термического распада  $K_2S_2O_8$  в объеме водной фазы несравненно больше, чем в объеме или на поверхности капель мономера, т. к. неорганические соли практически не растворимы в мономерах и не обладают поверхностной активностью [1].

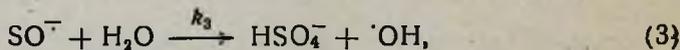
Термический распад инициатора в воде приводит к образованию ион-радикалов:



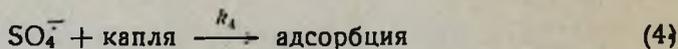
$SO_4^{\cdot -}$  ион-радикалы могут вступать, как минимум, в три конкурирующие реакции, инициировать полимеризацию в воде



вступать в реакцию с молекулой воды



адсорбироваться на поверхности капель мономера:



где  $k_2, k_3, k_4$  — удельные скорости реакции,  $M$  — молекула мономера.

По данным работ [2, 3], при  $50^\circ C$ ,  $k_1 = 10^{-6} c^{-1}$  и в отсутствие других субстратов ион-радикалы взаимодействуют с водой по реакции (3).

Протекание реакции (2) экспериментально подтвердилось в работах [4, 5], согласно которым, при ЭП стирола в полимерных молекулах наряду с  $SO_4^-$  обнаруживаются также гидроксильные концевые группы. Эти результаты свидетельствуют о неконкурентоспособности реакции (3) с реакциями (1) и (2), чего и следовало ожидать, т. к.  $SO_4^-$  ион-радикал по своим адсорбционным способностям не должен отличаться от  $S_2O_8^{2-}$ . Однако после первого же акта присоединения  $SO_4^-$  или  $HO\cdot$  радикалов к мономерной молекуле ситуация резко меняется, т. к. адсорбция радикалов  $SO_4^-M\cdot$  или  $HO\cdot M\cdot$  на поверхности капле мономера будет сопровождаться уменьшением межфазной свободной энергии, и скорость их адсорбции можно приравнять к частоте диффузионного столкновения этих радикалов с каплями мономера. Константы скоростей адсорбции  $SO_4^-M\cdot$  и  $HO\cdot M\cdot$  радикалов будут меньше, чем частота их столкновений с каплями (или другими частицами) в тех случаях, когда на поверхности капле мономера возникает электростатический потенциальный барьер, препятствующий адсорбции. Однако из литературных данных следует, что по крайней мере в безэмульгаторных системах и системах с низкой концентрацией ионных эмульгаторов (к ним можно добавить и эмульсии, стабилизированные неионными эмульгаторами) электростатический потенциал пренебрежимо мал [6] и олигомерные радикалы со скоростью диффузионного столкновения адсорбируются на поверхности капле мономера и латексных частиц.

Таким образом, в воде после первого акта присоединения мономерной молекулы к первичному радикалу константа адсорбции радикала на межфазной поверхности увеличивается на несколько порядков, и этот процесс может стать конкурентоспособным относительно реакции роста цепи в воде. Для установления этой конкуренции рассмотрим систему, состоящую из капле мономера, равномерно распределенных в водном растворе инициатора, насыщенном мономером.

Обозначим объемы мономера и воды соответственно  $V_m$  и  $V_w$ , радиус капле —  $r$ , соотношение объемов фаз вода/мономер —  $\varphi$ .

$$\varphi = \frac{V_w}{V_m} \quad (5)$$

Объем каждой капле равен  $4/3\pi r^3$  и их число в единице объема системы будет равно:

$$N = \frac{3V_m}{(V_m + V_w) 4\pi r^3} = \frac{3}{4\pi r^3 (1 + \varphi)} \quad (6)$$

Кинетическая возможность реакции роста цепи в водном растворе мономера определяется с помощью соотношения:

$$m = k_p C_0 \tau, \quad (7)$$

где  $C_0$  — растворимость мономера в воде при данном  $r$ ,  $\tau$  — время жизни радикала,  $m$  — число мономерных молекул, присоединившихся

к растущему радикалу за время  $\tau$ . Нам необходимо найти условие, при котором за время, меньше чем  $\tau$ , растущий радикал успевает адсорбироваться на поверхности капле мономера.

Скорость адсорбции радикала на поверхности капле равна:

$$Z = 4\pi\bar{r}DN, \quad (8)$$

где  $r$  — приведенный радиус капле мономера и растущего радикала ( $\bar{r} = r$ ), а  $D$  — сумма их коэффициентов диффузии.

Скорость роста радикала равна:

$$W_p = k_p C_0 \quad (9)$$

Подставляя значение  $N$  из (6) в (8) и разделив (8) на (9), получим:

$$\theta = \frac{Z}{W_p} = \frac{3D}{k_p C_0 r^2 (1 + \varphi)} \quad (10)$$

$\theta$  количественно связывает параметры, определяющие коллоидное состояние системы ( $\varphi$ ,  $r$ ) и кинетическую возможность роста цепи в воде ( $k_p$  и  $C_0$ ).

С помощью  $\theta$  для каждого конкретного мономера ( $k_p$  и  $C_0$ ) можно подобрать условия ( $\varphi$  и  $r$ ), при которых полимеризация протекала бы по заданному топохимическому механизму. При  $\theta \gg 1$  растущие радикалы на ранней стадии роста из воды перейдут в капли мономера, которые и будут являться основным местом превращения мономера. Когда  $\theta \ll 1$ , полимеризация будет протекать в водном растворе мономера.

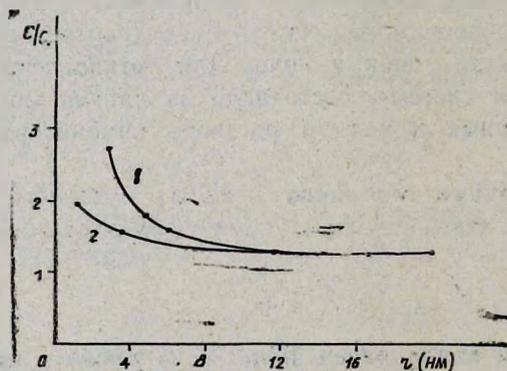


Рис. 1. Зависимость растворимости мономера в воде от радиуса капле мономера: 1 — стирол, 2 — винилацетат;  $C_0$  и  $C_r$  — растворимости мономера в отсутствие и в присутствии мономерных капле, соответственно.

Очевидно, что как  $\varphi$ , так и  $r$  невозможно менять произвольно: нижним пределом  $\varphi$  можно считать  $1/\varphi = 0,74$  [1], что и соответствует плотной упаковке капле одинаковых размеров, максимально: значение  $\varphi$  должно соответствовать растворимости мономера в воде. По этой причине в случае полимеризации ВА в смеси мономер/вода  $\varphi$  не может быть больше 33. Радиус капле при механическом пере-

мешивании может достигь  $10^{-4}$  см [7, 8]. За нижний предел  $r$  в расчетах принят радиус набухшей мономером мицеллы ( $r = 10$  нм) [8].

Зависимость  $C$  от  $r$  для ВА и стирола, построенная с помощью уравнения Кельвина, приведена на рис. 1. Из рисунка видно, что эта зависимость сказывается при радиусе частиц меньше 10 нм. Поэтому до тех пор, пока речь будет идти о частицах с размером больше 10 нм,  $C_0$  можно считать независимой от  $r$ .

В табл. 1—3 приведены расчетные значения  $\theta$  для разных значений  $\varphi$  и  $r$  для винилацетата, стирола и хлоропрена. В расчетах использовались литературные значения  $k_p$ ,  $C_0$  и  $D$ .

Стирол —  $k_p = 380$  дм<sup>3</sup>/моль·с.,  $C_0 = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> [6],  
 хлоропрен —  $k_p = 423$  дм<sup>3</sup>/моль·с [9],  $C_0 = 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> [10],  
 ВА —  $k_p = 1860$  дм<sup>3</sup>/моль·с.,  $C_0 = 0,3$  моль/дм<sup>3</sup> [11],  
 $D = 10^{-8}$  дм<sup>2</sup>/с [6, 12],

Таблица 1  
 Зависимость  $\theta$  от  $\varphi$  при различных значениях  $r$   
 Стирол  $\theta = 2 \cdot 10^{-6}/r^2 (\varphi + 1)$

$\varphi \backslash r$	$10^{-8}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$
100	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$	2	0,02
50	$4 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^3$	4	0,04
2	$6,6 \cdot 10^6$	$6,6 \cdot 10^3$	66	0,66

Таблица 2  
 Винилацетат  $\theta = 5,3 \cdot 10^{-9}/r^2 (\varphi + 1)$

$\varphi \backslash r$	$10^{-8}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$
30	$1,7 \cdot 10^3$	1,7	0,017
2	$1,75 \cdot 10^3$	1,75	0,175

Таблица 3  
 Хлоропрен  $\theta = 7 \cdot 10^{-7}/r^2 (\varphi + 1)$

$\varphi \backslash r$	$10^{-8}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$
100	$7 \cdot 10^3$	70	0,7	$7 \cdot 10^{-3}$
50	$1,4 \cdot 10^4$	140	1,4	$1,4 \cdot 10^{-2}$
2	$2,3 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^3$	23	0,23

Как следует из табл. 1, при полимеризации стирола в дисперсиях мономер/вода вероятность реакции роста цепи в объеме водной фазы появляется при  $r \gg 10^{-4}$  см, в остальных случаях независимо от  $\varphi$  радикалы, не успевая обрываться, будут адсорбироваться на поверхности капель мономера. В случае полимеризации ВА вероят-

ность реакции роста цепи в воде сильно возрастает, когда радиус частиц становится больше  $10^{-5}$  см [табл. 2]. Из данных таблиц следует, что при радиусе частиц меньше чем  $10^{-5}$  см, при любом соотношении фаз все три мономера полимеризуются по одинаковому топомимическому механизму (в каплях мономера).

Для экспериментальной проверки соотношения (10) была проведена полимеризация ВА в водном растворе персульфата калия, содержащем заравочные безэмульгаторные полистирольные латексные частицы. Полимеризация проводилась при  $50^\circ$ , концентрации персульфата и ВА во всех опытах были одинаковы и соответственно равны 0,2 и 2% по воде. Диаметр затравочных латексных частиц был равен 200 нм, а сухой остаток составлял 0,58%. Из этих значений следует, что в начальной затравочной системе  $\varphi$  и  $\theta$  имели следующие значения:  $\varphi = 160$ ,  $\theta = 3 \cdot 10^{-6} / 530 \cdot 10^{-10} \cdot 16 = 1/3$ , т. е. растущий радикал, присоединив в среднем 3 молекулы мономера, будет адсорбироваться на поверхности затравочных частиц.

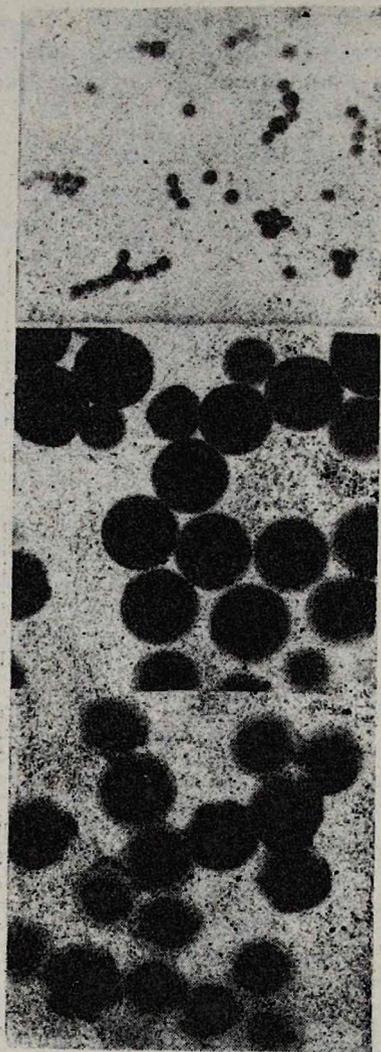


Рис 2 Электронно-микроскопические снимки безэмульгаторных латексов, полученных при: 1 — водной полимеризации ВА; 2 — безэмульгаторной полимеризации стирола (время полимеризации 4 ч); полимеризация вилацетата на полистирольных затравках конверсия (0%) ( $\times 17000$ ).

Сравнение электронно-микроскопических снимков латексных частиц, полученных при полимеризации ВА в водном растворе персульфата калия в отсутствие мономерной фазы безэмульгаторной полимеризации стирола и затравочной полимеризации ВА (рис. 2), позволяет судить о том, что в последнем случае новые частицы ПВА в системе не образуются, это подтверждает справедливость приведенных расчетов.

Данные табл. 1—3 и результаты проведенного опыта находятся в согласии с предположением ряда авторов работ [13—15], согласно

которым, и в случае ЭП ВА реакция роста цепи с самой начальной стадии процесса протекает в мелкодисперсных частицах мономера. Данные таблиц показывают, что при полимеризации гидрофобных мономеров объем водной фазы не может являться зоной протекания реакции роста и квадратичного обрыва цепи даже в крупнодисперсных системах мономер—вода.

ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԻՄԱՆ ՏՈՊՈՔԵՄԻՍՏԻԱՅԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՈՒՄԸ  
ՅԱԶԵՐԻ ՀԱՐԱՔԵՐՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԴԻՍՊԵՐՍ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ  
ՋԱՓԵՐԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆԵՍՅԱՆ, Ա. Վ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ և Գ. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

*Ստացվել է առնչություն, որը հնարավորություն է տալիս կանխագուշակել շրտւմ տարբեր լուծելիություն ունեցող մոնոմերների (ստիրոլ, քլորոպրեն, վինիլացետատ) պոլիմերման էլեմենտար ակտերի տոպոքիմիան: Գտնվել են այն պայմանները, որոնց դեպքում այդ մոնոմերները պոլիմերվում են միևնույն տոպոքիմիական մեխանիզմով:*

CONTROL OF EMULSION POLYMERIZATION TOPOCHEMISTRY  
BY PHASE AND DISPERSED PARTICLES SIZE RELATION

A. A. HOVHANESSIAN, A. V. GHUKASSIAN and G. A. MANUKIAN

A relation allowing to predict the topochemistry of elementary acts of polymerization of monomers (styrene, chloroprene, vinyl acetate) with different solubility in water, has been deduced. The conditions for polymerization of the monomers by identical topochemical mechanism have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Адамсон А. — Физическая химия поверхностей. М., Мир, 1979, 567 с.
2. Bartlett P. D., Cotman J. D. — J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 5, p. 1419.
3. Kolthoff J. M., Miller S. K. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 7, p. 3055.
4. Palit S. R., Mandel B. M. — J. Macromol. Sci., 1968, Pt. A, № 2, v. 2, p. 225.
5. Hul H. J. van den, Vanderhoff J. W. — Brit. Polym. J., 1970, v. 7, № 1, p. 120.
6. Hansen F. K., Ugelstad J. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, v. 16, № 8, p. 1953.
7. Harkins W. D. — J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 6, p. 1428.
8. Harkins W. D. — J. Polym. Sci., 1950, v. 5, № 2, p. 217.
9. Harbak F., Bezdek M., Hynkova V., Pelzbauer Z. — J. Polym. Sci., 1967, Pt. c 3, № 16, p. 1345.
10. Gerrens H. — In: Dechema Monographien. Frankfurt a/M., 1964, № 49, p. 346S.
11. Полимеризация виниловых мономеров/под ред. Д. Хема, М., Химия, 1973, 312 с.
12. Багдасарьян Х. С. — Теория радикальной полимеризации, М., Наука, 1966, 300 с.
13. Nomura M., Harada M., Eguchi W., Vagata S. — ACS Symposium. Sci., 24, Washington, 1976, p. 102.
14. Николаев А. Ф., Белгородская К. В., Романова О. С. — ЖПХ, 1971, т. 44, № 8, с. 1832.
15. Harriott P. — J. Polym. Sci., 1971, Pt. A-1, v. 9, № 4, p. 1153.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Р. С. АРУТЮНЯН, В. В. ГРИГОРЯН, И. М. ПИРОЕВА,  
Ю. К. КАБАЛЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет  
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 27 II 1989

Получен частично сшитый полихлоропрен с добавками N,N-диметиламиноэтилметакрилата. С увеличением концентрации последнего увеличиваются скорость эмульсионной полимеризации хлоропрена и среднемолекулярная масса полихлоропрена, а растворимость полимера в хлороформе уменьшается. Полученный полимер обладает высокими физико-механическими показателями.

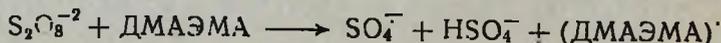
Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 10.

Поперечно сшитые каучуки широко используются в резинотехнической промышленности [1—4]. Эти каучуки синтезируются в основном методом эмульсионной радикальной полимеризации (ЭП) [5]. Отличительной особенностью их получения является образование на стадии латекса пространственно сшитой структуры в отдельных микрообъемах эластомеров. При этом используются как химические, так и физические способы структурирования. Суть химического способа заключается в том, что сополимеризация исходных мономеров протекает в присутствии сшивающего агента, в качестве которого применяются вещества, содержащие реакционноспособные полифункциональные группы [6].

В качестве сшивающего агента нами был выбран N,N-диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМА) с учетом того, что, во-первых, в отношении хлоропрена он может быть сомономером; во-вторых, этот амин с персульфатом калия составляет иницирующую систему [7]; в-третьих, являясь передатчиком цепи, что характерно для третичных аминов, он должен привести к образованию пространственно сшитых структур [8].

Полимеризация осуществлялась при  $30 \pm 1^\circ$ , конверсия мономера в полимер 99,6—99,8%. В конце процесса полимеризации латекс стабилизировался водной дисперсией НГ-2246 [2,2-метилтен-бис-(4-метил-6-третбутилфенол)]. Полимер из латекса был выделен 20% водным раствором NaCl, высушен при  $60^\circ$ . Средние молекулярные массы (СММ) определены вискозиметрически [9], физико-механические параметры измерялись стандартными приборами [10].

Показано, что с ростом концентрации ДМАЭМА скорость полимеризации увеличивается (рис. 1). Это, по-видимому, связано с актом иницирования цепи:



Однако ДМАЭМА участвует и в других актах полимеризации (роста, передачи, обрыва и сшивки цепей). Причем с увеличением концентрации амина увеличивается степень сшивания, растворимость полимера уменьшается, а СММ увеличивается (табл.).

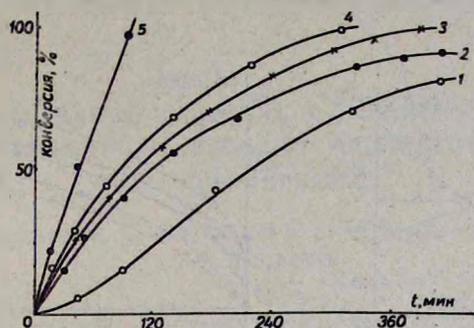


Рис. 1. Кинетические кривые ЭП хлоропрена при различных концентрациях ДМАЭМА. %: 1 — 0, 2 — 0,2, 3 — 0,3, 4 — 0,5, 5 — 2, .

Увеличение количества ДМАЭМА в каучуке до 0,2% приводит к снижению исходной вязкости по Муни и увеличению разрывной прочности вулканизата (рис. 2). Следует указать, что прочностные показатели вулканизатов намного выше, чем аналогичные для наирита ПС, серийно освоенного на опытном заводе ВНИИПолимер. Эластические свойства вулканизатов при этом не изменяются. Увеличение количества ДМАЭМА выше 0,2% в каучуке приводит к росту вязкости по Муни и снижению физико-механических показателей стандартных вулканизатов.

Таблица

Свойства каучуков и резиновых смесей

[ДМАЭМА], %	$10^{-5}$ · СММ	Исходная раствори- мость в хлоро- форме, %	Вязкость резиновой смеси по Муни	Скорчинг по Муни (120°), мин	Усадка резино- вой смеси, %		Темп. начала потери веса, °С
					по пло- щади	по длине	
0	4,2	100	38	6	57,0	61	120
0,2	7,5	100	27	8	58,0	60	148
0,3	9,1	95	23	4	61	65	152
0,5	10,0	80	50	3	54	56	155
2,0	—	<30	—	10	58	52	175
ПС	—	<15	51	—	—	—	100

В таблице приведены некоторые показатели полученных каучуков и резиновых смесей на их основе. Увеличение количества ДМАЭМА до 0,3% приводит к некоторому росту СММ каучуков, когя их растворимость в исходном состоянии почти полная. Резиновые смеси характеризуются достаточно низкой усадкой как по площади, так и по длине образца.

На рис. 3 приведены кинетические кривые кристаллизации синтезированных каучуков при  $+5^{\circ}$ . Как видно из полученных данных, введение в сополимер ДМАЭМА до 0,2% достаточно резко снижает скорость кристаллизации. Однако большие количества ДМАЭМА приводят к некоторому повышению скорости кристаллизации каучука.

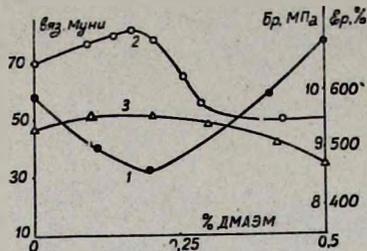


Рис. 2. Зависимость свойств каучуков (1) и вулканизатов (2, 3) от содержания ДМАЭМА: 1 — вязкость по Муни при  $100^{\circ}$ , 2 — предел прочности при разрыве, 3 — относительное удлинение при разрыве.

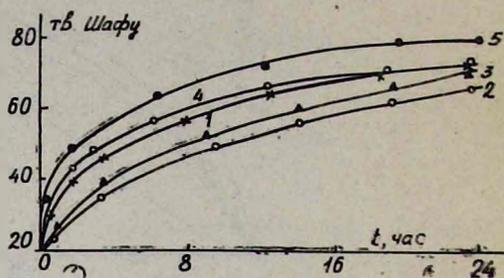


Рис. 3. Изменение твердости каучуков с различным содержанием ДМАЭМА от времени выдержки при  $5^{\circ}$ , %: 1 — 0,0, 2 — 0,2, 3 — 0,8, 4 — 0,5, 5 — 2.

На рис. 4 приведены кинетические кривые процесса вулканизации синтезированных каучуков. Как следует из рисунка, введение ДМАЭМА в сополимер в незначительных количествах приводит к резкому росту прочностных показателей резин при малых временах вулканизации. Увеличение времени вулканизации выше 10 мин приводит к некоторому снижению прочности резин, однако их эластические показатели остаются достаточно высокими.

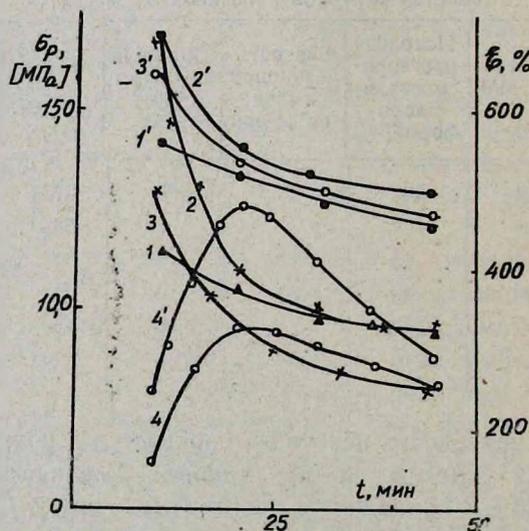


Рис. 4. Зависимость предела прочности (1, 2, 3, 4) и относительного удлинения (1', 2', 3', 4') резин на основе каучуков с различным содержанием ДМАЭМА от времени вулканизации при  $145^{\circ}$ , %: 1, 1' — 0,0, 2, 2' — 0,2, 3, 3' — 0,3, 4, 4' — 0,5.

Для сравнения в таблице и в работе [8] имеются некоторые показатели сополимеров на основе хлоропрена, выпускаемых промышленностью под маркой ПС и КВС, которые являются попеременно сшитыми полимерами с маленькой усадкой. Как следует из вышеприведенных результатов, сополимер хлоропрена с ДМАЭМА можно рекомендовать для применения в резинотехнической и кабельной промышленности.

**ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ N,N-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈԷԹԻԼՄԵՏԱԿ-  
ՐԻԼԱՏԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԵՎ ՍՍԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՆՄՈՒՇՆԵՐԻ  
ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ի. Մ. ՊԻՐՈԵՎԱ, ՅՈՒ. Կ. ԿԱԲԱԼՅԱՆ և  
Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ստացված է մասնակի կարված պոլիքլորոպրեն N,N-դիմեթիլամինա-  
էթիլմետակրիլատի (ԴՄԱԷՄ) հավելույթներով: ԴՄԱԷՄ-ի կոնցենտրացիայի  
մեծացմամբ քլորոպրենի էմուլսիոն պոլիմերացման արագությունը և պոլի-  
քլորոպրենի միջին մոլեկուլային զանգվածը աճում են, իսկ պոլիմերի լուծե-  
լիությունը քլորոֆորմում նվազում է: Ստացված պոլիմերը ունի բարձր ֆի-  
զիկա-մեխանիկական ցուցանիշներ:

**KINETICS OF CHLOROPRENE POLYMERIZATION  
IN THE PRESENCE OF N,N-DIMETHYLAMINOETHYL  
METHACRYLATE AND THE PROPERTIES OF THE OBTAINED  
SAMPLES OF POLYCHLOROPRENE**

R. S. HAROUTYUNIAN, V. V. GRIGORIAN, I. M. PIROEVA,  
Yu. K. KABALIAN and N. M. BEYLERIAN

Partially crosslinked polychloroprene containing N,N-dimethylami-  
noethyl methacrylate (DMAEMA) additives has been obtained. It has  
been found that DMAEMA concentration increase causes the rise of the  
rate of the emulsion polymerization and the mean molecular weight as  
well, at the same time the decrease of a solubility in chloroform is ob-  
served.

The polymer obtained has high physical and mechanical characte-  
ristics.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Никогосян М. Г., Бошняков И. С., Кабальян Ю. К. — Пром. Армении, 1974, № 3, с. 68.
2. *Zvl Rigbt* — Rubb. Chem. Technol. 1968, v. 41, № 5, S. 1132.
3. Уральский М. Л., Горелик Р. А., Буканов А. М. — Каучук и резина, 1976, № 1, с. 18.
4. Уральский М. Л., Горелик Р. А., Буканов А. М. — Каучук и резина, 1977, № 5, с. 12.
5. Догадкин Б. А. — Химия эластомеров, М., Химия, 1972, с. 95.
6. Уральский М. Л., Горелик Р. А., Буканов А. М. — Попережно сшитые каучуки. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1977, с. 63.
7. Акопян Р. М., Кайфаджян А. М. — Межвуз. сб. научн. трудов, химия и хим. технология, Ереван, 1988, № 3, с. 19.

8. Авт. свид. № 1548185 (1989), СССР/Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Егоян Р. В., Бейлерян Н. М., Пироева И. М., Кабальян Ю. К., Мартиросян Г. Т., Аствацатурян С. А., Айрян С. М. — Бюлл. изобр., № 9, 1990.
9. Геворкян А. В., Багдасарян Р. В., Мелконян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 3, с. 245.
10. Резниковский М. М., Луковская А. И. — Механические испытания каучуков и резины. М.—Л., Химия, 1964.

Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 608—610 (1990 г.)

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 66.095.253—541.124

## СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ С 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНОМ

Г. П. МАЦОЯН, Ф. Х. СИГРЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

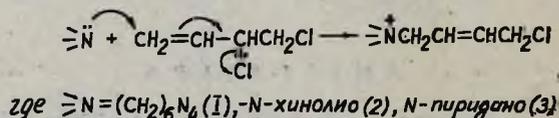
Поступило 27 III 1989

Как известно, четвертичные аммониевые соли (ЧАС) находят широкое применение в качестве смачивателей, ПАВ, ингибиторов, анионнообменных смол. Известно также, что взаимодействие 3,4-дихлор-1-бутена с первичными и вторичными аминами сопровождается образованием как продуктов замещения, так и отщепления [1].

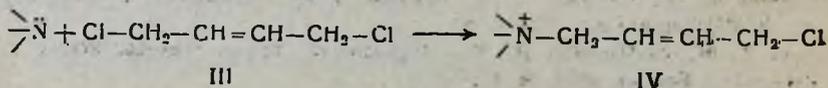
Целью данной работы является синтез четвертичных аммониевых солей на основе 3,4-дихлор-1-бутена и доступных третичных аминов. а также изучение кинетики этих реакций.

### Результаты и их обсуждение

По аналогии с первичными и вторичными аминами [2], следовало ожидать, что алкилирование третичных аминов 3,4-дихлор-1-бутеном будет происходить в основном за счет аллильного атома хлора с переносом реакционного центра:



Реакция алкилирования была проведена в среде метанола. Показано, что в результате взаимодействия третичных аминов с 3,4-дихлор-1-бутеном при 50—60° образуются в основном ЧАС с 4-хлор-2-бутенильной группой с 89—95% выходом. Строение полученных моноаммониевых солей установлено встречным синтезом—взаимодействием третичных аминов с 1,4-дихлор-2-бутеном.



С целью получения моноаммониевых солей алкилирование третичных аминов 1,4-дихлор-2-бутеном проводили при комнатной температуре при эквимолярном соотношении реагентов в среде метанола.

Кинетические исследования реакции алкилирования третичных аминов 3,4-дихлор-1-бутеном показали, что реакционная способность этих аминов убывает в ряду: уротропин > пиридин > хинолин.

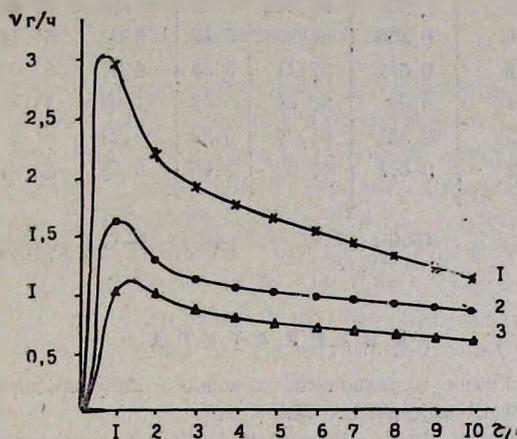


Рис. Изменение скорости расходования 3,4-дихлор-1-бутена в ходе реакций с уротропином (1), пиперидином (2), хинолином (3).

Во всех опытах конверсия исходного 3,4-дихлор-1-бутена достигала 95—96%. На рисунке представлены изменения скорости расходования 3,4-дихлор-1-бутена в ходе реакций с уротропином (кр. 1), пиридином (кр. 2) и хинолином (кр. 3). Продолжительность реакций составляет соответственно 10, 35 и 67 ч.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «Specord 75IR», ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254». Хроматограммы проявлялись парами йода, элюент—бутанол:этанол:вода:укс. кислота = 10:7:3:1. ГЖХ анализы проводили на хроматографе «ЛХМ-8МД», с детектором по теплопроводности, сорбент-дихром-II (с размерами зерен 0,16—0,25 мм) с нанесенными неподвижными фазами ПЭГА 0,9% и твин—65 0,35%. Газ-носитель—гелий, 52 см<sup>3</sup>/мин. Температура термостата колонок 90°.

*Общая методика получения ЧАС.* К 0,25 моля безводного 3,4-дихлор-1-бутена (или 1,4-дихлор-2-бутена) прибавляли 0,25 моля третичного амина, растворенного в абсолютном метаноле. Реакцию проводили при перемешивании при выбранной температуре. Осуществляли постоянный хроматографический контроль за ходом реакции. ЧАС выделяли по известной методике. Результаты опытов приведены в таблице.

ЧАС	Выход %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
IIa	93,4	182,3	0,621	45,02	6,56	21,98	45,28	6,79	21,13
I б	91,2	169,6	0,653	61,85	5,82	5,02	61,41	5,11	5,51
IIв	89,7	154,5	0,672	52,41	5,08	6,41	52,94	5,39	6,86
IVa	94,3	182,1	0,62	45,96	6,52	21,94	45,28	6,79	21,13
IVб	89,6	168,5	0,651	61,63	5,62	5,73	61,41	5,11	5,51
IVв	91,2	154,2	0,674	62,82	5,83	6,52	52,94	5,39	6,86

ИК спектры.  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1660 (—C=C—), 640 (—C—Cl). (—CH=CH<sub>2</sub>—) не обнаружено.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Лебедев Н. Н. — Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М., Химия, 1988, с. 264.
2. Гегелян Ж. Г., Нонезян Н. Г., Бошнякова М. И., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28 № 2, с. 107.

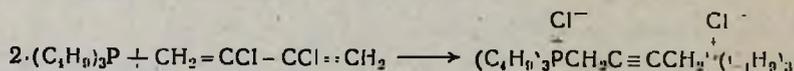
Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 610—611 (1990 г.)

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547,241+547,34

РЕАКЦИЯ ТРИБУТИЛФОСФИНА С  
2,3-ДИХЛОР-1,3-БУТАДИЕНОМ

В ходе исследований взаимодействия третичных фосфинов с ненасыщенными галогенидами нами установлено, что трибутилфосфин уже при комнатной температуре реагирует с 2,3-дихлор-1,3-бутадиеном с образованием продукта двойного аномального нуклеофильного замещения—1,4-бис(трибутилфосфоний)-2-бутиндихлорида с почти количественным выходом.



Аналогичный ход реакции наблюдается при переходе к *o*-бутилдиэтилфосфониту.

Показано, что триметиламин не вовлекается в реакцию с 2,3-дихлор-1,3-бутадиеном в описанных условиях. Учитывая это обстоятельство и ранее установленную нами большую реакционную способность триметиламина по сравнению с трибутилфосфином в реакциях с аллильными галогенидами [1], можно предположить, что решающей стадией в реакции является образование фосфобетана.

Строение полученной бисфосфониевой соли установлено сравнением с продуктом, полученным взаимодействием трибутилфосфина с 1,4-дихлор-2-бутином.



### Экспериментальная часть

*Взаимодействие трибутилфосфина с 2,3-дихлор-1,3-бутадиеном.* Раствор 3,4 г (0,0168 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,0084 моля) 2,3-дихлор-1,3-бутадиена в 80 мл абс. этанола оставили на 20 суток. Растворитель отогнали, полученный осадок промыли эфиром и высушили в вакууме. Получили 4,1 г (90,9%) 1,4-бис(трибутилфосфоний)-2-бутиндихлорида. Найдено, %: Cl<sup>-</sup> 12,87; P 11,76. C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>P<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: Cl<sup>-</sup> 13,47; P 11,76. R<sub>f</sub> 0,84 (уксусная кислота: вода: пропанол—2:1:1), совпадает с R<sub>f</sub> образца, полученного взаимодействием трибутилфосфина с 1,4-дихлор-2-бутином. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (δ, м. д.) в D<sub>2</sub>O, +28.

*Взаимодействие трибутилфосфина с 1,4-дихлор-2-бутином.* Раствор 1,2 г (0,0059 моля) трибутилфосфина и 0,4 г (0,0029 моля) 1,4-дихлор-2-бутина в 25 мл абс. этанола оставили на 15 суток. Отогнали растворитель, остаток промыли эфиром, высушили в вакууме. Найдено, %: Cl<sup>-</sup> 13,23; P 10,97. C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>P<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: Cl<sup>-</sup> 13,47; P 11,76. R<sub>f</sub> 0,84. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (δ, м. д.) в D<sub>2</sub>O, +28.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ц. Гаспарян, П. В. Петровский, Г. А. Паносян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян—ЖОХ, 1987, т. 57, № 8, с. 1914.

Н. Ю. ГРИГОРЯН  
Р. А. ХАЧАТРЯН  
М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ „ИРЕА“, Ереван  
Институт органической химии  
АН Армении, Ереван

Поступило 18 VII 1990

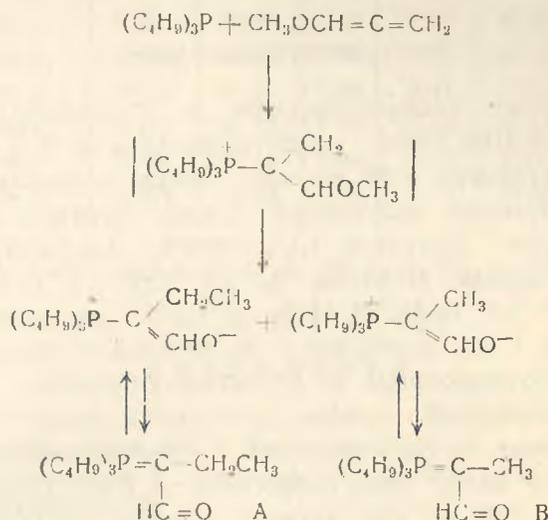
Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 611—613 (1990 г.)

УДК 547.241+547.315.1

### РЕАКЦИЯ ТРИБУТИЛФОСФИНА С МЕТОКСИАЛЛЕНОМ

Ранее нами было найдено, что взаимодействие трибутилфосфина с фенилалленом происходит с атакой фосфина по sp-гибридизованному углеродному атому с образованием мезомерно стабилизируемого фосфобетаина [1].

В настоящей работе установлено, что в аналогичной реакции с метоксиалленом промежуточно образующийся фосфобетайн подвергается переметилированию и протонированию-деметилированию, приводя к двум гомологичным илидам А и В, находящимся в равновесии со своими мезомерными О-бетаиновыми формами. Суммарный выход бетаинов 40%.



Наряду с указанными соединениями из продуктов реакции выделили трибутилфосфиноксид (28%), образовавшийся, по всей вероятности, в результате аномального нуклеофильного замещения.

Смесь 3 г (0,0143 моля) трибутилфосфина и 2,5 г (0,022 моля) метоксиаллена нагревалась в запаянной ампуле 25 ч при 120°. После вскрытия ампулы содержимое перегонялось в вакууме. Получено 0,3 г (10%) трибутилфосфина с т. кип. 75–80°/1 мм, 0,9 г (27,5%) трибутилфосфиноксида с т. кип. 127–133°/1 мм и 1,5 г смеси трибутил-1-оксоэтилиден- и трибутил-1-оксопропилиденфосфоранов, имеющих сигнал в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  при +24 м. д. ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0,9–1 м (9H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,14 м (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}$ ,  $I_{\text{HH}} = 7,3 \text{ Гц}$ ), 1,2–1,3 м (12H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,8–2,1 м (6H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2,04 д ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CP}$ ,  $^3I_{\text{HP}} = 16,7 \text{ Гц}$ ), 2,00 д (3H,  $\text{CH}_3\text{CP}$ ,  $^3I_{\text{HP}} = 16,5 \text{ Гц}$ ) для *цис*- и *транс*-изомеров, 2,0–2,15 д. кв. (2H,  $\text{P}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $I_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Гц}$ ,  $^3I_{\text{HP}} = 17 \text{ Гц}$ ), 8,8–8,9 д. д. (1H,  $=\text{CH}$ , *цис*- $I_{\text{PH}} = 2,8 \text{ Гц}$ , *транс*- $I_{\text{PH}} = 2,9 \text{ Гц}$ ), 9,23 д (1H,  $\text{CH}=\text{O}$ ,  $^3I_{\text{HP}} = 29,5 \text{ Гц}$ ), 9,26 д (1H,  $\text{CH}=\text{O}$ ,  $^3I_{\text{HP}} = 29,5 \text{ Гц}$ ).

К раствору 0,8 г полученных илидов в сухом эфире добавлялось 0,8 г метилйодида. Образовавшийся осадок отделялся, промывался сухим эфиром и сушился в вакууме. Получено 0,8 г смеси йодметилатов, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  которой появляются два сигнала при 4 и 4,2 м. д., характерные для метоксильных групп при  $sp^2$ -гибризованном атоме углерода.

ПМР спектры полученных соединений сняты на спектрометре «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ТМС, спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$ —на спектрометре «Bruker WP-200-SY» с рабочей частотой 81,01 МГц (внешний стандарт 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Ц. Гаспарян, М. Ж. Овакимян, Т. Д. Абрамян, М. Г. Инджикян—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 8, с. 520.

М. Ж. ОВАКИМЯН  
Г. Г. МИНАСЯН  
М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии  
АН Армении, Ереван

Поступило 18 VII 1990