

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

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ր Ա Կ Ա Ն Գ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղդասարյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դավթյան,
Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանասյան, Ս. Գ. Մանասյան (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Նարեկյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. խմբագրիչ),
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագրիչ)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Бадалян, И. А. Вардакян,
С. А. Вартанян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Мантшиян,
С. Г. Мацюк (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, С. С. Саскян
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

Ճիգիկական բժշկություն

Անֆերյան Գ. Մ., Մարգարյան Շ. Ա., — Տրիբյուրբաղախանի վրա և զիմեթյունի վրա	333
Արմանյան Գ. Մ., Հակոբյան Ռ. Մ., Բեյլերյան Ն. Մ., — Պարսիկ-աղբյուրների և աղբյուրների հետ զիմեթյունի ունեցիկների արդասիրտեր համար	336
Արմանյան Գ. Մ., Հակոբյան Ռ. Մ., Բեյլերյան Ն. Մ., — Ջրային և զիմեթյունի վրա	340

Անոթաճանակային բժշկություն

Օվսյան Վ. Ն., Հովհաննիսյան Հ. Ռ., Ավանեսովա Լ. Մ., Աղաբաբյան Ս. Ս., Ստեփանյան Ս. Ռ., — Հիգիենայի մասին պատմության մեջ և ներկայիս	344
--	-----

Անատոմիական բժշկություն

Ֆրանկովսկի Վ. Ա., Բուրյակովսկի Մ. Ս., — Հովհաննիսյան Լ. Ս., — Ամենայնի սուրճատի ջրային լուծույթի — անոթային — հետազոտություն	350
Շամադյան Լ. Հ., Արաբյան Ս. Մ., Սեֆյանով Մ. Գ., — Անատոմիական և ջրային սուրճատի հետազոտություն և հետազոտություն պարունակող սրտային և միջուկային	355
Գալստյան Գ. Ս., Արաբյան Գ. Մ., Գալստյան Մ. Ս., Ջալալով Կ. Ս., — Անատոմիական (V) միջուկային և սրտային շրջանի մասին	359

Օրգանական բժշկություն

Կուրոյան Ռ. Հ., Պողոսյան Ս. Հ., Գրիգորյան Ն. Պ., — Ձ-Օրգան-1-օրգանային (4) — հետազոտություն և հետազոտություն	364
Մարտիկյան Վ. Ն., Ղազարյան Ռ. Կ., Մանուկյան Շ. Մ., Կուրոյան Ս. Ս., Ստեփանյան Ս. Ս., — Հակոբյան Ռ. Հ., Օրգանային Մ. Ս., — Նոր մեթոդային աղ-տիվ մեղմ-տեղակայված պրոֆիլիքսներ	369
Մարտիկյան Վ. Ն., Ղազարյան Ռ. Կ., Մանուկյան Շ. Մ., Կուրոյան Ս. Ս., Հակոբյան Ռ. Հ., Նիկողոսյան Հ. Ա., Օրգանային Մ. Ս., — Նոր Ն-կվատերնիալ-ված ոչ սինտերիկ մեղմ-տեղակայված պրոֆիլիքսներ	375
Մելիք-Սեֆյանյան Լ. Գ., Հարությունյան Ռ. Ս., Ներսիսյան Կ. Ա., Կարապետյան Ջ. Տ., Բեյլերյան Ն. Մ., Ավետիսյան Ա. Ա., — Պրոֆիլիքսային թերմիկ օքսիդացման ուսումնասիրումը 2-ալիլ-2-կարբոն-4-թուրա-նոլիկի ներկայությամբ	380

Կարճ հազարգումներ

Մեսրոպյան Է. Գ., Մարտիրոսյան Է. Վ., Համբարձումյան Գ. Ս., Գալստյան Կ. Հ., Ավետիսյան Ա. Ա., — Պրոֆիլիքսային նոր ածանցյալներ	383
---	-----

Նամակներ խմբագրությանը

Դավթարյան Վ. Վ., — Միջֆազային կառավարիչի ոգտագործմամբ կարողանալիք թերմիկի բարդ եթերների սինթեզի և մեթոդի արդյունաբերական կիրառման առաջնություն հարցի շուրջը	387
---	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Физическая химия

- Сефериан Г. М., Маркарян Ш. А.* — Кинетика и механизм реакции трихлоруксусной кислоты с диметилсульфоксидом 333
- Симонян Г. С., Акопян Р. М., Бейлерян Н. М.* — Система пероксид—продукты реакции диэтанолamina с акрилонитрилом и акриламидом — инициатор радикальной полимеризации 336
- Симонян Г. С., Акопян Р. М., Бейлерян Н. М.* — Кинетика реакций акрилонитрил—пиперидин и акрилонитрил—морфолин в диметилформамиде и воде 341

Неорганическая химия

- Олчян В. Н., Оганесян А. Р., Аванесова Л. М., Агабабян С. Е., Степанян Ц. Р.* — Электрохимическая обработка поверхности легированных сталей — новый способ повышения их коррозионной стойкости 344

Аналитическая химия

- Франковский В. А., Бондиренко М. С., Оганесян Э. Т.* — Распределение и состояние метилового красного в трехфазной системе водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан 350
- Шаманин Э. Г., Апишян С. М., Восканян М. Г.* — Определение углерода и водорода в галоген- и гетероатомсодержащих органических соединениях в закрытой системе. IV 355
- Гайбакян Д. С., Мкртчян Г. М., Даятян М. У., Джапаридзе К. Дж.* — Хромато-атомноэмиссионное определение микроколичеств рения (VII) на ионитовых слоях 359

Органическая химия

- Куроян Р. А., Погосян С. А., Григорян Н. П.* — Синтез и некоторые свойства 2-оксо-1-оксапиро[4,4]нонан-4-карбоновой кислоты 364
- Мадакян В. Н., Казарян Р. К., Манукян Ш. М., Куртджян Т. С., Степанян А. С., Акопян Р. А., Ордян М. Б.* — Новые поверхностно-активные мезо-замещенные порфирины 369
- Мадакян В. Н., Казарян Р. К., Манукян Ш. М., Куртджян Т. С., Акопян Р. А., Погосян Г. А., Ордян М. Б.* — Новые N-кватернизированные несимметрично мезо-замещенные порфирины 375
- Мелик-Оганджян Л. Г., Арутюнян Р. С., Нерсисян К. А., Карапетян Э. Т., Бейлерян Н. М., Аветисян А. А.* — Исследование термоокисления полихлоропрена в присутствии 2-аллил-2-карбэтоксн-4-бутанола 380

Краткие сообщения

- Месропян Э. Г., Мартиросян Э. В., Амбарцумян Г. Б., Галоян К. А., Аветисян А. А.* — Новые производные пиразола 383

Письма в редакцию

- Довлатян В. В.* — К вопросу о приоритете синтеза сложных эфиров карбоновых кислот с применением межфазного катализа и промышленном применении метода 387

CONTENTS

Physical Chemistry

- Seyferian S. M., Markarian Sh. A.* — The Kinetics and Mechanism of the Reaction between Trichloroacetic Acid and Dimethylsulfoxide 333
- Simonian G. S., Hakopian R. M., Beylerian N. M.* — A System of Peroxide—the Products of the Reaction Between Diethanolamine and Acrylonitrile or Acetylamine as Initiators of Radical Polymerization 336
- Simonian G. S., Hakopian R. M., Beylerian H. M.* — The Kinetics of the Reactions Acrylonitrile-Piperidine and Acrylonitrile-Morpholine in Dimethylphormamide and Water Medio 341

Inorganic Chemistry

- Ouchian V. N., Hovhannissian H. R., Avanesova L. M., Aghababian S. E., Stepanian Ts. R.* — A New Method of the Increase of Corrosion-Resistance of the Alloyed Steels by Surface Electrochemical Treatment 344

Analytical Chemistry

- Frankovskiy V. A., Bondarenko M. S., Hovhannissian E. T.* — Distribution and the State of Methyl Red in Three-Phase System: Aqueous Solution of Ammonium Sulfate—Acetone—Hexane 350
- Shamamian E. H., Atashian S. M., Voskanyan M. G.* — Microdetermination of Carbon and Hydrogen in Halogen and Heteroatom Containing Organic Compounds in a Closed System. IV 355
- Gaybakian D. S., Mkrtchian G. M., Davtian M. Y., Japaridze K. J.* — Chromato-Atomic-Emission Determination of Microamounts of Re (VII) on Iontic Layers 359

Organic Chemistry

- Kuroyan R. H., Poghosian S. H., Grigorian N. P.* — Synthesis and Some Transformations of 2-Oxo-1-oxaspiro[4.4]nonane-4-carboxylic Acid 364
- Madakian V. N., Kazarian R. K., Manoukian Sh. M., Kartikyan T. S., Stepanian A. S., Hakopian R. H., Ordian M. B.* — New Surface-Active Mezo-Substituted Porphyrins 369
- Madakian V. N., Kazarian R. K., Manoukian Sh. M., Kartikyan T. S., Hakopian R. H., Nikoghosian H. A., Ordian M. B.* — New N-Quaternized Asymmetrically Mezo-Substituted Porphyrins 375
- Melik-Ohanjanyan L. G., Haroutyunian R. S., Nersessian K. A., Karapetian Z. T., Beylerian N. M., Avetissian A. A.* — Thermooxidation of Polychloroprene in the Presence of 2-Allyl-2-carbethoxy-4-butanolide 380

Short Communications

- Mesropian E. G., Martirosian E. V., Hambartsoumian G. B., Galoyan K. H., Avetissian A. A.* — New Derivatives of Pyrazole 383

Letters of the Editor

- Dovlatian V. V.* — On Priority of Synthesis of Esters Using Interface Catalysis and Its Industrial Application 387

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Г. М. СЕФЕРЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 IX 1990

Методами ЯМР ^1H и газометрии изучены кинетика и механизм реакции трихлоруксусной кислоты с диметилсульфоксидом в области высоких концентраций реагентов. Методом ЯМР ^1H обнаружены два промежуточных вещества, которые получают в результате непосредственной реакции трихлоруксусной кислоты с диметилсульфоксидом. Предложен механизм реакции.

Рис. 2, библиограф. ссылки 5.

Известно [1, 2], что система диметилсульфоксид—трихлоруксусная кислота (ДМСО—ТХУК) является источником трихлорметильных анионов и предложена для получения трихлоркарбанионов. В работе [2] исследована кинетика декарбоксилирования ТХУК в ДМСО при малых ($10^{-5} \div 10^{-4}$ моль/л) концентрациях ТХУК и не рассматривалось участие ДМСО в качестве реагента.

Однако нуклеофильные свойства диалкилсульфоксидов и их способность образовывать донорно-акцепторные комплексы [3] не исключают возможности непосредственной реакции между ДМСО и ТХУК с участием донорной SO- и акцепторной CCl_3 -групп. Естественно, что протекание этой реакции можно исследовать при сравнимых больших концентрациях реагентов. Вместе с тем следует ожидать изменения реакционной способности ДМСО в зависимости от концентрации [4].

Целью настоящей работы было установление роли ДМСО в качестве реагента и изучение механизма его реакции с ТХУК. Кроме того, полученные данные помогут выбрать более оптимальные условия для синтеза трихлоркарбинолов.

Экспериментальная часть

Использованы свежеперегнанный под вакуумом ДМСО и перекристаллизованная из толуола ТХУК. Молярное соотношение ДМСО—ТХУК изменялось в интервале от 5:1 до 15:1. Спектры ЯМР ^1H реакционных смесей снимались на спектрометре «TESLA BS 497» (100 МГц). В качестве внутреннего стандарта использовался гексаметилдисилоксан. Для получения кинетических кривых выделения CO_2 использовался специальный реактор с магнитной мешалкой, позволяющий термостатировать реакционную смесь. Температурный интервал измерений $25 \div 50^\circ$.

Результаты и их обсуждение

В ЯМР ^1H спектрах реакционных смесей, кроме сигнала хлороформа, являющегося основным продуктом реакции, обнаружены следующие сигналы (м. д.): а) 3,4 (синглет), б) 3,1—3,2 (синглет), в) 8,0—8,4 (синглет), причем последние два со временем сдвигаются в сторону слабого поля. Необходимо отметить, что ширина этих сигналов в течение реакции практически не меняется ($\Delta\nu < 1$ Гц). Это означает, что протоны, обуславливающие эти сигналы, не подвергаются обменным процессам, т. е. они не принадлежат гидроксильным или карбоксильным группам.

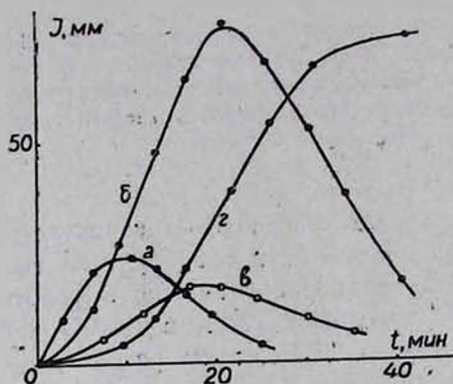


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигналов от времени для молярного соотношения ДМСО:ТХУК = 14,2:1 и $t = 34^\circ$. Значения химических сдвигов этих сигналов следующие δ , (м. д.): а) 3,4; б) 3,1—3,2; в) 8,0—8,4; г) кинетическая кривая образования хлороформа

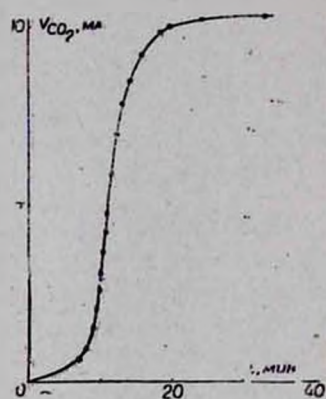


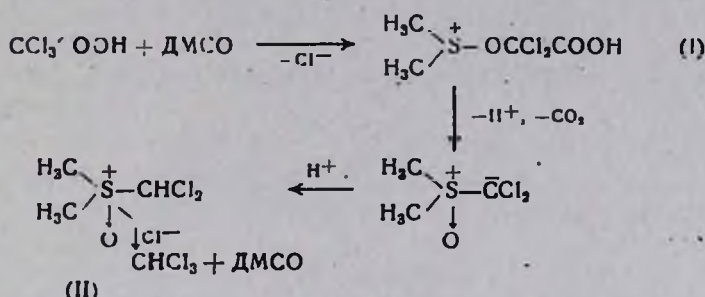
Рис. 2. Зависимость объема выделившегося CO_2 от времени для молярного соотношения ДМСО:ТХУК = 14,2:1, $t = 31^\circ$.

Зависимости интенсивностей ЯМР ^1H сигналов от времени для молярного соотношения ДМСО:ТХУК = 14,2:1 при $t = 34^\circ$ приведены на рис. 1. Подобный ход кинетических кривых получается и при различных начальных концентрациях ТХУК, а также в смешанных растворителях ДМСО— CCl_4 и ДМСО— C_6D_6 . Во всех случаях отношение площадей сигналов (б) и (в) равно приблизительно 6:1 и остается постоянным в течение реакции. Следовательно, протоны, дающие сигналы (б) и (в), принадлежат одному и тому же веществу. Необходимо отметить, что максимальная скорость образования хлороформа совпадает с максимальной концентрацией предполагаемого промежуточного продукта II, имеющего сигналы при 3,1—3,2 и 8,0—8,4 м. д. в ЯМР ^1H спектре. При использовании в тех же условиях дейтерированного ДМСО (ДМСО— d_6) сигналы (а) и (б) не наблюдаются. Это указывает на то, что группы, соответствующие сигналам (а) и (б), происходят от ДМСО. Одновременно следует, что хлороформ образуется в результате превращения группы, дающей сигнал (в).

С помощью AgNO_3 обнаружено, что в ходе реакции выделяется хлорид-ион, причем кинетика его выделения в начале реакции сходна с кинетикой изменения сигнала при 3,4 м. д.

На рис. 2 приведена зависимость объема выделившегося CO_2 от времени для молярного соотношения $\text{DMCO}:\text{ТХУК} = 14,2:1$ и $t = 34^\circ$. Максимальная скорость выделения CO_2 совпадает с максимумом интенсивности сигнала (а). Это означает, что CO_2 получается из предполагаемого промежуточного вещества I.

На основании полученных данных предлагается следующий механизм реакции:



В пользу того, что в предложенном механизме в начальной стадии участвуют недиссоциированные молекулы ТХУК, указывает то обстоятельство, что даже в бинарных системах сульфоксид—сильная кислота не происходит протонизации единичной молекулы сульфоксида [5].

Таким образом, при высоких концентрациях декарбоксилирование ТХУК происходит за счет непосредственной реакции ДМСО и ТХУК, и это обстоятельство необходимо учитывать при проведении соответствующего синтеза.

ՏՐԻԺԼՈՐԲԱՑԻԱԿԱՆ ԵՎ ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԻ ՄԻՋԵՎ ԸՆԹԱՑՈՂ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԿԱՆԻԶՄԸ

Գ. Մ. ՍԵՖԵՐԻԱՆ և Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ

UV - ^{1}H և գազաչափական մեթոդներով ուսումնասիրված է տրիքլոր-
թացախաթթվի (ՏՔՔԹ) և դիմեթիլսուլֆօքսիդի (ԴՄՍՕ) միջև ընթացող ռեակ-
ցիայի կինետիկան և մեխանիզմը ռեագենտների բարձր կոնցենտրացիոն սի-
րույթում: Հայտնաբերված են երկու միջանկյալ նյութեր, որոնք ստացվում
են ՏՔՔԹ-ի և ԴՄՍՕ-ի անմիջական փոխազդեցությունից: Առաջարկված է
ռեակցիայի մեխանիզմը:

THE KINETICS AND MECHANISM OF THE REACTION BETWEEN TRICHLOROACETIC ACID AND DIMETHYLSULFOXIDE

G. M. SEFERIAN and Sh. A. MARKARIAN

The kinetics and mechanism of the reaction between trichloroacetic acid and dimethylsulfoxide in high concentrations range of the reagents

by H'NMR spectroscopy and gasometric methods have been studied. By H'NMR spectrum analysis two intermediate compounds obtained as a result of the direct reaction between trichloroacetic acid and dimethylsulfoxide have been detected. A mechanism of the reaction has been suggested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Atkins P. J., Wassef W. N.* — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1983, v. 140, p. 283.
2. *Atkins P. J., Gold V.* — J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1984, № 7, p. 1, 2, 9.
3. *Oki M., Oka I., Sakaguchi K.* — Bull. Chem. Soc., Japan, 1969, v. 42, p. 2944.
4. *Markarian S. A., Grigorian K. R., Simonian L. K.* — J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1937, v. 83, № 4, p. 1189.
5. *Маркарян Ш. А.* — ЖФХ, 1986, т. 60, № 10, с. 2616.

Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 336—340 (1991 г.)

УДК 541.124.2/7:541.64

СИСТЕМА ПЕРОКСИД—ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ ДИЭТАНОЛАМИНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ И АКРИЛАМИДОМ—ИНИЦИАТОР РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Г. С. СИМОНЯН, Р. М. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 X 1990

Исследованы реакции акрилонитрила (АН) и акриламида (АА) с диэтанолмином (ДЭоЛА) в растворе диметилформамида (ДМФ) и в водной среде в интервале температур 20—40°. Показано, что исследуемые реакции бимолекулярны, по компонентам—первого порядка. В водных растворах значения констант скоростей реакции намного больше, чем в ДМФ, что объясняется разницей полярностей растворителей. Разработан метод хроматографического разделения исходных вторичных аминов от продуктов реакций—соответствующих третичных аминов. Продукты исследуемых реакций в сочетании с пероксидом бензоила (ПБ) или персульфатом калия (ПК) вызывают полимеризацию АН в ДМФ и АА в водном растворе, причем продукт реакции АН+ДЭоЛА менее эффективен, чем продукт реакции АА+ДЭоЛА.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылки 6.

Окислительно-восстановительные системы пероксид—амин используются в качестве инициаторов полимеризации виниловых мономеров при комнатной температуре. В работе [1] показано, что реакция пероксид—алифатический первичный или вторичный амин протекает преимущественно по нерадикальному механизму. В некоторых системах пероксид—амин, особенно в неводных растворах, ярко выражен эффект «клетки». Так, в работе [2] отмечается, что в ДМФ система ПБ—ДЭоЛА не иницирует полимеризацию АН. Причина—сильно выраженный эффект «клетки» и нерадикальный путь реакции. Сог-

ласно работе [3], аналогичное наблюдается и в случае АА в водных растворах в присутствии системы ПК—ДЭоЛА.

Известно, что виниловые мономеры взаимодействуют со вторичными аминами, образуя соответствующие третичные амины [4, 5]. Возможно, что образующиеся третичные амины будут реагировать с пероксидом, конкурируя с реакцией пероксид-вторичный амин, с образованием свободных радикалов. Поэтому возникает необходимость определения скоростей реакций, мономер-вторичный амин ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}+\text{R}_2\text{NH}$) и пероксид-вторичный амин ($\text{ROOR}+\text{R}_2\text{NH}$).

Сравнение значений скоростей этих реакций дает возможность проведения полимеризации виниловых мономеров иницированной системой пероксид—вторичный амин, если последний будет реагировать с мономером с образованием третичного амина с большей скоростью, чем с пероксидом.

В качестве мономера нами использованы АН, хорошо растворимый в ДМФ и ограниченно в воде ($\sim 10\%$ или 1,5 М) и АА, растворимый в воде, в качестве вторичного амина—ДЭоЛА, в качестве пероксида—ПБ и ПК.

Цель работы—исследование кинетических закономерностей реакций АН-ДЭоЛА и АА-ДЭоЛА, а также продуктов указанных реакций в сочетании с пероксидом в качестве иницирующей системы для полимеризации мономеров.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Очистка исходных веществ проводилась согласно работе [6]. Скорость полимеризации определялась методом дилатометрии. Реакция виниловый мономер-вторичный амин протекает с уменьшением объема (рис. 1). Для перехода от единиц скорости в $\text{см}^3/\text{время}$ к $\text{моль} \cdot \text{л} \cdot \text{время}$ поступали следующим образом. После завершения реакции АН-ДЭоЛА ($[\text{АН}]_0 > [\text{ДЭоЛА}]_0$) к реакционной смеси добавлялось определенное количество динитрилазоизомасляной кислоты (ДАК) известной концентрации. Определялась начальная скорость полимеризации АН и по известной зависимости $W_{\text{пол.}}$ от $[\text{АН}]_0$ при заданных условиях определялась соответствующая этой скорости концентрация АН. По израсходованному количеству АН и понижению столба жидкости в капилляре дилатометра определялось количество молей АН, соответствующее понижению в 1 см.

При изучении реакции АН-ДЭоЛА в среде ДМФ нами получена следующая зависимость скорости реакции АН-ДЭоЛА от концентрации исходных продуктов (рис. 2):

$$W = K[\text{АН}][\text{ДЭоЛА}], \quad (1)$$

т. е. суммарный порядок реакции второй, по компонентам — первый. Рассчитанное значение $K_{\text{эф}}^{\text{ДМФ}} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, а $E_{\text{акт.}} = 46,8 \pm \pm 1 \text{ кДж/моль}$.

Реакция АН-ДЭоЛА исследовалась и в водной среде. Показано, что закон скорости реакции при переходе от ДМФ к водной среде не

меняется, а значение константы скорости в воде $\sim$ в 10 раз больше, чем в ДМФ. Это объясняется тем, что первой стадией реакции мономер-вторичный амин является образование ионной пары, чему благоприятствует полярность среды ($D_{H_2O} = 80$, $D_{DMF} = 37$).

При изучении реакции АА—ДЭоЛА в водной среде получен закон скорости аналогично (1). Рассчитанное значение $K_{\text{эф}}^{40^\circ} = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, а $E_{\text{акт}} = 23 \pm 0,4 \text{ кДж/моль}$

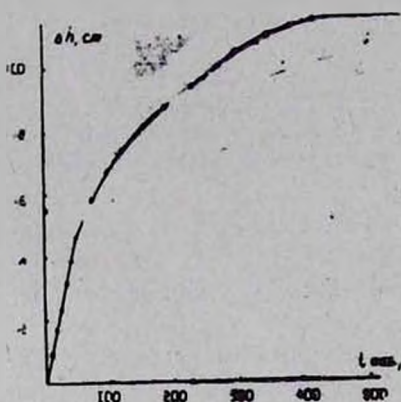


Рис. 1. Кинетическая кривая реакции АН—ДЭоЛА в растворе ДМФ: $[АН] = 3,5 \text{ M}$, $[ДЭоЛА] = 0,75 \text{ M}$.

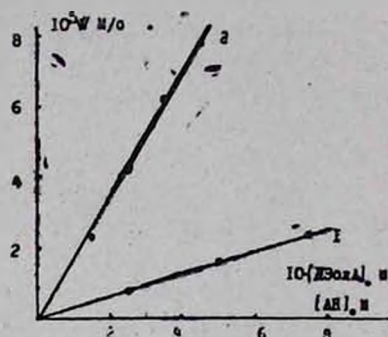


Рис. 2. Зависимость скорости реакции АН—ДЭоЛА от 40: 1 — от $[ДЭоЛА]$, при $[АН] = 1,5 \text{ M}$; 2 — от $[АН]$, при $[ДЭоЛА] = 0,75 \text{ M}$.

Для обнаружения продуктов реакций АН—ДЭоЛА [β -цианоэтилдиэтаноламин (β -ЦЭДЭоЛА)] и АА—ДЭоЛА [амид β -диэтаноламинопропионовой кислоты (β -АДЭоЛАПК)] применялся метод ТСХ. Использовались пластинки «Silufol UV-254», элюент—1,4-диоксан-насыщенный водный раствор аммиака в соотношении 3:1, проявление—парами йода. Для сравнения были сняты также хроматограммы третичных аминов—триэтанолamina и этилдиэтанолamina (ЭДЭоЛА), которые приведены в табл. 1.

Таблица 1

Амин	ДЭоЛА	ТЭоЛА	ЭДЭоЛА	β -ДЭоЛАПК	β -ЦЭДЭоЛА
R_f	0,33	0,40	0,65	0,55	0,45

Продукты реакций (β -АДЭоЛАПК и β -ЦЭДЭоЛА) являются третичными аминами и в сочетании с ПБ нами использованы в качестве иницирующей системы для полимеризации АН в среде ДМФ, а с ПК— для полимеризации АА в водной среде.

На рис. 3 приведены зависимости скорости полимеризации АН от исходных концентраций ПБ, β -ЦЭДЭоЛА и АН. Концентрация АН варьировалась в интервале $1,5 \div 6,9 \text{ M}$. Во всех случаях система го-могенная.

Из рис. 3 следует, что в условиях стационарности скорость процесса описывается классическим уравнением:

$$W_{\text{пол}} = K_{\text{ф}} [\text{ПБ}]^{0,5} [\text{Амин}]^{0,5} [\text{АН}] \quad (2)$$

Температурная зависимость скорости полимеризации изучалась в интервале 30—50°. Полученные кинетические данные удовлетворяют уравнению Аррениуса и $E_{\text{акт}} = 69,4 \pm 2,0$ кДж/моль.

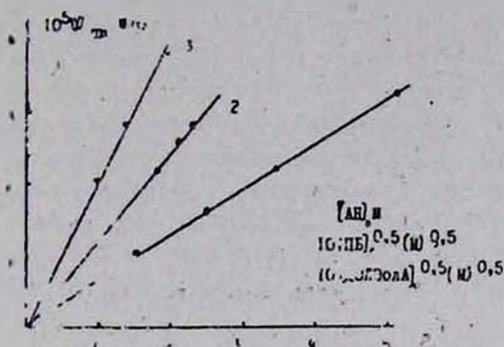


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации АН, $t^\circ = 40^\circ$: 1 — от [АН], при [ПБ] = 0,02 М, [3-ЦЭДЭолА] = 0,03 М; 2 — от $[\beta\text{-ЦЭДЭолА}]^{0,5}$, при [ПБ] = 0,02 М, [АН] = 3 М; 3 — от $[\text{ПБ}]^{0,5}$, при [АН] = 3 М, [3-ЦЭДЭолА] = 0,055 М.

При использовании системы ПБ—АДЭолАПК в качестве инициатора полимеризации АН получен тот же закон скорости (2), а $E_{\text{акт}} = 71,9 \pm 1,5$ кДж/моль.

Сравнение значений констант скоростей полимеризации показывает, что изменение функциональных групп в молекуле третичного амина приводит к изменению реакционной способности амина в реакциях с ПБ (табл. 2).

Таблица 2

Амин	ЭДЭолА [2]	β-АДЭолАПК	β-ЦЭДЭолА
$10^3 \cdot K_{\text{пл}} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	1,2	0,7	0,25

Естественно предположить, что в $(\text{НОС}_2\text{Н}_4)_2\text{NCH}_2\text{—CH}_2\text{—R}$ (где $\text{R} = \text{—CONH}_2$, —CN и —H [2]) функциональные группы сильно влияют на электродонорные свойства атома азота.

Полученные результаты позволяют утверждать, что полимеризацию АН можно осуществлять системой ПБ—ДЭолА, если второй компонент (ДЭолА) добавлять в начале, а ПБ—после завершения его реакции с АН.

ՊԵՐՈՔՍԻԴ-ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ԵՎ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՀԵՏ ԴԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻԴԻ
ՌԵԱԿՑԻՆՆԵՐԻ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՌԱԴԻԱԼԱՑԻՆ
ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՀԱՐՈՑԻՋՆԵՐ

Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ռ. Մ. ՀԱԿՈՔԻԱՆ Լ. Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

20—40° ջերմաստիճանային տիրույթում դիմեթիլֆորմամիդում և ջրային միջավայրում ուսումնասիրված է ալիլիզոնիտրիլի (ԱՆ) և ալիլիամիդի (ԱԱ) ռեակցիաները դիէթանոլամինի (ԴԷՈԼԱ) հետ: Ցույց է տրված, որ հիշյալ ռեակցիաները բիմոլեկուլային են և ըստ ռեագենտների առաջին կարգի: Զրային լուծույթում ռեակցիայի արագության հաստատունը ավելի մեծ է, քան դիմեթիլֆորմամիդում, որը բացատրվում է ջրի մոլեկուլների ավելի բևեռացված լինելու հանգամանքով: Մշակված է նրբաշերտ թրոմատոգրաֆիկ եղանակ ելային երկրորդային ամինը ռեակցիաների արգասիք հանդիսացող համապատասխան երրորդային ամիններից բաժանելու համար:

Հաստատված է, որ երկու ռեակցիաների արգասիքներն էլ ԲՊ-ի հետ դիմեթիլֆորմամիդում հարուցում են ԱՆ-ի պոլիմերումը, ըստ որում ԱՆ-ԴԷՈԼԱ ռեակցիայի արգասիքը նվազ արդյունավետ է, քան ԱԱ-ԴԷՈԼԱ ռեակցիայինը:

A SYSTEM OF PEROXIDE—THE PRODUCTS OF THE REACTION
BETWEEN DIETHANOLAMINE AND ACRYLONITRILE OR
ACRYLAMIDE AS INITIATORS OF RADICAL POLYMERIZATION

G. S. SIMONIAN, R. M. HAKOPIAN AND N. M. BEYLERIAN

The reaction between diethanolamine (DEA) and acrylonitrile (AN) or acrylamide (AA) both in dimethylformamide (DMF) solution and in aqueous medium over 20—40°C temperature range have been studied. It has been shown that the reactions are bimolecular showing first order in respect of the reagents. In aqueous solutions the values of the reactions constants markedly higher than those in DMF solutions because of the differences of the solutions polarities. The method of chromatographic separation of the starting secondary amines from the reaction products—the corresponding tertiary amines—has been developed. The products of the reaction in couple with benzoyl peroxide or potassium persulfate initiate polymerization of AN in DMF solutions and AA in aqueous solutions. It has been shown that the products of AN + DEA reaction are less active than those of AA + DEA one.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бейлерян Н. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1971, № 1, с. 128.
2. Симонян Г. С.—Кинетика полимеризации акрилонитрила в растворе, инициированной окислительно-восстановительной системой перексид бензонил-аминоспирты. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1988.
3. Акопян Р. М.—Изучение кинетики и механизма радикалообразования при окислении триэтил-, диэтилэтанол-, этилдиэтанол- и триэтаноламинов персульфатом калия в водных растворах. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, ЕГУ, Ереван, 1979.
4. Химия алкенов/под ред. С. Патая. Химия, 1969, с. 272.
5. Симонян Г. С., Бейлерян Н. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1989, № 1, с. 161.
6. Горонцевы А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М.—Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л., Химия, 1972.

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ АКРИЛОНИТРИЛ-ПИПЕРИДИН И АКРИЛОНИТРИЛ-МОРФОЛИН В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ И ВОДЕ

Г. С. СИМОНЯН, Р. М. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 X 1990

Определены константы скоростей реакций акрилонитрила с пиперидином и морфолином в температурном интервале 20—40°, в растворе диметилформамида и воде. С учетом литературных данных о реакциях персульфата калия с пиперидином и морфолином показана несостоятельность утверждения о том, что эти бипарные системы инициируют полимеризацию виниловых соединений. На примере акрилонитрила показано, что полимеризация инициируется системами персульфат калия—третичные амины (продукты взаимодействия акрилонитрила с пиперидином и морфолином).

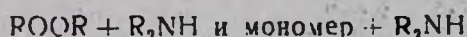
Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Для полимеризации виниловых мономеров при комнатной температуре широко используются инициирующие системы амины—пероксид. В работе [1] установлена корреляция между потенциалом ионизации аминов и логарифмом константы первичного акта их окисления персульфатом калия в водных и пероксидом в неводных растворах.

$$K = A \pm BJ,$$

причем знак «+» характерен для реакций, протекающих преимущественно по нерадикальному механизму, а знак «—» — по радикальному.

Реакции с участием аминов, для которых потенциал ионизации $J > 8$ эВ, протекают преимущественно по нерадикальному механизму, а в случае $J < 8$ эВ — в основном по радикальному механизму. В работе [2] показано, что реакции персульфата калия (ПК) с пиперидином (ПП) и морфолином (МФ) протекают по нерадикальному механизму (т. к. $J > 9$ эВ), т. е. указанные системы в принципе не должны инициировать процесс полимеризации. Согласно же работе [3], системы ПК—ПП и ПК—МФ инициируют полимеризацию виниловых мономеров. Причину противоречия, очевидно, можно объяснить тем, что виниловые мономеры взаимодействуют со вторичными аминами [4, 5] с образованием соответствующих третичных аминов, а последние могут конкурировать с исходными вторичными аминами в реакциях с ПК. Поэтому возникает необходимость определения и сравнения скоростей реакций:



В качестве мономера нами использованы акрилонитрил (АН), хорошо растворимый в ДМФ и ограниченно в воде ~ 10% (1,5 М), в качестве вторичного амина — ПП и МФ, а ROOR — персульфат калия.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Очистка исходных веществ проводилась согласно работе [6]. Реакция вторичный амин-виниловый мономер протекает с уменьшением объема, поэтому скорость реакции определялась методом дилатометрии. Для перехода от единицы скорости в *см/время* к *моль/л. время* поступали следующим образом. После завершения реакции ($[AN]_0 \gg [ПП]_0$; $[AN]_0 \gg [МФ]_0$) к смеси добавлялось определенное количество динитрилаэнонмасляной кислоты (ДАК). Определялась начальная скорость полимеризации, по которой рассчитывалась остаточная концентрация АН с учетом израсходованного количества АН и понижения столба жидкости в капилляре дилатометра. Продукты реакции определялись методом тонкослойной хроматографии.

При изучении реакции АН—ПП в среде ДМФ получен закон скорости

$$W = K[АН][ПП] \quad (\text{рис. 1})$$

Аналогичный закон получен и для реакции АН+МФ, т. е. порядок этих реакций в среде ДМФ является вторым, по компонентам реакции—первым. Рассчитанные значения $K_{\text{ДМФ}}^{40^\circ}$ составляют $7,20 \cdot 10^{-4}$ и $1,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, соответственно. Исследовано влияние температуры на скорость реакций АН+ПП и АН+МФ в среде ДМФ при $[АН] = 1,5 \text{ M}$, $[ПП] = [МФ] = 0,75 \text{ M}$ (табл. 1).

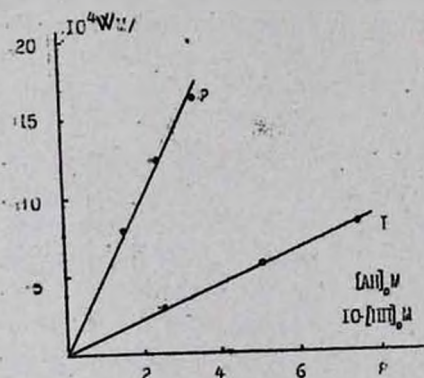


Рис. Зависимость скорости реакции АН—ПП: 1 — от $[ПП]$ при $[АН] = 1,5 \text{ M}$, 2 — от $[АН]$ при $[ПП] = 0,75 \text{ M}$ в растворе ДМФ при $t^\circ = 40^\circ$.

Таблица 1
Зависимость скоростей реакций АН + ПП (W_1) и АН + МФ (W_2) от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	20	30	40
$W_1 \cdot 10^4 \text{ M/c}$	5,92	7,00	8,12
$W_2 \cdot 10^4 \text{ M/c}$	1,04	1,30	1,51

Рассчитанные по этим данным $E_{\text{эф}}$ для реакции АН—ПП и АН—МФ составляют $12,5 \pm 0,6$ и $10 \pm 0,5 \text{ кДж/моль}$, соответственно.

Сравнение значений скоростей изученных реакций показывает, что $W_{\text{АН+ПП}} > W_{\text{АН+МФ}}$, что может явиться следствием различия основностей ПП и МФ, константы основностей которых $K_{\text{ПП}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$ и $K_{\text{МФ}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ [7].

Указанные реакции проводились и в водной среде. Показано, что закон скорости реакции АН+ПП и АН+МФ при переходе от ДМФ в водной среде не меняется. Однако скорость реакций в водной среде

в 10 раз больше скорости в ДМФ. Это объясняется тем, что первой стадией реакции мономер-вторичный амин является образование ионной пары, чему благоприятствует полярность среды, значение диэлектрической проницаемости $D_{H_2O} = 8$, $D_{DMF} = 37$. Для обнаружения продуктов реакции АН—ПП [β -пиридилпропионитрил (β -ПППН)] и АН—МФ [β -морфолилпропионитрил (β -МФПН)] применялся метод тонкослойной хроматографии. Использовались пластинки «Silufol UV-254», элюент—1,4-диоксан-бензол-насыщенный водный раствор аммиака в соотношении 3:3:0,5 и 3:0,5:5. Хроматограммы проявлялись парами йода. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Амин	ПП	β -ПППН	МФ	β -МФПН
R_f (3:3:0,5)	1,5	6,8	2,0	7,0
R_f (3:0,5:0,5)	2,0	7,8	3,0	8,0

В работе [3] показано, что константа скорости реакции ПК—ПП в воде при 30° равна $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, а по нашим данным, константа скорости реакции ПП-АН при тех же условиях— $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Для реакции ПК—МФ в воде при 40° константа скорости равна $6,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, а для реакции МФ-АН при тех же условиях— $1,16 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Учитывая, что концентрация мономера (АН) в полимеризационной системе на 2—3 порядка выше концентрации ПК, можно считать, что вторичные амины ПП и МФ в основном будут реагировать с мономером (АН), а продукт этой реакции (третичный амин) будет реагировать с ПК и инициировать полимеризацию мономера.

Следовательно, утверждение в работе [3] о том, что инициатором полимеризации виниловых мономеров является система ПК—вторичные амины (ПП, МФ), неверно. В действительности, инициатором реакции является ПК-третичный амин (продукт реакции мономер+вторичный амин).

ՀԻԱՅՐՆ ԵՎ ԴԻՄԵԹԻԼՅՈՐՄԱՄԻԴԻ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼ-ՊԻՊԵՐԻԴԻՆ ԵՎ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼ-ՄՈՐՖՈԼԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ռ. Ծ. ՀԱՎՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼՐՅԱՆ

20—40° ջերմաստիճանային տիրույթում որոշված է ջրային և դիմեթիլ-ֆորմամիդի լուծույթներում ալրիլումիտրիլ (ԱՆ)-պիպերիդին (ՊՊ) և ԱՆ-մորֆոլին (ՄՖ) ռեակցիաների արագության հաստատունները: Հաշվի առնելով վալիումի պերսուլֆատ (ԿՊ)-ՊՊ և ԿՊ-ՄՖ ռեակցիաների արագությունների հաստատունների դրական տվյալները և սույն աշխատանքում ստացված կինետիկական պարամետրերը, ցույց է տրված, որ վինիլային մոնոմերների պոլիմերման հարուցողը ոչ թե ԿՊ-ՊՊ կամ ԿՊ-ՄՖ համակարգերն են, այլ ԱՆ-ՊՊ և ԱՆ-ՄՖ ռեակցիաների արգասիք հանդիսանող երրորդային ամին-ԿՊ համակարգը:

THE KINETICS OF THE REACTIONS ACRYLONITRILE-PIPERIDINE AND ACRYLONITRILE-MORPHOLINE IN DIMETHYLPHORMAMIDE AND WATER MEDIUM

G. S. SIMONIAN, R. M. HAKOPIAN and N. M. BEYLERIAN

The rates constants of the title reactions over 20–40° temperature range have been determined. Taking into account the literature data about the reactions between potassium persulfate and piperidine or morpholine it has been shown the bankruptcy of the assertion that those binar systems initiate polymerization of vinyl monomers. On example of acrylonitrile it has been shown that polymerization is induced by potassium persulfate-tertiary amines initiating systems (the products of interaction between acrylonitrile and piperidine or morpholine).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1971, № 1, с. 129.
2. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Есаян Г. А. — ДАН АрмССР, 1967, т. 44, № 4, с. 171.
3. Fend Xinde, Guo Xingui, Qiu Kunyuan — Гао юньцзы сюэбао. Acta Polym. Sin. 1987, № 5: p. 327. ГЖХ. 6 412, 1988.
4. Бюлер, Пирсон Д. — Органические синтезы, М., Мир, 1973, т. 1, с. 531.
5. Химия алкенов/под ред. С. Патая. М., Химия, 1969, с. 260.
6. Торонцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. — Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л., Химия, 1972.
7. Альберт А., Сергент Е. — Константы ионизации кислот и оснований, 1964, с. 137.

Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 344–350 (1991 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 620.193.423

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ—НОВЫЙ СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ИХ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ

В. Н. ОВЧИЯН, А. Р. ОГАНЕСЯН, Л. М. АВАНЕСОВА,
С. Е. АГАБАБЯН и Ц. Р. СТЕПАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 26 VI 1990

Описаны теоретические предпосылки и содержание нового высокоэффективного метода повышения коррозионной стойкости легированных сталей в неокислительных кислотных средах, основанного на предварительной электрохимической обработке их поверхности в силикатных щелочных растворах.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 13.

Одно из ведущих направлений создания методов защиты металлов и сплавов от коррозии связано с использованием способности этих материалов пассивироваться в определенных условиях.

Известно, что подавляющее большинство применяемых в технике металлических конструкционных материалов термодинамически весьма активно. Поэтому они достаточно легко вступают во взаимодействие с компонентами окружающей их среды и окисляются.

Часто поверхностные продукты коррозии, сами являясь результатом коррозионного процесса, предохраняют металл от последующего окисления. Иными словами, металлы и сплавы в определенных условиях приобретают высокую коррозионную стойкость благодаря образованию на их поверхности нерастворимых (или труднорастворимых) пленок окисной, гидроокисной или солевой природы.

Однако степень запассивированности или устойчивость пассивного состояния зависит от качества защитной пленки. Между тем, эти пленки далеко не идеальны по своей структуре и в электрохимическом отношении являются гетерогенными. Они имеют массу дефектов, которые существенно влияют на коррозионное поведение металла в целом. Так, известно, что компактный окисел Cr_2O_3 обладает чрезвычайно высокой устойчивостью в кислотах. Однако поверхностная пленка того же состава часто не обеспечивает достаточную коррозионную стойкость легированной стали, что объясняется дефектностью структуры защитной пленки.

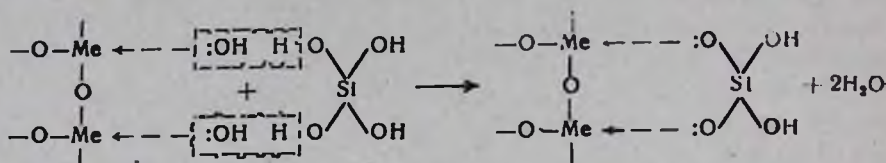
Исключить полностью эти дефекты практически невозможно, поскольку их возникновение обусловлено, в соответствии с принципом ориентационного соответствия структуры металла и возникающей пленки, несовершенством поверхностной структуры металла, с одной стороны, и возникновением дефектов в самой пленке в процессе ее формирования,—с другой.

Наличие дефектных участков, их характер, число и размеры определяют степень противокоррозионной устойчивости металла.

Изучение коррозионно-электрохимического поведения железа и углеродистой стали в щелочном и силикатном щелочном растворах (рис. 1), [1, 2] позволяет сделать следующие основные выводы: а) Указанные металлы в изученных условиях склонны к пассивации вследствие электрохимического образования защитной окисной пленки (приблизительно при потенциалах точек В и В'). Область пассивного состояния (СД и С'Д') достаточно обширна—примерно от $-0,8$ до $0,4$ В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения). б) Скорость коррозии металла в пассивном состоянии в силикатном щелочном растворе заметно ниже, чем в чисто щелочном растворе (ср. K_1 и K'_1); в состоянии же активного растворения (при потенциалах отрицательнее потенциалов точек В и В') эта величина оказывается относительно выше. в) Идентичность характера кривых в обоих растворах свидетельствует об идентичности природы соединения, ответственного за пассивацию металла.

В чисто щелочном растворе отдельные участки тонкой пассивной пленки с дефектной структурой, обладая наименьшей степенью насыщения свободных валентностей, становятся активными центрами предпочтительной адсорбции гидроксил-ионов.

В условиях воздействия силикатного щелочного раствора на этих участках в дальнейшем происходит адсорбционно-химическое взаимодействие окисла с силикатными ионами, обладающими донорными свойствами. В первую очередь адсорбируются мономерные ионы SiO_4^{4-} как наиболее подвижные. Этому способствует также близость значительных расстояний между ионами металла (например, Fe, Cr и Ni) в окисле и атомами кислорода в мономерном силикатном ионе (0,27 нм).



В результате происходит залечивание структурно несовершенных участков пассивной пленки, приводящее к повышению устойчивости пассивного состояния [2—4]. Далее на образовавшемся силикатном соединении происходит конденсация как мономерных, так и более сложных силикатных ионов.

Установлено [5], что роль силикатных ионов в усилении пассивного состояния заключается в образовании гидросиликатов сложного состава на отдельных, энергетически более выгодных участках поверхностной пленки пассивного металла. В результате этого пассивное состояние металла в силикатных щелочных растворах определяется уже более качественной окисной пленкой с меньшим числом дефектов.

Аналогичным образом силикатные щелочные растворы влияют на коррозионно-электрохимическое поведение ряда других металлов, в частности, хрома (рис. 2), никеля, молибдена и легированных этими элементами сталей [6, 7]. Следует лишь добавить, что особенностью кривых скорость коррозии—потенциал для хрома является более отрицательное значение начала пассивации и менее протяженная область пассивного состояния.

Накопленный экспериментальный материал делает правомерной следующую постановку вопроса: коль скоро металл в силикатном щелочном растворе приобретает высокие противокоррозионные свойства, то насколько это пассивное состояние будет устойчивым в иных, более агрессивных в коррозионном отношении условиях. Анализ и обобщение полученных данных послужили основой для разработки новых методов защиты легированных сталей от коррозии путем предварительной электрохимической обработки их поверхностей в силикатных щелочных растворах.

Предварительная электрохимическая пассивация легированных сталей в соответствии с разработанным способом повышает их коррозионную стойкость в более агрессивных средах [4, 8] (например, в неокислительных кислотных растворах) вопреки известным данным, полученным при традиционных способах пассивирования [9, 10]. Сущность описываемого нового электрохимического способа пассивирования поверхности легированных сталей заключается в последова-

тельной потенциостатической поляризации сталей в силикатных щелочных растворах при некоторых, характерных для сталей, потенциалах [13], а именно, сначала при потенциале $-1,05 \div -0,95$, затем дополнительно при $0,60 \div 0,65$ и $-0,15 \div -0,25$ В.

В качестве силикатного щелочного раствора был взят раствор, содержащий $10 \div 15$ г/л NaOH, с силикатным модулем $(0,5 \div 1):1$; температура $70 \div 80^\circ$, продолжительность на каждом этапе $15 \div 45$ мин (стационарный потенциал сталей в указанных условиях составляет $-0,3$ В).

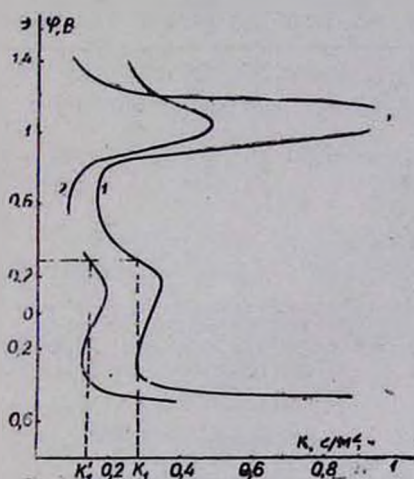


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии-потенциал для железа в растворах г/л: 300 NaOH (1) и 300 NaOH + 15 SiO₂.

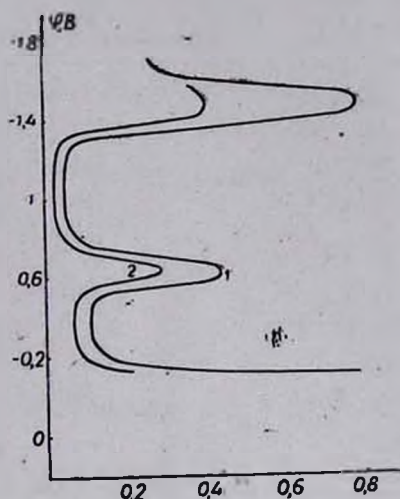


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, для хрома.

Исходя из особенностей электрохимического поведения Fe и Cr, отражающихся на свойствах хромистой стали в целом, при катодных потенциалах $-1,05 \div -0,95$ В индивидуальное Fe находится в состоянии активного растворения (рис. 1), а Cr — в пассивном состоянии (рис. 2). Благодаря этому на 1-ом этапе поляризации достигается преимущественное растворение поверхностного Fe, обогащение поверхности стали хромом и частичное (неполное) его окисление.

Последующая поляризация при потенциалах пассивного состояния хромистой стали ($0,6 \div 0,65$ В) [7] способствует формированию качественного поверхностного слоя с высокими защитными свойствами. Предполагается, что эти свойства стали сообщаются образующейся смесью окислов Fe и Cr шпинельной структуры с близкими химическими составами и электрохимическими свойствами [12].

Заключительная стадия выдержки при анодных потенциалах в пределах $-0,15 \div -0,25$ В, близких к стационарному, способствует стабилизации полученного защитного слоя.

В результате электрохимической обработки легированные стали приобретают чрезвычайно высокую коррозионную стойкость в серной (до 50%) и соляной (до 5%) кислотах, сохраняющуюся достаточно долго.

Устойчивость пассивного состояния оценивали как по скорости коррозии, так и по времени до начала интенсивного растворения сталей. По этим показателям описанный способ обработки намного эффективнее известных, что подтверждается данными табл. 1 и 2.

Таблица 1

Влияние электрохимической обработки на скорость коррозии ($г/м^2 \cdot ч$) легированных сталей в растворах кислот (температура: 21–22°, продолжительность испытания 24 ч)

Марка стали	10% HCl		6% H ₂ SO ₄		30% H ₂ SO ₄	
	без обработки	после обработки	без обработки	после обработки	без обработки	после обработки
08X17T	3.7	0.03	10.9	0.006	—	—
14X17H2	3.0	0.03	16.1	0.005	—	—
15X25T	8.4	0.08	4.5	0.005	—	—
12X18H10T	0.9	0.003	—	—	12.8	0.01

Таблица 2

Марка стали	Коррозионная среда, %	Продолжительность пассивного состояния при скорости коррозии 0,03 + 0,18 $г/м^2 \cdot ч$ согласно способу	
		предлагаемому	известному [13]
08X17T	Олеяная кислота		
	1	41 сут	11 ч
	2	9 сут	—
	3	14 ч	—
15X25T	Серная кислота		
	10	29 сут	—
	50	56 сут	—
	50	63 сут	—

Данные табл. 2 показывают время, в течение которого в кислотных растворах сохраняется устойчивое пассивное состояние легированных сталей после их предварительной электрохимической обработки, а также после обработки по известному способу [13] (стали без предварительной пассивации сразу же после их погружения в кислотные растворы начинают интенсивно растворяться).

Отдельные образцы сталей после электрохимической обработки проявили «рекордную» по продолжительности стойкость в растворах кислот: сталь 08X17T в 2% HCl—до 27 суток; сталь 15X25T в 5% HCl—до 200 ч; сталь 14X17H2 в 10% H₂SO₄—до 2 лет; сталь 12X18H10T в 50% H₂SO₄—2,5 года.

Одновременно следует отметить, что анодное пассивирование, согласно близкому по сути известному способу [13], позволяет сохранить

устойчивое состояние лишь в течение 11 ч, после чего наступает интенсивное растворение хромистой стали.

Описанный способ электрохимической обработки поверхности легированных сталей, отличающийся высокой эффективностью, может служить основой для модификации и улучшения способа, в частности, путем последующей сразу же после катодной обработки при потенциалах $-1,05 \div -0,95$ В термической обработки в воздушной атмосфере при температурах выше 150° в течение $1 \div 1,5$ ч. При этом увеличивается время сохранения пассивного состояния в неокислительных кислотных растворах.

ԼԵԳԻՐԱՑՎԱԾ ՊՈԼՊԱՏՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ԷԼԵԿՏՐԱԲԻՄԱԿԱՆ ՄՇԱԿՈՒՄԸ ՈՐՊԵՍ ԿՈՌՈԶԻՈՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ԲԱՐՁՐԱՑՄԱՆ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

Վ. Ն. ՕՎՉԻԱՆ, Հ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍԻԱՆ, Լ. Մ. ԱՎԱՆԵՍՈՎԱ, Ս. Ե. ԱԳԱԲԱԲԻԱՆ և
Ց. Ռ. ՍՏԵՓԱՆԻԱՆ

Նկարագրված են չօքսիդացնող թթվային լուծույթներում լեգիրացված պողպատների կոռոզիոն կայունության բարձրացման նոր քարձր արդյունավետությամբ եղանակի տեսական նախադրյալները և էությունը: Եղանակը հիմնված է սիլիկատալկալիական լուծույթներում պողպատների մակերեսների նախնական էլեկտրաքիմիական մշակման վրա:

A NEW METHOD OF THE INCREASE OF CORROSION-RESISTANCE OF THE ALLOYED STEELS BY SURFACE ELECTROCHEMICAL TREATMENT

V. N. OVCHIAN, H. R. HOVHANNISIAN, L. M. AVANESOVA,
S. E. AGHABABIAN and Ts. R. STEPANIAN

The theoretical reasons and the essence of a new high-effective method of the increase of corrosion-resistance of the alloyed steels in non-oxidative acid media, based on preliminary electrochemical treatment of their surfaces in silicate alkaline solutions, have been described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Овчян В. Н., Восканян С. С. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 5, с. 380.
2. Овчян В. Н., Восканян С. С., Даниелянц Э. С., Аванесова Л. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 393.
3. Овчян В. Н., Оганесян А. Р. — Тезисы докл. 7-й Закавказской конференции по адсорбции и хроматографии, Тбилиси, 1983, с. 15.
4. Оганесян А. Р., Овчян В. Н. — Арм. хим. ж., 1982, т. 40, № 12, с. 737.
5. Степанян Ц. Р., Зулумян Н. О., Анакян Э. Х., Оганесян А. Р., Овчян В. Н. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 5, с. 255.
6. Овчян В. Н., Аванесова Л. М., Седракян С. М., Даниелянц Л. С., Захарян А. В. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 88.
7. Овчян В. Н., Даниелянц Л. С., Седракян С. М., Аванесова Л. М., Захарян А. В. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 93.
8. Оганесян А. Р., Овчян В. Н. — Тезисы докл. конференции «Современные методы борьбы с коррозией в машиностроении», Ереван, 1987, с. 38.
9. Mah ... J. L., N'atseu N. A. — Trans. Electrochem. Soc., 1946, v. 89, p. 167.

10. Томашов Н. Д., Розов Л. К., Альтовский Р. М., Москвичева А. Ф.—Коррозия и защита сталей. М., Машгиз, 1959, с. 198.
11. Авт. свид. 1541310 (1987), СССР/Овчян В. Н., Аванесова Л. М., Агабабян С. Е., Степанян Ц. Р.—Бюлл. изобр., 1990, № 5.
12. Оганесян А. Р., Овчян В. Н.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 363.
13. Заявка Японии № 57-155395, 1982—РЖ «Коррозия и защита от коррозии», М., № 1, 1984.

Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 350—355 (1991 г.)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СОСТОЯНИЕ МЕТИЛОВОГО КРАСНОГО В ТРЕХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР СУЛЬФАТА АММОНИЯ—АЦЕТОН—ГЕКСАН

В. А. ФРАНКОВСКИЙ, М. С. БОНДАРЕНКО и Э. Т. ОГАНЕСЯН

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко
Пятигорский НИИ курортологии и физиотерапии

Поступило 18 VII 1989

Изучено экстракционное поведение метилового красного в трехфазной системе водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан. Экспериментально установлено влияние химического состава фаз, добавок сульфата аммония на спектральные характеристики красителя (λ_{max} и Σ).

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 10.

Ранее [1] было показано, что трехфазная экстракционная система (ТЭС) типа водный раствор хлорида натрия—ацетонитрил—гексан успешно применяется для анализа сточных вод текстильных предприятий, содержащих красители и ряд других органических веществ. В работе [2] описано влияние изменения химического состава фаз на спектральные характеристики красителей (λ_{max} и Σ).

Эти данные [1, 2] относятся к поведению красителей в системе водный раствор NaCl—ацетонитрил—гексан. Несомненный интерес представляют результаты исследований поведения красителей в ТЭС водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан, т. к. в этих системах органические вещества, в том числе и красители, распределяются не только между водной и средней фазами системы, но и при определенных условиях экстрагируются в фазу гексана.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные о влиянии химической природы равновесных фаз, pH и солевого фона на оптические электронные спектры метилового красного, распределяющегося между тремя жидкими фазами: водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан.

Реагенты и растворы. Гексан и ацетон очищали по методике [3]. Исходный $1,5 \cdot 10^{-4}$ М раствор метилового красного готовили растворением точной навески предварительно очищенного красителя в перегнанном этаноле. Спектры регистрировали на спектрофотометре «СФ-26», используя кварцевые кюветы с толщиной слоя 10,03 мм. Необходимые значения pH создавали с помощью 2,5 М раствора H_2SO_4 или 7,5 М раствора NaOH («х.ч.») и контролировали стеклянным электродом на иономере «ЭВ-74». В качестве высаливателя использовался сульфат аммония («ч.д.а.»).

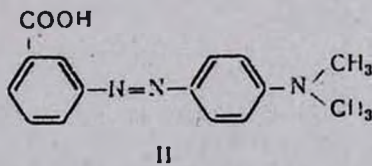
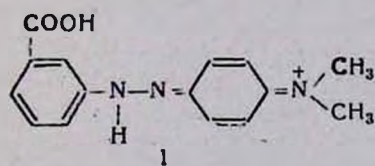
Методика эксперимента. В делительную воронку емкостью 50 мл вводили 11 мл 2,3 М водного раствора сульфата аммония, 0—2 мл 2,5 М раствора H_2SO_4 или 7,5 М раствора NaOH для создания определенного значения pH, воду в таком количестве, чтобы объем водной фазы был равен 13 мл, 1 мл этанольного раствора метилового красного, 8,5 мл ацетона и 7,5 мл гексана. Содержимое воронки перемешивали 5 мин, после расслаивания фазы разделяли, в водной фазе определяли pH. Содержание красителя контролировалось во всех трех фазах.

Результаты и их обсуждение

Вопросы применения электронной спектроскопии для изучения строения органических соединений в настоящее время достаточно хорошо освещены в литературе [4—9]. Эти сведения были использованы нами при анализе полученных данных.

Из большого числа используемых нами органических веществ для детального изучения состояния в водной и органических фазах выбор был остановлен на метиловом красном—представителе азокрасителей, меняющем свою окраску в зависимости от кислотности среды. Этот краситель при определенных условиях экстрагируется и в ацетоновую, и в гексановую фазы ТЭС.

В кислых растворах метиловый красный находится в виде протонированной формы (I), в нейтральных и щелочных растворах—в молекулярной форме (II).



Максимум поглощения протонированной формы красителя находится при длине волны 520, а его молекулярной—при 430 нм [10].

При изучении экстракционного поведения метилового красного в системе водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан было установлено, что в кислой области он распределяется между ацетоновой и гексановой фазами, а начиная с pH 7,8 и выше количественно извлекается в среднюю (ацетоновую) фазу трехфазной системы (рис. 1). Экспериментально установлено, что в ацетоновую и гекса-

новую фазы извлекаются различные формы красителя (табл.). Из таблицы видно, что в кислой области в фазе ацетона находится протонированная форма метилового красного, на что указывают максимумы на кривой светопоглощения. Эти максимумы находятся при длине волны от 505 до 510 нм, что очень близко к максимуму кривой светопоглощения водного раствора (520 нм). В то же время в верхнюю (гексановую) фазу системы извлекается соединение, имеющее максимум светопоглощения при 480 нм. Учитывая, что ионные структуры не экстрагируются неполярными растворителями, каковым является гексан, этот максимум поглощения можно однозначно отнести к молекулярной форме метилового красного.

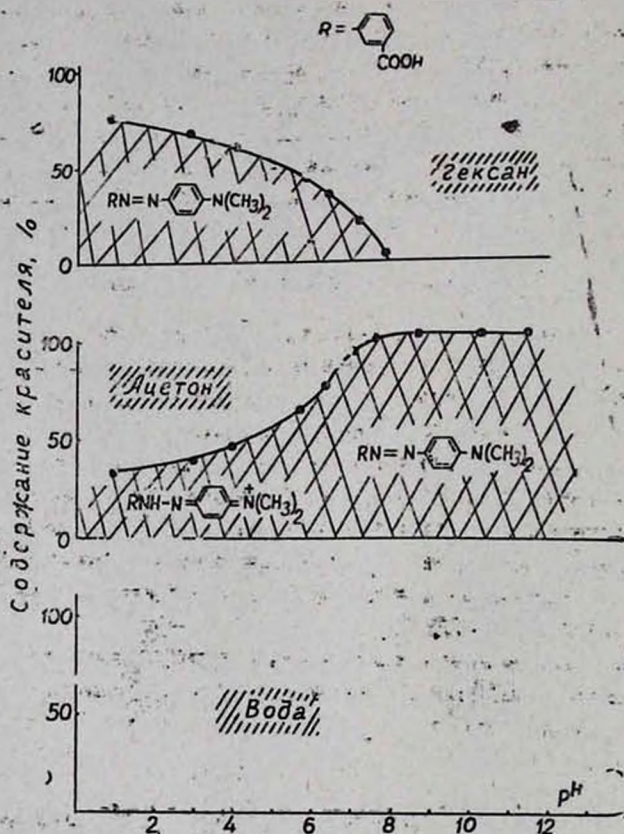


Рис. 1. Распределение метилового красного между тремя фазами: 27 М водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — ацетон — гексан. Исходная концентрация метилового красного $1,5 \cdot 10^{-4}$ М. Сбъем фаз по 10 мл. Время контактирования фаз 5 мин.

Повышение концентрации сульфата аммония с 0 до 0,4 моль/л приводит к постепенному росту интенсивности окраски раствора метилового красного примерно на 20% (рис. 2). Одновременно с этим максимум поглощения кривой смещается в красную область на 15—20 нм. В интервале концентрации сульфата аммония 0,4—0,9 моль/л интенсивность окраски раствора метилового красного не претерпевает существенных изменений.

Резкий спад интенсивности окраски на 30% происходит при концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от 0,9 до 1,15 моль/л и она остается на уровне 82—84% от первоначальной интенсивности при дальнейшем росте концентрации сульфата аммония до 1,5—2,7 моль/л. Водно-ацетоновые растворы метилового красного в зависимости от концентрации сульфата аммония характеризуются почти симметричной полосой $\pi-\pi^*$ -переходов с максимумом от 485 до 505 нм. При концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, лежащей в пределах 0,75—1,05 моль/л, выделяются две составляющие этой полосы при 495 и 505 нм.

Таблица

Положение максимумов кривых поглощения растворов метилового красного в воде, фазе II и фазе III ТЭС 2,7 М водный раствор сульфата аммония — ацетон — гексан

рН	Максимум светопоглощения, λ , нм		
	водного раствора	фазы II	фазы III
0,85	505	510	485
1,42	505	518	490
3,70	500	505	490
5,78	420	412	480
7,65	420	408	490
8,37	420	405	480
11,75	420	404	480

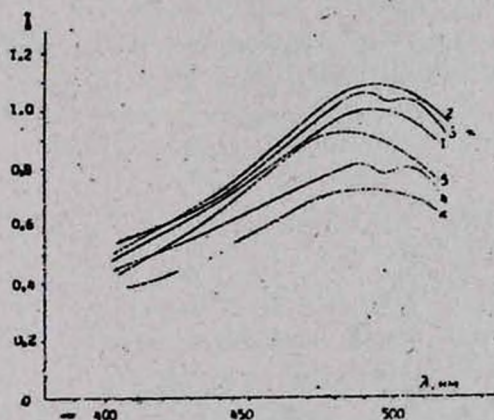


Рис. 2. Влияние концентрации сульфата аммония на положение максимума кривой светопоглощения водно-ацетонового раствора метилового красного. Исходная концентрация метилового красного $45 \cdot 10^{-5}$ М. Содержание ацетона в растворе 50%. Концентрация сульфата аммония: 0,15 (1), 0,45 (2), 0,75 (3), 1,05 (4), 0 (5), 1,35 (6) моль/л.

При увеличении содержания ацетона в смеси примерно до 30—35% вначале наблюдается заметное увеличение молярного коэффициента поглощения (Σ) (рис. 3). Дальнейшее повышение содержания аце-

тона в водно-органической смеси сопровождается ослаблением интенсивности окраски раствора метилового красного. Одновременно с этим происходит сдвиг максимума кривой поглощения в коротковолновую область с 520 до 480 нм.

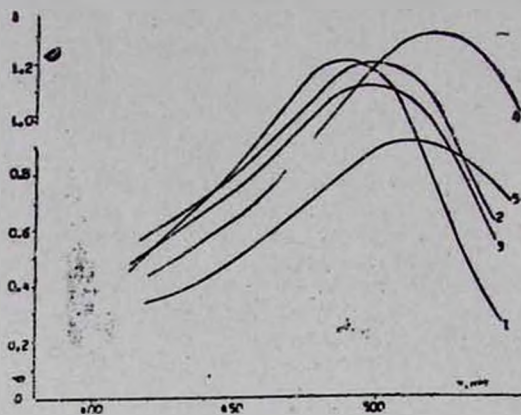


Рис. 3. Зависимость оптической плотности водно-ацетонового раствора метилового красного от процентного содержания в растворе ацетона %: 1 — 100, 2 — 60, 3 — 50, 4 — 30, 5 — 5. Исходная концентрация метилового красна $0.45 \cdot 10^{-5}$ М.

ԱՄՈՆԻՈՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ԶԲԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹ-ԱՑԵՏՈՆ-ՀԵՔՍԱՆ ԵՌԱՅԱԶ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՐՄՐԻ ՎԻՃԱԿԸ ԵՎ ԲԱՇԽՈՒՄԸ

Վ. Ա. ՖՐԱՆԿՈՎՍԿԻ, Մ. Ս. ԲՈՆԴԱՐԵՆԿՈ Լ Է. Տ. ՀՈՎՀԱՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ամոնիումի սուլֆատի ջրային լուծույթ-ացետոն-հեքսան եռաֆազ համակարգում մեթիլային վարմրի էքստրակցիոն վարքը: Հաստատված է ֆազերի քիմիական բաղադրություն, ամոնիումի սուլֆատի լրացումների ազդեցությունը ներկանյութի սպեկտրալ բնութագրի վրա (D_{max} և Σ)

DISTRIBUTION AND THE STATE OF METHYL RED IN THREE-PHASE SYSTEM: AQUEOUS SOLUTION OF AMMONIUM SUAFATE—ACETONE—HEXANE

V. A. FRANKOVSKIY, M. S. BONDARENKO and E. T. HOVHANISSIAN

Extraction of methyl red in three-phase system: aqueous solution of ammonium sulfate—acetone—hexane has been studied. Influences of pH medium as well as ammonium sulfate additives on electron spectra of acetone and hexane solutions have been investigated.

It has been found that on quantitative determination of methyl red in the three-phase system the standart solutions, modelling the phases being in equilibrium after distribution is over, ought to be used.

Լ Ի Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. Франковский В. А., Пятницкий И. В., Тарасевич В. Ю. —ЖАХ, 1988, т. 43, № 12, с. 2151.

2. Франковский В. А., Тарасевич В. Ю. — ЖАХ, 1989, т. 44, № 3, с. 503.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Фж., Тупс Э. — Органические растворители. М., ИЛ, 1958, 518 с.
4. Киприанов А. И. — Введение в электронную теорию органических соединений. Киев, Наукова думка, 1975, с. 192.
5. Теренин А. Н. — Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л., Наука, 1967, с. 616.
6. Рао Р. Н. Р. — Электронные спектры в химии. М., Мир, 1964, с. 264.
7. Штерн Э., Тиммонс К. — Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М., Мир, 1974, с. 296.
8. Саввин С. Б., Кузин Э. Л. — Электронные спектры и структура органических реагентов. М., Наука, 1974, с. 278.
9. Гордон П., Грегори П. — Органическая химия красителей. М., Мир, 1987, с. 344.
10. Альбота Л. А., Альбота И. Л. — Укр. хим. ж., 1989, т. 55, № 3, с. 278.

Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 355—358 (1991 г.)

УДК 543.846

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В ГАЛОГЕН- И ГЕТЕРОАТОМСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ. IV.

Э. Г. ШАМАМЯН, С. М. АТАШЯН и М. Г. ВОСКАНЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 18 VI 1990

Продукт термического разложения перманганата калия предложен для использования в качестве катализатора сжигания и поглотителя для галогенов и их соединений, кислых оксидов, что дает возможность определить С и Н в органических соединениях, содержащих С, Н, О, N, S и Hlg в закрытой системе при температуре 1000°.

Табл. 2, библиограф. ссылки 12.

В литературе имеются многочисленные работы, посвященные использованию разных катализаторов сжигания органических веществ для определения углерода и водорода [1—8]. Большое применение в качестве катализатора сжигания получил продукт термического разложения перманганата серебра [9]. Последний, Co_3O_4 [4] и Fe_2O_3 [5] служат также для частичного поглощения продуктов сжигания.

Ранее в качестве катализатора сжигания был предложен продукт термического разложения перманганата калия (ПТРПК) [10]. Авторами установлено, что он является не только лучшим катализатором сжигания, но и универсальным поглотителем. Каталитические свойства последнего нами были использованы для определения С и Н в С-, Н-, О-содержащих кристаллических органических соединениях окислительной деструкцией вещества путем быстрого его сжигания в закрытой системе при 1000° [11].

Как известно, продукт термического разложения перманганата калия при 450—500° в открытой системе количественно поглощает галогены и их соединения, кислые оксиды (NO_2 , SO_2 , SO_3), кроме CO_2

и H_2O . При повышении температуры до $750-800^\circ$ идет частичное разложение поглощенных веществ, что приводит к завышенным результатам анализа [12].

Было интересно изучить поведение универсального поглотителя при сжигании галоген- и гетероатомсодержащих органических соединений в условиях быстрого сжигания в закрытой системе при 1000° [11].

Возможность использования этого катализатора-поглотителя обосновывается тем, что при сжигании в приборе закрытой системы может не произойти изменения поглощенных веществ за 60 с. С этой целью нами проведен «слепой» опыт с использованием в качестве катализатора сжигания Cl-, Br-, N-, S-содержащих органических соединений. Без сжигания какого-либо органического вещества, соблюдая условия выполнения анализа, взвешивали поглотительные аппараты углерода и водорода. Выяснилось, что при минутном нагревании при 1000° разницы в весе поглотительных аппаратов почти нет, или она настолько незначительна, что не влияет на результаты анализа (табл. 1).

Таблица 1

Разница веса поглотительного аппарата, H_2O	Разница веса поглотительного аппарата, CO_2	Температура $^\circ C$
0,061	0,005	10,0
0,070	0,064	
0,049	0,070	
0,063	0,050	
0,067	0,082	
0,055	0,049	

Выяснив поведение поглотителя в «слепых» опытах, мы приступили к сжиганию галоген- и гетероатомсодержащих органических соединений. Поскольку при анализе галогенсодержащих органических соединений выделяющийся галоген является ингибитором реакции окисления углерода до двуоксида, нужно было вести поглощение галогенов в зоне окисления. Цель нашего исследования заключалась в применении такого катализатора-поглотителя. Нами проанализированы галогенсодержащие кристаллические и жидкие вещества. При сжигании жидких веществ возникли определенные трудности. Взятие навески и внесение ее в пробирку сжигания так, как это было предложено нами ранее для кристаллических веществ в алюминиевой фольге [11], нам не удалось. Для осуществления опыта навеску пришлось брать в специальных кварцевых коротких ампулах ($l=16$ мм, $d=3$ мм). Удовлетворительные результаты получены при сжигании вещества лишь в течение 60 с. Результаты анализа некоторых веществ приведены в табл. 2.

Определенный интерес представляет сожжение азотсодержащих органических соединений, при окислении которых образуются оксиды азота и элементарный азот. Азот вместе с током кислорода выходит, а оксид азота в присутствии кислорода переходит в NO_2 . Образующийся NO_2 , соединяясь с поглотителем, образует нитраты марганца и калия, что и было показано на примере с пикриновой кислотой, когда в присутствии катализатора-поглотителя произошло полное поглощение NO_2 .

Таблица 2

Результаты микроопределения С и Н в различных кристаллических и жидких соединениях ($n = 8-10$, $m = 3-5 \text{ мг}$)

Вещество	Вычис. %, C	$\bar{X}$	S		Вычис. %, H	$\bar{X}$	S	ϵ
CICl_2COOH	25,9	25,44	0,086	0,14	3,7	3,22	0,05	0,18
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	41,73	41,77	0,055	0,167	2,44	2,54	0,063	0,113
$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	31,43	31,49	0,0589	0,131	1,31	1,41	0,0399	0,089
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2\text{Cl}$	24,91	24,9	0,073	0,10	1,37	1,50	0,066	0,159
$\text{Cl}-\text{Cl}-\text{Cl}-\text{Cl}-\text{Cl}$								
$(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2\cdot 2\text{HCl}$	56,03	56,11	0,07	0,164	5,44	5,47	0,066	0,151
$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	1,57	1,73	0,0750	0,176	4,04	4,20	0,0463	0,111
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{Cl}_4$	19,02	19,13	0,077	0,174	1,15	1,18	0,049	0,111
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Br Br Br	21,19	21,24	0,0917	0,207	4,12	4,12	0,057	0,129
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2\text{Br}$ Br Cl Cl Cl Cl	19,02	19,12	0,075	0,169	1,05	1,11	0,045	0,101

n — число определений, $\bar{X}$ — среднее арифметическое значение, S — стандартное отклонение, ϵ — абсолютная ошибка среднего арифметического результата.

При анализе серусодержащих органических соединений в вышеуказанных условиях показано, что за 60 с образуются сульфаты, которые далее не подвергаются изменению. Интересно отметить, что предлагаемый способ дает возможность определить С и Н в соединениях, содержащих одновременно Hlg, N и S.

Таким образом, впервые показано, что катализатор-поглотитель (ПТРПК) при сожжении галоген- и гетероатомсодержащих соединений в закрытой системе при 1000° сохраняет каталитические и поглотительные свойства.

Экспериментальная часть

Методику определения, установку и подготовку прибора к анализу, а также сожжение проводили, как описано в работе [11]. навеску органического вещества (3—5 мг) помещали в лодочку из алюминевой фольги или кварцевый капилляр. Туда же вносили 35—

40 мг ранее прокаленного катализатора, помещали фольгу или капилляр на дно кварцевой пробирки и герметично ее закрывали.

Общая продолжительность анализа 20—22 мин. Ошибка определения $\pm 0,3$ абс. %.

ԱՄԵԱՄԵՆԻ ԵՎ ՋՐԱՄԵՆԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՀԱՆՈԳՆԵ ԵՎ ՀԵՏԵՐՈԱՏՈՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՕԳՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ՓԱԿ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ. IV

Է. Հ. ՇԱՄԱՄՅԱՆ, Ս. Մ. ԱՏԱՇՅԱՆ և Մ. Գ. ՎՍԿԱՆՅԱՆ

Առաջարկված է կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման արգասիքը օգտագործել փակ համակարգում որպես այրման կատալիզատոր և հալոգենների ու թթվային օքսիդների կլանիչ: Այս հանգամանքը հնարավորություն է տալիս որոշելու ածխածինը և ջրածինը C, H, O, N, S, Cl, Br պարունակող բյուրեղային և հեղուկ օրգանական միացություններում: Նյութի աղյուսում իրականացվում է կվարցի փորձանոթում, մեկ ռոպեում, 1000°-ում: Պետք է նշել, որ վերականգնող հալոգենները այրման ընթացքում փոփոխության են ենթարկվում: Ածխածինը և ջրածինը որոշում են կշռային եղանակով: Որոշման տեղությունը 22 ռոպե է, բացարձակ սխալը $\pm 0,3$ % է:

MICRODETERMINATION OF CARBON AND HYDROGEN IN HALOGEN AND HETEROATOM CONTAINING ORGANIC COMPOUNDS IN A CLOSED SYSTEM. IV

E. H. SHAMAMIAN. S. M. ATASHIAN and M. G. VOSKANIAN

The product of potassium permanganate thermic decomposition has been suggested as a catalyst of firing and adsorption for halogen and halogen containing compounds, acidic oxides making it possible to determine C and H in organic compounds containing C, H, O, N, S, Hal in a closed system at 1000°C.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Synek L./ Vecera M. — Chem. Listy. 1957. v. 51. № 5-1. p. 2266.
2. Vecera M., Synek L. — Collection Czech. Commun., 1954. v. 23. p. 102
3. Бобранский Б. — Количественный анализ органических соединений. М., 1961.
4. Абрамян А. А., Аташян С. М. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 9, с. 740.
5. Абрамян А. А., Аташян С. М. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 9, с. 699.
6. Kozłowski E., Sirkowska-Zyskowska E. — Microchim. Acta. 1980, v. 1. № 1-2. p. 51.
7. Pezl Vlastimil, Uhelova Jitka — Microchim. Acta. 1979. v. 1. № 5-6. p. 349.
8. Zenda H., Narita K., Konomi H., Kozuge T. — FJKX. 1979. 191-186.
9. Kórbí J. — Chem. Listy. 1955. v. 49. № 658. p. 862.
10. Абрамян А. А., Мегроян Р. А., Кочарян А. А. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1966, т. 19, с. 849.
11. Шамамян Э. Г., Аташян С. М., Восканян М. Г. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 2, с. 125.
12. Реми Г. — Курс неорганической химии. М., Мир, 1963, т. I, II, с. 237, 648.

ХРОМАТО-АТОМНОЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РЕНИЯ (VII) НА ИОНИТОВЫХ СЛОЯХ

Д. С. ГАЙБАКЯН, Г. М. МКРТЧЯН, М. У. ДАВТЯН и К. Дж. ДЖАПАРИДЗЕ

Ереванский государственный университет
Институт геологических наук АН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 IX 1990

Изучено хромато-атомноэмиссионное определение микроколичества рения с применением катионитовых слоев фиксина-50. Установлено, что для количественного определения этого элемента необходимо создать оптимальные условия (концентрацию подвижной фазы, пройденный ею путь и продолжительность процесса). Найдена связь между площадью (S) пятен рения и величиной логарифма его массы ($\lg m$). Правильность разработанного метода уточнена атомноэмиссионным методом.

Установлено, что предложенный ИОТСХ-метод количественного определения рения является быстрым и имеет удовлетворительную точность. Минимальное определяемое количество рения составляет 0,35 мкг.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Определение содержания элементов по площади пятен, образующихся на тонком закрепленном слое ионитов, является наиболее простым и быстрым методом определения микросодержания веществ, но требует строгого соблюдения стандартных условий опыта [1]. По мнению некоторых авторов, ионообменная тонкослойная хроматография (ИОТСХ) мало пригодна в количественном анализе [2]. Этот метод был применен одним из авторов данной статьи при определении микросодержания рения методом ионообменной тонкослойной электрохроматографии (ИОТСЭХ) [3] и теллура ИОТСХ методом [4]. Аналогичные методы для определения микроколичеств рения в литературе не описаны.

В данной работе изучены аналитические возможности и метрологические характеристики методики количественного определения рения (VII) ИОТСХ методом на катионитовых слоях фиксина-50 с атомноэмиссионным окончанием.

Экспериментальная часть

В работе использованы пластинки с закрепленными на пластмассовой подложке тонкими слоями сильнокислотного катионита фиксина-50 (производства Венгерской республики) с толщиной слоя $0,20 \pm 0,02$ мм. В качестве подвижных фаз (ПФ) использованы растворы минеральных кислот (HCl , HClO_4 и HNO_3) разной концентрации. Применяли пластинки как в Na-, так и в H-формах. Для перевода катионитового слоя в H-форму пластинки погружали в 0,1 M раствор HCl , после чего её отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому и высушивали между листами фильтровальной бумаги..

Методика эксперимента

С помощью микрошприца на пластинку размерами $6,5 \times 13$ см на расстоянии 1,0 см от её края наносили стандартные растворы, содержащие 0,25—25 мкг рения (VII). Пластины погружали в хроматографическую камеру, содержащую ПФ, так, чтобы стартовая линия оставалась выше уровня жидкости на расстоянии 0,5 см. Камеру герметично закрывали стеклянной пластинкой.

После перемещения ПФ на 10 см от линии старта пластинки извлекали из камеры, высушивали при комнатной температуре и проявляли хроматограммы, опрыскивая пластинки с помощью пульверизатора 20% раствором хлорида олова (II) в 6 М соляной кислоте, а затем насыщенным водным раствором роданида аммония. При этом зоны рения окрашиваются в оранжевый цвет. Значения R_f и измерения площадей зон рения проводили с появлением окрашенных пятен.

Полученные результаты и их обсуждение

Предварительные опыты показали, что смесь Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) хорошо разделяется в растворах минеральных кислот: HCl, HClO₄, HNO₃ при определенных условиях опытов. Зоны ионов рения в оптимальных условиях имеют компактные эллиптические формы, что можно использовать для количественного определения путем непосредственного измерения площади его пятен. Предварительные опыты показали также, что более компактные и большие площади зон рения получаются при применении солянокислых растворов, которые в дальнейшем используются в качестве ПФ.

Для нахождения оптимальных условий количественного определения нами изучена зависимость площади зон рения от его концентрации при применении 0,75—1,0 М растворов соляной кислоты в качестве ПФ. Как показывают данные таблицы, с увеличением концентрации увеличивается площадь зон ионов рения.

Таблица

Зависимость величины R_f и площади (S) зон ионов
от концентрации рения на слоях фиксирован-50 в Na- и H-формах

Концентрация рения, мг/0,2 мл	ПФ 0,75 М HCl, слой в Na-форме		ПФ 0,75 М HCl, слой в H-форме		ПФ 1 М HCl слой в Na-форме	
	S	R_f	S	R_f	S	R_f
0,4	0,24	0,87	0,36	0,84	0,25	0,86
1,1	0,43	0,87	0,61	0,87	0,25	0,85
2,0	0,47	0,86	0,72	0,87	0,25	0,85
4,0	0,48	0,85	0,8	0,87	0,40	0,86
5,0	0,59	0,85	0,84	0,87	0,4	0,87
10,0	0,72	0,85	0,88	0,87	0,45	0,87
16,0	0,82	0,86	0,89	0,87	0,72	0,87
20,0	0,98	0,87	0,89	0,86	0,72	0,87
25,0	1,06	0,87	0,89	0,85	0,7	0,87

Исследования показали, что в интервале концентрации HCl от 0,75 до 4,0 М сохраняются сферическая или отчасти овальная форма зон ионов рения. Однако при концентрации $> 4,0$ М HCl R_f существенно увеличивается и нарушаются эллиптические формы зон, в результате чего они становятся непригодными для количественного определения рения методом непосредственного измерения площадей их зон на хроматограмме.

Известно, что решающую роль в ТСХ-анализе играет продолжительность процесса, что непосредственно связано с длиной пути, пройденного ПФ. Были испытаны следующие длины пройденных путей. ПФ: 5,0; 7,5; 10,0 и 12,5 см со стартовой линии (рис. 1). Выяснилось, что, чем больше путь миграции ПФ, тем больше площадь зон ионов рения, однако значения их остаются практически постоянными, продолжительность же процессов для различных длин путей миграции составляет соответственно: для 5 см—18 мин; для 7,5 см—45 мин; для 10,0 см—76 мин, а для 12,5 см—155 мин. Практически длина пути больше 10,0 см нецелесообразна.

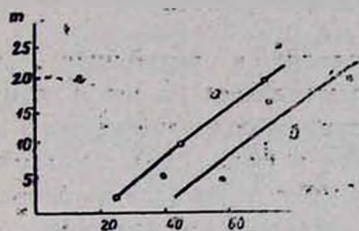


Рис. 1. Зависимость площади пятен (S) на силиконе-50 от массы (m) рения: а) ПФ—1 М HCl , Na форма; б) ПФ—0,75 М HCl , Na форма.

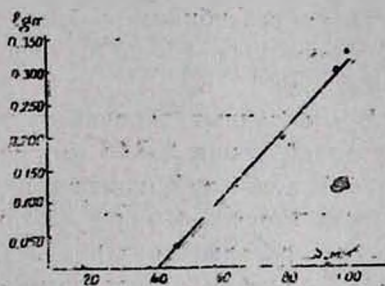


Рис. 2. Градуировочный график зависимости площади пятен (S) от логарифма массы ($\lg m$) рения.

Калибровочная кривая, выражающая зависимость площади пятен (S) зон рения от логарифма его массы ($\lg m$), строилась при соблюдении стандартных условий (ПФ—0,75 и 1,0 М HCl , объем нанесенного раствора рения—0,25 мкл) и использовании серии стандартных растворов, содержащих 0,4:1,0:2,0:4,0; 5,0:10:16; 20; 25 мг/0,25 мл (рис. 2). Такая зависимость имеет прямолинейный характер и может быть выражена формулой:

$$\lg m = A + Bxy$$

где m —масса рения в пятне, мкг; A и B —постоянные, а x и y —наибольшая длина и ширина пятен (мм), соответственно. В наших условиях опытов $A = -0,18$, а $B = 0,05$.

Для контроля полноты разделения Re(VII) и Mo(VI) , V(V) и W(VI) , а также для определения микроколичеств рения в пятне нами выбран атомноэмиссионный метод после снятия испита из зоны пластины.

Одной из основных задач комбинированных методов анализа является снижение предела обнаружения (ПО) элементов, поэтому при разработке методики определения микросодержаний элементов предпочтение отдавалось приемам, обеспечивающим определение наименьших количеств рения.

Одним из преимуществ атомноэмиссионного окончания метода ИОТСХ является исключение влияния вариаций размеров и локализации зон ионов рения на конечный результат анализа.

Предварительными экспериментами установлено усиление спектральных линий рения при смешивании материала пятен с оксидом свинца. При этом пропорция смешивания, дающая максимальное усиление линии, для рения составляет 1:2.

В связи с малой аналитической навеской ионита из зоны пятен (3—5 мг) и необходимостью определения микрограммовых количеств рения предварительными исследованиями выбраны нижеследующие оптимальные условия анализа: длины волн аналитических спектральных линий рения 346,4 и 345,1 нм; дифракционный спектрограф марки «ДФС-8—3» с дисперсией 0,75 Å/мм и шириной щели 20 мкм; фотопластинки сенсibilизированные марки «УФС-3»; генератор «ДГ-2»; сила тока дуги 18—20 А; продолжительность экспозиции спектра 1,5 мин.

В отмеченных рабочих условиях проявляется сверхтонкая структура линий рения 346,05 нм, которая расщепляется на шесть компонентов. В качестве аналитического критерия использована разность почернений второго компонента линий рения и фона (ΔS). Аналитические спектральные градуировочные зависимости строились в условиях, когда в качестве стандартных образцов используется ионит из зоны «пятен», полученных дозированной ИОТСХ. Полученные результаты давали основание предположить, что в пятнах локализуется не вся масса вводимого рения. Атомноэмиссионный анализ слоя фикса-50, окружающего пятно и не окрашивающегося при проявлении, подтвердил наличие в нем рения. В связи с этим для спектрального анализа целесообразно отбирать пробу ионита с площади, слегка превышающей видимые размеры пятна. Обнаруженное рассеяние рения вокруг пятен, несколько ухудшая его предел обнаружения (ПО), не вносит систематической погрешности в результаты анализа, поскольку в равной мере имеет место как для эталонных, так и анализируемых образцов. Оценка абсолютной и относительной суммарной случайной погрешности и установление зависимости от концентрации рения выполнены путем многократного анализа образцов с различным содержанием элемента.

Минимальное количество рения, дающее видимое глазом пятно и соответственно значимое превышение интенсивности почернения спектральной линии над фоном, составляет 0,35 мг/мл или 0,00035 мг в образце. Это означает, что при обеспечении полного извлечения рения из первичной (например, геологической) пробы зависимость ПО от исходной навески пробы («М», г) будет выражаться формулой $ПО = \frac{3 \cdot 10^{-5}}{M} \%$ и, в частности, для $M = 10$ г составляет $3 \cdot 10^{-6} \%$.

Приведенные данные подтверждают, что предложенный ИОТСХ-метод в пределах отклонения 5—8% вполне пригоден для количественного определения рения.

ԻՅԵՆՈՒՄԻ (VII) ՄԻԿՐՈՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՔՐՈՄԱՏՈ-ԱՏՈՄԱԷՄԻՍԻՈՆԱՅԻՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԻՈՆԻՏԱՅԻՆ ՇԵՐՏՆԵՐԻ ՎՐԱ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿԱՆ, Գ. Մ. ՄԿՐՏՉԱՆ, Մ. Ու. ԴԱՎԹՅԱՆ և Կ. Զ. ԶԱՓԱՐԻԶԵ

Ռեսուսանսիովել է ռենիումի (VII) միկրոքանակների քրոմատո-ատոմա-էմիսիոնային որոշումը ֆիքսիոն-50 տիպի կատիոնիտային շերտերի կիրառ-մամբ: Հաստատված են այդ տարրի քանակական որոշման համար անհրա-ժեշտ օպտիմալ պայմանները՝ շարժման ֆազի (HCl) վոլյումի, ընթացի-անցած տարածությունը ու պրոցեսի տևողությունը: Դրանք էլ ռենիումի առաջացրած բծերի մակերեսի պահվածությունը նրա մասսայի ընդարձակա-կան արժեքից:

Քանակական որոշման այս մեթոդի ճշտությունը ստուգվել է ատոմա-էմիսիոնային եղանակով: Հաստատված է, որ իոնիտային բարակ շերտի վրա ռենիումի անմիջական քանակական որոշման փոխափոխանակային ներքա-շերտ քրոմատոգրաֆին նոր եղանակը արագ է և ունի բավարար ճշտությոն: Ինիումի նվազագույն որոշվող քանակը պահմամ է 0,35 մկգ:

CHROMATO-ATOMIC-EMISSION DETERMINATION OF MICROAMOUNTS OF Re(VII) ON IONITE LAYERS

D. S. GAYBAKIAN, G. M. MKRTCHIAN, M. Y. DAVTIAN and K. J. JAPARIDZE

Chromato-atomic-emission determination of microamounts of Re(VII) on fixation — 50 type cationic layers has been studied. The optimal conditions of determination of the element: the concentration of the mobile phase (HCl), its run and the duration of the process have been found. The connection between the spot surface (S) of Re and logarithm of its mass ($\lg m$) has been found.

Accuracy of the method has been verified by atomic-emission method. It has been shown that the method developed is fast and has a good accuracy. The minimal amounts of Re which could be determined by this method is 0,35 mg.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Айвазов Б. В. — Введение в хроматографию. М., Высшая школа, 1983, с. 150.
2. S hergi J. — Galina. 1964 v. 1. № 7. p. 78.
3. Гайбакян Д. С., Асатрян Н. В., Гайакян Р. Д., Хачатрян А. Г. — Зав. лаб., 1988, т. 54, № 8, с. 19.
4. Гайбакян Д. С., Мкртчян Г. М., Хамуц Д. И., Давтян М. У. — Зав. лаб., 1991, т. 56, № 2, с. 12.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.473.2 + 547.789.2

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
2-ОКСО-1-ОКСАСПИРО/4,4/НОНАН-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. А. КУРОЯН, С. А. ПОГОСЯН и Н. П. ГРИГОРЯН

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

Поступило 3 IV 1991

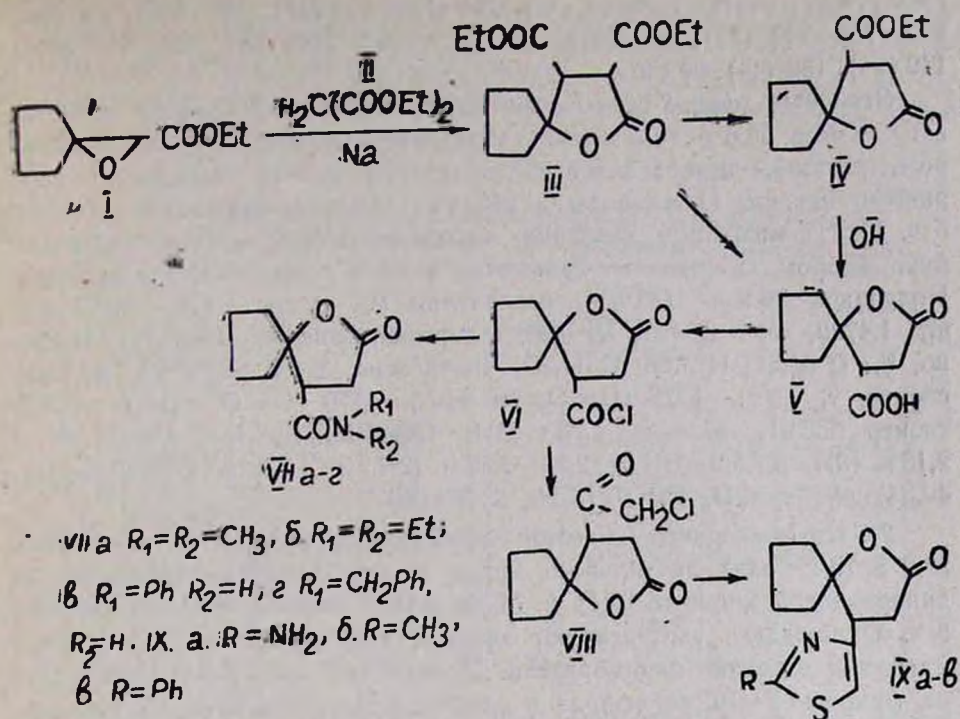
Взаимодействием этилового эфира 1-оксаспиро/2,4/гептан-2-карбоновой кислоты с малонатом натрия в толуоле получен диэтиловый эфир 2-оксо-1-оксаспиро/4,4/нонан-3,4-дикарбоновой кислоты. Установлено, что как кислотный гидролиз диэфира III, так и основной гидролиз моноэфира IV приводят к одной и той же 2-оксо-1-оксаспиро/4,4/нонан-4-карбоновой кислоте. На основе хлорангидрида последнего синтезированы амиды, хлорметилкетон и некоторые тиазолы.

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

В продолжение ранее начатой работы [1, 2] по раскрытию оксиранового кольца в эфирах глицидных кислот малонатом натрия в настоящем сообщении нами описано взаимодействие последнего с этиловым эфиром 1-оксаспиро/2,4/гептан-2-карбоновой кислоты (I). Показано, что раскрытие оксиранового цикла происходит по $\alpha(\text{C}-\text{O})$ -связи, при этом с хорошим выходом образуется диэтиловый эфир 2-оксо-1-оксаспиро/4,4/нонан-3,4-дикарбоновой кислоты (III). При кипячении спиролактона III в диметилсульфоксиде в присутствии хлористого натрия происходит дезоксикарбонилирование с образованием эфира IV.

Нами разработан удобный метод получения 2-оксо-1-оксаспиро/4,4/нонан-4-карбоновой кислоты (V). Установлено, что при нагревании спиролактона III в соляной кислоте, кроме гидролиза, происходит декарбоксилирование с образованием соединения V. Эта же кислота нами получена и гидролизом едким кали спиролактона IV. Последний путь исключает частичное осмоление продукта, которое имеет место в первом случае. Получен хлорангидрид VI, при взаимодействии которого с некоторыми аминами синтезированы амиды VII.

Для изучения биологических свойств неконденсированных тиазолов на основе хлорангидрида VI синтезирован хлорметилкетон VIII, конденсацией которого с тиомочевинной и некоторыми тиоамидами получены тиазолы IXa-в. Биологические исследования показали, что все соединения не обладают гипотермическим действием, а соединения III и VII оказывают слабое возбуждающее действие на поведение животных, соединения IV, V и IXa-в не обладают антибактериальной и противовоспалительной активностью.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20», ПМР спектры—на «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ТМС), масс-спектры—на «MX-1390» с прямым вводом образца в ионный источник при ионизирующем напряжении 50 эВ. ТСХ—на пластинках «Silufol UV-254» в системах: хлороформ—ацетон, 9,5:0,5 (А), хлороформ—ацетон, 8:2 (В), хлороформ—этанол, 1:1 (Б), хлороформ—ацетон, 9:1 (Г). Проявление—парами йода.

Диэтиловый эфир 2-оксо-1-оксаспиро[4,4]нонан-3,4-дикарбоновой кислоты (III). К 23 г (1 г-ат) мелкоизмельченного натрия в 300 мл толуола постепенно (по порциям) при 70—80° прибавляют 160,2 г (1 моль) диэтилового эфира малоновой кислоты и перемешивают 1 ч. Прибавляют 85,0 г (0,5 моля) этилового эфира 1-оксаспиро[2,4]гептан-2-карбоновой кислоты (I) и кипятят при 90° 25 ч. Смесь охлаждают и подкисляют 15% раствором соляной кислоты. Органический слой отделяют, водный дважды экстрагируют эфиром, органический слой и экстракты объединяют, промывают водой, сушат сульфатом магния и после отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме. Получают 85,2 г (60%) соединения III, т. кип. 185—190°/3 мм, т. пл. 55° (этанол), R_f 0,73 (А). Найдено, %: С 58,65; Н 7,24. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Вычислено, %: С 59,15; Н 7,04. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1730 ($\text{C}=\text{O}$, сл. эфир.); 1770 ($\text{C}=\text{O}$, лакт.). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 1,30 и 1,33 т (по 3H, 3,4- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $J=7$ Гц); 1,46—2,35 м (8H; 5,6,7,8- CH_2); 3,73 д (1H, 4-CH, $J=11,5$ Гц); 4,10 д (1H, 3-CH, $J=11,5$ Гц); 4,26 и 4,30 к (по 2H, 3,4- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $J=7$ Гц). Масс-

спектр, m/z : (интенсивность, %), 284 (11), 239 (27), 238 (100), 221 (9), 220 (13), 210 (33), 209 (31), 193 (11), 192 (20), 183 (18), 167 (60), 149 (24), 138 (44), 99 (40).

Этиловый эфир 2-оксо-1-оксаспиро[4,4]нонан-4-карбоновой кислоты (IV). Смесь 56,8 г (0,2 моля) диэтилового эфира 2-оксо-1-оксаспиро[4,4]нонан-3,4-дикарбоновой кислоты (III), 2,05 г (0,35 моля) хлористого натрия, 11 мл воды и 250 мл диметилсульфоксида кипятят 5 ч. При пониженном давлении отгоняют ДМСО, остаток экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния и перегоняют в вакууме. Получают 16,9 г (80%) соединения IV, т. кип. 159—163°/3 мм, n_D^{20} 1,4790, d_4^{20} 0,9161, R_f 0,69 (хлороформ-ацетон, 9,7:0,3). Найдено, %: С 62,47; Н 7,98; $C_{11}H_{16}O_4$. Вычислено, %: С 62,25; Н 7,54. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1725 (C=O, сл. эф.); 1770 (C=O, лакт.). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 1,20 т (3Н, $COOCH_2CH_3$, $J=7$ Гц); 1,41—2,16 м (8Н, 6,7,8,9— CH_2); 2,53—2,83 м (2Н, 3— CH_2); 3,13—3,46 м (1Н, 4—CH); 4,10 к (2Н, $COOCH_2CH_3$, $J=7$ Гц).

2-Оксо-1-оксаспиро[4,4]нонан-4-карбоновая кислота (V). а) Смесь 28,2 г (0,1 моля) диэтилового эфира 2-оксо-1-оксаспиро[4,4]нонан-3,4-дикарбоновой кислоты (III) и 74 мл конц. соляной кислоты кипятят 5 ч. Охлаждают, экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния и отгоняют растворитель. Полученные кристаллы промывают на фильтре 5—10 мл эфира и перекристаллизовывают из этанола. Получают 7,24 г (35%) соединения V, т. пл. 152—153°, R_f 0,41 (В). Найдено, %: С 58,4; Н 5,90, $C_9H_{12}O_4$. Вычислено, %: С 58,69; Н 6,52. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1720 (C=O, кисл.); 1810 (C=O, лакт.); 3100, 3200 (ОН, кисл.). ПМР спектр, ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1,36—2,43 м (8Н, 6,7,8,9— CH_2); 2,56—2,93 м (2Н, 3— CH_2); 3,13—3,40 м (1Н, 4—CH); 9,20 с (1Н, COOH). Масс-спектр, m/z : 184 (37), 166 (63), 155 (100), 142 (95), 138 (34), 127 (42), 124 (24), 100 (75), 73 (14), 72 (12), 67 (37), 55 (96).

б) Смесь 15 г (0,07 моля) моноэфира IV и 35,5 г (0,64 моля) едкого кали в 200 мл воды кипятят 3 ч. Охлаждают, фильтруют, нейтрализуют разбавленной серной кислотой до pH—6,5 и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы фильтруют и перекристаллизовывают из этанола. Получают 6,44 г (50%) кислоты V, т. пл. 152—153°. ПМР и ИК спектры идентичны спектрам кислоты V, полученной по способу а.

Хлорангидрид 2-оксо-1-оксаспиро[4,4]нонан-4-карбоновой кислоты (VI). Суспензию 18,4 г (0,1 моля) 2-оксо-1-оксаспиро[4,4]нонан-4-карбоновой кислоты (IV) в 200 мл абс. бензола и 13,1 г (0,11 моля) хлористого тионила кипятят 6 ч. Отгоняют бензол и избыток хлористого тионила при пониженном давлении. Остаток перегоняют в вакууме. Получают 18,2 г (90%), хлорангидрида VI, т. кип. 163—165°/3 мм. ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1,46—2,30 м (8Н, 6,7,8,9— CH_2); 2,73—3,00 м (2Н, 3— CH_2); 3,66—4,03 м (1Н, 4—CH).

Амиды 2-оксо-1-оксаспиро[4,4]нонан-4-карбоновой кислоты (VII). К раствору 0,08 моля соответствующего амина в 100 мл абс. бензола при перемешивании по каплям прибавляют 8,66 г (0,04 моля) хлорангидрида 2-оксо-1-оксаспиро[4,4]нонан-4-карбоновой кислоты (VI) в 150 мл бензола в течение 1—1,5 ч. Реакционную смесь нагревают

1—2 ч при 60°, охлаждают, прибавляют 50 мл воды и экстрагируют эфиром. Органический слой промывают: 10% раствором соляной кислоты, водой, 10% раствором карбоната натрия, высушивают сульфатом магния, растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из соответствующего растворителя (табл. 1).

Таблица 1

1-мид-2-оксо-1-оксапи-4,4-нонан-4-карбоновой кислоты (VIIa-г)
и 2-оксо-4-(2'-замещенные тиазол-4'-ил)-1-оксапи-4,4-нонаны (IXa-в)

Соединение	Выход, %	Т. пл. (растворитель)	R _f (сн-тсмз)	Найдено, %				Брутто формула	Вычислено, %			
				C	H	N	S		C	H	N	S
Ia	50	99—100 (этанол)	0,75 (Б)	62,60	7,94	7,25		C ₁₁ H ₁₇ NO ₃	62,53	8,11	6,63	
VIIб	73	132 (этанол)	0,67 (Б)	62,71	8,10	5,40		C ₁₃ H ₂₁ NO ₃	62,90	7,91	5,24	
VIIв	59	162 (вода)	0,60 (Б)	69,38	6,58	6,08		C ₁₈ H ₁₇ NO ₃	69,48	6,60	5,40	
VIIг	50	153—157 (этанол)	0,45 (Б)	70,40	7,31	4,50		C ₁₆ H ₁₉ NO ₃	70,30	7,00	5,12	
IXa	81	113—114 (метанол)	0,40 (Б)	55,30	5,45	11,20	13,20	C ₁₁ H ₁₁ N ₂ O ₂ S	55,45	5,92	11,75	13,48
IXб	40	175 (этанол)	0,68 (Б)	60,85	5,89	5,41	12,92	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂ S	60,75	6,37	5,90	13,49
Xв	60	90 (этанол)	0,56 (Г)	68,30	5,60	10,42	4,35	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂ S	68,21	5,72	10,69	4,67

2-Оксо-4-хлорацетил-1-оксапи-4,4-нонан (VIII). К эфирному раствору диазометана, полученного из 41 г (0,4 моля) N-нитрозометилмочевины, при охлаждении до 5° и перемешивании прибавляют в течение 30 мин раствор 21,55 г (0,1 моля) хлорангидрида VI в 100 мл абс. эфира. Перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Смесь охлаждают до 5°, по каплям прибавляют 100 мл конц. соляной кислоты, нагревают 1 ч. Эфирный слой отделяют, водный нейтрализуют углекислым калием, экстрагируют эфиром. Объединенные экстракты трижды промывают водой и сушат безводным хлористым кальцием. После отгонки растворителя образовавшиеся кристаллы промывают небольшим количеством эфира. Получают 13 г (60%), соединения VIII, т. пл. 50—52° (этанол), R_f 0,74 (Б). Найдено, %: C 55,42; H 6,04; Cl 16,38. C₁₀H₁₅O₃Cl. Вычислено, %: C 55,40; H 6,00; Cl 16,20. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1720 (C=O, кетон); 1760 (C=O, лакт.). ПМР спектр (CDCl₃), δ , м. д.: 1,50—2,16 м (8H, 6,7,8,9-CH₂); 2,66—2,93 м (2H, 3-CH₂); 3,70—3,93 м (1H, 4-CH); 4,30 с (2H, -CH₂CO). Масс-спектр, m/z: 218 (95), 216 (14), 200 (12), 198 (30), 189 (14), 187 (12), 181 (38), 174 (30), 167 (100), 139 (100), 132 (62).

2-Оксо-4-(2'-замещенные тиазол-4'-ил)-1-оксапи-4,4-нонаны (IXa-в). Смесь 0,02 моля тиамида или тиомочевины, 0,02 моля хлорметилкетона VIII и 50 мл этилового спирта кипятят с обратным холодильником в течение 4 ч. Спирт отгоняют, полученную массу дважды

промывают эфиром по 10 мл и обрабатывают 20% раствором углекислого калия. Выпавший тиазол фильтруют или экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над безводным сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перекристаллизовывают. Выходы и константы тиазолов IX приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 2

Спектры амидов 2 оксо-1 оксаспиро 4,1 нонан 4-карбоновой кислоты (Xa-г) и 2 оксо-4-(2'-замещенных тиазол-4-ил)-1-оксаспиро/4,4 нонанов (IXa-в)

Соединение	ИК спектр, ν , см ⁻¹	ПМР спектр δ , м. д.: (с. л. Cl ₃)	Масс-спектр m/z: (интен, %)
VIa	1740 (C=O, амид); 1760 (C=O, лакт)	1,10—2,03 (8H, м. 6,7,8,9-CH ₂); 2,36—2,86 (2H, м. 3-CH ₂); 2,93 (3H, с. N-CH ₃); 3,06 (3H, с. N-CH ₃); 3,51—3,80 (1H, м. 4-CH)	211 (52), 193 (15), 182 (35), 169 (14), 152 (17), 149 (27), 133 (8), 121 (13), 100 (58), 93 (46), 74 (14), 86 (13), 72 (10)
VIIb	1640 (C=O, амид); 1760 (C=O, лакт)	0,91—1,27 (6H, м. N-CH ₂ CH ₃); 1,60—2,20 (8H, м. 6,7,8,9-CH ₂); 2,60—2,90 (2H, м. 3-CH); 3,00—3,93 (5H, м. 4-CH, N-CH ₃)	239 (61), 211 (14), 196 (15), 180 (94), 165 (100), 155 (16), 141 (8), 128 (33), 112 (34), 100 (5), 79 (22,5), 77 (29), 58 (54), 5 (5)
VI,в	1605 (C=C, аром.); 1670 (C=O, амид); 1770 (C=O, лакт); 3160, 3200, 3350 (NH, амид)	1,36—2,16 (8H, м. 6,7,8,9-CH ₂); 2,7—2,96 (2H, м. 3-CH ₂); 3,21—3,53 (1H, м. 4-CH); 7,00—7,53 (5H, м. C ₆ H ₅) 8,80 (1H, с. NH)	269 (44), 241 (5), 217 (16), 175 (33), 174 (10,5), 148 (14), 93 (100), 55 (42)
VIIг	1620 (C=C, аром.); 1650 (C=O, амид); 178, (C=O, лакт); 3250 (NH, амид)	1,33—2,33 (8H, м. 6,7,8,9-CH ₂); 2,46—2,83 (2H, м. 3-CH ₂); 3,0—3,31 (1H, м. 4-CH); 4,36 (2H, д. CH ₂ NH); 6,96—7,46 (5H, м. C ₆ H ₅)	273 (10), 243 (45), 242 (50), 189 (12,5), 183 (10), 160 (17,5), 143 (10), 133 (67,5), 91 (100)
IXa	1530 (тиазол); 1630 (C=C); 1750 (C=O, лакт); 3120, 3280, 3350 (NH ₂)	1,16—2,16 (3H, м. 6,7,8,9-CH ₂); 2,75—2,96 (2H, м. 3-CH ₂); 3,23—3,66 (1H, м. 4-CH); 5,83 (2H, у. с., NH ₂); 6,16 (1H, с. C=CH)	238 (75), 209 (5), 196 (5), 154 (37), 152 (15), 126 (100), 127 (100), 99 (7), 84 (30)
IXб	1530 (тиазол); 1620 (C=C); 1760 (C=O, лакт).	1,36—2,20 (8H, м. 6,7,8,9-CH ₂); 2,70 (3H, с. CH ₃); 2,83—3,16 (2H, м. 3-CH ₂); 3,53—4,00 (1H, м. 4-CH); 6,83 (1H, с. C=CH)	237 (33), 208 (2), 192 (3), 180 (15), 155 (55), 152 (100), 126 (37), 125 (82), 123 (23), 97 (30), 84 (07)
IXв	1530 (тиазол); 1600, 1620 (C=C, аром.); 1760 (C=O, лакт)	1,13—2,33 (8H, м. 6,7,8,9-CH ₂); 2,86—3,16 (2H, м. 3-CH ₂); 3,63—4,03 (1H, м. 4-CH); 7,00 (1H, с. C=CH); 7,21— 8,02 (5H, м. C ₆ H ₅)	299 (20), 255 (7), 215 (43), 187 (100), 135 (24), 84 (15)

2-ՕՔՍՈ-1-ՕՔՍԱՍՊԻՐՈՆ (4,4) ՆՈՆԱՆ-4-ԿԱՐՐՈՆԱԹԹՎԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ
ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ռ. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ, Ս. Հ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ և Ն. Պ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

1-Օքսասպիրո(2,4) հեպտան-2-կարբոնաթթվի էթիլ էսթերի փոխազդեցությամբ նատրիումի մալոնատի հետ տոլուոլի միջավայրում ստացվել է 2-օքսո-1-օքսասպիրո(1,4) նոնան-3,4-դիկարբոնաթթվի դիէթիլ էսթեր: Ցույց է տրված, որ ինչպես դիէթիլ էսթերի թթվային հիդրոլիզը, այնպես էլ մոնոէթիլ էսթերի հիմնային հիդրոլիզը բերում է միևնույն 2-օքսո-1-օքսասպիրո(1,4) նոնան-4-կարբոնաթթվի: Վերջինիս քլորանհիդրիդի հիման վրա սինթեզվել են համապատասխան մոմիդներ, քլորմեթիլեկտոն և որոշ թիազոլներ:

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF
2-OXO-1-OXASPIRO/4,4/NONANE-4-CARBOXYLIC ACID

R. H. KUROYAN, S. H. POGHOSSIAN and N. P. GRIGORIAN

Diethyl ester of 2-oxo-1-oxaspiro/4,4/nonane-3,4-dicarboxylic acid has been synthesized by interaction of ethyl ester of 1-oxaspiro/2,4/heptane-2-carboxylic acid and sodium malonate in toluene. It has been shown that both the acid hydrolysis of the diethyl ester and the alkaline hydrolysis of the monoethyl ester result in the formation of the same 2-oxo-1-oxaspiro/4,4/nonane-4-carboxylic acid. The acid chloride of the latter has been subsequently used for the synthesis of corresponding amides, chloromethylketone and some thiazoles.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Куроян Р. А., Погосян С. А., Григорян Н. П., Алексанян М. С., Карапетян П. А., Линдеман С. В., Стручков Ю. Т. — ХГС, 1991, № 1, с. 28.
2. Куроян Р. А., Погосян С. А., Григорян Н. П., Алексанян М. С., Карапетян П. А., Линдеман С. В., Стручков Ю. Г. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 3, с. 152.

Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 369—375 (1991 г.)

УДК 547.979.733.07:543.422

НОВЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ
МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПОРФИРИНЫ

В. Н. МАДАКЯН, Р. К. КАЗАРЯН, Ш. М. МАНУКЯН, Т. С. КУРТИКЯН,
А. С. СТЕПАНЯН, Р. А. АКОПЯН и М. Б. ОРДЯН

Ереванский государственный медицинский институт им. М. Гераци

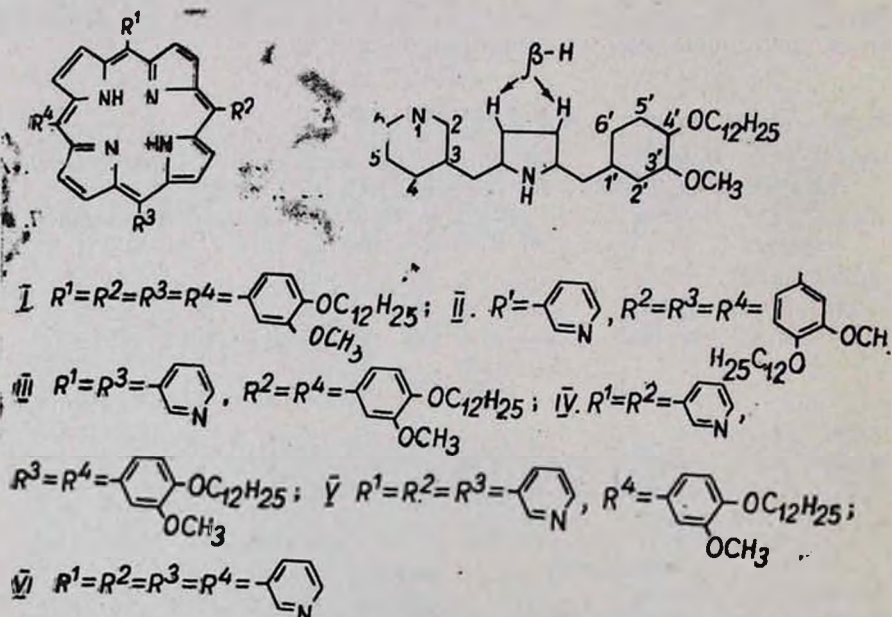
Поступило 24 XI 1989

Взаимодействием 3-метокси-4-додецилоксибензальдегида и 3-пиридинальдегида (1:3) с пирролом в кипящей пропионовой кислоте с последующим хроматографированием на колонке реакционной смеси выделены статистически предсказуемые изомерные порфирины. Полученные соединения охарактеризованы данными ПМР, ИК и электронной спектроскопии.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 13.

В последние годы выявлен целый ряд областей науки и техники, где использование несимметричных мезо-замещенных поверхностно-активных порфиринов и их металлокомплексов уже в ближайшем будущем может стать реальным. Особенно перспективными являются исследования в области: 1) аналитических реагентов для обнаружения субмикрочастиц ряда тяжелых металлов [1, 2]; 2) модельных соединений для изучения генезиса порфиринов в природе [3, 4]; 3) диагностических и лечебных препаратов в медицине [5—7].

Целью настоящего исследования является синтез поверхностно-активных несимметрично-замещенных по мезо-положениям алкоксибензилпорфиринов. Порфирины I—VI были получены нами известным методом [8]—кипячением в пропионовой кислоте в течение 2 ч смеси 3-метокси-4-додецилоксибензальдегида, 3-пиридинальдегида и пиррола в соотношении 1:3:4. Реакционную смесь хроматографируют на колонке с Al_2O_3 (элюент— CHCl_3). Повторное хроматографирование позволило выделить и очистить соответствующие изомерные порфирины: 5,10,15,20-тетра[(3'-метокси-4'-додецилокси)фенил]порфин (I); 5-(3'-пиридил)-10,15,20-три[(3''-метокси-4''-додецилокси)фенил]порфин (II); 5,15-ди(3'-пиридил)-10,20-ди[(3''-метокси-4''-додецилокси)фенил]порфин (III); 5,10-ди(3'-пиридил)-15,20-ди[(3''-метокси-4''-додецилокси)фенил]порфин (IV); 5,10,15-три(3'-пиридил)-20-[(3''-метокси-4''-додецилокси)фенил]порфин (V) и 5,10,15,20-тетра(3'-пиридил)порфин (VI) [9].



Структура полученных соединений подтверждена данными элементного анализа, ИК, ПМР и электронной абсорбционной спектроскопии.

Электронные спектры поглощения соединений I—VI типичны для безметалльных порфиринов с интенсивной полосой Soret в области 420 нм и четырьмя полосами убывающей интенсивности в видимой

области, указывающей на этнотип [10] спектра. При переходе от соединения VI к I наблюдается монотонное смещение полосы Core от 420 до 428 нм. При этом каждая дополнительная алкильная цепь дает батохромный сдвиг полосы примерно на 2 нм. Количественные измерения электронных спектров, которые в перечисленном ряду дают примерное постоянство молярных коэффициентов экстинкции полос поглощения, служат полезным критерием для правильного отнесения соединений.

В ИК спектрах соединений V—I появляются новые полосы поглощения в областях 1300—1500 и 2800—3000 см^{-1} , связанные с деформационными и валентными колебаниями углеводородной цепи, которые отсутствуют в соединении VI. Наряду с полосами поглощения, характерными для VI, в I—V появляются новые полосы и в области 1140—1250 см^{-1} , связанные с валентными колебаниями $\nu(\text{C—O})$ и $\nu(\text{>C—O})$ эфирных связей. При этом прослеживается монотонный рост относительной интенсивности этих полос при переходе от V к I. В качестве внутреннего стандарта при этом принималась интенсивность полосы в области 1000 см^{-1} , которая представляет собой деформационное колебание $\delta(\text{CH})$ пиррольных колец и интенсивность которой в грубом приближении можно считать постоянной.

Закономерные изменения происходят также в области 1550—1620 см^{-1} , в которой лежат скелетные колебания пиридинного и бензольного колец. С ростом числа ароматических колец растет интенсивность полосы при 1600 см^{-1} , относящейся к скелетному колебанию бензольного кольца по отношению к интенсивности полосы при 1570 см^{-1} , связанной с аналогичным по форме колебанием пиридинного кольца.

ПМР спектры по соотношению интегральных интенсивностей сигналов алифатических и ароматических протонов делают однозначной идентификацию синтезированных соединений за одним исключением. Выбор между соединениями III и IV, являющимися изомерами, на основании этого соотношения, очевидно, невозможен. ПМР спектры изомеров III и IV, как и ожидалось [11], отличаются в области резонанса пиррольных протонов $\beta\text{-H}$. Для структуры III в этой области надо ожидать появления двух синглетных сигналов от эквивалентных протонов, находящихся в одинаковом окружении (обращенные к пиридинным либо бензольным группам) и дублетного сигнала, вызванного взаимодействием неэквивалентных β -протонов пиррольных групп, обращенных к различным заместителям. Для структуры же IV надо ожидать появления в этой области лишь дублетного сигнала. Этот критерий оказался весьма информативным при отнесении изомеров в производных ТЧРуР [12]. Однако в данном случае из-за более сложной спектральной картины в области резонанса β -пиррольных протонов при $\sim 9,0$ м. д., куда попадают также сигналы одного из протонов пиридинного кольца, отнесение спектров менее однозначно. На рисунке приведены спектры изомеров III и IV в области сигналов ароматических протонов. Анализ спектра в области 9 м. д. делает более предпочтительным отнесение к изомеру IV спектра а.

Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения в области 350—700 м.м снимались на спектрофотометре «Specord UV-Vis» в CHCl_3 ($C=10^{-4}$ — 10^{-5} моль/л.). ПМР спектры получены на приборе «Perkin-Elmer KRB» (60 МГц) в $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$, внутренний стандарт—ГМДС. ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в виде таблеток с КВг и пленок, полученных на КВг-ой пластинке выпариванием концентрированного раствора исследуемого соединения в CHCl_3 . Температура плавления определена на микролоке «Boettius». Для ТСХ использовали пластинки «Silufol UV-254», для хроматографирования на колонке применяли Al_2O_3 (II ст. акт. по Брокману). 3-Метокси-4-додецилоксибензальдегид получен по [13]. Основные характеристики синтезированных веществ даны в табл. 1—3.

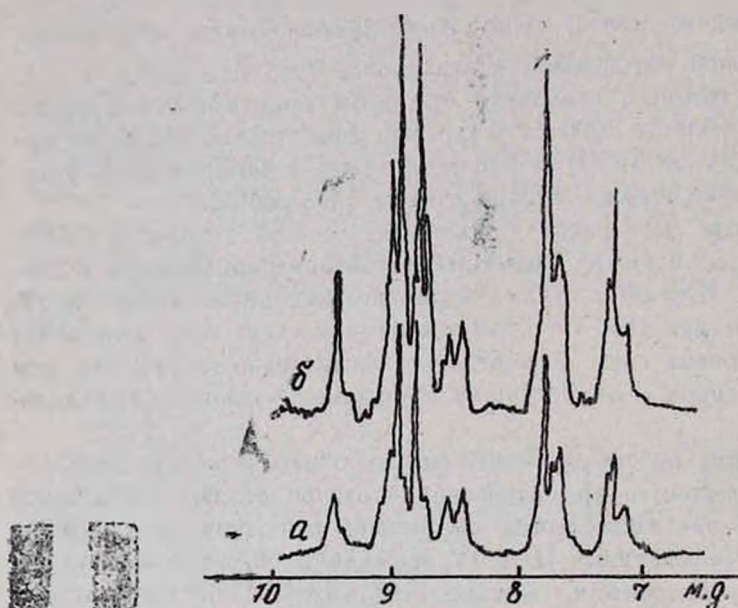


Рис. ПМР спектры изомеров III и IV.

5,10,15,20-Тетра[(3'-метокси-4'-додецилокси)фенил]порфин (I).
В 1400 мл кипящей пропионовой кислоты помещают 20 г (62 ммоль) 3-метокси-4-додецилоксибензальдегида, 20 г (187,5 ммоль) 3-пиридинальдегида и в течение 10 мин добавляют по каплям 17 г (250 ммоль) пиррола. Кипятят 2 ч. После охлаждения реакционную массу упаривают досуха на роторном испарителе. Полученный маслообразный продукт растворяют в 500 мл хлороформа, хроматографируют на колонке (4×80 см) с Al_2O_3 и выделяют фракции, содержащие смеси изомерных порфиринов и смолообразных продуктов: а) I; б) I, II; в) II, III; г) III, IV, смолообразный продукт; д) IV, V, смолообразный продукт; е) V, смолообразный продукт; ж) V, VI, смолообразный продукт; з) VI, смолообразный продукт. Порфирин I выделяют дополнительной очисткой на Al_2O_3 из фракций а и б (элюент—бензол). Полученный продукт перекристаллизовывают из смеси бензол-метанол (1:4). Выход 0,5 г.

Данные спектров ПМР соединений I—VI

Соединение	Спектр ПМР. δ , м, д.
I	2,76 с (2H, NH), 0,92 м (12H, $-\text{CH}_3$), 1,32 с. уш. (72H, $-\text{CH}_2-$), 1,84 с. уш. (8H), 3,96 с (12H, $\text{O}-\text{CH}_3$), 4,25 т (8H, $J=6,5$ Гц), 7,24 д (4H, C_6-H , $J_{5,6}=7,2$ Гц), 7,78 д (4H, C_5-H , $J_{6,5}=7,2$ Гц). Пиррол $\beta-\text{H}$, 9,03 с (8H)
II	2,78 с (2H, NH), 0,87 м (9H, $-\text{CH}_3$), 1,32 с. уш. (54H, $-\text{CH}_2-$), 1,84 с. уш. (6H, $\beta-\text{CH}_2-$), 3,97 с (9H, $\text{O}-\text{CH}_3$), 4,27 т (6H, $\text{O}-\text{CH}_2-$, $J=5,2$ Гц), 7,23 д (3H, C_6-H , $J_{5,6}=7,2$ Гц), 7,76 д (3H, C_5-H , $J_{6,5}=7,2$ Гц), 7,8 с (3H, C_2-H), 7,73 м (1H, C_3-H), 8,52 д (1H, C_4-H , $J_{4,5}=6,6$ Гц), 9,03 м (1H, C_6-H), 9,49 с (1H, C_2-H), 8,72–8,95 м (8H, $\beta-\text{H}$)
III	2,74 с (2H, NH), 0,86 м (6H, CH_3), 1,32 с. уш. (36H, $-\text{CH}_2-$), 1,83 с. уш. (4H, $\beta-\text{CH}_2-$), 3,97 с (6H, $\text{O}-\text{CH}_3$), 4,27 т (4H, $\text{O}-\text{CH}_2-$, $J=5,2$ Гц), 7,22 д (2H, C_6-H , $J_{5,6}=7,3$ Гц), 7,76 м (2H, C_5-H), 7,81 м (2H, C_2-H), 7,72 м (2H, C_3-H), 8,56 д (2H, C_4-H , $J_{4,5}=6,6$ Гц), 9,08 м (2H, C_6-H), 9,50 с (2H, C_2-H), 8,72–9,02 м (8H, $\beta-\text{H}$)
IV	2,75 с (2H, NH), 0,86 м (6H, $-\text{CH}_3$), 1,32 с. уш. (36H, $-\text{CH}_2-$), 1,83 с. уш. (4H, $\beta-\text{CH}_2-$), 3,97 с (6H, $\text{O}-\text{CH}_3$), 4,27 т (4H, $\text{O}-\text{CH}_2-$, $J=5,2$ Гц), 7,22 д (2H, C_6-H , $J_{5,6}=7,2$ Гц), 7,76 с (2H, C_5-H), 7,81 м (2H, C_2-H), 7,72 м (2H, C_3-H), 8,56 д (2H, C_4-H , $J_{4,5}=6,6$ Гц), 9,08 м (2H, C_6-H), 9,50 с (2H, C_2-H), 8,76–8,98 м (8H, $\beta-\text{H}$)
V	2,77 с (2H, NH), 0,89 м (3H, $-\text{CH}_3$), 1,27 с. уш. (18H, $-\text{CH}_2-$), 1,85 с. уш. (2H, $\beta-\text{CH}_2-$), 3,96 с (3H, $\text{O}-\text{CH}_3$), 4,23 т (2H, $\text{O}-\text{CH}_2-$, $J=6,6$ Гц), 7,23 д (1H, C_6-H , $J_{3,4}=6$ Гц), 7,78 м (1H, C_5-H), 7,84 м (1H, C_2-H), 7,73 м (3H, C_3-H), 8,54 д (3H, C_4-H , $J_{4,5}=6$ Гц), 9,8 м (3H, C_6-H), 9,53 с (3H, C_2-H), 8,75–9,02 м (8H, $\beta-\text{H}$)
VI	2,76 с (2H, NH), 7,73 д д. (4H, C_5-H , $J_{4,5}=7,6$ Гц, $J_{5,6}=5,0$ Гц), 8,58 д (4H, C_4-H , $J_{4,5}=7,6$ Гц), 9,12 д (4H, C_6-H , $J_{5,6}=5,0$ Гц), 9,56 с (4H, C_2-H), 8,94 с (8H, $\beta-\text{H}$)

Таблица 2

Электронные спектры поглощения синтезированных порфиринов I—VI

Соединение	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)				
	I	II	III	IV	полоса Соре
I	654 (6,0)	596 (6,4)	560 (12,0)	523 (19,6)	427 (436)
II	650 (6,4)	595 (6,8)	559 (12,4)	523 (20,8)	426 (424)
III	653 (4,4)	593 (6,4)	559 (10,0)	523 (19,6)	426 (380)
IV	652 (4,4)	592 (5,2)	556 (8,8)	519 (16,0)	425 (304)
V	653 (5,2)	597 (7,6)	558 (10,8)	520 (23,6)	423 (404)
VI	648 (2,8)	591 (5,2)	550 (6,6)	515 (16,4)	419 (360)

Характеристики синтезированных порфиринов I-VI

Соединение	Т. пл., °C	R _f система	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
I	56-59	0,71 (A)	77,87	9,63	3,51	C ₃₆ H ₃₂ N ₄ O ₄	78,37	9,12	3,81
II	13-5	0,22 (Б)	73,80	8,94	5,23	C ₃₆ H ₃₀ N ₄ O ₄	78,28	8,51	5,57
III	17-172	0,49 (В)	77,74	7,08	7,68	C ₃₆ H ₂₈ N ₄ O ₄	73,16	7,66	8,05
IV	74-76	0,54 (В)	77,85	7,19	7,72	C ₃₆ H ₃₀ N ₄ O ₄	78,16	7,66	8,05
V	146-147	0,61 (Г)	77,52	6,85	11,36	C ₃₆ H ₂₈ N ₄ O ₄	77,94	6,88	11,79
VI	> 60	0,33 (A)	77,19	3,91	17,86	C ₃₆ H ₂₆ N ₄ O ₄	77,67	4,21	18,12

* А — хлороформ-метанол (10:1); Б — бензол-ацетон (1:1); В — бензол-ацетон (1:2); Г — хлороформ-ацетон (2:1).

5-(3'-Пиридил)-10,15,20-три[(3"-метокси-4"-додецилокси)фенил]порфин (II) выделяют из фракций б и в аналогично I (элюент—бензол) и перекристаллизовывают из смеси ацетон-вода (1:15). Выход 1 г.

5,15-Ди(3'-пиридил)-10,20-ди[(3"-метокси-4"-додецилокси)фенил]порфин (III) выделяют из фракций в и г аналогично I (элюент—бензол-хлороформ-ацетон-метанол, 10:10:3:0,5). Перекристаллизовывают из смеси ацетон-вода (1:15). Выход 0,35 г.

5,10-Ди(3'-пиридил)-15,20-ди[(3"-метокси-4"-додецилокси)фенил]порфин (IV) выделяют из фракций г и д и перекристаллизовывают аналогично III. Выход 0,6 г.

5,10,15-Три(3'-пиридил)-20[(3"-метокси-4"-додецилокси)фенил]порфин (V) выделяют из фракций д, е, ж и перекристаллизовывают аналогично III. Выход 0,5 г.

5,10,15,20-Тетра(3'-пиридил)порфин (VI) выделяют из фракций ж и з. Элюент—хлороформ-метанол (20:1). Перекристаллизовывают из смеси хлороформ-н-гептан (1:4). Выход 1,2 г.

ՆՈՐ ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՄԵԶՈ-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱՆ ՊՈՐՖԻՐԻՆՆԵՐ

Վ. Ն. ՄԱԿԵՅԱՆ, Ռ. Կ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Շ. Մ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ,
Ա. Ս. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Ռ. Շ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ

3-Մեթօքսի-4-դոդեցիլօքսիբենզիլդեհիդի և 3-պիրիդինալդեհիդի (1:3) փոխազդեցությունից պիրոլի հետ՝ հոացող պրոպիոնաթթվում և ռեակցիոն խառնուրդի հետագա աշտարակային բրոմատագրաֆիայով բաժանվելու են վեճակագրականորեն նախագուշակված իզոմեր պորֆիրինները: Ստացվում է իացոթթյունները բնութագրվել են ՊՄՌ, ԻԿ և էլեկտրոնային սպեկտրասկոպիայի տվյալներով:

NEW SURFACE-ACTIVE MEZO-SUBSTITUTED PORPHYRINS

V. N. MADAKIAN, R. K. KAZARIAN, Sh. M. MANOUKIAN, T. S. KURTIKIAN,
A. S. STEPANIAN, R. H. HAKOPIAN and M. B. ORDIAN

By interaction of 3-methoxy-4-dodecyloxybenzaldehyde and 3-pyridinaldehyde (1:3) with pyrrol in boiling propionic acid with the subsequent chromatographizing of the reaction mixture on the column statistically foreseen isomeric porphyrins have been separated latter. The compounds have been characterized by H¹NMR, IR and electronic spectroscopy data.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Yshii H., Koh H., Satoh K. — *Analyst*, 1982, v. 107, № 1275, p. 647.
2. Tabata M., Tanaka M. — *Mikrochim. Acta*, 1982, v. 2, № 1—2, p. 149.
3. Ounter M. J., Mander L. N. — *J. Org. Chem.*, 1991, v. 46, № 23, p. 4792.
4. Богатский А. В., Жилина З. И. — *ЖОрХ*, 1982, т. 18, № 11, с. 2304.
5. Musser D. A., Wagner J. M., Weber F. J., Datta-Gupta N. — *Res. Commun. Chem. Pharmacol.*, 1979, v. 26, № 2, p. 357.
6. Gibbs E., Skowronek W. R., Morgan W. T., Muller-Eberhard U., Pasternack R. F. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, № 11, p. 3939.
7. Meshnick S. R., Grudy R. W., Blobstein S. H., Gerami A. — *J. Pharm. Exp. Therap.*, 1987, v. 207, № 3, p. 1041.
8. Datta-Gupta N., Jones E., Thomns L. K., Malakar D. — *J. Indian. Chem. Soc.*, 1981, v. 58, p. 1171.
9. Sugata S., Yaminouchi S., Matsushima Y. — *Chem. Pharm. Bull.*, 1977, v. 25, p. 884.
10. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. — *Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений*. Минск, Наука и техника, 1968, с. 170.
11. Богатский А. В., Жилина З. И., Водзинский С. В., Захарова Р. М. — *ЖОрХ*, 1985, т. 21, вып. 3, с. 649.
12. Мадакян В. Н., Казарян Р. К., Манукян Ш. М., Куртикян Т. С., Ордян М. Б. — *ХГС*, 1989, № 1, с. 79.
13. Von Elm r Pefft — *J. Pract. Chem.* 1857, [4] 5, p. 175

Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 375— 380 (1991 г.)

УДК 547.979.733.07:543.422

НОВЫЕ N-КВАТЕРНИЗИРОВАННЫЕ НЕСИММЕТРИЧНО МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПОРФИРИНЫ

В. Н. МАДАКЯН, Р. К. КАЗАРЯН, Ш. М. МАНУКЯН, Т. С. КУРТИКЯН,
Р. А. АКОПЯН, Г. А. НИКОГОСЯН и М. Б. ОРДЯН

Ереванский государственный медицинский институт им. М. Гераци

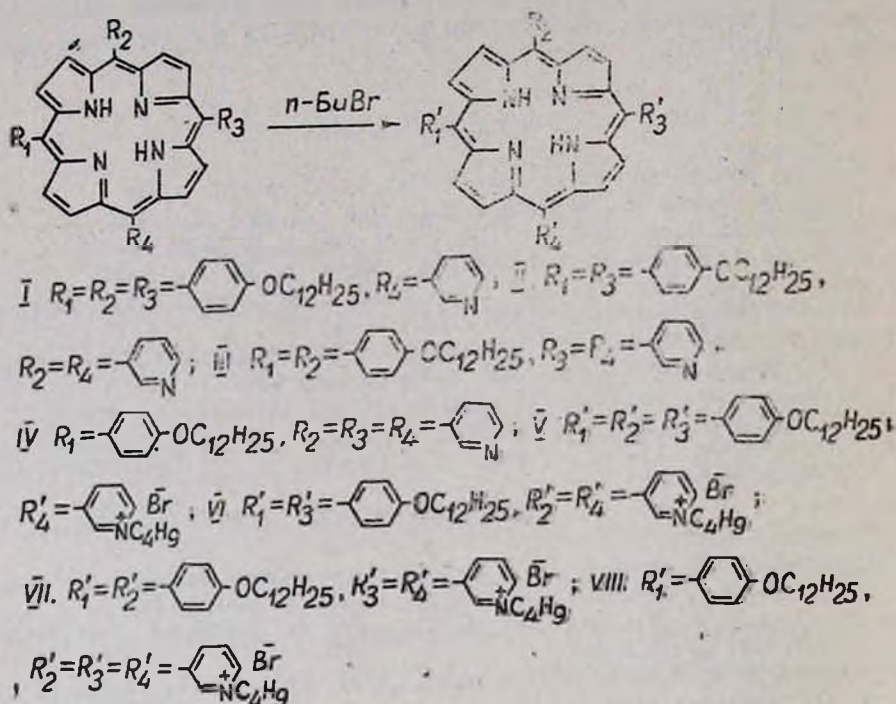
Поступило 19 II 1990

Взаимодействием мезо-замещенных додецилоксипиридилпорфиринов с *n*-бутилбромидом в кипящем ДМФА получены соответствующие N-кватернизированные порфирины. Полученные соединения охарактеризованы данными ИК и электронной спектроскопии.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Низкая растворимость большинства порфиринов в органических растворителях и водной среде [1] сдерживает развитие разносторонних исследований как в области химии порфиринов, так и их практического применения в технике, технологии и медицине.

Ранее нами были получены смешанные органорастворимые поверхностно-активные мезо-додецилоксифенилпиридилпорфирины I—IV [2]. Кватернизация последних дает возможность повысить их поверхностную активность и расширить диапазон растворимости.



Кипячением исходного порфирина I—IV с 20-кратным избытком *n*-бутилбромидом в ДМФА в течение 2—4 ч (хроматографический контроль) выделены соответствующие N-кватернизированные порфирины: монобромид [5-(3'-N-бутилпиридил)-10,15,20-три(4''-додецилоксифенил)]порфина (V); дибромид [5,15-ди(3'-N-бутилпиридил)-10,20-ди(4''-додецилоксифенил)]порфина (VI); дибромид [5,10-ди(3'-N-бутилпиридил)-15,20-ди(4''-додецилоксифенил)]порфина (VII); трибромид [5,10,15-три(3'-N-бутилпиридил)-20-(4''-додецилоксифенил)]порфина (VIII).

Структура полученных соединений подтверждена данными элементного анализа, ИК и электронной абсорбционной спектроскопии. Индивидуальность продуктов доказана тонкослойной хроматографией.

При переходе от соединения V к VIII наблюдаются закономерные изменения ИК спектров, свидетельствующие об уменьшении числа алкоксифенильных заместителей. Уменьшаются относительная интенсивность полос валентных (2800—3000 см^{-1}) и деформационных колебаний (1300—1500 см^{-1}) углеводородной цепи, полос, характеристичных для колебаний эфирных связей при 1148 и 1176 см^{-1} , полосы неплоских деформационных колебаний γ_{CH} ка-а-замещенного бензола-

ного кольца при 804 см^{-1} . Одновременно растет относительная интенсивность полосы при 1630 см^{-1} , характерная для колебания кватернизированного пиридинного фрагмента, включающего γ и $\beta_{\text{СС}}$. [3], по отношению к родственному ему по форме колебанию бензола этого кольца, проявляющемуся при 1606 см^{-1} (рис. 1). Такое же спектральное проявление кватернизации пиридинного азота наблюдалось ранее у производных 4-пиридилпорфирина [4]. В ИК спектрах всех соединений имеется полоса поглощения валентных колебаний ν_{NH} при 3324 см^{-1} , что является свидетельством отсутствия кватернизации по

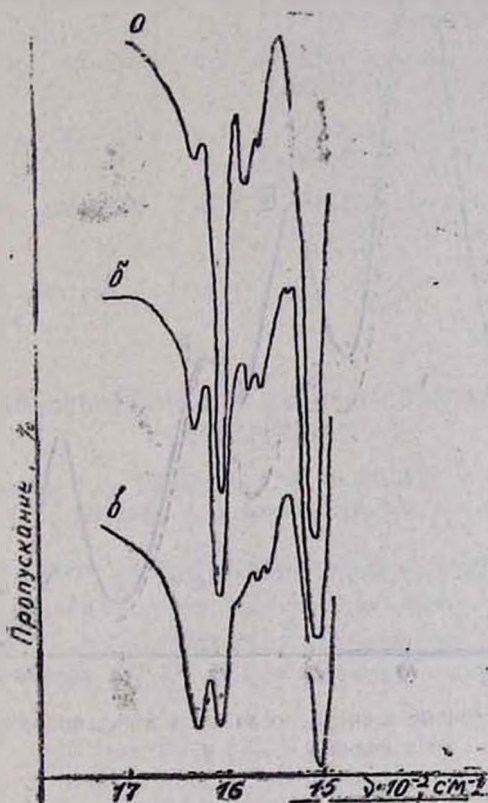


рис. 1. ИК спектры соединений V (а), VII (б) и VIII (в) в области 1600 см^{-1} .

внутренним (пиррольным и пирролениновым) атомам азота. Об этом свидетельствуют также электронные спектры поглощения, типичные для безметалльных порфиринов с интенсивной полосой Core и четырьмя полосами в видимой области. При переходе от V к VIII в электронных спектрах поглощения наблюдаются закономерные изменения (табл., рис. 2), выражаемые в росте относительной интенсивности полосы II по сравнению с полосой III, что переводит этот тип спектра порфирина в филлотип [5].

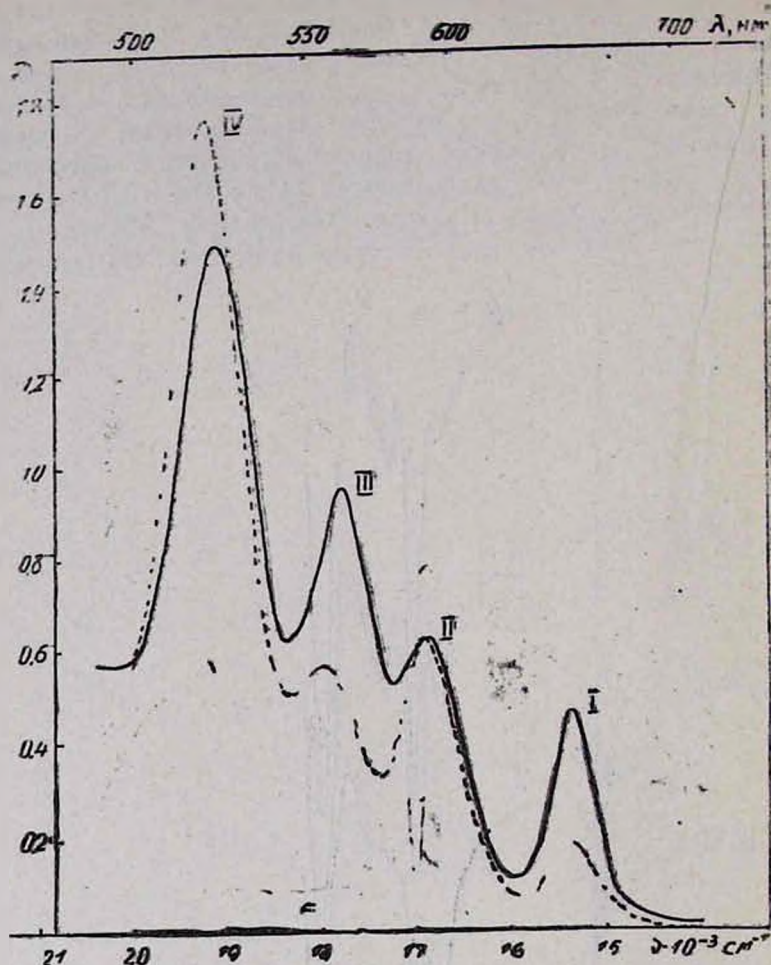


Рис. 2. Электронные спектры поглощения в видимой области спектра соединений V (—) и VIII (-----).

Экспериментальная часть

ИК спектры образцов сняты на спектрофотометре «Specord M-80» в виде таблеток с КВг и суспензии в вазелиновом масле. Электронные спектры поглощения в области 350—800 нм получены на спектрофотометре «Specord M-40». В качестве растворителя использовали смесь хлороформ-метанол (10:1). Температура плавления определена на микроблоке «Boetius». Для ТСХ использовали пластинки с Al_2O_3 (II ст. акт. по Брокману). Основные характеристики синтезированных веществ даны в таблице.

Данные элементного анализа на С, Н, N, Br соответствуют вычисленным.

N-Кватернизированные пиридилпорфирины (V—VIII). 0,1 г (0,1 ммоль) соединений I—IV растворяют в 10 мл свежеперегнанного ДМФА, добавляют 0,27 г (2 ммоль) *n*-бутилбромид и кипятят в те-

чение 2—4 ч (хроматографический контроль). После охлаждения реакционную смесь фильтруют и упаривают досуха на ротаторном испарителе. Остаток промывают эфиром (3×20 мл), сушат в вакуум-эксикаторе и получают соответственно продукты V—VIII.

Таблица

Характеристика порфиринов V—VIII

Соединение	Брутто-формула	Т. пл., °C	R_2^* (система)	Электронные спектры, λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)	Выход, %
V	$C_{23}H_{110}N_5O_3Br$	243—244	0,8	653 (4,8), 594 (6,3), 563 (9,6), 524 (15), 428 (224)**	89,5
VI	$C_{74}H_{91}N_6O_3Br_2$	292—293	0,7	653 (4,5), 595 (6,2), 560 (8,7), 522 (8,4), 431 (231)**	89,5
VII	$C_{74}H_{91}N_6O_3Br_2$	253—254	0,4	651 (3,3), 593 (7,4), 562 (8,6), 524 (17,8), 433 (238)**	89,5
VIII	$C_{88}H_{78}N_7OBr_3$	268—269	0,2	651 (2,0), 593 (6,4), 556 (5,8), 521 (17,7), 431 (221)**	90,8

* Хлороформ метанол, 9:1.

** Полоса Соре

ՆՈՐ N-ԿՎԱՏԵՐՆԻԶԱԾԱԾ ՈՉ ՍԻՄԵՏՐԻԿ ՄԵԶՈ-ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ ՊՈՐՖԻՐԻՆՆԵՐ

Վ. Ն. ՄԱԴԱԿՅԱՆ, Ռ. Կ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ, Շ. Մ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ,
Ռ. Հ. ՀԱԿՈՒՅԱՆ, Հ. Ա. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ և Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ

Մեզո-տեղակալած դոդեցիլօքսիֆենիլպիրիդիլպորֆիրինների և ն-պրոպիլպիրիդիլի փոխազդեցությոնից եռացող դիմեթիլֆորմամիդում ստացվել համապատասխան N-կվատերնիզացված պորֆիրիններ: Ստացված միացությունները բնութագրվել են իր և էլեկտրոնային սպեկտոսկոպիայի տվյալներով:

NEW N-QUATERNIZED ASYMMETRICALLY MEZO-SUBSTITUTED PORPHYRINS

V. N. MADAKIAN, R. K. KAZARIAN, Sh. M. MANUKIAN, T. S. KURTIKIAN,
R. H. HAKOPIAN, H. A. NIKOGHOSSIAN and M. B. ORDIAN

N-Quaternized porphyrins have been obtained by the reaction of mezo-substituted dodecyloxyphenylpyridylporphyrins with n-butyl bromide in boiling dimethylformamide. The resulting compounds have been characterized by IR and electronic spectroscopy data.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аскаров К. А., Березин Б. Д., Быстрицкая Е. В. — Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М., Наука, 1987, с. 201.
2. Мадсян В. Н., Казарян Р. К., Манукян Ш. М., Куртикян Т. С., Ордян М. Б. — ХГС, 1989, № 1, с. 79.

3. Gril N. S., Natall R. H., Seal'e D. F., Sharp D. W. A. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 18, p. 79.
4. Мадакян В. Н., Казарян Р. К., Степанян А. С., Куртиян Т. С., Борян Р. Г., Ордян М. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 386.
5. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, Наука и техника, 1968, с. 170.

Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 380—383 (1991 г.)

UDC 541.61:542.932

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ 2-АЛЛИЛ-2-КАРБЭТОКСИ-4-БУТАНОЛИДА

Л. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНИЯ, Р. С. АРУТЮНЯН, К. А. НЕРСЕСЯН,
З. Т. КАРАПЕТЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 XII 1989

Методами ИК спектроскопии и дифференциально-термического анализа при температуре 373 К изучено термоокисление полихлоропрена (ПХ) в присутствии 2-аллил-2-карбэтоксн-4-бутанолида. Показано, что последний улучшает термостабильность каучука.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки 7.

В литературе отсутствуют данные об ингибирующем действии циклических лактонов в процессах термоокисления каучуков. Имеются лишь данные об участии их в процессах полимеризации [1—2], а также сополимеризации с виниловыми мономерами [3].

В работе [4] установлено, что хлоропреновые каучуки, стабилизированные ненасыщенным лактоном—3-циано-4,5,5-триметил-Δ³-бутенолидом—проявляют высокую термостабильность. Поэтому было интересно изучить термоокисление полихлоропрена в присутствии насыщенного лактона 2-аллил-2-карбэтоксн-4-бутанолида (НЛ).

Экспериментальная часть

Синтез НЛ осуществляется взаимодействием аллилмалонового эфира с этиленхлоргидрином в присутствии натрия, в абсолютном эфире [5]. Полихлоропрен марки Наирит П получен методом эмульсионной полимеризации хлоропрена. Средняя молекулярная масса полимера равна $4 \cdot 10^5$. НЛ вводился в латекс после полного завершения процесса полимеризации в количестве 0,5—2,0 м. ч. на 100 м. ч. сухого остатка. Для сравнения использовался нестабилизированный образец ПХ и стабилизированный 2246.

Образцы ПХ для изучения термоокисления методом ИКС изготавливались в виде пленок и окислялись в шкафу при 373 К.

Измерения проводились на спектрометре «UR-20» в области 3500—700 см⁻¹. За процессом термоокисления ПХ следили по изменению интенсивности полосы поглощения карбонильной группы

(1720 см^{-1}). По периоду индукции окисления каучука оценивали эффективность стабилизатора.

Дериватограммы образцов ПХ снимали на дериватографе системы «Паулик—Паулик—Эрдей Q-1000» в интервале температур 293—773 К, при скорости нагрева 2,5 град/мин . Навеска образца составляла 500 мг.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления карбонильной группы в молекуле ПХ, подвергнутого термоокислению в присутствии НЛ и в его отсутствие при температуре 373 К.

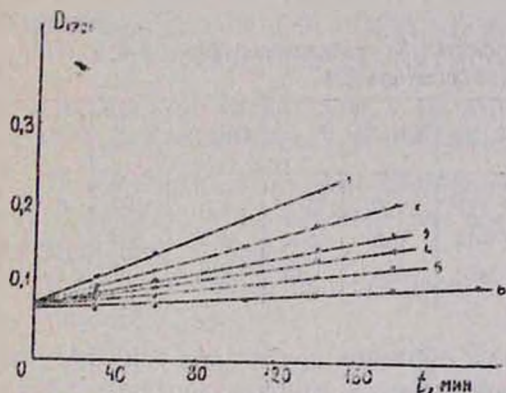


Рис. 1. Изменение оптической плотности полосы карбонильной группы в зависимости от времени термоокисления ПХ. $T=373\text{ К}$: 1 — нестабилизированный ПХ; 2 — ПХ, стабилизированный 0,5 м. ч. НЛ; 3 — „ „ 1,0 м. ч. НЛ; 4 — „ „ 1,5 м. ч. НЛ; 5 — „ „ 2,0 м. ч. НЛ; 6 — „ „ 2,0 м. ч. 2246.

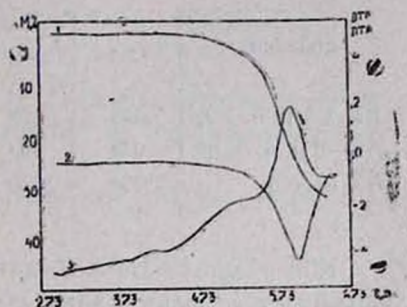


Рис. 2. Термограмма нестабилизированного образца ПХ: 1 — кривая потери массы, ТГ; 2 — кривая скорости потери массы, ДТГ; 3 — кривая дифференциально-термического анализа, ДТА.

Из сравнения периодов индукции ПХ, стабилизированного НЛ и нестабилизированного следует, что НЛ значительно замедляет процесс окисления полимера (табл. 1).

Таблица 1
Изменение периодов индукции окисления ПХ
в зависимости от концентрации
стабилизирующих добавок

Стабилизирующие добавки	Период индукции, мин
ПХ без стабилизатора	30
ПХ + 0,5 м. ч. НЛ	45
ПХ + 1,0 м. ч. НЛ	68
ПХ + 1,5 м. ч. НЛ	80
ПХ + 2,0 м. ч. НЛ	120
ПХ + 2,0 м. ч. 2246	240

Для характеристики стабильности ПХ и эффективности НЛ использовали также метод дифференциально-термического анализа. На рис. 2 приведена характеристическая термограмма нестабилизированного образца ПХ. Аналогичный вид имеют и термограммы остальных стабилизированных образцов ПХ. Для всех исследуемых образцов при 298 К наблюдается фазовый переход. Первый экзотермический пик на термограмме при 413 К, согласно работе [6], обусловлен отщеплением лабильных атомов хлора от полимерной цепи, второй экзотермический пик при 515 К, очевидно, связан с отщеплением более стабильных атомов хлора. Экзотермический пик при 593 К свидетельствует о протекании процесса сшивания.

Таблица 2

Анализ термограмм нестабилизированного ПХ, стабилизированного 2 м. ч. НЛ и 2 м. ч. стабилизатора 224

Добавки	$T_{п. плав.}$	$T_{п. раз.}$	$T_{1 экз.}$	$\Delta M_1 \%$	$T_{2 экз.}$	$\Delta M_2 \%$	$T_{3 экз.}$	$\Delta M_3 \%$
ПХ + 2 м. ч. НЛ	298	328	413	1,6	515	3,6	598	23,4
ПХ + 2 м. ч. 2246	298	390	433	0,8	533	4,8	538	27,2
ПХ нестаб.	298	320	413	0,8	515	4,0	598	29,2

Как видно из табл. 2, для всех образцов при низких температурах наблюдается очень малая потеря массы. У стабилизированных образцов температура начала разложения выше, чем у нестабилизированного ПХ, кроме того, при $T_{2 экз.}$ наименьшая потеря массы наблюдается у образца ПХ, стабилизированного НЛ, что также свидетельствует о стабилизирующем действии НЛ.

По методике, описанной в работе [7], нами рассчитаны значения эффективной энергии активации процесса разложения ПХ для указанных выше образцов (табл. 3).

Таблица 3

Стабилизирующие добавки	Энергия активации, кДж/моль
ПХ + 2 м. ч. НЛ	130 ± 4
ПХ + 2 м. ч. 2246	121 ± 4
ПХ нестабилизированный	116 ± 4

Из данных табл. 3 следует, что в присутствии стабилизаторов $E_{ак.}$ процесса разложения ПХ на 15 кДж/моль больше, чем в отсутствие стабилизаторов, и, возможно, это является одной из причин термостабильности стабилизированных образцов ПХ.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ
2-ԱԼԻԼ-2-ԿԱՐԲԵԹՈՔՍԻ-4-ԲՈՒՏԱՆՈԼԻԴԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Լ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Կ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ,
Հ. Տ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի և լիֆերենցիալ թերմիկ անալիզի մեթոդներով ուսումնասիրված է պոլիքլորոպրենի ջերմաօքսիդացումը 2-ալիլ-2-կարբեթոքսի-4-բուտանոլիդի ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ վերջինս նկատելիորեն լավացնում է պոլիմերի ջերմակայունությունը:

THERMOOXIDATION OF POLYCHLOROPRENE IN THE PRESENCE
OF 2-ALLYL-2-CARBETHOXY-4-BUTANOLIDE

L. G. MELIK-ÖHANJANIAN, R. S. HAROUTYUNIAN, K. A. NERSESSIAN,
Z. T. KARAPETIAN, N. M. BEYLERIAN and A. A. AVETISSIAN

Thermooxidation of polychloroprene at 73 K in the presence of 2-allyl-2-carbethoxy-4-butenolide has been studied by spectral (IR) and differential thermal analysis.

It has been shown that the additive can be used as antioxidant for polychloroprene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Կարպետյան Յ. Դ., Դանյան Մ. Դ. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 9, с. 552.
2. Меликян Г. С. — Исследования в области неспределённых гамма-лактонов. Автореферат дисс. на соис. уч. ст. канд. хим. наук, ЕГУ, 1972, с. 20.
3. Կարպետյան Յ. Դ., Դանյան Մ. Դ. — Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол., 1985, вып. 3, с. 93.
4. Мелик-Оганджанян Л. Г., Арутюнян Р. С., Хачатрян А. С., Бейлерян Н. М., Аветисян А. А. — Препринт, Ереван, 1989, с. 3.
5. Կարպետյան Յ. Դ., Դանյան Մ. Դ. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, с. 564.
6. Акопян Г. А., Пироева И. В., Кабала Ю. К. — Каучук и резина, 1977, № 6, с. 25.
7. Reich Leo, Levi David — Macromolecular reviews. 1967. 1. p. 174.

Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 383—386 (1991 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.722.783(088.8)

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛА

Յ. Գ. ՄԵՏՐՈՍՅԱՆ, Յ. Վ. ՄԱՐԿԻՐՍՅԱՆ, Գ. Բ. ԱՄԲԱՐՇՄՅԱՆ,
Կ. Ա. ԳԱԼՕՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

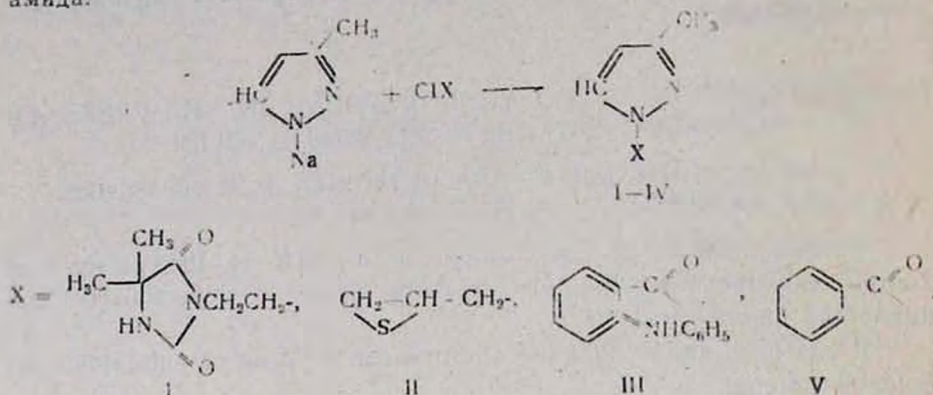
Ереванский государственный университет

Поступило 4 V 1990

Производные пиразола нашли широкое применение в медицине и технике [1]. Настоящая работа является продолжением исследова-

ний, опубликованных в работе [2]. Изучено взаимодействие натриевого производного 3(5)-метилпиразола с тизоэпихлоргидрином, 3-N-(2'-хлорэтил)-5,5-диметилгидантоином [3], бензоилхлоридом и хлорагидридом N-фенилантраниловой кислоты [4] в эквимольных соотношениях. В чистом виде удалось выделить только продукты взаимодействия 3-изомера, чем объясняются невысокие выходы конечных продуктов.

Установлено, что выходы соединений I—IV увеличиваются, когда реакцию проводят в среде апротонного растворителя—диметилформамида.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометрах «ИКС-14» и «ИКС-22» в тонком слое вазелинового масла, спектры ПМР—на спектрометре „Hitachi—Perkin—Elmer R-203“ с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт—ГМДС.

3-N-(2'-Оксиэтил)-5,5-диметилгидантоин и 3-N-(2'-хлорэтил)-5,5-диметилгидантоин были получены ранее [3].

5,5-Диметилгидантоино-3-N-этил-(3'-метил)пиразол (I). К 0,03 моля натриевого производного 3-метилпиразола, растворенного в 30 мл абс. диметилформамида, добавляют 0,03 моля 3-N-(2'-хлорэтил)-5,5-диметилгидантоина, растворенного в абс. диметилформамиде, и смесь нагревают 5 ч. После удаления осадка, растворителя и непрореагировавшего N-метилпиразола остаток растворяют в абс. ацетоне, фильтруют соединение I, несколько раз промывают ацетоном и сушат (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3200 ($>\text{NH}$); 1730—1770 ($\text{C}=\text{O}$ в гидант. кольце); 1540 ($\text{C}=\text{C}$ в пиразоле). Спектр ПМР (ацетон- d_6), δ , м. д.: 0,98 с (6H, 2CH_3); 3,28 м (4H, $>\text{N}(\text{CR}_2)_2\text{N}<$); 7,7 д (H, $>\text{N}-\text{CH}$); 6,5 т (H, $\text{C}=\text{CH}$).

1-N-Тиоглицидил-3-метилпиразол (II). К 0,03 моля натриевого производного 3-метилпиразола, растворенного в 50 мл. абс. диметилформамида, добавляют 0,03 моля тизоэпихлоргидрина. Смесь нагревают 5 ч. на кипящей водяной бане. После удаления осадка и раст-

Таблица

Производные пиразола I—IV

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто-формула	Найдено, %				Вычислено, %				R _f
				C	H	N	S	C	H	N	S	
I	87	253—255	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₂	55,27	6,14	23,29	—	55,93	6,77	23,72	—	0,51 (гексан : CHCl ₃ : 1,4-диоксан — 5 : 2,5 : 7)
II	63	188—190	C ₇ H ₁₀ N ₂ S	53,50	6,14	17,85	20,13	54,54	6,49	18,18	20,77	0,48 (CCl ₄ : этанол — 1 : 2)
III	52	212—214	C ₁₀ H ₁₀ N ₃ O	71,96	5,92	15,10	—	72,18	6,01	15,78	—	0,49 (CCl ₄ : этанол — 2 : 3)
IV	63,5	145	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O	70,61	4,90	16,01	—	70,96	5,37	15,05	—	0,57 (этанол : гексан — 2 : 5)

ворителя к остатку добавляют ацетон, целевой продукт осаждают абс. гексаном, оседая в виде светло-красных кристаллов (табл.). ПМР спектр (ацетон- d_6), δ , м. д.: 0,92 с (3H, CH_3); 3,2 м (2H, $>N-CH_2$); 6,5 т (C=CH); 7,6 д (H, $>N-CH$).

1-0-(N-Фениламинобензоил)-3-метилпиразол (III). К 0,01 моля натриевого производного 3-метилпиразолена, растворенного в 25 мл абс. диметилформамида, добавляют 0,01 моля хлорагидрина N-фенилантраниловой кислоты, растворенного в 25 мл диметилформамида. Смесь нагревают 8—10 ч. После удаления осадка и растворителя к остатку добавляют абс. эфир; осаждается целевой продукт III кирпичного цвета (табл.). Спектр ПМР (ацетон- d_6), δ , м. д.: 1,3 т (3H, CH_3); 6,5 т (C=CH); 7,6 д (H, N—CH); 6,8—8,0 с.м. (4H, 5H, 2Ar); 9,4 с (H, $>NH$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1540 (C=C в пиразол. кольце); 1600 (C=C в ароматич. кольце); 32,0 (HN $<$).

1-N-Бензоил-3-метилпиразол (IV). К 0,03 моля натриевого производного 3-метилпиразола, растворенного в 35 мл абс. диметилформамида, по каплям добавляют 0,035 моля хлористого бензоила. Смесь нагревают 5 ч. После удаления осадка и растворителя остаток несколько раз промывают абс. эфиром. При этом выпадает осадок целевого продукта IV светло-желтого цвета (табл.). Спектр ПМР (ацетон- d_6), δ , м. д.: 0,92 с (3H, CH_3); 6,5 т (C=CH); 7,4 м (Ar); 7,6 д (H, $>N-CH$).

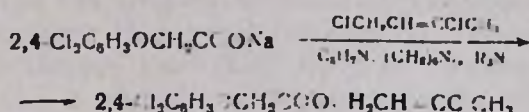
ЛИТЕРАТУРА

1. Дарбиян Э. Г., Мацюян С. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 38, № 3, с. 153.
2. Месропян Э. Г., Мартиросян Э. В., Амбарцумян Г. Б., Дарбиян Э. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 396.
3. Месропян Э. Г., Мартиросян Э. В., Амбарцумян Г. Б. — Арм. хим. ж., 1936, т. 39, № 10, с. 613.
4. Cattermann L., Wleland H. — Die Praxis des organischen Chem., 35 Aufl., 1953, S. 112.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

К ВОПРОСУ О ПРИОРИТЕТЕ СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕЖФАЗНОГО
КАТАЛИЗА И ПРОМЫШЛЕННОМ ПРИЛОЖЕНИИ МЕТОДА

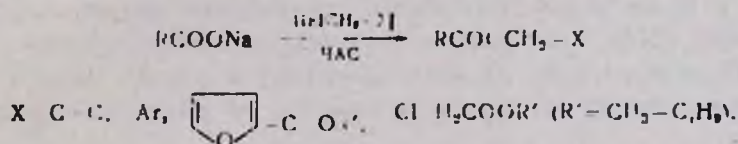
Еще в 50-х годах, задолго до появления и утверждения в химической литературе понятия «межфазный катализ», нами было замечено, что алкилирование натриевой соли 2,4-дихлорфеноксиксусной кислоты 1,3-дихлорбутеном-2 хорошо идет только в присутствии каталитических количеств органических оснований—пиридина, уротропина, триметил-, триэтил- и других аминов [1, 2].



Специальными опытами было доказано, что указанная реакция на самом деле катализируется не свободными аминами, а продуктами их взаимодействия с галогенпроизводными—хлористыми солями γ-хлоркротилпиридиния, уротропиния и другими солями триалкиламмония [3].

Нами же установлена общность метода получения сложных эфиров карбоновых кислот: в сферу исследований были вовлечены другие арилоксиксусные кислоты, а также одно- и двухосновные карбоновые кислоты алифатического и ароматического рядов [3—6].

Было установлено, что межфазному катализу легко подвергаются, в частности, галонды аллильного типа, хлорметиларены, -фураны и алкиловые эфиры хлоруксусной кислоты [6—8].



Простота выполнения синтеза, чистота и высокие выходы полученных продуктов, а также возможность регенерации избытка галогенпроизводного показали, что разработанный способ имеет исключительно важное препаративное значение. Нами же показано, что метод межфазного катализа весьма эффективен, удобен и перспективен для промышленного использования. Аналогичная неточность прокралась и в вопрос о промышленном приложении метода. Так, например, в книге Л. А. Яновской, С. С. Юфита «Органический синтез в двухфазных системах» (изд. «Химия», 1982 г.) указывается, что внедрение в практику органического синтеза межфазных катализаторов началось с работы Макоши (1965).

Между тем, еще в 1960 году на основе вышеизложенных данных было начато опытное производство γ -хлоркротилового эфира 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, который под названием «гербицид кротилин» [9, 10] нашел широкое применение в сельском хозяйстве страны. В середине 60-х годов годовая выработка кротилина (химический завод НПО «Наирит», г. Ереван) составляла уже 4000 т. Так, фактически впервые использован межфазно-каталитический метод в промышленных целях и одновременно окончательно решена проблема промышленно целесообразной и экономичной выгодной реализации отхода производства хлоропренового каучука—1,3-хлорбутена-2 [1, 2].

С 1962 г. были начаты также широкие исследования по применению межфазных катализаторов для синтеза О-ацилпроизводных гликолевой кислоты [7, 8]. Некоторые из полученных соединений оказались высокоактивными гербицидами; в частности, алкиловые эфиры О-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты под названием «Препарат 50» (этиловый) и «Фенагон» (бутиловый) успешно прошли испытания и Госхимкомиссией МСХ ССР были рекомендованы к применению в посевах зерновых культур для борьбы с двудольными сорняками. Из указанных гербицидов, в частности, фенагон по своей активности и другим технико-экономическим показателям превосходит все препараты на основе 2,4-Д [10—14]. Опытное производство фенагона было организовано на опытном заводе ВНИТИГ (г. Уфа) и на Ереванском заводе химреактивов. Фенагон выгодно отличается от всех препаратов 2,4-Д экологической чистотой, малой летучестью и отсутствием таких остротоксических веществ, какими являются хлорфенолы и диоксины. В настоящее время препарат широко рекламируется как у нас, так и за рубежом.

В упомянутой выше книге, а также среди большой серии работ, в разделе синтеза сложных эфиров карбоновых кислот приводятся литературные источники, почему-то относящиеся почти только к 1974—1977 гг. Между тем, наши публикации по данному вопросу относятся к 60-ым годам. Некоторым исключением является единственный патент США, относящийся к синтезу глицидилового эфира метакриловой кислоты [15]. Однако описанный в данном патенте способ получения сложных эфиров в дальнейшем не имел соответствующего развития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 119185 (1959), СССР/Довлатян В. В.—Бюлл. изобр., 1959, № 8.
2. Авт. свид. 126689 (1959), СССР/Довлатян В. В.—Бюлл. изобр., 1960, № 5.
3. Довлатян В. В., Чакрян Т. О.—Изв. АН АрмССР, ХН, 1959, т. 12, № 4, с. 277.
4. Довлатян В. В.—Изв. АН АрмССР, ХН, 1959, т. 12, № 3, с. 125.
5. Довлатян В. В.—Изв. АН АрмССР, ХН, 1959, т. 12, № 2, с. 203.
6. Довлатян В. В., Чакрян Т. О.—Изв. АН АрмССР, ХН, 1959, т. 12, № 6, с. 417.
7. Довлатян В. В., Чакрян Т. О.—Изв. АН АрмССР, ХН, 1963, т. 16, № 55, с. 475.
8. Довлатян В. В., Чакрян Т. О.—Изв. АН АрмССР, ХН, 1964, т. 17, № 6, с. 651.
9. Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А.—Химия гербицидов и регуляторов роста растений, М., Госхимиздат, 1962.
10. Мельников Н. Н.—Химия и технология пестицидов, М., Химия, 1974.

11. Авт. свид. 152594 (1962), СССР/Довлатян В. В., Дарбинян Г. А., Чакрян Т. О.—
Бюлл. изобр., 1963, № 1.
12. Авт. свид. 151154 (1962), СССР/Довлатян В. В., Чакрян Т. О.—Бюлл. изобр.,
1963, № 18.
13. Химия в сельском хозяйстве. 1986, № 6, с. 55.
14. Защита растений, 1987, № 1, с. 61.
15. Пат. 2537981 (1951), США/Ph. Edwards—С. А., 1951, 517 с.

В. В. Д О В Л А Т Я Н

Армянский сельскохозяйственный институт
Ереван

Поступило 30 III 1991