

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Խ Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Ս. Թ. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մատնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Պանիկյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадамян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,
А. А. Матнишян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բաբեկամուրյան, 24, հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24г, тел. 56-08-31

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+531.1

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ
 ОКИСЛЕНИИ ДИМЕТИЛАМИНОСПИРТОВ ПЕРСУЛЬФАТОМ
 КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р. П. МХИТАРЯН, Т. Т. ГУКАСЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 VII 1979

Изучена кинетика образования формальдегида при окислении диметиламино-спиртов персульфатом в водных растворах. При стехиометрическом отношении $[A]_0/[P]_0=2$ половина начальной концентрации взятого аминок спирта превращается в формальдегид, а расход персульфата калия в 2 раза больше образовавшегося формальдегида. Эффективная энергия активации реакции равна 9,50 ккал/моль. Процесс описывается уравнением

$$-\frac{d(S_2O_8^{2-})}{dt} = 2 \frac{d(CH_2O)}{dt} = K_{эф} [P]_0^{3/2} [A]_0$$

Рис. 3, табл. 3, библи. ссылок 7.

Ранее нами было показано, что окисление аминок спиртов персульфатом в водных растворах носит сложный характер и одним из продуктов реакции является альдегид [1—4].

Для выявления механизма окисления диметиламиноспиртов персульфатом калия необходимо было изучить кинетику образования формальдегида. Скорость накопления формальдегида определялась полярографически. Фоном для измерений служил 0,1 н водный раствор LiOH.

Показано, что ртуть практически не влияет на скорость упомянутых реакций [2].

Влияние концентраций реагентов на скорость накопления формальдегида. Исходная концентрация персульфата $[P]_0=0,01$ моль/л = const, $(CH_3)_2N(CH_2)_2OH=0,005-0,02$ моль/л при $t=20^\circ$. Кинетические данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость количества образовавшегося формальдегида во времени от начальных концентраций диметиламиноэтанола

[A] ₀ =0,005 моль/л		[A] ₀ =0,01 моль/л		[A] ₀ =0,015 моль/л		[A] ₀ =0,02 моль/л	
t, мин	10 ³ · C _{фа} , моль/л	t, мин	10 ³ · C _{фа} , моль/л	t, мин	10 ³ · C _{фа} , моль/л	t, мин	10 ³ · C _{фа} , моль/л
2	0,90	2	1,55	2	1,70	2	2,00
3	1,30	4	2,35	4	2,40	3	2,50
6	2,00	6	2,50	6	2,90	4	3,00
8	2,25	8	2,75	9	3,30	6	3,55
10	2,40	10	3,00	12	3,65	10	3,75
12	2,65	12	3,30	15	3,85	12	4,00
15	2,95	15	3,50	20	4,05	15	4,20
18	3,15	18	3,60			20	4,25
20	3,25	20	3,75				

Нужно отметить, что максимальное количество образовавшегося формальдегида при данной концентрации аминок спирта зависит от отношения A/P.

Когда отношение [A]₀/[P]₀ равняется стехиометрическому и равно двум (в данном случае [A]₀=0,02 моль/л и [P]₀=0,01 моль/л), половина аминок спирта превращается в формальдегид, а количество израсходованного персульфата в 2 раза больше образовавшегося количества формальдегида.

В этом случае можно написать:

$$-\frac{d(S_2O_8^{2-})}{dt} = 2 \frac{d(CH_2O)}{dt}$$

Кинетические данные приведены на рис. 1.

Влияние начальных концентраций аминок спирта на реакцию образования формальдегида приведено в табл. 1. Результаты обработки данных табл. 1 отображены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что порядок по аминок спирту первый. Таким же образом определена зависимость скорости образования формальдегида от начальной концентрации персульфата. Опыты проводились при 20°, [A]₀=0,02 моль/л=const и [P]₀=0,005—0,02 моль/л (табл. 2).

По данным табл. 2 определялась скорость накопления формальдегида при различных начальных концентрациях персульфата. Оказалось, что порядок по персульфату равен 3/2. Таким образом, суммарная скорость накопления формальдегида описывается уравнением

$$\frac{d(CH_2O)}{dt} = K_{эф} [P]^{3/2} [A]$$

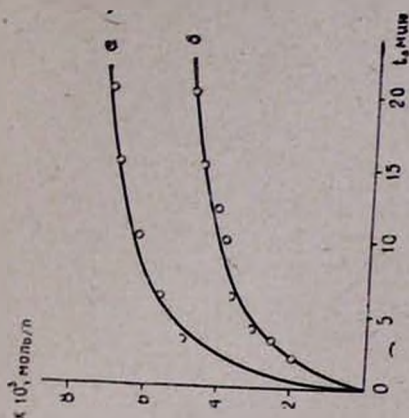


Рис. 1. а) Зависимость расхода персульфата калия от времени; б) зависимость образования формальдегида от времени. Условия опытов: $[P]_0 = 0,01 \text{ моль/л}$, $[A]_0 = 0,02 \text{ моль/л}$, $t = 20^\circ$.

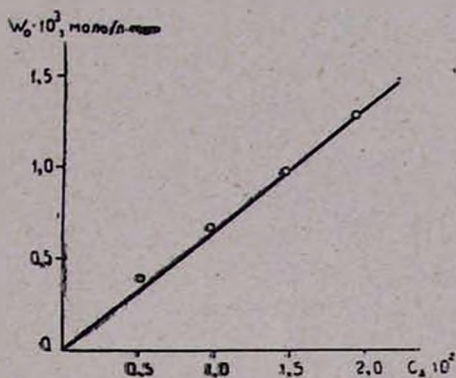


Рис. 2. Зависимость начальной скорости образования формальдегида от начальных концентраций аминокспирта. Условия опыта: $[P]_0 = 0,01 \text{ моль/л}$, $[A]_0 = 0,015-0,02 \text{ моль/л}$, $t = 20^\circ$.

Влияние температуры на скорость образования формальдегида. Опыты ставились в интервале $15-30^\circ$ и при $[A]_0 = 0,02$, $[P]_0 = 0,01 \text{ моль/л}$.

Таблица 3

Зависимость количества образовавшегося формальдегида во времени от начальных концентраций персульфата калия

$[P]_0 = 0,005 \text{ моль/л}$		$[P]_0 = 0,01 \text{ моль/л}$		$[P]_0 = 0,015 \text{ моль/л}$		$[P]_0 = 0,02 \text{ моль/л}$	
$t, \text{ мин}$	$10^3 \cdot C_{\text{фа}}, \text{ моль/л}$	$t, \text{ мин}$	$10^3 \cdot C_{\text{фа}}, \text{ моль/л}$	$t, \text{ мин}$	$10^3 \cdot C_{\text{фа}}, \text{ моль/л}$	$t, \text{ мин}$	$10^3 \cdot C_{\text{фа}}, \text{ моль/л}$
2	0,70	2	2,00	2	2,70	2	3,30
4	1,25	3	2,50	4	3,90	4	4,30
6	1,70	4	3,00	6	4,10	6	4,65
10	2,10	6	3,55	8	4,40	10	5,25
12	2,60	10	3,75	10	4,60	13	5,30
15	2,80	12	4,00	15	4,85	16	5,40
18	3,10	15	4,20	17	4,90		
20	3,25	20	4,50	20	4,95		

Данные измерения приведены на рис. 3 в аррениусовских координатах. Эффективная энергия активации реакции равна $9,5 \text{ ккал/моль}$. Было доказано, что при $[\text{LiOH}]_0 \geq 0,075 \text{ моль/л}$ скорость накопления формальдегида не зависит от концентрации щелочи (табл. 3, [7]). Аналогичное явление наблюдалось нами и ранее [4, 5].

KINETICS OF FORMALDEHYDE FORMATION DURING THE OXIDATION OF DIMETHYLAMINOALCOHOLS WITH POTASSIUM PERSULPHATE IN AQUEOUS SOLUTION

R. P. MKHITARIAN, T. T. GOUKASSIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of formaldehyde formation during the oxidation of dimethylaminoalcohols with persulphate has been studied by a polarographic method. The effective activation energy was found to be 9.5 *kcal/mole*. It has been established that the rate of persulphate expenditure is twice the rate of aldehyde formation. The following expression

$$-\frac{d[S_2O_8]}{dt} = 2 \frac{d[HCHO]}{dt} = K_{eff} [P]_0^{1/2} [A]_0$$

has been also derived.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, С. А. Акопян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 45, 210 (1967).
2. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, О. А. Чалтыкян, К. А. Касакян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 44 (1968).
3. Т. Т. Гукасян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 46, 244 (1968).
4. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21, 225 (1968).
5. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Г. Н. Есаян, ДАН Арм. ССР, 44, 174 (1967).
6. Т. Т. Гукасян, Р. П. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 69 (1977).

УДК 543.422.4+541.69+547.435

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ САРКОЗИНА МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Л. В. ХАЖАКЯН, А. Г. ДАВТЯН и А. Г. АГАБАБЯН

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

Поступило 10 VIII 1979

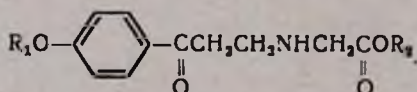
Изучены ИК спектры N-[β-(п-алкоксибензоил)этил]глицинов, их этиловых эфиров и гидрохлоридов. Установлено, что свободная аминогруппа присутствует только в молекулах эфиров. В гидрохлоридах кислот кетонный кислород образует межмолекулярную водородную связь с гидроксильном. Показано, что длина радикала R₁ не влияет на внутри- и межмолекулярные взаимодействия.

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

Ранее нами был синтезирован и проверен на биологическую активность с целью получения новых лекарственных веществ из серии N-производных глицина (саркозина) ряд N-[β-(п-алкоксибензоил)этил]глицинов и их производных [1].

Строение саркозина изучено Новаком [2], Липпинкоттом [3], Киршенбаумом [4], Ватсоном [5] и другими. Даны характеристики основных частот, высказано предположение о циклическом строении биполярного иона саркозина. Однако производные его мало изучены.

Настоящая статья посвящена изучению строения производных саркозина общей формулы



R₁=CH₃..., C₅H₁₁, включая *изо*-радикалы; R₂=H, C₂H₅,

а также гидрохлоридов как свободных кислот (R₂=H), так и эфиров (R₂=C₂H₅).

В изучаемых соединениях кетогруппа, эфирный карбонил и ароматическое ядро могут влиять на меж- или внутримолекулярные взаимодействия и сместить в молекуле центры, ответственные за биологические свойства.

В спектрах всех соединений есть полосы поглощения, присущие ароматическим ядрам (3030, 1600, 1580 см⁻¹).

При постановке задачи нас интересовали частоты, характерные для групп NH_2 , NH , COO^- , OH , C=O (кетона), C=O (кислоты). Так как в этих областях спектры гомологов практически идентичны, приводятся данные только для соединений с $\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_5$ (рис. и табл.).

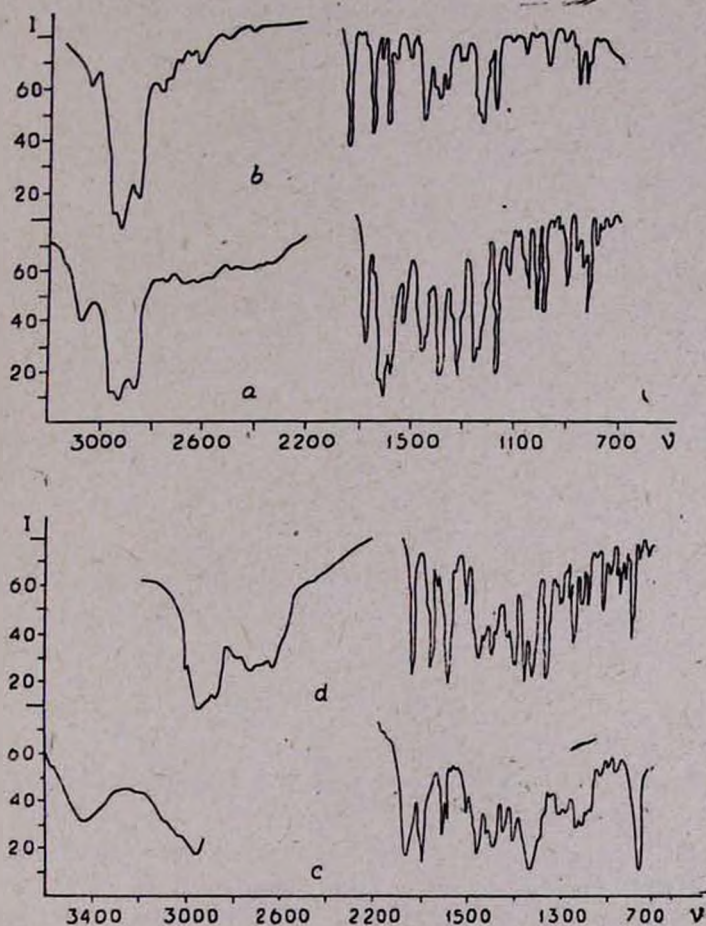


Рис. 1.

Как и следовало ожидать, аминокислоты *a* (табл.) проявляют себя как цвиттер-ионы. Доказательством этого служит отсутствие у этих соединений характерных полос группы OH . Вместо этого появляются частоты, присущие группе NH_2 : четкая и сильная полоса $\nu_{\text{NH}_2}^+$ (3085 см^{-1}), $\delta_{\text{NH}_2}^+$ (1625 см^{-1}), как плечо к сильному поглощению COO^- при 1608 см^{-1} и ароматического ядра, а также полоса средней интенсивности $\rho_{\text{NH}_2}^+$ (908 см^{-1}). Вместо полосы поглощения кислотного карбонила обнаружена полоса, характерная для ионизированных карбоксильных групп COO^- (1608 см^{-1}).

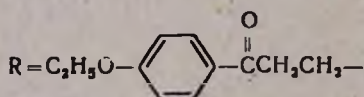
Амидная полоса, которая, по всей вероятности, находится около 1475 см^{-1} , не всегда четко выражена и проявляется в виде слабого плеча к основному колебанию вазелинового масла.

Таблица

Данные ИК спектров изучаемых соединений, см^{-1}

$\text{RNH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ <i>a</i>	$[\text{RNH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]^+\text{Cl}^-$ <i>b</i>	$\text{RNHCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ <i>c</i>	$[\text{RNH}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5]^+\text{Cl}^-$ <i>d</i>
		O	O
3085 $\nu_{\text{NH}_2}^+$	3055 $\nu_{\text{NH}_2}^+$	3445 ν_{NH}	3085 $\nu_{\text{NH}_2}^+$
	2770 ν_{OH}		
	1755 $\nu_{\text{C=O}}$	1755 $\nu_{\text{C=O}}$	1745 $\nu_{\text{C=O}}$
1675 $\nu_{\text{C=O}}$	1662 $\nu_{\text{C=O}}$	1685 $\nu_{\text{C=O}}$	1675 $\nu_{\text{C=O}}$
1625 $\delta_{\text{NH}_2}^+$	1635 $\nu_{\text{NH}_2}^+$		1625 $\delta_{\text{NH}_2}^+$
1608 ν_{COO^-}			
908 $\rho_{\text{NH}_2}^+$	908 $\rho_{\text{NH}_2}^+$		908 $\rho_{\text{NH}_2}^+$

* Все соединения с группой >NH_2 имеют слабые частоты в области $2700-2300\text{ см}^{-1}$. 1 — кислотный, 2 — сложноезфирный, 3 — кетонный



Доказательством цвиттерионной структуры этих кислот являются и полосы поглощения $2750, 2620, 2550\text{ см}^{-1}$. Частота $\nu_{\text{C=O}}$ кетона, проявляющаяся при 1675 см^{-1} , очень близка к описанным в литературе частотам карбонильной группы, сопряженной с ароматическим ядром.

При переходе к гидрохлоридам (*b*) появляются частоты 1755 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ кислоты) и 2770 см^{-1} (ν_{OH}). Поглощение $\nu_{\text{NH}_2}^+$, по сравнению с цвиттерионной структурой, менее четко выражено, смещено на 30 см^{-1} и появляется при 3055 см^{-1} , $\delta_{\text{NH}_2}^+$ смещается до 1635 см^{-1} , частота кетогруппы снижается до 1662 см^{-1} , что, возможно, связано с межмолекулярным взаимодействием кето- и гидроксильной групп в кристаллах. Длина радикала R_1 не влияет на меж- или внутримолекулярное взаимодействие. В эфирах кислот (*c*) и их гидрохлоридах (*d*), где нет гидроксильных групп и взаимодействие между молекулами за счет $\text{C=O} \cdots \text{HO}$ отсутствует, частота поглощения кетогруппы повышается до 1685 см^{-1} .

Полоса поглощения ν_{NH} (3445 см^{-1}), появляющаяся в спектрах эфиров (*c*), доказывает наличие неассоциированной аминогруппы.

У гидрохлоридов эфиров свободная NH группа отсутствует; здесь также обнаруживается ион NH_2^+ с частотами 3085, 1625 и 908 см^{-1} . Полоса поглощения кетогруппы находится вблизи нормального значения — 1675 см^{-1} .

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20; вещества взяты в виде пасты с вазелиновым маслом. Чистота и индивидуальность полученных соединений проверялись также методами ГЖХ на хроматографе «Хром-4» и тонкослойной хроматографией на закрепленном слое силикагель-гипс.

ՍԱՐԿՈՋԻՆԻ ՄԻ ՇԱՐՔ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐԱԼ ԱՆԱԼԻԶԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Լ. Վ. ԽԱԶԱԿՅԱՆ, Ա. Գ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Հ. Գ. ԱՂԱԲԱԲՅԱՆ

Հետազոտված է N-[β-(պ-ալկոքսիբենզոյլ)էթիլ]գլիցինների, նրանց էթիլ էսթերների և հիդրոքլորիդների իվ սպեկտրները:

Ցույց է տրված, որ միայն թթվի էսթերներն ունեն ազատ ամինային խումբ: Մյուս բոլոր խմբերում ազոտը հանդես է գալիս NH_2^+ ձևով: Թթուների հիդրոքլորիդներում կետոնային թթվածինը միջմոլեկուլյար ջրածնային կապ է գոյացնում հիդրոքսիլ խմբի հետ: Հաստատված է, որ R_1 ռադիկալի հրկարությունը չի ազդում ներ- և միջմոլեկուլյար կապի վրա:

STUDY OF A NUMBER SARKOSINE DERIVATIVES BY MEANS OF IR SPECTRAL ANALYSIS

L. V. KHAZHAKIAN, A. G. DAVTIAN and A. G. AGABABIAN

The IR spectra of N-[β-(p-alkoxybenzoyl)ethyl]-glycines, their ethyl esters and hydrochlorides have been investigated. It has been shown that only the esters have a free amine group. In all other groups the nitrogen is in the form of NH_2^+ . The ketonic oxygen in the hydrochlorides of the acids forms an intermolecular hydrogen bond with the hydroxyl group. It has been established that the intra- and intermolecular bonds are not affected by the length of the R_1 radical.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Агаббян, Г. А. Геворгян и др., Хим.-фарм. ж., 9, 73 (1977).
2. A. Novak, M. Cotrait, Ann. Chim., 1, 263 (1966).
3. A. Lelfer, E. R. Lippincott, J. Am. Chem. Soc., 79, 5098 (1957).
4. D. M. Kirschenbaum, Appl. Spectroscopy, 17, 149 (1963).
5. C. C. Watson, Spectrochim. Acta, 16, 1322 (1960).

ИЗУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ПАЛЛАДИЙ-МЕДЬ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СИЛИКАГЕЛЕ

А. Ш. ГРИГОРЯН, А. М. АЙКАЗЯН и Е. Т. КРИСТОСТУРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 12 I 1979

Изучено влияние меди на активность катализаторов палладий на силикагеле в разведенных слоях. Показано, что медь, снижающая активность металлического палладиевого катализатора, при добавлении на $\text{Pd (0,2\%)/SiO}_2$ катализатор проявляет активизирующее действие. Наблюдается двойная активация палладиевого катализатора при 10 и 33 ат. % меди. При содержании 0,1% Pd от веса носителя добавление меди приводит к постепенному снижению активности. Показано, что реакция гидрирования бензола в изученном интервале времени контактации протекает в кинетической области. Сделано заключение, что причиной изменения активностей катализаторов вследствие добавления меди является изменение концентрации активных мест.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 10.

Исследование металлических Pd—Cu катализаторов [1] показало, что добавление каталитически неактивной для реакции гидрирования бензола меди на металлический палладий приводит к резкому снижению активности последней. Аналогичное влияние на металлический палладиевый катализатор проявляло и серебро [2]. Изучение палладий-серебряных катализаторов на различных носителях [3—6] показало, что каталитически неактивное для реакции гидрирования бензола серебро в некоторых случаях проявляет сильное проматерирующее действие на нанесенный палладиевый катализатор. С этой точки зрения теоретический и практический интерес представляет изучение влияния химически сходного с серебром, но более дешевого металла—меди, на активность нанесенного палладиевого катализатора.

Экспериментальная часть

Способ приготовления катализаторов, метод изучения их активности, аппаратура и условия гидрирования бензола описаны в [3]. Носителем служил силикагель марки КСК с удельной поверхностью $210 \text{ м}^2/\text{г}$. Силикагель измельчался, просеивался и отбиралась фракция размером зерен 0,2—0,3 мм. Использовались раствор аммиака палладия, приго-

товленный аналогично описанному в [3], и нитрата меди, приготовленного растворением химически чистой меди марки «Колбаум» в перегнанной азотной кислоте.

Были испытаны две серии катализаторов с различным содержанием палладия на силикагеле—0,1 и 0,2% Pd от веса носителя. Навески носителя в обоих случаях составляли 2 г.

При содержании 0,2% Pd добавление меди до 60 ат. % приводит к активации палладиевого катализатора, причем активность проходит через два максимума при содержании 10 и 33,3 ат. % Cu, будучи в указанном интервале всегда более активным, чем чистый палладий (кр. 1, рис. 1). Дальнейшее добавление меди приводит к резкому снижению активности, практически достигающей нуля при 80 ат. %.

В серии катализаторов, содержащих 0,1% Pd, добавление малых количеств меди почти не меняет активность, начиная с 20 ат. % меди активность постепенно падает, практически достигая нуля уже при 60 ат. %.

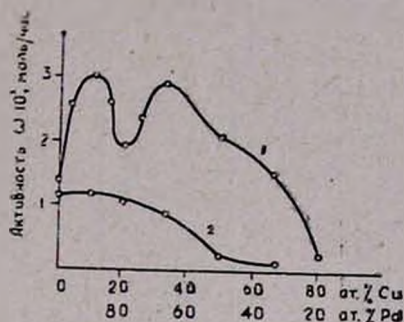


Рис. 1. Зависимость каталитической активности катализатора от состава: 1 — 0,2% Pd, 2 — 0,1% Pd от веса носителя.

Изучение кинетики реакции гидрирования бензола показало, что скорость ее не зависит от скорости подачи компонентов в изученном интервале (табл. 1), соотношений парциальных давлений водорода и бензола в смеси до 3:1 (табл. 2). $P_{H_2} : P_{C_6H_6} = 3:1$.

Обсуждение результатов

Причиной промативающего влияния меди на нанесенный палладиевый катализатор (0,2% Pd) может быть разбавляющее действие меди на палладий при малых содержаниях меди. Аналогично объяснялось активизирующее влияние серебра на нанесенный палладиевый катализатор [4—6], меди на никелевый катализатор [7]. Показано, что медь активирует Ni-катализаторы для реакции гидрирования бензола и активность проходит через максимум при 10—40% меди в сплаве. Дальнейшее увеличение содержания меди приводит к резкому снижению активности, доходящей до нуля при 80% Cu. Удельная же активность Ni—Cu катализаторов линейно падает с повышением содержания меди. Параллельно последней изменяется магнитная восприимчивость катализаторов, т. е. число неспаренных электронов.

В случае Pd—Cu/SiO₂ катализаторов, вероятно, под влиянием разбавляющих действий начальных малых количеств меди активность катализатора увеличивается, однако при больших содержаниях меди преоб-

падает влияние уменьшения неспаренных d-электронов палладия вследствие электронного воздействия с медью, и активность падает.

Таблица 1

Зависимость скорости гидрирования бензола на катализаторе Pd (0,1%)—Cu (10 ат. %)/SiO₂ от времени контактации при $P_{H_2} = 544$ мм и $P_{C_6H_6} = 136$ мм в интервале температур 160—205°

T, °C	V_{H_2} , час ⁻¹	Степень превращения, α	$\omega \cdot 10^3$, моль·час ⁻¹	T, °C	V_{H_2} , час ⁻¹	Степень превращения, α	$\omega \cdot 10^3$, моль·час ⁻¹
160	135	0,172	0,85	190	135	0,375	1,83
	180	0,124	0,85		180	0,251	1,65
	375	0,078	1,07		375	0,124	1,70
	550	0,053	1,07		550	0,085	1,75
	787,5	0,046	1,07		787,5	0,057	1,96
			ср. 0,98				ср. 1,78
175	135	0,263	1,29	205	135	0,523	2,55
	180	0,176	1,21		180	0,351	2,37
	375	0,096	1,34		375	0,172	2,37
	550	0,063	1,29		550	0,117	2,41
	787,5	0,050	1,43		787,5	0,089	2,59
			ср. 1,31				ср. 2,46

Таблица 2

Зависимость скорости гидрирования бензола на катализаторе Pd (0,1%)—Cu(10 ат. %)/SiO₂ от соотношения $P_{H_2} : P_{C_6H_6}$ при $V_{H_2} = 180$ час⁻¹

$P_{H_2} : P_{C_6H_6}$	Степень превращения, α	$\omega \cdot 10^3$, моль/час ⁻¹
12:1	0,503	1,12
8:1	0,335	1,12
6:1	0,251	1,12
4:1	0,175	1,16
3:1	0,129	1,16
2:1	0,108	1,45
1:1	0,085	2,26
1:2	0,059	3,19

Как видно из кр. 1 рис. 1, добавление меди до 60 ат. % приводит к активации катализатора, причем при 10 и 33 ат. % Cu наблюдаются максимальные активности. Изучая Pd—Cu катализаторы, Твердовский и сотр. [8] показали, что начальные количества меди активируют металлический палладиевый катализатор в реакции разложения гидразингидрата. Максимальная активность наблюдалась при 40% меди. Сплав Pd—Cu, содержащий 40% меди, проявил также максимальную водородопроницаемость [9].

Явление двойной активации палладиевого катализатора серебром наблюдалось многократно [5, 6, 10]. Причиной такого явления может быть изменение скоростей осаждения солей палладия и меди с увеличением количества соли меди в смеси растворов двух солей. При уменьшении скорости осаждения соли палладия из-за разбавления раствора вследствие добавления соли меди палладий может оказаться наверху адсорбционного палладий—медного слоя, что и будет активировать катализатор.

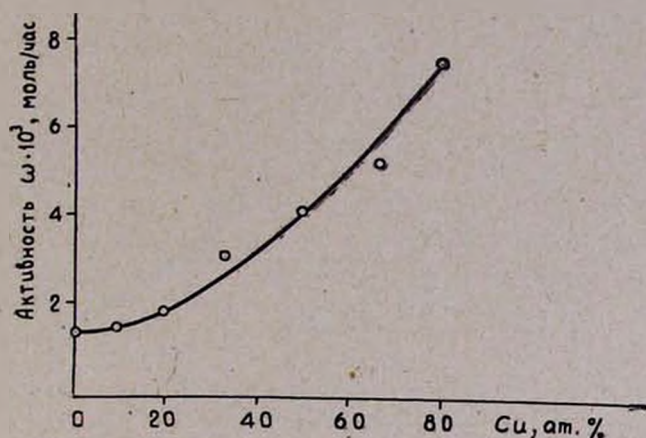


Рис. 2. Зависимость каталитической активности 0,2% Pd/SiO₂ катализатора от добавленных количеств палладия, равных количествам меди.

Замещение количеств меди, добавленных на 0,2% Pd/SiO₂ катализатор равными грамм-атомами палладия, показало (рис. 2), что прома-тирующее влияние меди вплоть до 30 ат. % сильнее повышения активности катализаторов за счет увеличения количества палладия (ср. кр. 1 рис. 1 с рис. 2).

При содержании 0,1 % Pd от веса силикагеля добавление меди приводит только к снижению активности (кр. 2, рис. 1).

Исследование кинетики гидрирования бензола на Pd—Cu/SiO₂ катализаторе показало, что, как и в случае Pd/SiO₂ катализатора [3], константа скорости реакции не зависит от времени контактации (табл. 1). Некоторое увеличение количества Pd—Cu/SiO₂ катализатора привело к пропорциональному возрастанию активностей. Все это указывает на кинетическую область протекания реакции гидрирования бензола.

Кажущаяся энергия активации реакции гидрирования бензола на Pd—Cu/SiO₂ катализаторе, рассчитанная по наклону прямой $\lg K - 1/T$ (рис. 3), равна 8,4 ккал/моль, что практически равно энергии активации, найденной для Pd/SiO₂ катализатора (7,9 ккал/моль) [3]. Этот факт указывает на то, что причиной изменения активностей катализаторов вследствие добавления меди является изменение концентрации актив-

ных мест, а не их состава, и должно выражаться в изменении предэкспонента в уравнении Аррениуса.

Независимость скорости реакции от соотношения парциальных давлений водорода к бензолу в интервале от 12:1 до 3:1 (табл. 2) указывает на нулевые порядки реакции по водороду и бензолу. При соотношении парциальных давлений ниже 3:1 эти порядки не сохраняются.

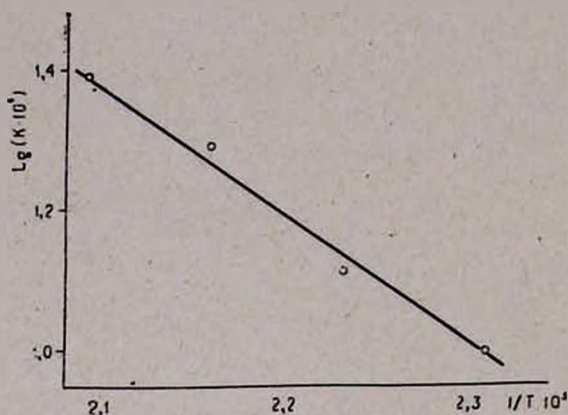


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры. Катализатор 0,1 % Pd—10 ат. % Cu/SiO₂.

Для определения характера кинетической зависимости в области $P_{H_2} : P_{C_6H_6}$ ниже 3:1 экспериментальные данные были рассчитаны по уравнению $\omega = K \cdot P_{H_2}^n \cdot P_{C_6H_6}^m$, анализируя закономерности изменений констант скоростей при различных значениях экспонентов. Отбрасывая значения экспонентов, дающие закономерный ход констант, остальные уравнения анализировались путем сопоставления относительных квадратичных отклонений $\bar{\Delta}^2 = \sum \Delta r^2 / r \cdot K_{ср}^2$, где Δr — величина отклонения константы скорости от среднего значения, $K_{ср}$ — среднее значение константы скорости в данной серии опытов, r — число опытов. Наименьшее отклонение соответствовало уравнению скорости при $n = 0$, $m = 1$, т. е. порядок реакции по водороду остается нулевым, а по бензолу становится единицей, и уравнение скорости реакции имеет следующий вид: $\omega = K \cdot P_{C_6H_6}$.

ՍԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՊԱԼԱԴԻՌՈՄ-ՊՂԻՆՁ
ԽԱՌԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ և Ե. Բ. ՔՐԻՍՏՈՍՏՈՒՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է նդար շերտերում պղնձի ազդեցությամբ սիլիկագելի վրա նստեցված պալադիում կատալիզատորների ակտիվության վրա Ցույց է տրված, որ պղինձը, որը գցում է մետաղական պալադիում կատալիզատորի

ակտիվությունը, ակտիվացնում է նստեցված $0,2\% \text{Pd/SiO}_2$ կատալիզատորը՝ դիտվել է ակտիվության երկու մաքսիմում 10 և 33 ատ. $\%$ Cu պարունակությունների դեպքում, $0,1\% \text{Pd}$ պարունակության դեպքում պղնձի ավելացումը բերում է ակտիվության իջեցման: Յույց է տրված, որ բենզոլի Ֆիդլման ռեակցիան կոնտակտի ժամանակամիջոցի ուսումնասիրված ինտերվալում ընթանում է կինետիկական մարդում: Նզրկացված է, որ պղնձի ավելացումից ակտիվության փոփոխման պատճառը ակտիվ կենտրոնների կոնցենտրացիայի փոփոխությունն է:

INVESTIGATION OF MIXED PALLADIUM-COPPER CATALYSTS ON SILICA

A. Sh. GRIGORIAN, A. M. AYKAZIAN and Y. T. KRISTOSTURIAN

It has been shown that copper exhibits an activation effect on $\text{Pd (0.2\%)/SiO}_2$ catalysts and a double activation was observed at concentrations of 10 and 33 atom $\%$ of copper content. The addition of copper to $\text{Pd (0.1\%)/SiO}_2$ catalysts led to a gradual drop in activation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 333 (1957).
2. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Сб. научных тр. ЕрПИ, 16, 137 (1957).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 730 (1959).
4. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, А. М. Мантикян, Арм. хим. ж., 20, 487 (1967).
5. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, 284 (1968).
6. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, 463 (1968).
7. Г. Д. Любарский, Е. И. Евзерихин, А. А. Слинкин, Кин. и кат., 5, 311 (1964).
8. Т. В. Липец, Ж. Л. Верт, И. П. Твердовский, Кин. и кат., 10, 206 (1969).
9. А. П. Мищенко, М. Е. Сарилова, В. М. Грязнов, В. С. Смирнов, Н. Р. Рошан, В. П. Полякова, Е. М. Савицкий, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1620.
10. Каталитические реакции в жидкой фазе, Труды II всесоюз. конференции АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1967, стр. 250.

ИЗУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ПАЛЛАДИЙ-СЕРЕБРЯНЫХ НА ГРАФИТЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

А. Ш. ГРИГОРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 1 III 1979

Изучены каталитические свойства Pd—Ag/графит катализаторов при гидрировании бензола, содержащих 0,05 и 0,2% палладия и переменные количества серебра. Показано, что при большом содержании палладия на носителе (0,2%) добавление серебра приводит к снижению активности катализатора, при низком же его содержании (0,05%) начальные количества добавленного серебра активируют катализатор. Показано, что причиной активации является увеличение числа активных центров на поверхности катализаторов. Причиной дезактивации катализаторов является образование рентгенографически обнаруженного Pd—Ag твердого раствора. Показано, что выше стехиометрического отношения водорода к бензолу порядки реакции по водороду и бензолу нулевые. Ниже стехиометрических отношений кинетическое уравнение реакции имеет следующий вид: $w = K \cdot P_{H_2}^{0,5}$.

Рис. 2, табл. 4, библиограф. ссылок 8.

Обобщение результатов исследований смешанных Pd—Ag и Pd—Cu нанесенных катализаторов [1] показало существование определенной области содержания палладия на носителях, в которой происходит его активация неактивным для реакции гидрирования бензола серебром или медью. Было сделано заключение, что эта область лежит в пределах 0,1—0,5% Pd от веса носителя. При большем или меньшем его содержании добавление серебра или меди приводит только к снижению активности. Обсуждены возможные причины этой закономерности. Однако очевидно, что пределы этой области «активируемости» палладия должны зависеть от величины удельной поверхности носителя. На носителях с большими удельными поверхностями получают более разбавленные слои; активация должна наблюдаться и при содержании палладия больше 0,5%, а с маленькими удельными поверхностями—меньше 0,1%. Определение этой области на различных носителях обусловлено актуальностью определения оптимального количества активной фазы.

В работе [2] были изучены Pd—Ag/графит катализаторы, содержащие 0,1% Pd от веса носителя. Было показано, что добавление серебра на Pd/графит катализатор приводит к его некоторой активации. Для проверки вышеприведенных заключений в настоящей работе изучено

влияние серебра на Pd/графит катализаторы, содержащие больше и меньше 0,1% Pd.

Экспериментальная часть

Изучены две серии катализаторов, содержащие 0,2 и 0,05% Pd от веса графита и переменные количества серебра. Исходные пропитывающие растворы, носитель, способ приготовления катализаторов, метод изучения их активностей, аппаратура и условия гидрирования бензола были такими же, что и в [2]. При содержании 0,2% Pd от веса носителя (кр. 1 рис. 1) добавление серебра приводит к постепенному снижению активности, при содержании же 0,05% Pd начальные количества добавляемого серебра активируют катализатор. Максимум активности наблюдается при 20 ат. % Ag (кр. 2, рис. 1).

Для рентгенографического исследования катализаторов применялась электронная трубка с железным анодом $\lambda_{\alpha} = 1,934 \text{ \AA}$. На рентгенограмме катализатора 0,2% Pd/графит обнаружены интенсивные линии графита и линии палладия слабой интенсивности, 0,2% Pd — 50 ат. % Ag/графит — слабые линии палладия и серебра, 0,2% Pd—75 ат. % Ag/графит — интенсивность

линий палладия относительно снижалась, серебра повышалась, появились новые линии (табл. 1) очень слабой интенсивности. Поэтому невозможно было измерить постоянную решетки образующейся новой фазы. Сопоставление рентгенограмм чистых металлов (Pd и Ag), носителя, катализаторов Pd/графит и Ag/графит, на которых такие линии отсутствовали, показало, что они являются линиями твердого раствора Pd—Ag.

Изучение кинетического характера реакции гидрирования бензола и определение энергий активации проводились на катализаторах 0,05% Pd/графит и 0,05% Pd—20 ат. % Ag/графит. Объемная скорость смеси менялась от 160,7 до 937,5 час^{-1} , соотношение парциальных давлений водорода к бензолу менялось в пределах от 8:1 до 1:3. Данные по кинетике гидрирования на катализаторе 0,05% Pd/графит приведены в табл. 2 и 3.

Обсуждение результатов

Полученные данные по изучению активностей 0,2% Pd—Ag/графит и 0,05% Pd—Ag/графит катализаторов показывают, что добавление серебра приводит к дезактивации первого и активации второго. Эти резуль-

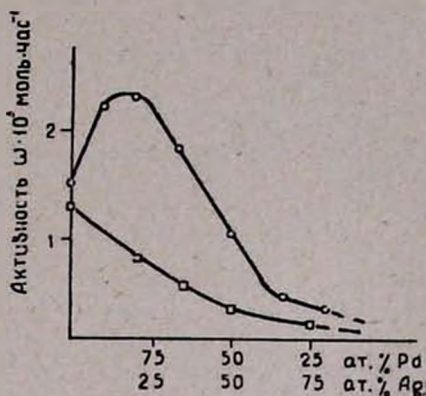


Рис. 1. Зависимость каталитической активности палладий-серебряных катализаторов от состава: □ — 0,2% Pd, ○ — 0,05% Pd.

Таблица 1

Данные по рентгенографическому исследованию 0,2 % Pd—75,0 ат % Ag/графит катализатора

J	d/n	Индексы	a, Å	Фаза	J	d/n	Индексы	a, Å	Фаза
10	2,370	—	—	графит	1	1,373	220	3,883	палладий
2	2,350	111	4,070	серебро	8	1,229	311	4,063	графит
1	2,237	111	3,876	палладий					серебро
7	2,121	—	—	графит	3	1,177	311	3,887	палладий
							222	4,076	серебро
8	2,028	—	—	графит					
		200	4,061	серебро	6	1,152	222	3,877	графит
1	1,939	200	3,878	палладий					палладий
7	1,681	—	—	графит	4	1,119	—	—	графит
					4	1,050	—	—	графит
4	1,440	220	4,071	серебро	5	0,991	—	—	графит

Таблица 2

Зависимость скорости реакции от времени контакта на катализаторе
0,05 % Pd/графит при $P_{H_2} : P_{C_2H_4} = 4 : 1$ и 145—205°

T, °C	V смеси, час ⁻¹	Степень превращения, α	ω · 10 ³ , моль/час	T, °C	V смеси, час ⁻¹	Степень превращения, α	ω · 10 ³ , моль/час
145	160,7	0,131	0,656	190	160,7	0,455	2,281
	214,2	0,099	0,666		214,2	0,342	2,285
	446,4	0,047	0,666		446,4	0,164	2,290
	654,8	0,033	0,674		654,8	0,112	2,290
			ср. 0,666		937,5	0,079	2,294
							ср. 2,288
160	160,7	0,216	1,085	205	160,7	0,582	2,924
	214,2	0,163	1,089		214,2	0,437	2,924
	446,4	0,079	1,098		446,4	0,211	2,937
	654,8	0,053	1,089		654,8	0,143	2,915
	937,5	0,038	1,103		937,5	0,100	2,915
			ср. 1,093				ср. 2,923
175	160,7	0,327	1,638	220	214,2	0,451	3,018
	214,2	0,245	1,638				
	446,4	0,117	1,634	235	214,2	0,412	2,759
	656,8	0,080	1,513				
	937,5	0,056	1,543				
			ср. 1,639				

таты подтверждают ранее сделанное заключение [1] о существовании некоторой области «активируемости» нанесенного палладия серебром или медью. Так как удельная поверхность графита очень мала—2,1 м²/г, то уже при содержании 0,2% Pd от веса носителя добавляемое серебро действует так, как в случае металлических Pd—Ag катализаторов [3],

т. е. постепенно дезактивирует палладиевый катализатор. тогда как на силикагеле и окиси алюминия, удельные поверхности которых значительно больше и составляют соответственно 210 и 60 м²/г, происходит его активация серебром или медью [1, 4, 5]. Это указывает на то, что на поверхности графита уже при содержании 0,2% Pd существует вполне сформировавшаяся кристаллическая решетка палладия. Рентгенографические исследования подтверждают это заключение (табл. 1). Литературные данные показывают, что на носителях с более развитыми поверхностями кристаллы палладия обнаруживаются при его содержании больше 0,2%. Так, на γ -Al₂O₃—при содержании выше 2%, а на активированном угле—выше 6,0% Pd [6]. Авторам работы [7] удалось обнаружить чрезвычайно слабые линии палладия на силикагеле при содержании 0,18% Pd от веса носителя. Активация катализатора серебром при содержании 0,05% Pd на графите показывает, что, как и следовало ожидать, такое содержание металла находится в пределах области «активируемости», тогда как на силикагеле и окиси алюминия при содержании ниже 0,1% Pd активации катализаторов серебром или медью не наблюдалось [1, 4].

Таблица 3

Зависимость скорости реакции от соотношения $P_{H_2} : P_{C_6H_6}$ на катализаторе 0,05 % Pd/графит при $V_{H_2} = 171,36 \text{ час}^{-1}$

$P_{H_2} : P_{C_6H_6}$	Степень превращения, %	$\omega \cdot 10^3$, моль/час
8:1	0,490	1,643
6:1	0,367	1,638
4:1	0,245	1,638
3:1	0,184	1,638
2:1	0,122	1,634
1:1	0,057	1,533
1:2	0,022	1,201
1:3	0,012	1,001

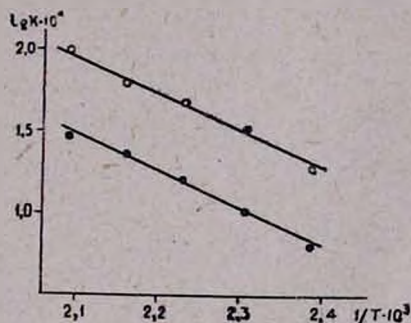


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры: ○ — катализатор 0,05 % Pd/графит, ● — катализатор 0,05 % Pd — 20 ат. % Ag/графит.

Кинетическое изучение показывает, что энергии активации реакции гидрирования бензола на 0,05% Pd/графит и 0,05% Pd—20 ат.% Ag/графит катализаторах, рассчитанных по наклону прямых $\lg K - 1/T$ (рис. 2), одинаковы и составляют 9,5 ккал/моль. Следовательно, состав активных центров в обоих катализаторах один и тот же. Причиной изменения активности катализаторов при добавлении серебра является изменение числа активных центров, а не их состава. В работе [8] показано, что нанесение малых количеств палладия на γ -окись алюминия приводит к образованию примесного электронного центра носитель—металл. Число таких примесных уровней имеет свое максимальное значение при содержании 0,3% Pd от веса носителя. Авторами наблюдалась корреля-

ция между числом этих центров и общей активностью при гидрировании циклопентадиена. Определенное влияние на палладий при низких его содержаниях проявляет, видимо, и графит. На это указывает найденная разность между энергией активации реакции гидрирования бензола на катализаторах 0,05% Pd/графит и 0,1% Pd/графит [2]. Этот вопрос будет обсуждаться в последующих работах.

Наблюдаемая независимость скорости реакции от времени контакта в изученном интервале объемных скоростей бензолородной смеси (табл. 2) показывает, что реакция находится в кинетической области. При изменении соотношения парциальных давлений водорода к бензолу скорость реакции остается постоянной до соотношения 3:1 (табл. 3). Это говорит о нулевом порядке реакции по водороду и бензолу. При соотношении $P_{H_2} : P_{C_6H_6} < 2:1$ скорость реакции уменьшается (табл. 3), что свидетельствует об отклонении порядка реакции от нулевого. Для определения характера кинетической зависимости экспериментальные данные, полученные в этой области соотношений $P_{H_2} : P_{C_6H_6}$, были рассчитаны по уравнению $\omega = K \cdot P_{H_2}^n \cdot P_{C_6H_6}^m$ (1) при различных значе-

Таблица 4

Средние относительные квадратичные отклонения $\bar{\Delta}^2$ для различных кинетических уравнений реакции гидрирования бензола. Катализатор 0,05% Pd/графит

Уравнение	$\bar{\Delta}^2 \cdot 100, \%$
$\omega = K \cdot P_{H_2}^{0,25}$	0,90
$\omega = K \cdot P_{H_2}^{0,5}$	0,14
$\omega = K \cdot P_{H_2}^{0,5} \cdot P_{C_6H_6}^{0,25}$	0,75
$\omega = K \cdot P_{H_2}^{0,75} \cdot P_{C_6H_6}^{0,25}$	0,19
$\omega = K \cdot P_{H_2} \cdot P_{C_6H_6}^{0,5}$	0,32
$\omega = K \cdot P_{H_2}^{1,5} \cdot P_{C_6H_6}$	1,05
$\omega = K \cdot P_{H_2}^2 \cdot P_{C_6H_6}^{1,5}$	2,24

ниях экспонентов, т. е. анализировались закономерности изменения констант скорости, вычисленных по этому уравнению. Анализ уравнений, не дающий закономерный ход изменения констант скоростей, производился путем сопоставления относительных квадратичных отклонений $\bar{\Delta}^2 = \sum \Delta r^2 / r \cdot K_{ср}$, где Δr — величина отклонения константы скорости при данном опыте от среднего значения, $K_{ср}$ — среднее значение константы в данной серии опытов, r — число опытов. В табл. 4 представлены величины $\bar{\Delta}^2$ для уравнений с различными значениями экспонентов, кроме отброшенных из-за закономер-

ного хода констант. Как видно из таблицы, наименьшее отклонение соответствует уравнению (1) при $n = 0,5$ и $m = 0$, т. е. при соотношении $P_{H_2} : P_{C_6H_6} \leq 2:1$ порядок реакции по бензолу не меняется, а по водороду становится 0,5 и кинетическое уравнение реакции гидрирования бензола имеет вид: $\omega = K \cdot P_{H_2}^{0,5}$.

ԳՐԱՅԻՏԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՀԻԳՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ-ԱՐԾԱԹ
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 0,2 և 0,05 % պալադիում և փոփոխական քանակ-
ներով արծաթ պարունակող Pd—Ag/գրաֆիտ կատալիզատորների կատալի-
տիկ հատկությունները բենզոլի հիդրման օրինակային ռեակցիայի համար:
Ցույց է տրված, որ պալադիումի մեծ քանակի դեպքում (0,2 %) արծաթի
ավելացումը բերում է ակտիվության անկման: Պալադիումի ցածր պարունա-
կության դեպքում (0,05 %) ավելացված արծաթի նախնական քանակները
ակտիվացնում են կատալիզատորը: Ցույց է տրված, որ ակտիվացման պատ-
ճառը հանդիսանում է կատալիզատորի մակերեսին ակտիվ կենտրոնների թվի
աճը: Ակտիվության անկման պատճառը հանդիսանում է ռենտգեն անալիզով
հայտնաբերված Pd—Ag պինդ ֆազի առաջացումը: Ցույց է տրված, որ բեն-
զոլի և ջրածնի քանակների 3:1 հարաբերությունից բարձր ռեակցիայի կարգը
և ըստ բենզոլի, և ըստ ջրածնի զրոյական է: Ավելի ցածր հարաբերություն-
ներում ռեակցիայի կինետիկական հավասարումը ունի $\omega = K \cdot P_{H_2}^{0,5}$ տեսքը:

INVESTIGATION OF MIXED PALLADIUM-SILVER ON GRAPHITE
HYDROGENATION CATALYSTS

A. Sh. GRIGORIAN

The effect of Pd—Ag/graphite catalysts containing 0.2 and 0.05% of palladium and variable amounts of silver on the hydrogenation of benzene has been investigated. At higher concentrations of palladium (0.2%) on the carrier the addition of silver has been shown to decrease the catalyst activity, while at lower concentrations (0.05%), the initial amounts of silver added caused an increase in the catalyst activity. The reason of the change in activation was found to be the change in the number of active centers on the surface of the catalyst, while the lowering in activation was due to the formation of a Pd—Ag solid phase displayed by X-ray analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ш. Григорян, А. М. Айказян, Е. Т. Кристостурян. Арм. хим. ж., 33, 278 (1980).
2. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, 284 (1968).
3. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Сб. научн. тр. ЕРПИ, 16, 137 (1957).
4. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, 463 (1968).
5. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780 (1959).
6. В. К. Тшебятовский, Сб. пром. кинетики и катализа, 10, 155 (1960).
7. В. М. Грязнов, Ю. П. Симонов Л. К. Усова, А. В. Фрост, ДАН СССР, 65, 867 (1949).
8. С. Г. Гагарин, А. Б. Воль-Эпштейн, В. П. Шифрин, В. С. Кортон, М. Б. Шпильберг, С. С. Макаров, Кин. и кат., 19, 961 (1978).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК. 541.49 : 547.87 + 678.643.425

МЕДНОАММИАЧНЫЕ (АМИНОВЫЕ) СОЛИ ЦИАНУРОВОЙ
 И ДИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ
 АНТИПИРИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Г. Т. ЕСАЯН, С. М. КАЗАРЯН и М. Б. ОРДЯН

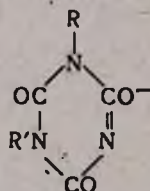
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 4 IV 1979

Взаимодействием сернокислой меди с водным раствором аммиачной, моно- и диэтианоламинных солей диаллилизацианурата получены соответствующие комплексные соединения. Изучено влияние последних, а также ранее синтезированных аналогичных комплексов циануровой кислоты на горючесть эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной 4,4'-диаминодифенилметаном.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 9.

В литературе описаны медноаммиачная [1] и медноаминовые [2] комплексные соли циануровой кислоты, а также координационные соединения меди (II) с диметилизациануратом [3] и моно(γ-хлоркротил)-изоциануратом [4]. Эти комплексы получают взаимодействием соли меди (II) с водным раствором аммиачной соли циануровой кислоты (изоцианурата) и имеют состав $\text{Cu (II) A}_2\text{L}_2$, где $\text{A}=\text{NH}_3$, амин, $\text{L}=\text{одно-}$ зарядный анион:



$\text{R, R}'=\text{H, CH}_3$; $\text{R}=\text{H, R}'=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$

Медноаммиачная соль диаллилизацианурата (ДАИЦ) другого состава $[\text{LCuCl}]_2(\text{NH}_3)_4$ ($\text{R, R}'=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) получена пропусканием газообразного аммиака через медную (II) соль ДАИЦ [5].

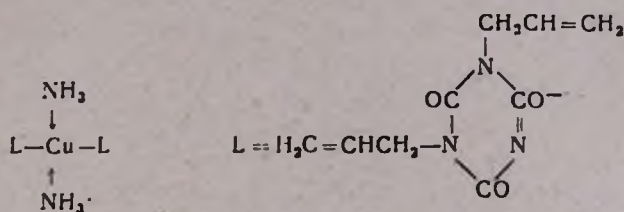
Исходя из литературных данных относительно применения комплексных соединений в качестве антипирирующих модификаторов эпоксидных смол [6, 7], нами были испытаны как таковые вышеупомянутые медноаммиачная и медномоноэтианоламинная соли циануровой кислоты, а

и также вновь синтезированные медноаммиачная, медномоноэтаноламиновая и меднодиэтаноламиновая соли ДАИЦ. Последние испытывались с учетом их относительно большей смешиваемости со смолой по сравнению с комплексами циануровой кислоты.

По данным элементного анализа и термогравиметрического исследования, синтезированные комплексы имеют состав: CuAnL_n , где $\text{An}(\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ $n = 1$ в случае диэтанолamina, $n = 2$ в случае моноэтанолamina и аммиака.

Данные ИК спектроскопии подтверждают координацию азота аммиака (амин) с металлом.

Учитывая, что аммиак (амин) занимает только часть координационных мест меди, можно полагать, что остаток L входит во внутреннюю сферу комплекса, который, например в случае аммиака, имеет строение:



По-видимому, аналогичное строение имеют моноэтанол- и диэтанол-аминовые комплексы.

Отсутствие смещения в ИК спектрах полосы, относящейся к деформационным колебаниям двойной связи аллильных групп, показывает, что двойная связь не координируется с металлом.

Наши исследования показали, что модификация эпоксидной смолы ЭД-20 (отвержденной ДДМ) медными комплексными солями циануровой кислоты и ДАИЦ повышает огнестойкость, характеризующуюся индексом (КИ) по сравнению с немодифицированной (табл. и рис.). В соответствии с общим правилом (например [7]), с повышением процентного содержания металла в комплексе КИ повышается до максимального значения, затем равномерно снижается. Отклонения от этого правила, как это видно из рисунков [7], нами не наблюдалось. Несмотря на лучшую смешиваемость со смолой, комплексы ДАИЦ дают более низкий КИ, и для достижения максимального КИ требуется большее содержание металла, чем в случае комплексов циануровой кислоты.

Экспериментальная часть

Диаллилизотиоцианурат получен по известной методике [8].

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в области 400—3600 см^{-1} . Образцы готовились в виде прессованных пластинок с бромистым калием*.

* ИК спектры сняты в лаборатории физико-химических исследований ИОХ АН Армянской ССР под руководством Киноян.

Термогравиметрическое исследование проведено на дериватографе «МОН». Нагревание образцов проводилось в платиновых тиглях в атмосфере воздуха. Скорость повышения температуры $5^{\circ}/\text{мин}^{\circ}$. КИ определены по известной методике [9]. Приведенные их значения являются средними из результатов трех определений. Весовое соотношение смола + отвердитель (ДДМ) + комплекс = 4 : 1. Режим отверждения $80-100^{\circ}$ в течение 2 час.

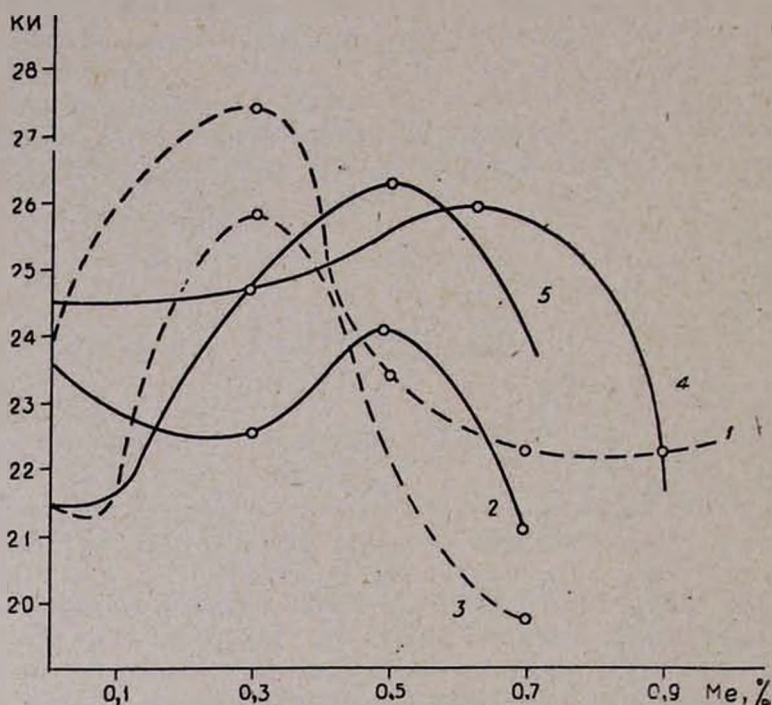


Рис. Зависимость между кислородным индексом и содержанием металла в медных комплексах: 1—аммиачного цианурата, 2—аммиачного ДАИЦ, 3—монэтанламинного цианурата, 4—монэтанламинного ДАИЦ, 5—диэтанламинного ДАИЦ.

Таблица
Кислородный индекс модифицированной эпоксидной смолы ЭД-20

	Медноаммиачный комплекс		Медномоноэтанламинный комплекс		Меднодиэтанламинный комплекс	Контроль (без модификатора)
	циануровой кислоты	ДАИЦ	циануровой кислоты	ДАИЦ		
КИ	27,36	24,02	25,74	25,62	26,11	23,5 [7]

Медноаммиачная соль ДАИЦ. 3,2 г ДАИЦ растворяют в 100 мл 2% (об.) водного раствора аммиака при $85-90^{\circ}$ и при этой температуре

* Термогравиметрическое исследование проведено в той же лаборатории под руководством Бохан.

прибавляют 8 мл 1 М раствора сернистой меди. Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане 1 час, оставляют на сутки, после чего отфильтровывают осадок темно-фиолетового цвета, промывают многократно водой и сушат при 65—75° до постоянного веса.

Выход 2,6 г (66,6%). Найдено %: С 41,79; Н 5,14; N 21,65; Cu 12,60. $C_{18}H_{26}N_8O_5Cu$. Вычислено %: С 42,06; Н 5,06; N 21,81; Cu 12,37. ИК спектры, $см^{-1}$: 1680 (несопр. СО), 1730 (сопр. СО), 3330, 3270 (валентн. колебания связи N—H в координированном аммиаке), 1645, 995, 945 ($HC=CH_2$), 1610 ($C=N$).

Кривая нагревания характеризуется двумя основными эффектами—при 250° (соответствует началу выделения аллильных групп) и при ~550°.

До 250° происходит отщепление молекул аммиака и, по-видимому, части аллильных групп. Потеря в весе образца в этом интервале составляет ~10% (содержание аммиака в комплексе 6,6%). В интервале 250—400° потеря в весе ~30% (содержание аллильных групп 32%). Дальнейшее нагревание приводит в основном к отщеплению остатка циануровой кислоты (потеря в весе 42%, содержание остатка циануровой кислоты 49%). Остаток (18%) больше первоначального содержания меди в образце (12,4%), что указывает на окисление меди в процессе нагревания.

Медномоноэтаноламиновая соль ДАИЦ. Растворяют 3,2 г ДАИЦ в 100 мл 1% (об.) водного раствора моноэтанолamina при 75—80° и прибавляют 8 мл 1 М раствора сернистой меди. После аналогичной обработки получен осадок темно-зеленого цвета. Выход 3,2 г (~70%). Найдено %: С 44,39; Н 5,40; N 19,25; Cu 10,71. $C_{22}H_{34}N_8O_5C_4$. Вычислено %: С 43,81; Н 5,64; N 18,59; Cu 10,54. ИК спектры, $см^{-1}$: 1680 (несопр. СО), 1730 (сопр. СО); 3320, 3250 (N—H в координированном аммиаке); 1645, 995, 945 ($HC=CH_2$).

Кривая нагревания характеризуется одним основным эффектом при 550°. Здесь интервалы температур отщепления отдельных частиц в процессе нагревания менее четки, чем в случае аммиачного комплекса; до 310° отщепляются в основном 2 молекулы моноэтанолamina и аллильные группы (потеря веса 42%, рассчитано 47,4%). В интервале 310—560° отщепляются остатки циануровой кислоты (потеря веса 46%, рассчитано 41,9%). Остаток (Cu) 10% (рассчитано 10,7%).

Меднодиэтаноламиновая соль ДАИЦ. Аналогично из 3,2 г ДАИЦ и 1,6 г диэтанолamina получено 2,6 г (68,4%) комплекса голубого цвета. Найдено %: N 17,36; Cu 10,26. $C_{22}H_{31}N_7O_5Cu$. Вычислено %: N 16,74; Cu 10,86. ИК спектр, $см^{-1}$: 1690 (несопр. СО), 1740 (сопр. СО), 3250 (N—H в координированном аммиаке), 1640, 995, 945 ($HC=CH_2$).

**ՑԻԱՆՈՒՐԱԹՔՎԻ ԵՎ ԴԻԱԼԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ ՊԴԻՆՁ
ԱՄՈՆԻԱԿԱՅԻՆ (ԱՄԻՆԱՅԻՆ) ԱՂԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԲՈՆԿՈՒՄԸ
ԱՐԳԵԼԱԿՈՂ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐ**

Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ, Ս. Մ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Բ. ՕՐԴԻԱՆ

Մծմբաթթվական պղնձի փոխադրեցություններ դիալիզոցիանուրատի ա-
մոնիակային, մոնո- և դիէթանոլամինային աղերի ջրային լուծույթների հետ
ստացված են պղնձի համապատասխան կոմպլեքսային միացություններ՝
պղինձ ամոնիակային դիալիզոցիանուրատ, պղինձ մոնոէթանոլամինային
և պղինձ դիէթանոլամինային դիալիզոցիանուրատներ։ Ուսումնասիրված է
ներանց, ինչպես նաև նախկինում սինթեզված ցիանուրաթթվի համապատաս-
խան կոմպլեքսների ազդեցությունը 4,4'-դիամինոդիֆենիլմեթանով կարծրաց-
ված էպօքսիդային էԴ-20 խեժի վրա։

**CUPROAMMONIACAL (AMINATED) SALTS OF CYANURIC
AND DIALLYLSOCYANURIC ACIDS AS COMBUSTION
INHIBITOR INGREDIENTS**

G. T. YESSAYAN, S. M. KAZARIAN and M. B. ORDIAN

The corresponding cuproammoniacal, cupromonoethanolamine and
cuprodieethanolamine diallylsocyanurate complex compounds have been
obtained by the interaction of cupric sulphate with aqueous ammoniacal,
monoethanolamine and dieethanolamine diallylsocyanurate solutions. The
influence of these compounds, as well as of similar cyanuric acid com-
plexes synthesised earlier, upon the inflammability of the epoxide resin
ED-20 hardened with 4,4'-diaminodiphenylmethane has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Н. Авакян, Г. А. Исаян, Г. Т. Есаян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян, А. А. Бабалян, Арм. хим. ж., 28, 939 (1975).
2. Авт. свид. СССР 363731 (1973). Бюлл. изобр. № 4, 1973.
3. H. Ley, F. Werner, Ber., 46, 4040 (1913).
4. Э. Е. Оганесян, Г. А. Исаян, Г. Т. Есаян, С. Н. Авакян, Коорд. химия, 4, 1410 (1978).
5. М. Л. Ерицян, Э. П. Сафарян, С. Н. Авакян, Коорд. химия, 4, 1407 (1978).
6. Пат. США 3626022 (1971). (РЖХ, 1972; 19С544); 2819233 (1958); 3287303 (1966); пат. Англии 836695 (1960).
7. М. Б. Ордян, Л. Г. Рашидян, Г. Б. Адвасян, А. А. Акопян, А. Г. Оганджян, Н. А. Аванесян, Арм. хим. ж., 31, 763 (1978).
8. Th. C. Frazier, Ed. D. Little, B. E. Lloyd, J. Org. Chlm., 25, 1944 (1960).
9. С. Р. Fenimore, F. J. Martin, Modern Plastics, 44, N 11, 141 (1966); В. И. Кодолов, Горючесть и огнестойкость полимерных материалов, М., 1976.

ХИМИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛИБДЕНОФОСФОРНОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Ф. В. МИРЗОЯН, В. М. ТАРАЯН, Л. Г. МУШЕГЯН,
 З. А. КАРАПЕТЯН и Л. Г. САРКИСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Ереванский государственный университет

Поступило 6 VI 1979

Изучено образование и выделение твердофазных соединений молибденофосфорной кислоты с основными красителями трифенилметанового ряда: бриллиантовым зеленым и малахитовым зеленым. Установлена стабилизация трех- и пятизамещенных молибденофосфатов основного красителя в зависимости от природы последнего.

Рис. 4, табл. 3, библиограф. ссылок 16.

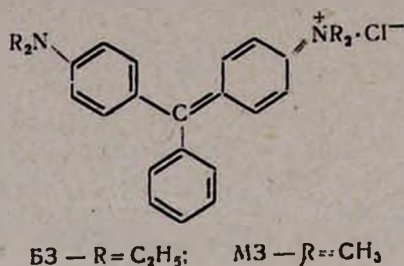
Экстракция молибденофосфатов основных красителей (ОК) довольно широко применяется для аналитического определения фосфат-иона [1—8]. Однако химизм их образования недостаточно изучен. Основная часть исследований подтверждала правильность предложенной Кеггинской формулы молибденофосфорной кислоты (МФК) — $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$, т. е. было установлено образование и экстракция соответствующей трехзамещенной соли $(OK)_3MFK$.

Ранее проведенными нами исследованиями было показано, что использование ОК в качестве реагентов на МФК позволяет внести ясность в вопрос химизма образования МФК, если в основу исследования положена соответствующая твердофазная реакция [9—11]. Так, было установлено, что в зависимости от кислотности среды и концентрации фосфат-иона в исследуемом равновесии образуются трудно растворимые в воде и хорошо в ацетоне соединения различного состава: $(KF)_3MFK$, $(KF)_5MFK$ и $(KF)_7MFK^*$.

Несомненно, образование столь высокозамещенных солей обуславливалось и природой реагента-красителя. Следовательно, сравнительное изучение взаимодействия МФК с ОК различной природы представляет определенный теоретический интерес. Практическая ценность такого рода исследований заключается в оптимизации условий фотометрического определения фосфат-иона. Настоящей работой продолжены ис-

* KF —катион основного красителя кристаллического фиолетового.

следования по взаимодействию МФК с трифенилметановыми красителями—бриллиантовым зеленым (БЗ) и малахитовым зеленым (МЗ).



Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Использовали 0,2 М исходный раствор NaH₂PO₄·2H₂O («ч.»), стандартизированный гравиметрически [12]; свежеприготовленный 0,12 М водный раствор Na₂MoO₄·2H₂O («ч.д.а.»); 0,1% водный раствор ОК («ч.д.а.»); концентрированную HNO₃, H₂SO₄ и HCl («ос.ч.»); ацетон («ч.д.а.»). Рабочие растворы необходимой концентрации получены разбавлением исходных растворов дистиллированной водой. Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде.

Методика исследования описана ранее [9—11]. Сущность ее заключается в выделении соединения ОК-МФК в твердом виде и дальнейшем исследовании его ацетонового раствора. Оптическую плотность (ОП) исследуемых ацетоновых растворов измеряли спектрофотометром СФ-4А ($\lambda_{\text{БЗ}} = 630 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{МЗ}} = 620 \text{ нм}$, $b = 0,1 \text{ см}$), а равновесное значение pH водных растворов—потенциометром (рН-340).

Параллельно проводили «холостой» опыт, контролирующий образование изополимолибдатов ОК.

Результаты и их обсуждение

Влияние кислотности, концентрации ОК и молибдат-иона на выход соединений ОК-МФК. Зависимость ОП ацетоновых растворов ОК-МФК соединений от кислотности изучена при различной исходной концентрации молибдат-иона. Кислотность регулировали азотной кислотой. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2, из которых следует, что кислотность и концентрация молибдат-иона действуют на образование ОК-МФК соединений взаимосвязанно. Эта закономерность наблюдалась нами при изучении образования КФ-МФК соединения [9—11], а также другими авторами при изучении оптимальных условий образования самой МФК [13] и продуктов ее восстановления [14]. Использованные концентрации молибдат-иона создают условия для количественного образования и выделения исследуемых ОК-МФК соединений в довольно широком интервале кислотности: рН 0,4—2,1 (БЗ, кр. 3—6,

рис. 1) и pH 0,25—1,8 (МЗ, кр. 2—6, рис. 2). Дальнейшее одновременное снижение кислотности и концентрации молибдат-иона ($3 \cdot 10^{-4}$ М) не обеспечивает необходимый выход исследуемых соединений.

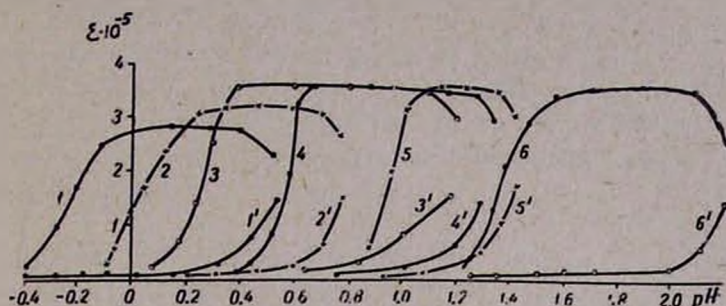


Рис. 1. Зависимость ϵ ацетоновых растворов соединений БЗ с МФК (1—6) и изополимолибдат-ионами (1'—6') от кислотности (по HNO_3). $[\text{PO}_4^{3-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $[\text{БЗ}] = 2,3 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{Na}_2\text{MoO}_4]$, М $\cdot 10^3$: 1, 1' — 36; 2, 2' — 18; 3, 3' — 4,8; 4, 4' — 2,4; 5, 5' — 1,2; 6, 6' — 0,6.

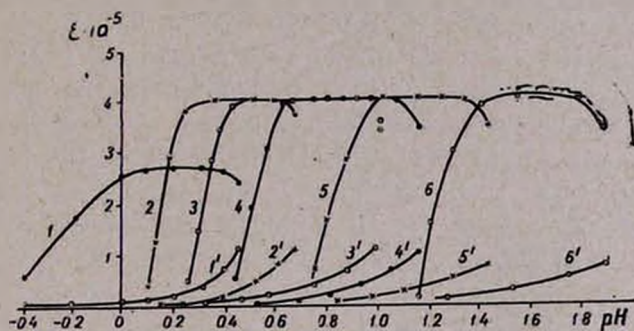


Рис. 2. Зависимость ϵ ацетоновых растворов соединений МЗ с МФК (1—6) и изополимолибдат-ионами (1'—6') от кислотности (по HNO_3). $[\text{PO}_4^{3-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $[\text{МЗ}] = 2,7 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{Na}_2\text{MoO}_4]$, М $\cdot 10^3$: 1, 1' — 36; 2, 2' — 9,6; 3, 3' — 4,8; 4, 4' — 2,4; 5, 5' — 1,2; 6, 6' — 0,5.

Достоинно внимания то обстоятельство, что в установленных интервалах оптимальной кислотности, в отличие от ранее описанной аналогичной системы с КФ [9—11], изменения значений коэффициентов молярного поглощения (ϵ) исследуемых ацетоновых растворов не наблюдается. Последние равны для БЗ и МЗ $(3,6 \pm 0,1) \cdot 10^5$ и $(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^5$, соответственно.

Количественное исследование зависимости ОП исследуемых ацетоновых растворов от концентрации ОК показало, что указанные значения ϵ обеспечиваются начиная с $2 \cdot 10^{-4}$ М концентрации ОК и сохраняются при дальнейшем повышении последней до $5 \cdot 10^{-4}$ М (БЗ) и $1 \cdot 10^{-3}$ М (МЗ). С дальнейшим повышением концентрации ОК начинается процесс выделения простых солей ОК и тем самым снижается выход

ОК-МФК соединения, по-видимому, в результате конкурентного взаимодействия ОК с изополимолибдат-ионами.

Заметное снижение значений ОП ацетоновых растворов исследуемых ОК-МФК соединений наблюдается лишь в сравнительно более кислых растворах (кр. 1, 2 рис. 1 и кр. 1 рис. 2). Это объяснено подавлением процесса образования самой МФК вследствие появления высокополимеризованных изополимолибдат-ионов. Повышение растворимости ОК-МФК соединения могло бы быть вызвано и действием минеральной кислоты. Последнее маловероятно, поскольку повышение концентрации ОК до 10^{-3} М не оказывало заметного влияния на получаемые при этом значения ϵ .

Постоянство значений ϵ в интервале оптимальной кислотности, несомненно, свидетельствует о постоянстве состава образующегося ОК-МФК соединения и тем самым повышает интерес к его практическому использованию для целей фотометрического определения соответствующего элемента. Оптическая плотность ацетоновых растворов ОК-МФК соединений, выделенных при pH 0,65 и $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 2,4 \cdot 10^{-3}$ М, подчиняется основному закону фотометрии в интервале концентрации фосфат-иона $4 \cdot 10^{-7} - 1,6 \cdot 10^{-5}$ М (БЗ) и $2,5 \cdot 10^{-7} - 2,7 \cdot 10^{-5}$ М (МЗ). Заметно преобладающие концентрации силикат-иона ($3 \cdot 10^{-2}$ М) не влияют на выход и индивидуальность ОК-МФК соединений.

Влияние природы кислоты. С практической точки зрения представляется интересным выяснение возможности образования и выделения ОК-МФК соединений в солянокислой и сернокислой средах, что нами было проверено на примере БЗ-МФК соединения. В солянокислых растворах опыты были поставлены при двух различных концентрациях молибдат-иона: $2,4 \cdot 10^{-3}$ М и $1,8 \cdot 10^{-2}$ М. В сернокислых растворах была применена $2,4 \cdot 10^{-3}$ М концентрация молибдат-иона. Результаты приведены на рис. 3 и говорят о возможности выделения индивидуального БЗ-МФК соединения как из солянокислой, так и из сернокислой сред. Однако значения ϵ соответствующих ацетоновых растворов несколько низки, хотя при этом изменение состава не имеет места (табл. 1). Дальнейшее повышение концентрации БЗ до 10^{-2} М не приводило к возрастанию значений ϵ исследуемых ацетоновых растворов. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, свидетельствующими о снижении устойчивости самой МФК в сернокислых и солянокислых растворах [15].

Состав ОК-МФК соединений. Соотношение основных компонентов (ОК и МФК) в изучаемых твердофазных соединениях было установлено методом изомолярных серий. Ранее в аналогичной системе с КФ наблюдалось изменение определяемого соотношения как в зависимости от кислотности, так и от суммарной концентрации компонентов изомолярных серий [10—11]. Поэтому в данном случае изомолярные серии были исследованы при различной кислотности и различных суммарных концен-

трациях ОК и МФК (табл. 1 и 2). Максимумы на соответствующих графиках достаточно четко выражены (рис. 4).

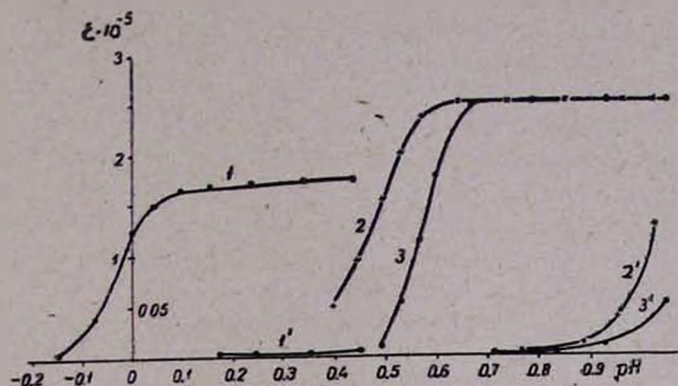


Рис 3. Зависимость ϵ ацетоновых растворов соединений БЗ с МФК (1—3) и изополимолибдат-нонами (1'—3') от кислотности (по HCl) (1, 2, 1', 2') и H_2SO_4 (3, 3'). $[PO_4^{3-}] = 1 \cdot 10^{-6}$ М, $[БЗ] = 2,3 \cdot 10^{-4}$ М, $[Na_2MoO_4],$ М $\cdot 10^3$: 1, 1' — 18; 2, 3, 2', 3' — 2,4.

Таблица 1

Исходные данные изомолярных растворов системы БЗ—МФК
БЗ : МФК = 3 : 1

pH	$[Na_2MoO_4],$ М $\cdot 10^3$	$\Sigma [БЗ] + [PO_4^{3-}],$ М $\cdot 10^5$
1,7	0,6	8,50
1,0	1,2	8,50
1,0	1,2	4,25
0,65	2,4	3,25
0,65	2,4	6,50
0,65	2,4	9,75
0,45	18,0	4,0
0,45	18,0	8,0
0,1	36,0	6,50
0,75	2,4	7,0
0,25	18,0	15,0

Таблица 2

Исходные данные изомолярных растворов системы МЗ—МФК
МЗ : МФК = 5 : 1

pH	$Na_2MoO_4],$ М $\cdot 10^3$	$\Sigma [МЗ] + [PO_4^{3-}],$ М $\cdot 10^5$
1,6	0,6	4,0
1,6	0,6	8,0
1,1	1,2	4,25
1,1	1,2	8,50
1,1	1,2	17,0
0,75	2,4	6,5
0,75	2,4	13,0
0,60	4,8	7,3
0,60	4,8	14,6
0,3	9,6	7,8
0,3	9,6	15,6
0,12	36,0	6,4
0,12	36,0	12,8

Полученные результаты говорят о том, что, независимо от примененной кислотности, связанной с нею концентрации молибдат-иона и суммарной концентрации компонентов изомолярных серий, ОК образует с МФК соединения постоянного состава: БЗ : МФК = 3 : 1 и МЗ : МФК = 5 : 1, что и отличает данные системы от ранее исследова-

ной КФ-МФК системы. Необходимо отметить, что практически такие же отношения получаются при сопоставлении вышеприведенных значений в ацетоновых растворах ОК-МФК соединения и ацетоновых растворов соответствующего реагента-красителя. Так, в ацетоновом растворе БЗ-МФК соединения равно $(3,6 \pm 0,1) \cdot 10^5$, а в ацетоновом растворе самого красителя — $1,15 \cdot 10^5$. Соответственно в для ацетонового раствора МЗ-МФК соединения равно $(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^5$, а в ацетоновом растворе МЗ — $0,77 \cdot 10^5$. Это обстоятельство подтверждает объективность данных полученных методом изомолярных серий. Одновременно оно свидетельствует и о практически количественном выделении ОК-МФК соединений, что было установлено также несколько иным способом. Осадки ОК-МФК соединений после их выделения при соответствующих оптимальных условиях разрушали растворением в 0,5 мл конц. HNO_3 , после чего в полученном растворе заново создавали оптимальные условия для выделения соответствующего ОК-МФК соединения. Полученные при этом осадки после их отделения центрифугированием растворяли в ацетоне и фотометрировали. Были получены те же значения ОП, что и при первоначальном выделении ОК-МФК соединения.

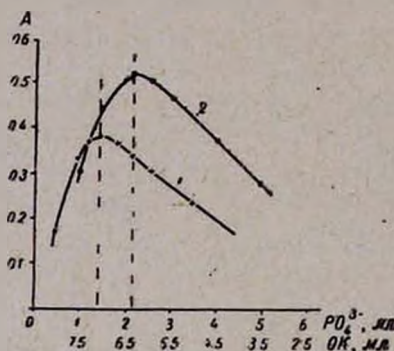


Рис. 4. Графические зависимости ОП — состав растворов. pH 1,1. $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М, $\sum [\text{ОК}] + [\text{МФК}] = 8,5 \cdot 10^{-4}$ М, ОК: 1 — МЗ, 2 — БЗ.

Для выяснения состава внутренней координационной сферы исследуемых соединений был проведен их анализ на содержание молибдена. Осадок ОК-МФК соединения, полученный при соответствующих оптимальных условиях, после отделения центрифугированием в той же пробирке растворяли в 2,5 мл конц. H_2SO_4 . Полученный раствор осторожно переносили в 25 мл мерную колбу. Пробирку несколько раз промывали небольшими порциями дистиллированной воды и переносили в мерную колбу. Молибден в полученном растворе определяли роданидным методом [16]. Во избежание наложения полос поглощения реагента-красителя и роданида молибдена последний отделяли экстракцией 10 мл бутилацетата и фотометрировали при 465 нм. Одновременно проводили «холостой» опыт. Содержание молибдена определяли по предварительно построенному градуировочному графику. Результаты анализа осад-

ков, полученных при $1 \cdot 10^{-7}$ г-ион фосфат-иона, приведены в табл. 3, из которой видно, что независимо от внешнесферного состава ОК-МФК соединения соотношение Р : Мо в них остается постоянным—1 : 10.

Таблица 3
Результаты анализа ОК-МФК соединений

ОК	ОК*, г-моль $\cdot 10^7$	Мо (VI), г-ион $\cdot 10^7$	ОК : PO_4^{3-} : MoO_4^{2-}
МЗ	5,0	$10 \pm 0,1$	5 : 1 : 10
БЗ	3,0	$10 \pm 0,15$	3 : 1 : 10

* Дается на основании физико-химического анализа ОК-МФК соединений в растворе.

Теоретический интерес использования основного красителя КФ [10—11] заключается в однозначном указании на наличие в растворе различной формы МФК-ОК соединения. Использование же красителей БЗ и МЗ интересно в том аспекте, что в зависимости от природы осаждающего МФК реагента-красителя впервые возникает возможность количественного смещения вышеуказанных равновесий в сторону образования того или иного ОК-МФК соединения.

Особый интерес представляет стабилизация при этом 10-молибденофосфорной кислоты. Примененные нами триаминопроизводные триарилметановых красителей (кристаллический фиолетовый, метиловый зеленый) приводят к выделению соединений 12-молибденофосфорной кислоты. Тем самым подтверждается положение о существовании в растворе МФК сложных равновесий, которые вследствие выделения труднорастворимых солей сдвигаются в определенном направлении.

ՏՐԻՖԵՆԻԼՄԵԹԱՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԵՏ ՄՈԼԻԲԴԵՆԱՖՈՍՖՈՐԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹԹՎԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՔԻՄԻԱՄԸ

Յ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Լ. Գ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ,
Զ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Լ. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութեր շոդակնե կանաչի (ՇԿ) և դահանակե կանաչի (ԴԿ) հետ մոլիբդենաֆոսֆորական հետերոպոլիթթվի (ՄՖԹ) առաջացրած դժվարալուծ իոնական ասոցիատների առաջացման և անջատման հնարավորությունները:

Հաստատվել է, որ կախված հիմնային ներկանյութի բնույթից առաջինում են տարբեր բաղադրությամբ իոնական ասոցիատներ՝ $(\text{ՇԿ})_3\text{ՄՖԹ}$, $(\text{ԴԿ})_5\text{ՄՖԹ}$:

Հաստատվել է, որ նշված միացությունները 10-րդ շարքի մոլիբդենաֆոսֆորական հետերոպոլիթթվի ածանցյալներ են:

THE CHEMISTRY OF THE INTERACTION BETWEEN MOLYBDOPHOSPHORIC HETEROPOLYACID AND TRIPHENYLMETHANE DYES

F. V. MIRZOYAN, V. M. TARAYAN, L. G. MUSHEGIAN,
Z. A. KARAPETIAN and L. G. SARKSIAN

Formation and reparation possibilities of solid phase compounds between molybdophosphoric acid and basic dyes of the triphenylmethane series, such as brilliant green and malachite green have been investigated. It has been established that these associates are derivatives of the 10th series of molybdophosphoric heteropolyacids.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. Ducret, M. Drullas, Anal. Chim. Acta, 21, 86 (1959).
2. Ф. П. Судakov, В. И. Клинина, Т. Я. Данышова, ЖАХ, 21, 1333 (1966).
3. З. И. Чалая, М. М. Якумова, Зав. лаб., 32, 792 (1966).
4. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, Е. М. Ивашкович, Укр. хим. ж., 33, 951 (1967).
5. Г. В. Флидлидер, Л. В. Харченко, Зав. лаб., 34, 925 (1968).
6. А. С. Бабенко, Т. Т. Володченко, ЖАХ, 23, 1237 (1968).
7. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, Е. М. Ивашкович, ЖАХ, 26, 854 (1971).
8. A. Trautent, Metall, 26, 476 (1972).
9. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, З. А. Карапетян, ДАН Арм. ССР, 63, 168 (1976).
10. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, З. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 30, 25 (1977).
11. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, З. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 31, 152 (1978).
12. Г. Шарло, Методы аналитической химии, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 1081.
13. Г. А. Ситникова, Г. Ф. Проскурякова, Тр. Свердл. с.-х. ин-та, 15, 349 (1969), РЖХ 20В107 (1969).
14. L. Duval, Chim. Analit., 45, 237 (1963).
15. К. Я. Шапиро, С. И. Суворова, И. В. Волж-Карачевская, Научн. тр. ВНИ и проект. ин-та тугоплавк. мет. и тверд. сплавов, № 15, 262 (1975).
16. Л. Б. Зайчикова, Зав. лаб., 15, 1025 (1949).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.63+547.811+543.422.25

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ 4-БРОМ-
 И 4-АМИНОПРОИЗВОДНЫХ 2-АЛКИЛ-
 4-ФОРМИЛТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

А. П. ЕНГОЯН, Р. А. КУРОЯН, Б. А. ОДАБАШЯН, К. С. ЛУСАРАЯН,
 В. И. СВЕРГУН и М. Б. СМИРНОВ

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

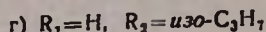
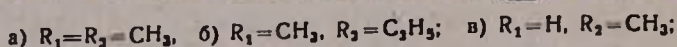
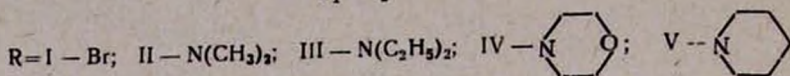
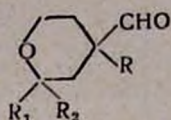
Поступило 19 XI 1979

Изучена стереохимия диастереомерных 4-бром- и 4-аминопроизводных 2-алкил-4-формилтетрагидропиранов. На основании данных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C показано, что в молекулах 2-диалкилзамещенных тетрагидропиранов альдегидная группа имеет аксиальную ориентацию, а 2-моноалкилпроизводные находятся в виде смеси двух изомеров, в которых формальная группа занимает или аксиальное, или экваториальное положение. При этом в обеих формах 2-алкильный заместитель находится в экваториальной позиции.

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

В ранних исследованиях нами было показано, что в 2-алкилпроизводных 4-формилтетрагидропирана ориентация альдегидной группы определяется числом и стерическим объемом алкильных групп [1]. В связи с этим значительный интерес представляет изучение стереохимии молекул этих соединений при введении в положение 4 гетероцикла какого-либо заместителя.

Путем бромирования 2-алкил-4-формилтетрагидропиранов получены 2-алкилпроизводные 4-бром-4-формилтетрагидропирана и далее соответствующие амины [2]. При этом с помощью спектров ЯМР ^1H и ^{13}C показано, что, как и ожидалось, атом брома и аминогруппа находятся в 4 положении гетероцикла. Так, в спектрах ПМР всех рассматриваемых соединений отсутствуют сигналы протона 4 положения гетероцикла, а в спектрах ^{13}C МР вместо сигнала третичного углерода C_4 в более слабом поле появляется сигнал четвертичного углеродного атома. Аналогичные выводы о строении этих соединений были сделаны на основании масс-спектров [3].



В спектрах ПМР соединений Ia—Va наблюдаются два синглетных сигнала 2- CH_3 -групп, один сигнал, соответствующий N-алкильным группам, и мультиплет альдегидного протона (табл.). Расщепление сигнала

Таблица

Данные спектров ЯМР соединений I и II

Соединение	R_1	R_2	ПМР, δ , м. д.			$^{13}\text{СМР}$, δ , м. д.							
			2-R	CHO	N-CH ₃	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C=O	CH ₃	CH (изо-Pr)
I	CH ₃	CH ₃	1,03 1,25	9,25		72,3	44,8	65,5	33,7	58,7	190,0	24,7 29,6	
I	CH ₃	CH ₃ CH ₂	0,95 1,20	9,25		74,3 74,6		65,6 65,9		58,1 58,7	169,9 190,1	21,0 25,2	
I	H	CH ₃	1,15 1,22	9,25 9,33									
I	H	изо-C ₃ H ₇	2,85 3,40 (2-H)	9,25 9,35		77,2 80,6	35,1 38,3	64,8 70,7	32,8 35,6	62,9 65,6	190,9 190,9		32,2 32,7
II	CH ₃	CH ₃	1,00 1,20	9,40	2,25	70,6	38,8	62,3	26,6	57,8	202,3	24,7 30,6	
II	CH ₃	CH ₃ CH ₂	0,93 1,15	9,40	2,24 2,28								
II	H	CH ₃	1,10 1,02	9,30 9,65	2,23 2,47								
II	H	изо-C ₃ H ₇	2,75 3,20 (2-H)	9,30 9,70	2,20 2,40	75,7 78,5	29,9 30,1	63,7 ?	26,7 28,1	62,0 64,1	201,9 203,6		32,4 32,9

последнего вызвано дальним спин-спиновым взаимодействием с протонами 3 и 5 положений гетероцикла и возможно, как уже было показано [1], лишь при аксиальной ориентации альдегидной группы. Такой вывод подтверждается также данными спектров ЯМР ^{13}C . В спектрах $^{13}\text{СМР}$ соответствующих 2-алкил-4-формилтетрагидропиранов, снятых без подавления взаимодействия $^{13}\text{C}-\text{H}$, наблюдаются расщепления каждого из компонентов дублета экваториальной и аксиальной формильной групп, причем полная ширина этих мультиплетов равна соответственно

16 и 30 Гц (рис., а). Вместе с тем в аналогичных спектрах ЯМР ^{13}C соединений Ia—Va расстояние между крайними пиками мультиплетов равно 21 Гц (рис., б). Поскольку в отсутствие 4Н-протона полная ширина мультиплетов должна уменьшиться, наблюдаемый сигнал должен соответствовать аксиальной альдегидной группе. Таким образом, хотя в ходе реакции бромирования и могут образоваться два изомера 1 и 2, однако

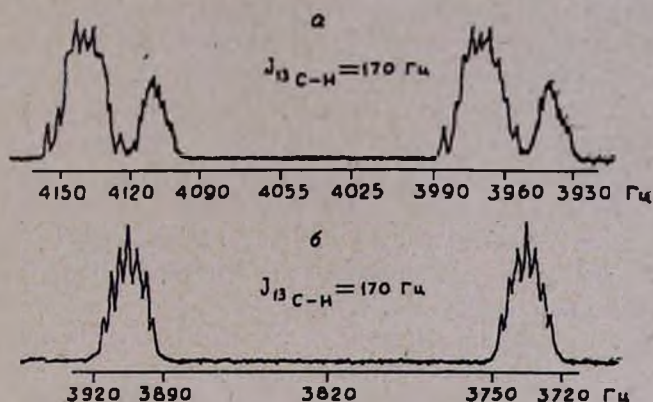
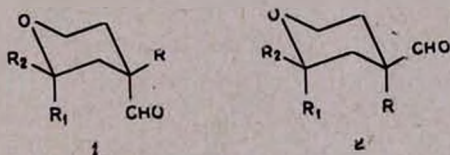


Рис. Спектры ЯМР ^{13}C 2-изопропил-4-формилтетрагидропирана (а) и 2,2-диметил-4-бром-4-формилтетрагидропирана (б), снятых без подавления взаимодействия $^{13}\text{C}-\text{H}$.

стерически стабильным оказывается лишь один из этих конформеров (1). По той же причине молекулы соответствующих аминов на основании данных ЯМР ^1H и ^{13}C (табл.) имеют аналогичное пространственное строение 1.



Появление двух синглетных сигналов от протонов $2-\text{CH}_3$ -групп в спектрах ПМР обусловлено различным экранированием этих заместителей в аксиальном и экваториальном положениях.

При замене одной 2-метильной группы на этильную (Iб-Vб), по данным спектров ЯМР, пространственное строение молекул не изменяется (табл.). При этом вследствие близости конформационных энергий метильной и этильной групп количества изомеров с аксиальной и экваториальной этильными группами практически одинаковы.

В спектрах ПМР 2-моноалкилзамещенных тетрагидропиранов Iв—Vв и Iг—Vг наряду с мультиплетом аксиальной альдегидной группы наблюдается синглетный сигнал, относящийся к экваториально ориентированной формильной группе (табл.). При таком расположении, как бы

ло уже показано в [1], дальнейшее спин-спиновое взаимодействие не проявляется. В спектрах ЯМР ^{13}C также наблюдается появление второго сигнала от карбонильного углерода (табл.). При этом в спектрах, снятых без подавления взаимодействия $^{13}\text{C}-\text{H}$, полная ширина мультиплета компонентов дублета этого сигнала $\sim 14-16$ Гц, что указывает на экваториальное положение формильной группы.

Таким образом, молекулы моноалкилзамещенных $\text{Ivг}-\text{Vvг}$ находятся в виде смеси двух изомеров 1 и 2. Ориентация 2-алкильной группы в этих формах была определена на основании данных спектров ПМР на 100 МГц. Так, например, в случае соединений $\text{Iг}-\text{Vг}$ от протона второго положения гетероцикла наблюдаются два мультиплета с одинаковыми константами спин-спинового взаимодействия, равными 11,2, 6,4 и 2,0 Гц. Величина $J=11,2$ Гц соответствует аксиально-аксиальному спин-спиновому взаимодействию. Следовательно, 2H-протон имеет аксиальную ориентацию, а изопропильная группа в обоих изомерах находится в экваториальном положении.

Для полного отнесения сигналов в спектрах ЯМР, а также для получения в дальнейшем новых производных тетрагидропирана уже с заданной конфигурацией нами проведено хроматографическое разделение 2-изопропил-4-формил-4-диметиламинотетрагидропирана IIг. После выделения каждого изомера и съемки спектров ПМР сигналы при 9,7, 2,4 и 3,2 м. д. отнесены соответственно, к протонам CHO , $\text{N}-\text{CH}_3$ и 2-H изомера 2 с экваториальной альдегидной группой (табл.).

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометрах ЯМР Т-60 (60 МГц) и XL-100 (100 МГц) фирмы «Вариан» (США). В качестве растворителей использовались CCl_4 и CDCl_3 . Стандартом служил ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C сняты для чистых веществ на спектрометре WP-80 фирмы «Брукер» (ФРГ) с рабочей частотой 20 МГц. В качестве стандарта применялся CHCl_3 .

Хроматографическое разделение изомеров 2-изопропил-4-диметиламино-4-формилтетрагидропирана было проведено на препаративном хроматографе ПАХВ-07 с несколько измененной конструкцией газовых линий на двух последовательно соединенных колонках. Первая колонка: диаметр 10 мм, длина 1 м, набивка—15% карбовакс 20 на хроматоне. Вторая колонка: диаметр 10 мм, длина 1 м, набивка—10% 1,2,3-трис(2-цианоэтокси)пропан на хромосорбе W. Температура в термостате 140° , в испарителе 170° . Расход газа-носителя (гелий) 0,7 л/мин. Количество вводимой пробы 0,25 мл.

2-ԱԼԿԻԼ-4-ՖՈՐՄԻԼՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ 4-ԲՐՈՄ-
ԵՎ 4-ԱՄԻՆՈԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՅՑԸ

Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ, Ռ. Հ. ԿՈՐՈՅԱՆ, Բ. Ա. ԾԴԱՐԱՇՅԱՆ, Կ. Ս. ԼՈՒՍԱՐԱՐՅԱՆ,
Վ. Ի. ՍՎԵՐԳՈՒՆ և Բ. Մ. ՍՄԻՐՆՈՎ

Ուսումնասիրված է դիաստերեոիզոմեր 4-բրոմ- և 4-ամինոտեղակալված 2-ալկիլ-4-ֆորմիլտետրահիդրոպիրանների ստերեոքիմիան: ՄՄՌ¹H և ¹³C սպեկտրների տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ 2-դիալկիլածանցյալների մոլեկուլներում ալդեհիդային խումբը ունի աքսիալ օրիենտացիա, իսկ 2-մոնոալկիլտեղակալվածները հանդես են գալիս երկու իզոմերների խառնուրդի ձևով, որոնցում ֆորմիլ խումբը զբաղեցնում է կամ աքսիալ, կամ էկվատորիալ դիրքերը: Ընդ որում երկու ձևերում 2-ալկիլ տեղակալիչը գտնվում է էկվատորիալ դիրքում:

THE SPATIAL STRUCTURE OF THE 4-BROMO- AND 4-AMINO-
DERIVATIVES OF 2-ALKYL-4-FORMYLTETRAHYDROPYRANS

A. P. YENGOYAN, R. A. KUROYAN, K. S. LOUSSARARIAN,
B. A. ODABASHIAN, V. I. SVERGUN and M. B. SMIRNOV

The stereochemistry of the 4-bromo- and 4-aminoderivatives of 2-alkyl-4-formyltetrahydropyrans has been studied. It has been shown that the aldehyde group in the molecules of 2,2-dialkyl derivatives has an axial orientation based on the NMR¹H and ¹³C spectral data. The 2-monoalkyl derivatives consist of two isomers in which the formyl group occupies either axial or equatorial positions. In both forms the 2-alkyl substituent is in an equatorial position.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Енгоян, Р. А. Куроян, К. С. Луссарарян, ХГС, 1979, 311.
2. Р. А. Куроян, К. Э. Саакова, С. А. Варганиян, Арм. хим. ж., 30, 717 (1977).
3. Р. Т. Григорян, В. Г. Заикин, К. А. Татевосян, Р. А. Куроян, К. Э. Саакова, Арм. хим. ж., 31, 408 (1978).

ХИМИЯ КРАУН-ЭФИРОВ

IX. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАКРОЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДВОЙНЫЕ С=С СВЯЗИ

С. А. ВАРТАНЯН, Т. Р. АКОПЯН, Е. Г. ПАРОНИКЯН и Г. А. ДАРБИНЯН

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

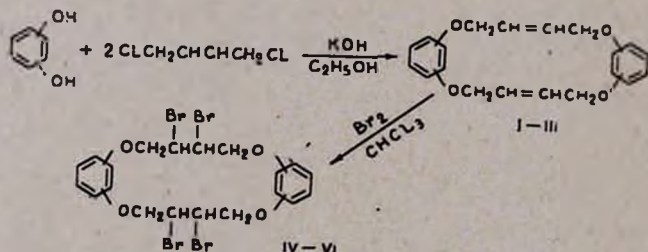
Поступило 6 XII 1979

Взаимодействием диоксibenзолов с *транс*-1,4-дихлор-2-бутеном получены новые макроциклы, содержащие двойные связи, bromированием которых получены тетрабромпроизводные. Исследованы их биологические свойства.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

Синтезы на основе *транс*-1,4-дихлор-2-бутена, являющегося промышленным продуктом, представляют определенный практический интерес [1]. Настоящая работа посвящена синтезу новых макроциклов с использованием 1,4-дихлор-2-бутена.

Как известно, при взаимодействии пирокатехина с различными дихлоридами гликолей образуются краун-эфиры [2]. Нами осуществлена реакция между пирокатехином, резорцином, гидрохиноном и 1,4-дихлор-2-бутеном с образованием новых макроциклов, содержащих С=С двойные связи по следующей схеме:



Таким образом, были получены 1,4,9,12-тетраокса-2,10-дibenзо [b, j] циклогексадека-2,6,10,14-тетраен (I), 1,5,10,14-тетраокса-2,11-дibenзо [b, c; k, l] циклооктадека-2,7, 11,16-тетраен (II), 1,6,11,16-тетраокса-2,12-дibenзо [b, c, d; l, m, n] циклоэйкоза-3,8,13,18-тетраен (III), которые при взаимодействии с bromом образуют соответственно 1,4,9,12-тетраокса-2,10-дibenзо [b, j] циклогексадека-6,7,14,15-тетрабром-2,10-диен (IV),

1,5,10,14-тетраокса-2,11-дibenзо[*b, c; k, l*]циклооктадека-7,8,16,17-тетрабром-2,11-диен (V), 1, 6,11,16-тетраокса-2,12-дibenзо[*b, c, d; l, m, n*]-циклоэйкоза-8,9,18,19-тетрабром-3,13-диен (VI). Физико-химические константы соединений приведены в таблице.

Таблица

Соединения I—VI								
Соединения	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	Br	C	H	Br
I	62	85—86	73,73	6,19	—	73,73	6,19	—
II	56	57—59	73,51	6,38	—	73,73	6,19	—
III	71	—	73,65	6,27	—	73,73	6,19	—
IV	80	98—100	30,91	3,34	49,48	30,73	3,12	49,67
V	63	55—56	30,82	3,28	49,57	30,73	3,12	49,57
VI	82	94—96	30,68	3,36	49,62	30,73	3,12	49,67

Структуры синтезированных соединений доказаны данными элементного анализа и ПМР спектроскопией. В ПМР спектрах имеются сигналы δ , м. д.: 6,67 (C_6H_4); 5,82 ($CHCH$); 4,33 (OCH_2). Молекулярные веса определены масс-спектрометрически. Чистота соединений I—III проверена ТСХ.

Изучалось мутагенное действие синтезированных соединений в отношении ауксотрофных штаммов *Escherichia Coli* P-678 thr- и *Actinomyces ginosus* 222 lys⁻. Соединения IV—VI оказали умеренное мутагенное действие по треониновому локусу кишечной палочки, индуцируя мутации от 100 до 226 раз больше контроля (спонтанной мутации), в отношении лизинового локуса актиномицетов—от 675 до 980 раз больше контроля.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе «Вариан Т-60» с рабочей частотой 60 МГц, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 30 эВ и температуре напуска на 40—50° ниже температуры плавления вещества. Температуры плавления определены на столике Боэциус РНМК-05. ТСХ проведена на пластинках силуфол УФ-254 в системе этилацетат—хлороформ (1 : 2) для соединений I—III. Проявление—парами йода. R_f в пределах 0,60—0,70.

Получение I—III. К кипящему раствору 22 г (0,2 моля) диоксибензола в 200 мл абс. этанола добавляют по каплям 11,2 г (0,2 моля) гидроокиси калия в 100 мл этанола и кипятят 30 мин. Добавляют 12,5 г (0,1 моля) транс-1,4-дихлорбутена-2 в 50 мл этанола. Кипятят в течение

18—20 час. и добавляют по каплям вторую порцию—11,2 г (0,2 моля) гидроокиси калия в 100 мл этанола. После этого медленно прибавляют еще 12,5 г (0,1 моля) 1,4-дихлорбутена-2, растворенного в 50 мл этанола. После кипячения в течение 18—20 час. осадок фильтруют, промывают 50 мл этанола. Отгоняют растворитель, остаток несколько раз промывают эфиром, затем растворяют в бензоле и хроматографируют на колонке с окисью алюминия по Брокману. Элюент—хлороформ. Получают желтое масло, которое при стоянии кристаллизуется (табл.).

Получение бромидов IV—VI. Раствор 0,02 моля соответствующего макроцикла в 10 мл хлороформа охлаждают до $-7 \div -7^\circ$ и медленно добавляют раствор 0,04 моля брома в 50 мл хлороформа в течение 15 мин. Продолжают перемешивание при комнатной температуре в течение 2 час. Хлороформный раствор концентрируют и добавляют 100 мл гексана. Выпавшие кристаллы фильтруют и сушат (табл.).

ԿՐԱՈՒՆ-ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

IX. ԿՐԿԵԱԿԻ ԿԱՊ ՊԱՐՈՆԻԿԻԱՆՈՂ ՄԱԿՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԿԵՆՍԱՐԱՆԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Տ. Ռ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ե. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ Ե Գ. Ա. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ

Դիոկսիբենզոլների և տրանս-1,4-դիքլոր-2-բուտենի փոխազդեցությամբ սինթեզված են կրկնակի կապ պարունակող մակրոցիկլեր: Ստացված են նրանց տետրաբրոմածանցյալները: Ուսումնասիրված են ստացված միացությունների կենսաբանական հատկությունները:

CROWN-ETHER CHEMISTRY

IX. SYNTHESIS OF MACROCYCLES CONTAINING DOUBLE BONDS AND INVESTIGATION OF THEIR BIOLOGICAL PROPERTIES

S. A. VARTANIAN, T. R. AKOPIAN, Ye. G. PARONIKIAN
and G. A. DARBINIAN

A number of macrocycles containing double bonds have been synthesized by the interaction of dihydroxybenzenes with trans-1,4-dichloro-2-butene. Their tetrabromoderivatives also have been obtained.

The biological properties of the compounds thus obtained have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Т. Р. Акопян, Е. Г. Пароникян, Д. А. Авакимян, Арм. хим. ж., 32, 19 (1979).
2. С. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 89, 7017 (1967).

АЛКИЛ(АЛКЕНИЛ,АЛКИНИЛ)ЦИАНАМИНО-симм-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 5 VII 1979

Изучено действие диметилсульфата и иодистых алкилов на соли цианамино-симм-триазинов. В результате получены N-алкил(алкенил, алкинил)цианамино-симм-триазины.

Табл. 2, библи. ссылок 2.

Установлено, что описанные ранее цианамино-симм-триазины [1, 2] легко растворяются в водных и спиртовых растворах щелочей с образованием устойчивых солей. Амино- и алкиламино-симм-триазины, являющиеся по существу амидами циануровой кислоты, в аналогичную реакцию не вступают, что указывает на способность цианамино-симм-триазинов к депротонированию и образованию солей по месту цианаминогруппы. Легкость, с которой атом водорода этой группы замещается атомом щелочного металла, следует объяснить значительным повышением его подвижности под влиянием электроноакцепторной циангруппы.

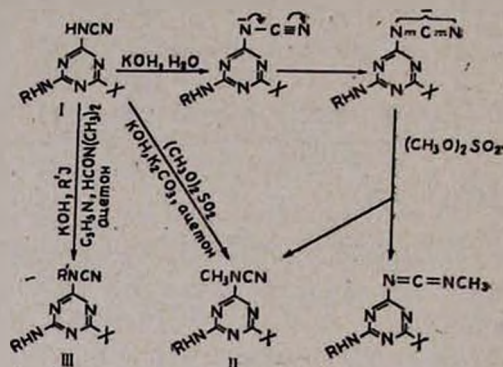
Однако, по данным ИК спектроскопии, растворы этих солей вместо циангруппы (2190 см^{-1}) содержат карбодиимидную группу (2153 см^{-1}), но при метилировании диметилсульфатом дают N-метил-N-цианамино-симм-триазины с более высокими выходами, чем N-симм-триазинил-N'-метилкарбодиимиды.

По мере уменьшения количества воды уменьшается и выход карбодиимидного производного. Так, при метилировании в среде ацетона в присутствии небольших количеств воды выходы карбодиимидов снижаются в 2 раза. Если же метилирование проводится в сухом ацетоне в присутствии порошкообразного едкого кали или натра, а в некоторых случаях и поташа, то нормальные продукты метилирования получают с высокими выходами, а карбодиимидные производные практически не образуются.

На основе полученных данных можно заключить, что соли N-метил-N-цианамино-симм-триазинов в воде или спирте (метаноле) диссоциируют на цианаминоанионы, которые стабилизируются путем делокализации отрицательного заряда с образованием карбодиимидных анионов. Последние, будучи амбидентными анионами, метилируются как по од-

ному, так и по другому атому азота. В среде безводного ацетона соли цианаминопроизводных не растворяются, следовательно, не диссоциируют на амбидентные анионы, а поэтому при метилировании практически полностью переходят в ожидаемые N-метил-N-цианаминопроизводные.

С целью синтеза представителей этого ряда соединений изучено взаимодействие указанных солей с алкил-, алкенил-, алкинилгалоидами. Установлено, что замещение на углеводородный радикал сравнительно легко протекает со свежеприготовленными в среде ацетона солями и при применении иодидов, причем процесс резко ускоряется в присутствии каталитических количеств пиридина или диметилформамида.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в вазелиновом масле. ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности. Элюент—ацетон:гексан (1:4). Проявление смесью 2% AgNO_3 + 0,4% бромфенолового синего + 4% лимонной кислоты.

1. Метилирование в водной среде. К раствору 1,7 г едкого кали в 10 мл воды прибавляют 5,8 г (0,025 моля) 2-цианамино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина и перемешивают 5—10 мин. При охлаждении льдом по каплям прибавляют 3,2 г (0,025 моля) диметилсульфата, перемешивают при комнатной температуре 3 часа и отфильтровывают. Получают 5,7 г вещества с т. пл. 108—140°. После очистки эфиром получено 4 г 2-N'-метил-N-цианамино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазинил-2-N'-метилкарбодимид, т. пл. 112—114°, остаток 1,6 г N-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазинил-2-N'-метилкарбодимид, т. пл. 190—192°. Найдено %: N 39,85. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_7$. Вычислено %: N 39,36. ИК спектр, см^{-1} : 1530, 1560, 1605, (C=N сопряж.), 2170 (NH), 2140 (N=C=N), 2190, (NC≡N).

Аналогичным образом выделены N-4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-N'-метилкарбодимид с т. пл. 218—20°. N-4-Этил-6-изопропиламино-симм-триазинил-2-N'-метилкарбодимид с т. пл. 216—118° и N-4-метилтио-6-изопропиламино-симм-триазинил-2-N'-метилкарбодимид с т. пл. 185—86°.

R	X	Выход, %	Т. пл., °C
C_2H_5	OCH_3	81	143—145
<i>нзо</i> - C_3H_7	OCH_3	83	135—136
C_2H_5	$SClH_3$	90	146—148
<i>нзо</i> - C_3H_7	SCH_3	92	99—101
<i>нзо</i> - C_3H_7	<i>нзо</i> - NHC_4H_9	84	104—106
C_2H_5	<i>нзо</i> - NHC_4H_9	84	95—97
трет.- C_4H_9	<i>нзо</i> - $NIIC_4H_9$	83	112—114
<i>нзо</i> - C_3H_7	втор.- $NIIC_4H_9$	84	107—108
C_2H_5	втор.- NHC_4H_9	93	114—116
C_2H_5	трет.- NHC_4H_9	93	95—96
<i>нзо</i> - C_3H_7	трет.- NHC_4H_9	78	126—127
трет.- C_4H_9	OCH_3	76	82—84
трет.- C_4H_9	SCH_3	87	92—93
C_2H_5	NHC_3H_7	90	135—137
<i>нзо</i> - C_3H_7	<i>нзо</i> - NHC_3H_7	94	114—115
C_2H_5	<i>нзо</i> - $NIIC_3H_7$	93	123—125

Таблица 1

названия II

Найдено, %				Вычислено, %			
N	C	H	S	N	C	H	S
40,54	44,85	5,50		40,38	46,15	5,76	
37,90	49,20	6,60		37,83	48,60	6,30	
37,84	43,20	5,70	14,68	37,50	42,20	5,30	14,28
35,60	44,90	6,20	13,71	35,29	45,30	5,90	13,44
37,63	55,00	7,48		37,26	54,75	7,90	
39,07	52,65	7,40		39,35	53,00	7,60	
35,00	55,90	7,95		35,37	56,30	8,30	
37,64	55,00	7,72		37,26	54,75	7,90	
39,00	52,70	7,30		39,36	53,00	7,60	
39,30	52,80	7,40		39,36	53,00	7,60	
37,80	54,89	7,50		37,26	54,80	7,90	
34,98	51,00	6,48		35,59	50,80	6,80	
34,08	47,40	6,00	12,32	33,37	47,60	6,20	12,75
43,98	49,30	6,50		44,39	48,96	6,78	
39,25	52,18	7,45		39,36	52,04	7,63	
41,46	50,86	7,23		41,76	51,06	7,53	

R	R'	X	Выход, %
C_2H_5	C_2H_5	NHC_2H_5	77
C_2H_5	<i>uзо</i> - C_3H_7	NHC_2H_5	80
C_2H_5	<i>uзо</i> - C_3H_7	<i>uзо</i> - NHC_3H_7	82
C_2H_5	C_2H_5	<i>uзо</i> - NHC_4H_9	78
C_2H_5	C_2H_5	трет.- NHC_4H_9	78
C_2H_5	<i>uзо</i> - C_3H_7	трет.- NHC_4H_9	83
C_2H_5	<i>uзо</i> - C_3H_7	<i>uзо</i> - NHC_4H_9	83
C_2H_5	<i>uзо</i> - C_3H_7	втор.- NHC_4H_9	87
C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	61
C_2H_5	<i>uзо</i> - C_3H_7	OCH_3	61
C_2H_5	трет.- C_4H_9	OCH_3	76
C_2H_5	C_2H_5	SCH_3	87
C_2H_5	<i>uзо</i> - C_3H_7	SCH_2	77
C_2H_5	трет.- C_4H_9	SCH_3	83
<i>uзо</i> - C_3H_7	<i>uзо</i> - C_3H_7	<i>uзо</i> - NHC_3H_7	70
<i>uзо</i> - C_3H_7	<i>uзо</i> - C_3H_7	NHC_2H_5	91
<i>uзо</i> - C_3H_7	C_2H_5	OCH_3	61
$CH_2=CHCH_2$	<i>uзо</i> - C_3H_7	NHC_2H_5	92
$CH_2=CHCH_2$	C_2H_5	NHC_2H_5	90
$CH_2=CHCH_2$	<i>uзо</i> - C_3H_7	<i>uзо</i> - NHC_3H_7	89
$CH\equiv CCH_2$	<i>uзо</i> - C_3H_7	NHC_2H_5	85
$CH\equiv CCH_2$	C_2H_5	NHC_2H_5	73
$CH\equiv CCH_2$	<i>uзо</i> - C_3H_7	<i>uзо</i> - NHC_3H_7	76
<i>uзо</i> - C_3H_7	C_2H_5	NHC_2H_5	52
<i>uзо</i> - C_3H_7	<i>uзо</i> - C_3H_7	OCH_3	67

Т р и а з и н ы III

Таблица

Т. пл., °C	R _f	Найденно, %				Вычислено, %			
		N	C	H	S	N	C	H	S
83—84	0,60	41,61	50,80	6,90		41,70	51,06	7,23	
89—92	0,56	38,99	52,20	7,28		39,36	52,64	7,63	
100—102	0,60	36,99	54,25	7,52		37,3	54,75	7,98	
71—73	0,48	37,62	54,50	7,35		37,26	54,70	7,90	
100—101	0,52	37,00	53,95	7,60		37,26	54,70	7,90	
79—81	0,61	36,00	56,10	8,10		35,38	56,30	8,30	
92—94	0,63	35,71	56,20	7,80		35,37	56,30	8,30	
89—91	0,60	35,60	56,20	7,95		35,37	56,30	8,30	
108—110	0,45	37,21	48,90	6,10		37,83	48,60	6,30	
114—116	0,48	35,87	51,20	7,0		35,59	50,80	6,90	
81—83	0,61	33,79	52,50	6,95		33,60	52,80	7,20	
117—118	0,53	35,67	44,90	6,20	13,76	35,29	45,30	5,90	13,44
жидкость	0,49	32,80	46,90	6,50	12,14	33,33	47,20	6,20	12,69
66—68	0,55	32,10	49,40	6,54	11,85	31,58	49,60	6,90	12,02
95—96	0,57	35,21	56,12	8,1		35,38	56,3	8,3	
101—102	0,64	36,3	54,34	7,54		36,91	54,75	7,98	
114—116	0,47	35,87	51,2	6,48		35,59	50,8	6,9	
62—63	0,45	37,13	54,92	7,12		37,54	55,17	7,27	
66—70	0,59	39,6	53,21	6,51		39,68	53,44	6,89	
110—112	0,65	35,35	56,42	7,19		35,63	56,98	7,67	
86—87	0,51	38,28	55,24	6,14		37,83	55,60	6,56	
63—65	0,48	40,09	53,51	5,68		40,00	53,87	6,01	
—	0,51	35,72	56,64	6,64		35,89	57,01	6,89	
94—95	0,49	39,9	52,32	7,30		39,36	52,64	7,63	
73—75	0,64	33,89	52,42	6,84		33,60	52,80	7,20	

II. Метилирование в сухом ацетоне. К суспензии 7,0 г (0,11 моля, 84,5%) технического едкого кали в 200 мл ацетона прибавляют 23,5 г (0,1 моля) 2-цианамино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина и перемешивают при комнатной температуре 1 час. Затем прибавляют 12,6 г (0,1 моля) диметилсульфата и перемешивают при комнатной температуре 3—4 часа. Удаляют ацетон и продукт осаждают водой. Выход 23 г (92,3%), т. пл. 114—115° (из октана). R_f 0,60.

Б. Смесь 0,8 г (0,0055 моля) карбоната калия, 2,24 г (0,01 моля) 2-цианамино-4-изопропиламино-6-метилтио-симм-триазина и 20 мл ацетона перемешивают 1 час и при охлаждении по каплям прибавляют 1,3 г (0,01 моля) диметилсульфата. Смесь перемешивают 3—4 часа при комнатной температуре, удаляют ацетон, остаток обрабатывают водой. Выход 2,4 г (92,4%), т. пл. 99—101° (из октана).

III. 2-N-Этил(пропил, аллил, пропаргил)-N-цианамино-4,6-диалкил(бис-алкил)амино-симм-триазин. К суспензии 0,01 моля калиевой соли 2-N-цианамино-4,6-диалкил(бис-алкил)амино-симм-триазина в 15 мл ацетона в присутствии 1—2 мл диметилформамида или воды (2—3 капли пиридина) прибавляют 0,012 моля иодистого этила (или пропила, аллила, пропаргила) и при перемешивании нагревают на водяной бане 6—8 час. Отфильтровывают, из фильтрата удаляют ацетон и продукт реакции осаждают водой. Полученные кристаллы отфильтровывают и высушивают на воздухе. ИК спектр, cm^{-1} : 1550, 1590 ($C \equiv N_{сопр.ж.}$), 2235 ($NC \equiv N$), 3270, 3330 (NH).

Выходы и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 1, 2.

ԱԼԿԻԼ(ԱԼԿԵՆԻԼ, ԱԼԿԻՆԻԼ)ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ-ՍԻՎ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ցիանամինա-սիվ-տրիազինների ալկիլման, ռեակցիաները: Սինթեզված են N-ալկիլ(ալկենիլ, ալկինիլ)ցիանամինա-սիվ-տրիազինները:

Ցույց է տրված, որ ջրային միջավայրում մեթիլման նորմալ պրոդուկտների հետ մեկտեղ գոյանում են իզոմերային N-սիվ-տրիազինիլ-N'-մեթիլկարբոդիմիդները:

SYNTHESIS OF PESTICIDES ALLYL(ALKENYL, ALKINYL) CYANAMINO-S-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, L. A. KHACHATRIAN and E. N. AMBARTSUMIAN

The interaction of dimethyl sulphate and alkyl iodides with cyanamino-S-triazine salts has been investigated leading the formation of N-alkyl(alkenyl, alkynyl)-N-cyanamino-S-triazines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 32, 569 (1979).
2. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 32, 492 (1979).

АЛКИЛИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ МЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЕДКИХ ЩЕЛОЧЕЙ В 4-МЕТИЛЕНТЕТРАГИДРОПИРАНЕ И 4-МЕТИЛДИГИДРО-2Н-ПИРАНЕ

А. А. ГЕВОРКЯН; П. И. КАЗАРЯН и С. В. АВАКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VII 1979

Найдено, что 4-метилентетрагидропирани (МТГП) и 4-метилдигидро-2Н-пирани (МДГП) являются хорошими растворителями и экстрагентами при алкилировании соединений с активной метиленовой группой в присутствии едких щелочей.

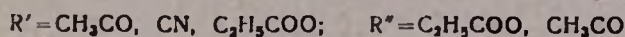
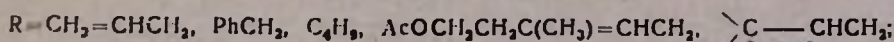
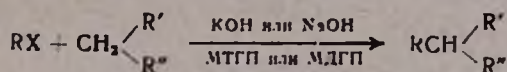
Табл. 1, библи. ссылок 7.

Алкилирование активных метиленовых соединений алкилгалогенидами, широко используемое в лабораторных синтезах [1], редко применяется в промышленности. Причиной тому—использование щелочных металлов и хорошо смешивающихся с водой растворителей—ДМФА, спиртов, ТГФ и т. д. Альтернативное решение проблемы—проведение алкилирования под влиянием водных растворов едких щелочей в присутствии фазового катализатора [2], также имеет существенные недостатки: оно часто приводит к смеси продуктов в результате конкурирующего С- и О-алкилирования. Соотношение последних сильно зависит от полярности среды [3]. Так, в диполярных апротонных растворителях высокой (ГМФТ, ДМСО, диалкиламины и др.) и умеренной (ацетонитрил, ацетон, сульфолан) полярности О-изомеры составляют существенную долю алкилата. В малополярных же растворителях (эфир, диоксан, хлористый метилен) идет почти исключительно С-алкилирование [3].

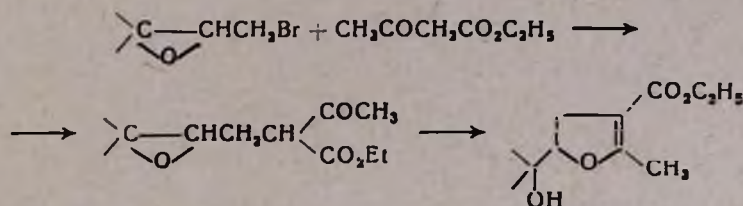
Ранее было показано, что МТГП является хорошим растворителем и экстрагентом при синтезе ацетиленовых спиртов [4].

С учетом вышесказанного и в продолжение поисков рациональных путей использования отходов производства изопрена из изобутилена нами проведено исследование по применению МТГП и его изомера МДГП в качестве подходящих малополярных растворителей при алкилировании ацетоуксусного, циануксусного и малонового эфиров, а также ацетил-ацетона. Было показано, что после суспендирования в МТГП и МДГП едкого натра или кали активные метиленовые соединения растворяются в

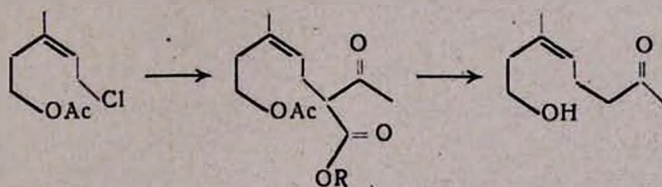
них с разогревом, образуя однородную массу, легко реагирующую с алкилгалогенидами по схеме С-алкилирования.



4-Бром-2,3-эпокси-2-метилбутан, как и следовало ожидать [5], с ацетоуксусным эфиром дает производное дигидрофурана с выходом 67,3%.



В МТГП и МДГП с высокими выходами идет реакция и с 1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентеном-2 [6]. При гидролизе его алкилата с ацетоуксусным эфиром с высокими выходами получается кетоспирт, пригодный для различных синтезов, в том числе изопреноидов.



МТГП и МДГП—многоотходные продукты производства изопрена—являются также хорошими экстрагентами продуктов алкилирования. Поэтому они, в отличие от взрыво- и огнеопасного, а также растворимого в воде ТГФ, могут с успехом применяться как в лабораторных, так и особенно в крупномасштабных синтезах.

Экспериментальная часть

Алкилирование активных метиленовых соединений. Смесь 0,2 моля едкого кали или натра и 100 мл МТГП (или МДГП, высушенных над КОН и перегнанных) нагревают при 80—90° до получения тонкой суспензии едкой щелочи в растворителе. В течение 10—20 мин. прибавляют 0,2 моля активного метиленового соединения так, чтобы температура реакционной среды оставалась в пределах 70—80°, после чего при той же температуре (в случае низкокипящих алкилгалогенидов температуру снижают до 55—60°) по каплям прибавляют 0,1 моля алкилгалогенида. Реакционную смесь перемешивают еще 3—4 часа, выливают в ледя-

ную воду, экстрагируют МТГП (или МДГП) и высушивают над $MgSO_4$. После отгонки растворителя разгонкой в вакууме выделяют продукт реакции (табл.).

Таблица

R	R'	R''	Выход, %			
			МТГП		МДГП	
			КОН	NaOH	КОН	NaOH
$CH_2=CHCH_2$	CH_3CO [7a]	C_2H_5COO	80	83	79	80
	C_2H_5COO [7б]		40	—	73	—
	CN [7б]		53	—	65	—
	CH_3CO [7в]	CH_3CO	80	—	—	—
$C_6H_5CH_2$	CH_3CO [7г]	C_2H_5COO	82	65	77	54
	C_2H_5COO [7д]		47	—	—	—
	CH_3CO [7е]	C_2H_5COO	54	43	52	57
C_4H_9 $(CH_3)_2C \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ O \end{array} CHCH_2$	CH_3CO [5]	C_2H_5COO	67	—	—	68
	$CH_3CO_2(CH_3)_2C(CH_3)=CHCH_2$	CH_3CO	91	87	90	69

3-Метил-5-ацетоксипентен-2-ил-1-ацетоуксусный эфир. Аналогичным образом из 26 г (0,2 моля) ацетоуксусного эфира, 17,7 г (0,1 моля) 1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентена-2, 8 г NaOH в присутствии 120 мл МТГП (или МДГП) получено 26,2 г (89,02%) 3-метил-5-ацетоксипентен-2-ил-1-ацетоуксусного эфира с т. кип. 132—135°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4612, d_4^{20} 1,0548. Найдено %: С 62,50; Н 8,50; $C_{14}H_{22}O_5$. Вычислено %: С 62,22; Н 8,15.

3-Метилоктен-3-он-7-ол-1. Смесь 51,15 г 3-метил-5-ацетоксипентен-2-ил-1-ацетоуксусного эфира и 300 мл 5% раствора NaOH перемешивают при 50—60° 12 час. Затем реакционную массу нейтрализуют соляной кислотой, экстрагируют эфиром, высушивают над $MgSO_4$. Разгонкой в вакууме выделено 24,5 г (83,05%) 3-метилоктен-3-он-7-ол-1 с т. кип. 107—109°/2 мм, n_D^{20} 1,4720, d_4^{20} 0,9724. Найдено %: С 69,76; Н 10,28. $C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: С 69,23; Н 10,26.

ԱԿՏԻՎ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄՐԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԻԼՈՒՄԸ
4-ՄԵԹԻԼԵՆՏԵՏՐԱԶԻՌՈՒՄ ԵՎ 4-ՄԵԹԻԼ-2Ի-ԴԻՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐՈՒՄ
ԿՑՈՒ ՀԻՄՔԵՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Փ. Ի. ՂԱԶԱՐՅԱՆ ԵՎ Ս. Վ. ԱՎԱԳՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 4-մեթիլենտետրահիդրո- և 4-մեթիլ-2Ի-դիհիդրոպիրաններում կարելի է կատարել ակտիվ մեթիլենային միացությունների ակտիվում կծու հիմքերի ազդեցությամբ:

ALKYLATION OF ACTIVE METHYLENE COMPOUNDS UNDER THE INFLUENCE OF ALKALIES IN 4-METHYLENETETRAHYDRO-PYRAN AND 4-METHYLDIHYDRO-2H-PYRAN SOLVENTS

A. A. GUEVORKIAN, P. I. KAZARIAN and S. V. AVAKIAN

Active methylene compounds have been shown to undergo alkylation with in 4-methylenetetrahydropyran and 4-methyldihydro-2H-pyran solvents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Органические реакции, сб. 9, ИЛ, М., 1959, стр. 125.
2. М. Макоша, Усп. хим., 12, 2174 (1977); А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1887 (1954).
3. О. А. Рсцтов, А. Х. Курц, Усп. хим., 46, 1964 (1977).
4. А. А. Геворкян, А. С. Меликян, П. И. Казарян, С. В. Авакян, Арм. хим. ж., 30, 791 (1977).
5. Т. И. Темникова, Б. А. Ершов, А. И. Ардиги, ЖОХ, 35, 788 (1965).
6. А. А. Геворкян, С. М. Косян, Дж. И. Гезалян, Арм. хим. ж., 31, 430 (1978).
7. Bell, а) 3, 738 (256); б) 2, 776; в) 1, 804 (412); г) 10, 710; д) 9, 869 (381); е) 3, 706 ж) 2 (282).

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ N-МЕТИЛ-, α -МЕТИЛ- И N-МЕТИЛ- α -МЕТИЛ- α -П-АЛКОКСИ- ФЕНИЛСУКЦИНИМИДОВ

Р. Т. ГРИГОРЯН, К. А. ТАТЕВОСЯН, С. А. АВЕТИСЯН, Л. В. АЗАРЯН
 и О. Л. МНДЖОЯН

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

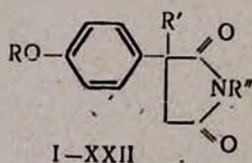
Поступило 3 V 1979

Исследованы масс-спектры N-метил-, α -метил- и N-метил- α -метил- α -п-алкокси-фенилсукцинимидов. Установлено, что направление диссоциативного распада молекулярных ионов этих соединений во многом зависит от места замещения метильной группы. Показано, что устойчивость молекулярного иона зависит как от характера алкоксильного заместителя в бензольном ядре, так и от места метильного заместителя в сукцинимиде. Найден закономерности фрагментации и показана возможность идентифицировать эти соединения по их масс-спектрам, в том числе отличить друг от друга изомерные N-метил- и α -метилзамещенные α -п-алкоксифенилсукцинимиды.

Табл. 1, библи. ссылки 4.

Настоящая работа является продолжением ранее проведенных нами исследований [1] и преследует цель выяснить влияние положения метильного заместителя на характер фрагментации α -п-алкоксифенилсукцинимидов.

Для разрешения поставленной задачи нами изучены масс-спектры соединений I—XXII, синтез которых описан в [2—4]:



- где I—VIII. $R' = H$, $R'' = CH_3$; I. $R = CH_3$; II. $R = C_2H_5$; III. $R = C_3H_7$;
 IV. $R = \text{изо-}C_3H_7$; V. $R = C_4H_9$; VI. $R = \text{изо-}C_4H_9$; VII. $R = C_5H_{11}$;
 VIII. $R = \text{изо-}C_5H_{11}$; IX—XVI. $R' = CH_3$, $R'' = H$; IX. $R = CH_3$; X. $R = C_2H_5$;
 XI. $R = C_3H_7$; XII. $R = \text{изо-}C_3H_7$; XIII. $R = C_4H_9$; XIV. $R = \text{изо-}C_4H_9$;
 XV. $R = C_5H_{11}$; XVI. $R = \text{изо-}C_5H_{11}$; XVII—XXII. $R' = R'' = CH_3$; XVII. $R = C_2H_5$;
 XVIII. $R = \text{изо-}C_3H_7$; XIX. $R = C_4H_9$; XX. $R = \text{изо-}C_4H_9$; XXI. $R = C_5H_{11}$;
 XXII. $R = \text{изо-}C_5H_{11}$.

При рассмотрении масс-спектров I—VIII выяснилось, что направление распада молекулярных ионов этих соединений идентично с распадом α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов [1]. Это значит, что введенный метильный радикал при азоте качественно не влияет на характер фрагментации α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов. Значительное отличие масс-спектров I—VIII характеризуется проявлением в них количественных изменений. Так, интенсивность пиков молекулярных ионов I—VIII на 10—20% ниже интенсивности молекулярных ионов соответствующих α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов [1] и принимает значения от 14 до 50%, от основного пика в спектре. Кроме того, введенный *N*-метильный радикал приводит к заметному (до 1,4 раза) понижению устойчивости молекулярного иона α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов.

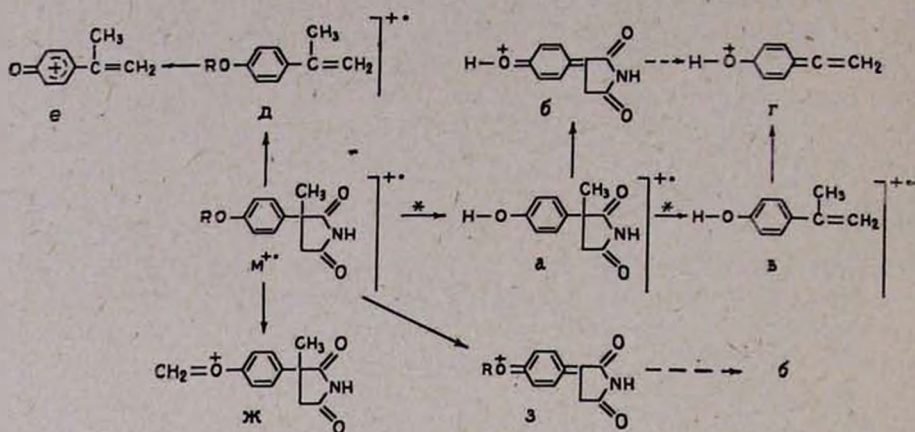
Таблица

R	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	изо-C ₄ H ₉	C ₅ H ₁₁	изо-C ₅ H ₁₁
W_M	25,0	22,0	20,0	—	14,0	12,0	13,0	14,0
W_{M_1}	21,0	18,0	16,0	6,3	12,3	9,1	10,0	10,0
W_{M_2}	11,8	21,3	15,6	6,6	11,25	10,0	—	10,0
W_{M_3}	—	25,0	—	12,0	10,0	13,0	13,0	16,0
K_1	1,2	1,3	1,3	—	1,25	1,45	1,3	1,4
K_2	2,11	1,03	1,3	—	1,25	1,2	—	1,4

В таблице приводятся значения устойчивости молекулярных ионов к электронному удару (W_M) α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов, вычисленные из [1], значения W_{M_i} для I—VIII и их отношение $K_i = \frac{W_M}{W_{M_i}}$.

Интерпретация масс-спектров изомерных (IX—XVI) сукцинимидов показала, что по характеру распада молекулярных ионов они существенно отличаются от I—VIII. Это в основном обусловлено выбросом CH₃-группы как из молекулярного, так и из фрагментных ионов соединений IX—XVI. Как и в случае [1], а также I—VIII, диссоциативный распад молекулярных ионов IX—XVI реализуется разрывом связей как в заместителе R-O, так и в самом сукцинимиде. Наиболее вероятные структуры осколочных ионов, образующиеся при этом, приведены на схеме (см. схему на стр. 322).

Как видно из схемы, ионы б, г и з в масс-спектрах своим присутствием обязаны удалению α -метильного заместителя. Именно эти ионы и являются характеристическими для определения места метильного радикала в сукцинимиде и могут служить репером для отличия IX—XVI от изомерных I—VIII.



В заключение следует отметить, что как интенсивность молекулярных ионов в нормализованном масс-спектре, так и их устойчивость W_m для IX—XVI, как правило, заметно ниже, чем W_m и W_{m_1} . Значения последних, а также $K_2 = \frac{W_m}{W_{m_1}}$ приведены в таблице.

Последними производными α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов, изученными нами, являются N-метил- α -метил- α -*n*-алкоксифенилсукцинимиды XVII—XXII. Как и в предыдущих случаях, в масс-спектрах этих соединений присутствуют достаточно интенсивные пики молекулярных ионов (22—54%), интенсивность которых с увеличением молекулярного веса уменьшается. В случае этоксипроизводного, как и для X, в спектре пик молекулярного иона является основным. В общем спектры XVII—XXII качественно не отличаются от IX—XVI. Действительно, в них присутствуют все фрагменты типов *a*-з, характерные для IX—XVI. Ясно, что массовые числа ионов *a*, *g* и *e* в случае XVII—XXII имеют те же значения, что и для IX—XVI, а для ионов *a*, *б* и *ж* принимают значения на 14 а. е. больше, чем в ряду IX—XVI. Что касается влияния введенного N-метильного радикала на устойчивость молекулярного иона W_m , α -метил- α -*n*-алкоксифенилсукцинимид, то в данном случае в основном наблюдается ее увеличение.

Таким образом, исследования масс-спектров N-метил-, α -метил- и N-метил- α -метил- α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов I—XXII показали следующее:

1. Общая картина распада под электронным ударом N-метилзамещенных производных (I—VIII) характеризуется теми же закономерностями, которые найдены для α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов [1]. Эти закономерности вполне применимы для идентификации соединений I—VIII.

2. Как и в случае I—VIII, введенный α -метильный заместитель в соединениях IX—XVI приводит к заметному понижению устойчивости молекулярного иона по сравнению с сукцинимидами, изученными в [1]. Кроме того, спектры IX—XVI качественно настолько отличаются от

12 спектров изомерных им соединений I—VIII, что по масс-спектрам их
13 можно однозначно отличить друг от друга.

67 Масс-спектры снимались на приборе МХ-1303 с прямым вводом об-
01 разца при энергии ионизирующих электронов 40 эВ и температуре
100—110°.

N-Մեթիլ-, α -Մեթիլ- և N-Մեթիլ- α -Մեթիլ- α -պ-ԱԼԿՕԲՍԻՖԵՆԻԼ-
ՍՈՒԿՑԻՆԻԴՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՌԻՍՈՒՄԵՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ. Բ. ԴՐԻԳՈՐԻԱՆ, Կ. Ա. ԹԱՂԵՎՈՍՅԱՆ, Ս. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ,

Լ. Վ. ԱԶԱՐԻԱՆ և Շ. Լ. ՄՆՋՅԱՆ

Ուսումնասիրված են N-մեթիլ-, α -մեթիլ- և N-մեթիլ- α -մեթիլ- α -պ-ալ-
կօքսիֆենիլսուկցինիմիդների մասս-սպեկտրները: Ցույց է տրված, որ այդ
միացությունների մոլեկուլար իոնների տրոհման օրինաչափությունները մեծ
չափով կախված են մեթիլ խմբի դիրքից: Ցույց է տրված նաև, որ մոլեկու-
լար իոնի կայունությունը պայմանավորված է ինչպես ալկօքսի տեղակալիչի
բնույթով, այնպես էլ սուկցինիմիդում մեթիլ խմբի դիրքով: Հայտնաբերված
օրինաչափությունները հնարավոր են դարձնում մասս-սպեկտրների միջոցով
նույնականացնելու ուսումնասիրված միացությունները, այդ թվում միմյան-
ցից տարբերելու իզոմեր N-մեթիլ- և α -մեթիլ- α -պ-ալկօքսիֆենիլսուկցինի-
միդները:

MASS SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF N-METHYL, α -METHYL, AND N-METHYL- α -METHYL- α -p-ALKOXY- PHENYLSUCCINIMIDES

R. T. GRIGORIAN, K. A. TATEVOSSIAN, S. A. AVETISSIAN,
L. V. AZARIAN and O. L. MNJOYAN

The mass spectra of the title have been investigated. It has been shown that the correlations of the cleavage of the molecular ions of these compounds depend, to a great extent, upon the position of the methyl group. It has been also demonstrated that the stability of the molecular ion is conditioned both by the nature of the alkoxy substituent and the position of the methyl group in the succinimide. The discovered correlations provide a possibility to identify the compounds under study by means of mass spectra and to differentiate the isomeric N-methyl and α -methyl- α -p-alkoxyphenylsuccinimides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Т. Григорян, К. А. Татевосян, С. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 32, 379 (1979).
2. С. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 24, 137 (1971).
3. О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян, Л. В. Азарян, Н. Е. Акопян, Дж. А. Герасимьян, Арм. хим. ж., 27, 1056 (1974).
4. О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян, Л. В. Азарян, Н. Е. Акопян, Дж. А. Герасимьян, Арм. хим. ж., 29, 948 (1976).

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАЛОНОНИТРИЛА С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ И ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Э. А. БАДОЯН и Р. А. АРАКЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XI 1978

Получен сополимер малононитрила с эпихлоргидрином и тетрагидрофураном под действием хлорного олова и хлорной сурьмы в массе. Исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси и определены константы сополимеризации (r_1 и S). Найденно, что сополимеры малононитрила и эпихлоргидрина подвергаются поликонденсации с формальдегидом, образуя сшитые полимеры.

Табл. 5, библиографических ссылок 13.

Динитрил малоновой кислоты (МН) между двумя циановыми группами содержит очень реакционноспособную метиленовую группу, поэтому под действием кислот легко подвергается различным реакциям поликонденсации [1—3] и конденсации путем переноса водорода под действием Sn_2Cl_2 и триэтиламина [4], тримеризуется под действием различных катализаторов [5, 6]. Так как МН до сих пор не был использован в качестве мономера при сополимеризации, то интересно было исследовать его сополимеризацию с различными мономерами. Нами исследована сополимеризация МН с эпихлоргидрином (ЭХГ) и тетрагидрофураном (ТГФ) под действием хлорного олова и хлорной сурьмы (табл. 1). В отличие от других нитрилов, в случае МН ацетон нельзя использовать в качестве растворителя для полученных сополимеров ввиду очень быстрой конденсации МН с ацетоном в присутствии незначительных количеств катализатора. Как и другие нитрилы, МН сополимеризуется с ЭХГ и ТГФ с образованием в первом случае сополимеров с низкими молекулярными массами, а во втором—более высокими (табл. 2).

Характеристические вязкости сополимеров с более высоким содержанием МН не определены, т. к. они плохо растворяются в указанных растворителях. До 52% превращения полученные полимеры растворимы.

ИК спектроскопические исследования показали, что во всех случаях сополимеры с ЭХГ содержат $\text{C}\equiv\text{N}$ связь ($2203\text{--}2210\text{ см}^{-1}$) и концевые ОН-группы ($3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$).

Таблица 1

Сополимеризация МН с ЭХГ и ТГФ в массе при 22—24°

Сомономер		Катализатор (3 мол. %)	Продолжительность реакции, сутки	%, превращения	%, N в сополимере	Мольная доля сомомера в сополимере
наименование	мольная доля в исходной смеси					
ЭХГ	0,83	SbCl ₃	12,6	52	5,02	0,84
ЭХГ	0,84	SnCl ₄	10,7	49	7,5 (а)	0,78
ТГФ	0,82	SbCl ₃	7,9	20	5,16	0,87
ТГФ	0,81	SnCl ₄	7,0	24	3,39	0,91

Таблица 2

Характеристические вязкости сополимеров малонитрила с ЭХГ и ТГФ, полученных в массе при +30°

Сомономер			Катализатор	%, превращения	Растворитель, в котором определена вязкость	[η] при 25°, дл/г
наименование	мольная доля в исходной смеси	мольная доля в сополимере				
ТГФ	0,67	0,87	SnCl ₄	9,0	бензол	0,13
ТГФ	0,94	0,90	SnCl ₄	10,7	"	0,17
ТГФ	0,94	0,86	SbCl ₃	4,0	"	0,42
ЭХГ	0,83	0,87	SnCl ₄	14,1	диоксан—спирт 1:5	0,03
ЭХГ	0,87	0,93	SnCl ₄	23,0	бензол	0,02
ЭХГ	0,84	0,89	SbCl ₃	12,7	диоксан—спирт 1:5	0,02

Сополимеры ТГФ с МН имеют поглощение C=N связи при 1640—1660 см⁻¹, однако сополимеры с ЭХГ имеют поглощение и при 1600—1566 см⁻¹, которое можно было бы отнести к поглощению сопряженных двойных связей, образовавшихся вследствие конденсации молекул МН [4, 5]. Однако это не так. Методом ПМР не смогли установить наличие протонов, соответствующих протонам продукта конденсации МН.

Исследована также зависимость состава сополимера от состава исходной смеси (табл. 3, 4):

Из данных таблиц следует, что зависимости составов сополимеров МН от составов исходной смеси аналогичны соответствующим зависимостям для мононитрилов. Используя уравнение состава сополимера [8], определили константы сополимеризации (табл. 5).

В случае сополимеризации ТГФ с МН при 30° нами не учтена обратимость реакции роста цепи МН с ТГФ, т. к. при значениях констант $r_2 = r_{211} = 0$ и $r_1 = 0,05$, $C = 5$; $r_{111} = 0,2$; $r_{112} = 8$ или 0 это влияние слабо выражено [7]. Сопоставление определенных нами констант с константами сополимеризации нитрилов хлор- и треххлоруксусных кислот (табл. 5) показывает, что в основном наблюдается следующая закономерность: чем полярнее заместитель, тем больше константы r_1 и мень-

Таблица 3

Сополимеризация ЭХГ и МН (M_2) в массе при 30° в присутствии
1 мол. % катализаторов — хлорного олова и хлорной сурьмы

Мольная доля МН в исходной смеси	Продолжи- тельность реакции, час	% превра- щения	% N в сопо- лимере	Мольная доля МН в сополи- мере
---	---	--------------------	-----------------------	---

Х л о р н о е о л о в о

0,13	1,75	23,00	2,00; 2,83	0,07
0,18	1,30	14,10	4,29; 4,22	0,13
0,25	3,25	11,20	4,99; 4,96	0,15
0,30	7,40	28,40	9,53; 9,42	0,28
0,40	7,17	10,00	9,54; 9,43	0,29
0,53	7,50	17,30	13,45; 13,48	0,38*
0,52	7,20	7,00	13,55; 13,77	0,39
0,67	19,60	—	16,09;	0,45

Х л о р н а я с у р ь м а

0,12	0,40	15	2,22; 2,23	0,07
0,16	0,75	12,7	3,57; 3,27	0,11
0,26	7,4	8,4	3,02; 3,10	0,10
0,4	6,5	1,0	7,64; 7,82	0,23
0,51	7,8	3,8	8,48; 7,93	0,25
0,66	3	—	7,73; 7,28	0,23
0,71	8	2,5	11,72; 11,86	0,34

* По содержанию хлора 0,36 (% Cl 27,46)

Таблица 4

Сополимеризация ТГФ с МН в массе при 30° под действием
хлорной сурьмы и хлорного олова (1 мол. %). ЭХГ 0,5 мол. %

Мольные доли МН в исходной смеси	Продолжи- тельность реакции, час	% превра- щения	% N в сополимере	Мольная доля МН в сополи- мере
---	---	--------------------	---------------------	---

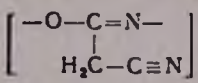
Х л о р н а я с у р ь м а

0,65	7,3	—	5,41; 5,47	0,15
0,53	7,5	—	6,57; 6,61	0,17
0,34	3,0	10,3	5,98; 5,45	0,15
0,19	0,20	2,9	5,22; 5,25	0,14
0,14	0,17	30,6	6,09; 6,37	0,16
0,07	0,17	4,0	3,05; 3,55	0,08

Х л о р н о е о л о в о

0,71	7,4	0,7	3,69	0,10
0,50	7,3	2,0	4,35	0,11
0,33	7,2	9,0	5,12; 5,12; 5,14	0,14
0,17	0,6	17,0	3,68; 4,34	0,11
0,13	0,7	15,0	2,08; 1,86	0,05
0,06	1,0	10,7	5,37	0,09

и другие константы С (значения полярной константы циангруппы 0,56, хлора 0,00,37 [12]). Таким образом, МН при сополимеризации ведет себя в основном аналогично мононитрилам. Поскольку сополимеры МН содержат активные метиленовые группы



они подвергаются поликонденсации с альдегидами с образованием трехмерных поликонденсатов.

Таблица 5

Константы сополимеризации					
Мономеры		Катализатор	Т, °С	С	r ₁
M ₁	M ₂				
ЭХГ	МН	SbCl ₅	30	0	1,00
ЭХГ	МН	SnCl ₄	30	0,5	1,10
ТГФ	МН	SbCl ₅	30	4,0	0,06
ТГФ	МН	SnCl ₄	30	6,2	0,02
ЭХГ [8]	ХАцН	SnCl ₄	35	1,6	0,60
ЭХГ [8]	ТХАцН	SnCl ₄	35	1,3	1,00
ТГФ [7]	ХАцН	SbCl ₅ , SnCl ₄	35	3,0	0,63

Экспериментальная часть

Чистота использованных соединений контролировалась ГЖХ (хроматограф марки ЛХМ-7, неподвижная фаза-ПЭГ 5%, SE-301 5%, газ-носитель—гелий). Очистка ТГФ проведена по [9], ЭХГ—по [10]. Синтез МН проведен по методике [13]. Для сополимеризации использовался трижды перегнанный МН, высушенный в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Сополимеризация проведена по [11]. При сополимеризации ТГФ в качестве сокатализатора использовано 0,5 мол. % ЭХГ. Содержимое ампулы обработано спиртовым раствором едкого кали. После отделения от осадка сополимер осажден из спиртового раствора водой. Сополимеры переосаждались дважды из спиртово-диоксанового раствора водой. Высушены при 50° (15 мм рт.ст). Катализатор удалялся осаждением сополимера из спиртового раствора соляной кислотой (1 : 1), а затем сополимер промывался водой.

Конденсация сополимера с формалином. При нагревании 0,15 г сополимера ЭХГ с МН (содержание N в сополимере 4,50%) и 0,0215 г 30% формалина на водяной бане в течение 7,5 час. полученный полимер становится нерастворимым.

ՄԱԼՈՆՈՆԻՏՐԻԼԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄ ԷՊԻՔԼՈՐՀԻՐԻՆԻ
ԵՎ ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՖՈՒՐԱՆԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐԻԱՆ, Հ. Ա. ԲԱԴՅԱՆ և Դ. Հ. ԱՌԱՔԵԼԻԱՆ

Ստացված են մալոնոնիտրիլի համապոլիմերներ էպիքլորհիդրինի և տետրահիդրոֆուրանի հետ անագի տետրաքլորիդի և անտիմոնի պենտաքլորիդի ազդեցության տակ, զանգվածում 22—30°-ում, Հետազոտված է համապոլիմերների բաղադրության կախումը ելային խարնուրդի բաղադրությունից և որոշված են համապոլիմերման հաստատունները (r_1 և C), ծույց է տրված, որ մալոնոնիտրիլի և էպիքլորհիդրինի համապոլիմերները ֆորմալինի հետ առաջացնում են կարված պոլիմերներ:

COPOLYMERIZATION OF MALONONITRILE WITH
EPICHLOROHYDRIN AND TETRAHYDROFURAN

A. A. DURGARIAN, E. A. BADOYAN and R. A. ARAKELIAN

The cationic mass copolymerization of malononitrile has been carried out with epichlorohydrin and tetrahydrofuran under the action of antimonie chloride and stannic chloride at 22—30°C and the corresponding copolymers have been obtained.

The dependence of the copolymer composition on that of the initial mixture has been established and the copolymerization constants r_1 and C determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Н. Зильберман, П. С. Пырялова, Э. Г. Помагренцова, ВМС, 7, 2150 (1965).
2. З. П. Зубов, И. П. Перехина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», 1964, стр. 174.
3. В. П. Зубов, Е. Г. Захарченко, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», 1964, стр. 186.
4. N. Kawabata, K. Ch. Chung, S. Hanashita, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1491 (1972).
5. K. Takahashi, A. Miyake, G. Heffa, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3484 (1971).
6. Е. Н. Зильберман, Реакции нитрилов, Изд. «Химия», 1972, стр. 382.
7. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, ВМС, 15А 454 (1973).
8. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. Г. Алавердян, Арм. хим. ж., 26, 681 (1973).
9. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Арм. хим. ж., 25, 328 (1972).
10. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, А. Нерсисян, Р. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 28, 527 (1975).
11. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, ВМС, А9, 114 (1967).
12. К. Д. Риче, У. Ф. Сэджер в книге «Современные проблемы физической органической химии», Изд. «Мир», М., 1967, стр. 507.
13. Синтезы орг. препаратов, ИЛ, М., сб. 3 (1962), стр. 342.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ
 ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Г. В. ПАРСЯН, Р. Л. ВАРДАНЯН и А. Ц. САРКИСЯН

Горисский физико-технический отдел АФ ВНИИ ИРЕА
 Горисский филиал Армянского педагогического института
 им. Х. Абовяна

Поступило 27 X 1977

Применение жидких кристаллов (ЖК), в том числе холестерических (ХЖК), чаще всего осуществляется под воздействием тепла, света, электрических, магнитных полей и т. д. Поэтому практический и теоретический интерес представляет изучение влияния этих факторов на процесс их старения (окисления). В литературе имеется обширный материал по влиянию магнитного поля на кинетику химических реакций, протекающих по радикальному механизму [1—3]. Учитывая, что окисление ХЖК осуществляется по радикальному механизму [4], можно было ожидать ощутимое влияние магнитного поля на кинетику их окисления, что и являлось целью данного сообщения.

В качестве объектов исследования были взяты холестерилпропионат (ХПр), холестерилбензоат (ХБенз) и холестериллаурат (ХЛ). Растворителем служил хлорбензол, инициатором — азодиизобутиронитрил (АИБН). Используемые реактивы очищались по методике [4]. Опыты проводились в электромагните радиоспектрометра ЭПА-2. За скоростью окисления следили по поглощению кислорода на манометрической установке в диффузионном режиме. Порядок проведения эксперимента заключался в следующем: реакционную смесь (ХЖК, хлорбензол, АИБН) помещали в круглую плоскостенную ячейку и прогревали 8—10 мин. до постоянной температуры в магнитном поле. После чего следили за поглощением кислорода. Полученные результаты сопоставлялись с окислением ХЖК в отсутствие магнитного поля. Приведенные данные относятся к начальным стадиям окисления.

Из рисунка следует, что во всех случаях в присутствии магнитного поля кинетические кривые проходят значительно ниже, чем без него. Причем с увеличением напряженности поля скорость окисления уменьшается, стремясь к нулю, и при $H \geq 2$ кЭ ХПр практически не окисляется.

В случае же ХБенз и ХЛ опыты проводили в массе соответственно при 149 и 133° ($H=0,5$ кЭ). В этих условиях скорость окисления уменьшается примерно в 2 раза. Воспроизводимость этих результатов составляет $\pm 30\%$. Низкая воспроизводимость результатов наблюдается и в работах [3, 5].

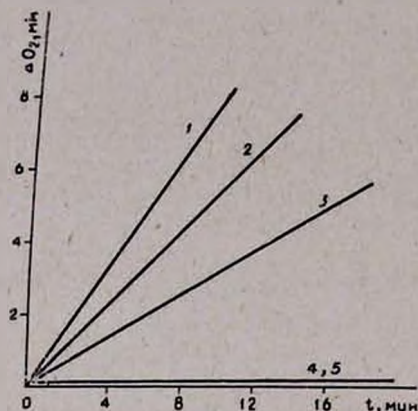
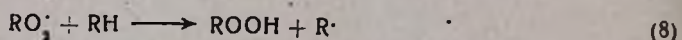
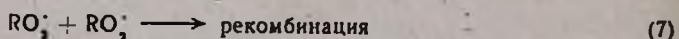
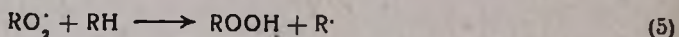
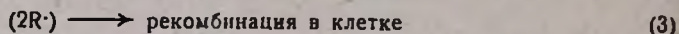
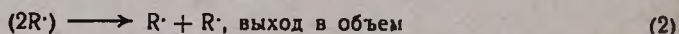


Рис. Кинетические кривые поглощения кислорода при: 1 — $H=0$; 2 — 0,5; 3 — 0,75; 4 — 2,25; 5 — 3,75 кЭ. $[АИБН]=9,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[ХПр]=0,82$ моль/л в хлорбензоле, $T=75^\circ$.

Влияние магнитного поля на скорость радикальных реакций, согласно [1—3, 5], может возникать на стадии рекомбинации двух радикалов, оказавшихся в одной клетке и образующих радикальную пару. При термическом распаде инициаторов образующиеся радикальные пары за время существования в клетке находятся в синглетном состоянии, а при выходе в объем переходят в триплетное. Рекомбинация радикалов селективна по спину и, в основном, происходит из синглетного состояния. Снижение скорости реакции магнитным полем, по-видимому, связано с уменьшением вероятности перехода синглет—триплет ($S \rightarrow T$) мультиплетности в первичных радикальных парах. Это приводит к увеличению скорости их рекомбинации в клетке.

Жидкофазное окисление органических соединений [6], в том числе и ХЖК [4] в присутствии инициатора, при условии неравенства $[RO_2] \gg [R\cdot]$ включает следующие элементарные реакции:



где И — инициатор; RH , $R\cdot$ и $RO_2\cdot$ — окисляемое вещество и его соответствующие радикалы (скобки означают, что радикалы находятся в клетке).

Из схемы следует, что магнитное поле, по-видимому, влияет на скорость реакций (2), (3), (4), (6) и (7) [5].

Обнаруженный эффект влияния магнитного поля на суммарную скорость реакции окисления в условиях наших опытов существенно больше, чем теоретически предсказанные [3, 5, 7], согласно которым, скорость радикальных реакций в магнитных полях может меняться максимум в пределах 15—20%. Следовательно, можно полагать, что, помимо влияния магнитного поля на направление $S \leftrightarrow T$ переходов в радикальных парах, поле действует и по другому механизму, характер которого еще не раскрыт.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Бучаченко, Усп. хим., **45**, 761 (1976).
2. С. И. Кубарев, Е. А. Пшеничников, А. С. Шустов, Теоретич. и эксперимент. химия, **12**, 436, 443 (1976).
3. Р. З. Сагдгев, К. М. Салихов, Ю. Н. Молин, Усп. хим., **46**, 569 (1977).
4. Р. Л. Варданян, Г. Э. Дингчян, Б. Г. Ханукаев, А. С. Вартанян, Кин. и кат., **19**, 72 (1978).
5. Е. Л. Франкевич, Вестн. АН СССР, № 2, 80 (1978).
6. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965.
7. С. И. Кубарев, Теоретич. и эксперимент. химия, **20**, 3, (1979).
8. С. И. Кубарев, А. С. Шустов, Тезисы II Всесоюзн. конфер. по эффектам магнитного поля в химических реакциях, Киев, 1978, стр. 74.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ РУТЕНИЙ—ЖЕЛЕЗО—КОБАЛЬТ

А. С. АКОПЯН, М. В. РАЕВСКАЯ, И. Г. СОКОЛОВА и Е. М. СОКОЛОВСКАЯ

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса
 Московский государственный университет

Поступило 19 XII 1978

Целью настоящей работы является изучение строения диаграммы состояния тройной системы рутений—железо—кобальт, а также некоторых физико-химических свойств полученных сплавов.

Сплавы рутения с элементами подгруппы железа сравнительно мало изучены. Однако установлено, что легирование железа и кобальта рутением ведет к положительному изменению их физико-химических свойств [1—3]. Железо и кобальт относятся к тяжелым металлам с высокими температурами плавления, они ферромагнитны, а при сплавлении друг с другом образуют непрерывные ряды твердых растворов в двойных системах. Сведения по строению диаграмм состояния тройной системы рутений—железо—кобальт в литературе отсутствуют, а данные по бинарному взаимодействию рутения с элементами подгруппы железа немногочисленны [2, 3].

В качестве исходных материалов использовались рутений, рафинированный в порошке (99,96%), электролитические железо (99,95%) и кобальт (99,95%).

Для приготовления сплавов навески стружек исходных металлов, кроме рутения, спрессовывались, после чего добавлялся рутений, который предварительно спекался в ниобиевых стаканчиках в печи ТВВ-2 в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. в течение 4—5 час. при 1500° . Навески весом 3—5 г сплавлялись в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поддоне в атмосфере гелия высокой чистоты, предварительно очищенного вымораживанием в жидком азоте, в колонках с силикагелем и активированным углем. В качестве геттера служил титан.

Сплавы многократно (3—4 раза) переплавлялись и переворачивались в лунках печи с целью полного проплавления и получения однородных по составу образцов. Потери веса при плавке составили 0,2—1,5%, что подтверждало взвешивание образцов до и после плавки, а также

данные локального рентгеноспектрального анализа. В дальнейшем состав сплавов был принят по шихте.

Все сплавы исследовались в гомогенизированном, отожженном и закаленном состояниях. После плавки образцы подвергались микроскопическому исследованию, результаты которого показали наличие дендритной ликвации, что связано со значительной разницей температур плавления и удельного веса рутения и остальных компонентов. Для приведения сплавов в равновесное состояние проводился гомогенизирующий отжиг. Время гомогенизации зависело от состава сплавов и подбиралось опытным путем.

Все сплавы, содержащие выше 50 ат. % Ru, гомогенизировались при 1500° в течение 300 час. в печи ТВВ-2 в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. Сплавы, содержащие меньше 50 ат. % Ru, гомогенизировались при 1200° в течение 320—360 час. в печи ТВВ-4 в вакууме 10^{-4} мм рт. ст.

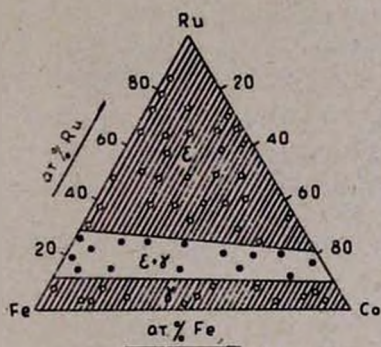


Рис. 1. Фазовое равновесие в тройной системе Ru—Fe—Co, зак. при 1000°C.

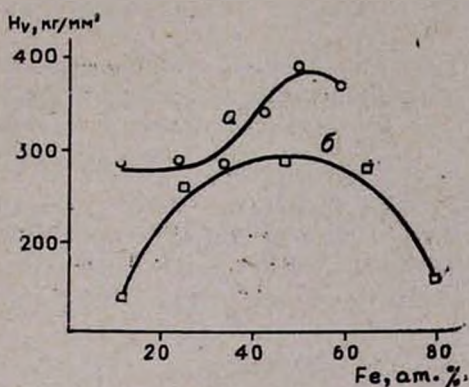


Рис. 2. Изменение твердости сплавов в системе Ru—Fe—Co при постоянном содержании рутения: а—40, б—5 ат. %, зак. при 1000°C.

После исследования гомогенизированных образцов их отжигали при 1000° в течение 800 час. непрерывно. Перед закалкой образцы выдерживались при указанной температуре в двойных эвакуированных до 10^{-4} мм рт. ст. кварцевых ампулах. Между ампулами в качестве геттера помещалась титановая стружка. Ампулы выдерживали в трубчатой печи. Закалка сплавов производилась быстрым сбрасыванием в воду со льдом ампул, которые под водой разбивались. Исследование сплавов системы рутений—железо—кобальт проводилось по всему концентрационному треугольнику, методами рентгенофазового, дюрOMETрического и металлографического анализов.

Изометрическое сечение системы рутений—железо—кобальт при 1000° приведено на рис. 1.

Данные, полученные при измерении твердости исследованных сплавов, находятся в соответствии с результатами рентгенофазового анализа.

Изменение твердости по изоконцентрадам 5 и 40% Ru позволило построить кривые (рис. 2а, б), ход которых доказывает однофазность областей ϵ и γ .

Фазовые равновесия в системе рутений—железо—кобальт при 1000° характеризуются наличием двух широких областей твердых растворов на основе компонентов (тройные твердые растворы ϵ , γ), которые вступают в двухфазное равновесие. Образования химических соединений из жидкого состояния не обнаружено.

Как видно из рис. 1, рутений значительно растворяет гранецентрированные кубические сплавы кобальта с железом, примерно до 75 ат. % добавок, а тройные сплавы на основе тех же гранецентрированных кубических твердых растворов кобальта с железом содержат до 10 ат. % Ru.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. М. Савицкий, Новые металлические сплавы, Изд. «Знание», М., 1967.
2. G. C. Wase, Engin. and Mining J., 166, 111 (1965).
3. О. Е. Звягинцев, Н. И. Колбин, А. И. Рябов, Т. Д. Автократов, А. А. Горюков, Химия рутения, Изд. «Наука», 1965, стр. 292.
4. E. Raul, W. Plute, Z. Metallkunde, 51, 477 (1960).
5. Ф. Шанк, Структура двойных сплавов, Изд. «Металлургия», М., 1973.
6. L. Zwell, G. R. Spelch, W. C. Leslie, Met. Trans., 4, 1990 (1973).
7. W. Köster, E. Horn, Z. Metallkunde, 43, 444 (1952).
8. М. Хансен, К. Андерко, Структура двойных систем. Металлургиздат, М., 1962, стр. 526.

ПРЕВРАЩЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВНЫХ АГЕНТОВ В ДИПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН, С. М. МИРАКЯН
 и Г. Т. МАРТИРОСЯН

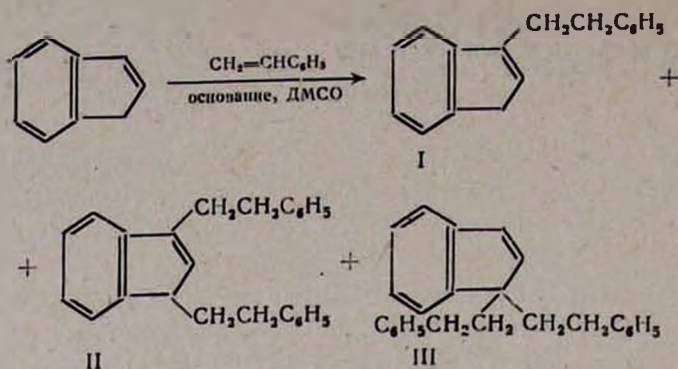
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 10 VII 1979

Углеводороды циклопентадиенильного ряда (циклопентадиен, инден, флуорен) ввиду своей кислотности гладко алкилируются галондными алкилами в двухфазной каталитической системе [1, 2]. Кроме того, установлено, что в апротонных диполярных растворителях в присутствии каталитических количеств сильноосновных агентов (натрий, трет. бутилат натрия) инден и флуорен алкилируются стиролом [3]. Исходя из этих фактов в настоящей работе сделана попытка осуществить алкилирование индена (pK_a 18,5 [4]) и флуорена (pK_a 22,9 [4]) стиролом в двухфазной каталитической системе.

Оказалось, что взаимодействие эквимольных количеств индена и стирола в присутствии избытка 50% водного раствора едкого натра и каталитических количеств хлористого триэтилбензиламмония (ХТЭБА) не приводит к продуктам алкилирования. Поэтому по аналогии с [3, 5] исследовано влияние апротонных диполярных растворителей на этот процесс.

Установлено, что в среде диметилсульфоксида (ДМСО) в отсутствие ХТЭБА выход продуктов алкилирования составляет 17% (табл.), и, как и в [3], продукт моноалкилирования представляет собой 3-(2'-фенилэтил)инден (I), а диалкилирования—смесь 1,3-ди(2'-фенилэтил)индена (II) и 1,1-ди(2'-фенилэтил)индена (III) в мольном соотношении 2,5:1. Добавка 2 мол.% ХТЭБА увеличивает суммарный выход I и II до 27%, причем увеличение количества ХТЭБА еще больше повышает выход продуктов реакции. Из данных таблицы видно, что гексаметилфосфортриамид (ГМФТА) в качестве растворителя оказывает большее влияние на выходы I—III, чем ДМСО.



Таблица

Алкилирование индена и флуорена стиролом в двухфазной
каталитической системе

Углеводород (pKa)	Мольное соотношение углеводорода и стирола	Раствори- тель	Кол-во ХТЭБА в мол. % по углево- дороду	Выход продуктов алкилирования, %	
				моно-	ди-
Инден (18,5)	1:1	—	2	—	—
	1:1	Бензол	2	—	—
	1:1	ДМСО	—	15	2
	1:1	ДМСО	2	18	9
	1:2	ДМСО	2	18	16
	1:1	ДМСО	6	26	14
	1:1	ГМФТА	2	22	10
Флуорен (22,9)	1:1*	ДМСО	—	31	—
	1:1	ДМСО	2	33	5
	1:2	ДМСО	2	39	17
	1:1*	ДМСО	—	60	—

* Опыт с каталитическим количеством едкого натра.

Основываясь на общепринятом механизме присоединения карб-анионов к активированным двойным связям, а также на [3, 5], проверяя также возможность алкилирования индена стиролом в присутствии каталитических количеств едкого натра. При этом показано, что в среде ДМСО получается только I с выходом 13%. Отсутствие II в продуктах реакции согласуется с [3] и, по-видимому, объясняется уменьшением количества одновременно существующих карбанионов при использовании каталитических количеств едкого натра [6].

Аналогичная картина наблюдается при алкилировании флуорена стиролом (табл.): взаимодействие в двухфазной каталитической системе приводит к соответствующим моно- и диалкилированным продуктам—9-(2'-фенилэтил)флуорену (IV) и 9,9-ди(2'-фенилэтил)флуорену (V), а в присутствии каталитических количеств едкого натра—исключительно к IV. Следует отметить, что в случае флуорена выходы продуктов реакции выше, что можно объяснить меньшей его кислотностью и, следовательно, большей нуклеофильностью соответствующего карбаниона [3].

Ранес было показано, что в присутствии каталитических количеств натрия в диплярных растворителях фенилацетилен подвергается конденсации с образованием 1,4-дифенилбутенина (VI) и 1,4-дифенилди-ацетилен (VII) [7]. Попытка осуществить эту конденсацию в двухфазной каталитической системе в присутствии ДМСО не привела к положительному результату. В присутствии же каталитических количеств едкого натра в среде ДМСО при 80° получаются сжидаемые VI и VII с выходами 8 и 5%, соответственно. При 130° суммарный выход продуктов реакции увеличивается до 33% (24% VI и 9% VII).

Интересно, что алкилирование анилина эквивалентным количеством фенилацетилена в присутствии каталитических количеств едкого натра в ДМСО (при 130°) также приводит к VI и VII с выходами 28 и 15%, соответственно. т. е. при этом наблюдается увеличение выходов продуктов конденсации фенилацетилена, что можно объяснить некоторым уменьшением полярности среды [7, 8].

Экспериментальная часть

Алкилирование индена и флуорена стиролом. Смесь 0,1 моля углеводорода, 0,1—0,2 моля стирола, 0,37—1,11 г (2—6 мол.%) ХТЭБА, 30 мл 50% раствора NaOH (и 20 мл растворителя), 0,1 г неозона «Д» перемешивали при 85° 5 час. Реакционную смесь экстрагировали эфиром и после отгонки последнего перегонкой в вакууме выделили продукты реакции. Строения I—V доказаны аналогично [3].

В опытах с каталитическим количеством едкого натра смесь 0,1 моля углеводорода, 0,1 моля стирола, 1,0 г едкого натра, 0,1 г неозона «Д» и 20 мл ДМСО перемешивали при 85° 5 час., перегонкой в вакууме выделили I и IV.

Конденсация фенилацетилена. Смесь 0,1 моля фенилацетилена, 1,0 г едкого натра, 0,1 г неозона «Д» в 20 мл ДМСО перемешивали при 80—130° 5 час. Перегонкой в вакууме выделили продукты реакции. Строения VI и VII доказаны аналогично [7].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Makosza, Tetrah. Lett., 1966, 4621.
2. M. Makosza, Acad. Polon. Sci. ser. chim., 15, 165 (1967).
3. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Ш. А. Мэркарян, А. П. Енгоян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 680 (1977).
4. Д. Крам, Основы химии карбанионов, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 28.
5. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 952 (1979).
6. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, Э. М. Асатрян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 223 (1979).
7. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Г. Т. Мартиросян, И. П. Белецкая, ЖОрХ, 15, 342 (1979).
8. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, С. Г. Матиян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 458 (1976).

N-ЗАМЕЩЕННЫЕ КАРБОСТИРИЛЫ

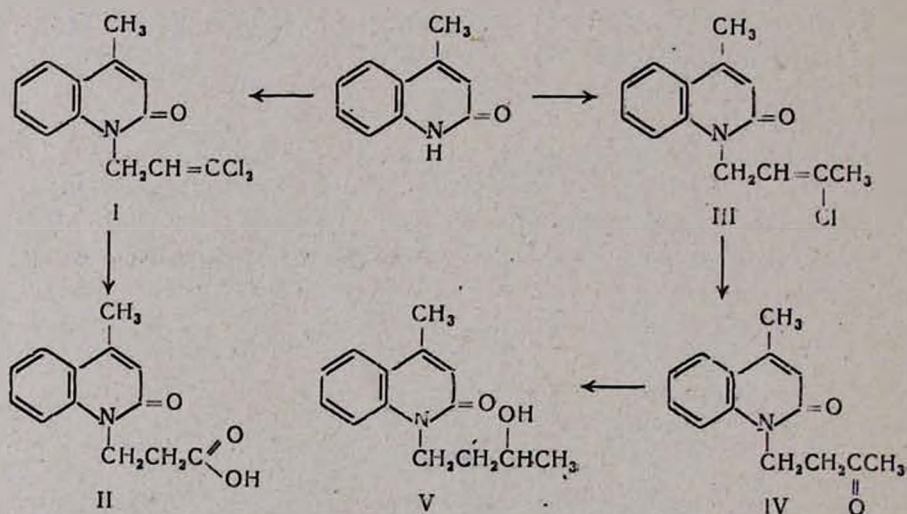
Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 XI 1978

Исследована реакция аллилирования 4-метилкарбостирила 1,1,3-трихлорпроленом и 1,3-дихлор-2-бутеном. Показано, что при нагревании в спиртовой среде с алкоголятом натрия получают N-(3,3-дихлораллил) (I) и N-(3-хлоркритил) (III) производные 4-метилкарбостирила.

Сернокислотным гидролизом N-(3,3-дихлораллил)-4-метилкарбостирила (I) получен N-(β-карбоксиэтил)-4-метилкарбостирил (II), а N-(3-хлоркритил)-4-метилкарбостирила—N-(3-оксобутил)-4-метилкарбостирил (IV), восстановленный изопропилатом алюминия в N-(3-оксibuтил)-4-метилкарбостирил (V).



Экспериментальная часть

2-Оксо-4-метил-N-(3,3-дихлораллил)хиолин (I). К раствору этилата натрия из 2,3 г натрия и 100 мл абс. этанола добавляют 15,9 г (0,1 моля) 4-метилкарбостирила [1]. Затем прибавляют 14,5 г (0,1 моля)

1,1,3-трихлорпропена и нагревают на водяной бане 3—4 часа. Этанол отгоняют, осадок растворяют в воде и экстрагируют хлороформом. После удаления хлороформа получают 2-оксо-4-метил-N-(3,3-дихлораллил) хинолин. Выход 21,4 г (80%), т. пл. 135° (из циклогексана). Найдено %: Cl 26,40; N 5,30. $C_{13}H_{11}NOCl_2$. Вычислено %: Cl 26,40, N 5,25. ИК спектр, cm^{-1} : 1640 ($>C=O$ амидн.).

2-Оксо-4-метил-N-(β -карбоксиэтил)хинолин (II). Смесь 1,3 г I и 25 мл 96% серной кислоты нагревают при 60° до прекращения выделения хлористого водорода, затем наливают на 100 г размельченного льда. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Выход 2,74 г (97%), т. пл. 167°. Найдено %: N 5,90. $C_{13}H_{13}NO_3$. Вычислено %: N 6,01. ИК спектр, cm^{-1} : 1730 ($C=O$ кисл.).

2-Оксо-4-метил-N-(3-хлоркротил)хинолин (III). Получают аналогично I, выход 20,3 г (82%), т. пл. 144° (из циклогексана). Найдено %: N 5,59; Cl 14,5. $C_{14}H_{14}NOCl$. Вычислено %: N 5,54; Cl 14,70. ИК спектр, cm^{-1} : 1640 ($C=O$ амидн.).

2-Оксо-4-метил-N-(3-оксобутил)хинолин (IV). 4,95 г III в 25 мл 96% серной кислоты оставляют при 25° до полного выделения хлористого водорода, затем реакцию смесь выливают на размельченный лед и фильтруют. Раствор подщелачивают, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из циклогексана. Выход 4,0 г (87%), т. пл. 87°. Найдено %: C 73,30; H 6,50; N 6,21. $C_{14}H_{15}NO_2$. Вычислено %: C 73,36; H 6,55; N 6,11. ИК спектр, cm^{-1} : 1720 ($C=O$). Динитрофенилгидразон IV, т. пл. 192°. Найдено %: N 14,80. $C_{20}H_{15}N_5O_5$. Вычислено %: N 14,92.

2-Оксо-4-метил-N-(3-оксибутил)хинолин (V). 2,29 г IV восстанавливают 100 мл мольного раствора изопропилата алюминия в изопропиловом спирте при кипячении. После прекращения отгонки ацетона раствор отгоняют, к остатку прибавляют 25 мл горячей воды, осадок отфильтровывают, растворяют в горячем спирте. Из спиртового раствора отгоняют спирт и осадок перекристаллизовывают из 50% спирта. Белые кристаллы, выход 1,61 г (70%), т. пл. 71°. Найдено %: N 6,1. $C_{14}H_{17}NO_2$. Вычислено %: N 6,06. ИК спектр, cm^{-1} : 3490 (OH спирт.), 1640 ($C=O$ амидн.).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. E. Kostlov, W. M. Lauer, Org. Synt., 3, 580 (1955).

Հ Ե Ղ Ի Ն Ա Կ Ն Ե Ր Ի Ց Ա Ն Կ

Ազարյան Լ. Վ., տե՛ս Գրիգորյան Ռ. Թ.	320
Ալիբաբանյան Ի. Լ., տե՛ս Գյուլբուզադյան Լ. Վ.	338
Աղաբաբյան Հ. Գ., տե՛ս Խաժակյան Լ. Վ.	274
Առաքելյան Ռ. Հ., տե՛ս Դուրգարյան Ա. Հ.	324
Ավագյան Ս. Վ., տե՛ս Գևորգյան Ա. Հ.	316
Ավետիսյան Ս. Ա., տե՛ս Գրիգորյան Ռ. Թ.	320
Բադոյան Հ. Ա., տե՛ս Դուրգարյան Ա. Հ.	324
Բեյլեբյան Ն. Մ., տե՛ս Մխիթարյան Ռ. Պ.	269
Դավթյան Ա. Գ., տե՛ս Խաժակյան Լ. Վ.	274
Դարբինյան Գ. Ա., տե՛ս Վարդանյան Ս. Հ.	308
Թադևոսյան Կ. Ա., տե՛ս Գրիգորյան Ռ. Թ.	320
Թառայան Վ. Մ., տե՛ս Միրզոյան Ֆ. Վ.	293
Լուսարարյան Կ. Ս., տե՛ս Ենգոյան Ա. Փ.	303
Խաչատրյան Լ. Ա., տե՛ս Դովլետյան Վ. Վ.	311
Կարապետյան Զ. Ա., տե՛ս Միրզոյան Ֆ. Վ.	293
Կուռոյան Ռ. Հ., տե՛ս Ենգոյան Ա. Փ.	303
Հակոբյան Ց. Ռ., տե՛ս Վարդանյան Ս. Հ.	308
Համբարձումյան Է. Ն., տե՛ս Դովլետյան Վ. Վ.	311
Հայկազյան Ա. Մ., տե՛ս Գրիգորյան Ա. Շ.	276
Ղազարյան Ս. Մ., տե՛ս Եսայան Հ. Ց.	290
Ղազարյան Փ. Ի., տե՛ս Գևորգյան Ա. Հ.	316
Ղուկասյան Թ. Ց., տե՛ս Մխիթարյան Ռ. Պ.	269
Մարտիրոսյան Գ. Թ., տե՛ս Մալխասյան Ա. Ց.	335
Միրաբյան Ս. Մ., տե՛ս Մալխասյան Ա. Ց.	335
Մնջոյան Հ. Լ., տե՛ս Գրիգորյան Ռ. Թ.	320
Մուշեղյան Լ. Գ., տե՛ս Միրզոյան Ֆ. Վ.	293
Պարոնիկյան Ե. Գ., տե՛ս Վարդանյան Ս. Հ.	308
Ջանջուլյան Ժ. Լ., տե՛ս Մալխասյան Ա. Ց.	333
Ռաեսեկայա Մ. Վ., տե՛ս Հակոբյան Ա. Ս.	332
Սարգսյան Ա. Ց., տե՛ս Փարսյան Գ. Վ.	329
Սարգսյան Լ. Գ., տե՛ս Միրզոյան Ֆ. Վ.	293
Սմիրնով Մ. Բ., տե՛ս Ենգոյան Ա. Փ.	303
Սոկուլովա Ի. Գ., տե՛ս Հակոբյան Ա. Ս.	332
Սոկուլովսկայա Ե. Մ., տե՛ս Հակոբյան Ա. Ս.	332
Սվերգուն Վ. Ի., տե՛ս Ենգոյան Ա. Փ.	303
Վարդանյան Ռ. Լ., տե՛ս Փարսյան Գ. Վ.	329
Քրիստոստուրյան Ե. Թ., տե՛ս Գրիգորյան Ա. Շ.	276
Օդաբաշյան Բ. Ա., տե՛ս Ենգոյան Ա. Փ.	303
Օրդյան Մ. Բ., տե՛ս Եսայան Հ. Ց.	290

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Авакян С. В., см. Геворкян А. А.	316
Аветисян С. А., см. Григорян Р. Т.	320
Агабибян А. Г., см. Хажакян Л. В.	274
Азарян Л. В., см. Григорян Р. Т.	320
Айказян А. М., см. Григорян А. Ш.	278
Акопян Т. Р., см. Вартанян С. А.	308
Алексакин И. Л., см. Гюльбудагян Л. В.	338
Амбарцумян Э. Н., см. Довлатян В. В.	311
Арикелян Р. А., см. Дургарян А. А.	324
Бадоян Э. А., см. Дургарян А. А.	324
Бейлерян Н. М., см. Мхитарян Р. П.	269
Варданян Р. Л., см. Парсян Г. В.	329
Гукасян Т. Т., см. Мхитарян Р. П.	269
Давтян А. Г., см. Хажакян Л. В.	274
Дарбинян Г. А., см. Вартанян С. А.	308
Джанджулян Ж. Л., см. Малхасян А. Ц.	335
Казарян П. И., см. Геворкян А. А.	316
Казарян С. М., см. Есаян Г. Т.	290
Карипетян Э. А., см. Мирзоян Ф. В.	295
Кристостурян Е. Т., см. Григорян А. Ш.	278
Куроян Р. А., см. Енгоян А. П.	303
Лусарарян К. С., см. Енгоян А. П.	303
Мартirosян Г. Т., см. Малхасян А. Ц.	335
Миракян С. М., см. Малхасян А. Ц.	335
Мнджоян О. Л., см. Григорян Р. Т.	320
Мушвгян Л. Г., см. Мирзоян Ф. В.	295
Одабашян Б. А., см. Енгоян А. П.	303
Ордин М. Б., см. Есаян Г. Т.	290
Пароникян Е. Г., см. Вартанян С. А.	308
Раевская М. В., см. Акопян А. С.	332
Саркисян А. Ц., см. Парсян Г. В.	329
Саркисян Л. Г., см. Мирзоян Ф. В.	295
Свергун В. И., см. Енгоян А. П.	303
Смирнов М. Б., см. Енгоян А. П.	303
Соколова И. Г., см. Акопян А. С.	332
Соколовская Е. М., см. Акопян А. С.	332
Таралн В. М., см. Мирзоян Ф. В.	295
Татевосян К. А., см. Григорян Р. Т.	320
Хачатрян Л. А., см. Довлатян В. В.	311

AUTHORS INDEX

<i>Agabablan H. G.</i> , see <i>Khazhakian L. V.</i>	274
<i>Akopian T. R.</i> , see <i>Vartanlan S. A.</i>	308
<i>Alexanian U. L.</i> , see <i>Gyulbudagian L. V.</i>	338
<i>Ambartsumian E. N.</i> , see <i>Dovlatian V. V.</i>	311
<i>Arakellian R. A.</i> , see <i>Durgarian A. A.</i>	324
<i>Avakian S. V.</i> , see <i>Guevorkian A. A.</i>	316
<i>Avetissian S. A.</i> , see <i>Grigorian R. T.</i>	320
<i>Aykazian A. M.</i> , see <i>Grigorian A. Sh.</i>	278
<i>Azarian L. V.</i> , see <i>Grigorian R. T.</i>	320
<i>Badoyan E. A.</i> , see <i>Durgarian A. A.</i>	324
<i>Beylerian N. M.</i> , see <i>Mkhitarian R. P.</i>	269
<i>Darbinian G. A.</i> , see <i>Vartanlan S. A.</i>	308
<i>Davtian A. G.</i> , see <i>Khazhakian L. V.</i>	274
<i>Goukassian T. T.</i> , see <i>Mkhitarian R. P.</i>	269
<i>Janjullian J. R.</i> , see <i>Malkhasian A. Ts.</i>	335
<i>Khachatrian L. A.</i> , see <i>Dovlatian V. V.</i>	311
<i>Karapetian Z. A.</i> , see <i>Mirzoyan F. V.</i>	295
<i>Kazarian S. M.</i> , see <i>Yessayan G. T.</i>	290
<i>Kazarian P. I.</i> , see <i>Guevorkian A. A.</i>	316
<i>Kristosturlian Y. T.</i> , see <i>Grigorian A. Sh.</i>	278
<i>Kuroyan R. A.</i> , see <i>Yengoyan A. P.</i>	303
<i>Loussararian K. S.</i> , see <i>Yengoyan A. P.</i>	303
<i>Martirosian G. T.</i> , see <i>Malkhasian A. Ts.</i>	335
<i>Mirakian S. M.</i> , see <i>Malkhasian A. Ts.</i>	335
<i>Mnjoyan O. L.</i> , see <i>Grigorian R. T.</i>	320
<i>Mushegian L. G.</i> , see <i>Mirzoyan F. V.</i>	295
<i>Odabashian B. A.</i> , see <i>Yengoyan A. P.</i>	303
<i>Ordian M. B.</i> , see <i>Yessayan G. T.</i>	290
<i>Paroniklan Ye. G.</i> , see <i>Vartanlan S. A.</i>	308
<i>Rayevskaya M. V.</i> , see <i>Akopian A. S.</i>	332
<i>Sargisian A. Ts.</i> , see <i>Parisian G. V.</i>	329
<i>Sarkisian L. G.</i> , see <i>Mirzoyan F. V.</i>	295
<i>Smirnov M. B.</i> , see <i>Yengoyan A. P.</i>	303
<i>Sokolova I. G.</i> , see <i>Akopian A. S.</i>	332
<i>Sokolovskaya E. M.</i> , see <i>Akopian A. S.</i>	332
<i>Svergun V. I.</i> , see <i>Yengoyan A. P.</i>	303
<i>Tarayan V. M.</i> , see <i>Mirzoyan F. V.</i>	295
<i>Tatevosian K. A.</i> , see <i>Grigorian R. T.</i>	320
<i>Vardanian R. L.</i> , see <i>Parisian G. V.</i>	329

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Մխիթարյան Ռ. Գ., Ղուկասյան Թ. Տ., Բելլերյան Ն. Մ. — Ֆորմալիզմի առաջացման կինեմատիկական գիծերի մասին հարցեր և պատասխաններ	269
Խաժակյան Լ. Վ., Դավթյան Ա. Գ., Աղաբաբյան Հ. Գ. — Սարկոզիների մեջ շարժականության հետազոտությունները	274
Գրիգորյան Ա. Շ., Հայկազյան Ա. Մ., Դրսիստոստոյան Ե. Թ. — Միջկազմի վրա նստեցված պալատիկոս — պրիմիտիվ խառն կառավարողների ուսումնասիրությունները	278
Գրիգորյան Ա. Շ. — Գրաֆիկական վրա նստեցված հեղրման խառն պալատիկոս — արժեք կառավարողների ուսումնասիրությունները	284

Անօրգանական և ածալիսիկ բիմիա

Սասյան Հ. Տ., Ղազարյան Ս. Մ., Օրդյան Մ. Բ. — Ցիանուրաթթվի և զիպրիլիդոցիտիլուրատի ազդեցության մասին հետազոտություններ (ամինային) ազդեցությանը որակապես բանավորումը	290
Միրզոյան Ֆ. Վ., Թառայան Վ. Մ., Մուշեղյան Լ. Գ., Կարապետյան Ջ. Ա., Սարգսյան Լ. Գ. — Տերֆենիլմեթանային ներկայությունների հետ մոլիբդեն-ֆոսֆորական հետազոտությունների փոխազդեցության քիմիկալ	295

Օրգանական բիմիա

Սնգոյան Ա. Փ., Կուրոյան Ռ. Հ., Օղաբաբյան Բ. Ա., Լուսարարյան Կ. Ս., Ավերգուն Վ. Ի., Սմիրնով Մ. Բ. — 2-Ալիլ-4-ֆորմիլառախիդրոպրոպանների 4-բրոմ և 4-ամինոածանցյալների տարածական կառուցվածք	303
Վարդանյան Ս. Հ., Հակոբյան Տ. Ռ., Պարսեղյան Ե. Գ., Դարբինյան Գ. Ա. — Կրոմոն-թերմիկական քիմիա. IX. Կրոմոնի կապ պարունակող մակրոցիկլիկականները և նրանց կենսաբանական համակարգումների ուսումնասիրությունները	308
Դովլետյան Վ. Վ., Խաչատրյան Լ. Ա., Համբարձումյան Է. Ն. — Ալիլ (պիկնիլ, պիկնիլ) ցիանամիդ-սիմ-տրիպիլիներ	311
Գևորգյան Ա. Ա., Ղազարյան Փ. Ի., Ավագյան Ս. Վ. — Ալիլի մեթիլենային միացությունների ալիլում 4-մեթիլենառախիդրո- և 4-մեթիլ-2H-զինիդ-բուրախներում կծու հիմքերի ազդեցությամբ	316
Գրիգորյան Ռ. Թ., Թադևոսյան Կ. Ա., Ավետիսյան Ս. Ա., Ազարյան Լ. Վ., Մեջոյան Հ. Լ. — N-Մեթիլ-, α-մեթիլ- և N-մեթիլ-α-մեթիլ-α-պալատիկոս-նիլուլիդների մասն-պրոպանիդիկական ուսումնասիրությունները	320
Դուրգարյան Ա. Հ., Բաղդյան Հ. Ա., Առաքելյան Ռ. Հ. — Մալոնոնիտրիլի համապարփակումը էպիլոնիդիդի և սեռառիդրոֆուրանի հետ	324

Կարճ հաղորդումներ

Փարսյան Գ. Վ., Վարդանյան Ռ. Լ., Սարգսյան Ա. Ց. — Մալոնիտիկական դաշտի ազդեցությունները խոլեստերինային հեղուկ բյուրեղների օքսիդացման ընթացքի վրա	329
Հակոբյան Ա. Ս., Ռախսկայա Մ. Վ., Սոկոլովա Ի. Բ., Սոկոլովսկայա Ե. Մ. — Ռուստինիում-երկաթ-կոբալտ համակարգի հալույթների ֆիզիկո-քիմիական հետազոտությունները պինդ վիճակում	332
Մալխասյան Ա. Ց., Զանգուլյան Ժ. Լ., Միրզայան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Արմատիկ անթափանցիկության փոխազդեցությունները հիմնային ազդեցություններում	335
Գյուլբազդյան Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Վ. — N-Տեղակալված կարբոստիլիներ	338

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Мхитарян Р. П., Гукасян Т. Т., Бейлерян Н. М.</i> — Кинетика образования формальдегида при окислении диметиламиноспиртов персульфатом калия в водных растворах	269
<i>Хажакян Л. В., Давтян А. Г., Агабабян А. Г.</i> — Исследование некоторых производных саркозина методом ИК спектроскопии	274
<i>Григорян А. Ш., Айказян А. М., Кристостурян Е. Т.</i> — Изучение смешанных палладий-медь катализаторов на силикагеле	278
<i>Григорян А. Ш.</i> — Изучение смешанных палладий-серебряных на графите катализаторов гидрирования	284

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Есаян Г. Т., Казарян С. М., Ордян М. Б.</i> — Медноаммиачные (амминовые) соли циануровой и диаллилизоциануровой кислот в качестве антипирирующих добавок	290
<i>Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Мушегян Л. Г., Карапетян Э. А., Саркисян Л. Г.</i> — Химизм взаимодействия молибденофосфорной гетерополикислоты с трифенилметановыми красителями	295

Органическая химия

<i>Енгоян А. П., Куроян Р. А., Одабашян Б. А., Лусарарян К. С., Свергун В. И., Смирнов М. Б.</i> — Пространственное строение 4-бром- и 4-аминопроизводных 2-алкил-4-формилтетрагидропиранов	303
<i>Вартанян С. А., Акопян Т. Р., Пароникян Е. Г., Дарбинян Г. А.</i> — Химия краун-эфиров. IX. Синтез и изучение биологических свойств макроциклов, содержащих двойные С=С связи	308
<i>Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н.</i> — Алкил (алкенил, алкинил)цианаминно-сим-триазины	311
<i>Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В.</i> — Алкилирование активных метиленовых соединений под влиянием едких щелочей в 4-метилен-тетрагидропиране и 4-метилдигидро-2Н-пиране	316
<i>Григорян Р. Т., Татевосян К. А., Аветисян С. А., Азарян Л. В., Миджоян О. Л.</i> — Масс-спектрометрическое исследование N-метил-, α -метил- и N-метил- α -метил- α -п-алкоксифенилсукцинимидов	320
<i>Дургарян А. А., Бадоян Э. А., Аракелян Р. А.</i> — Сополимеризация малонитрида с эпихлоргидрином и тетрагидрофураном	324

Краткие сообщения

<i>Парсян Г. В., Варданян Р. Л., Саркисян А. Ц.</i> — Влияние магнитного поля на процесс окисления холестерических жидких кристаллов	329
<i>Акопян А. С., Раевская М. В., Соколова И. Г., Соколовская Е. М.</i> — Физико-химическое исследование сплавов системы рутений—железо—кобальт	332
<i>Малхасян А. Ц., Джанджулян Ж. Л., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Превращение ароматических углеводов в присутствии основных агентов в диполярных растворителях	335
<i>Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л.</i> — N-Замещенные карбостирилы	338

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Mkhitarian R. P., Goukassian T. T., Beylerian N. M.</i> — Kinetics of Formaldehyde Formation during the Oxidation of Dimethylaminoalcohols with Potassium Persulphate in Aqueous Solution	269
<i>Khazhakian L. V., Davtian A. G., Agababian A. G.</i> — Study of a Number of Sarcosine Derivatives by Means of IR Spectral Analysis	274
<i>Grigorian A. Sh., Aykazian A. M., Kristosturian Y. T.</i> — Investigation of Mixed Palladium-Copper Catalysts on Silica	278
<i>Grigorian A. Sh.</i> — Investigation of Mixed Palladium-silver on Graphite Hydrogenation Catalysts	284

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Yessuyan G. T., Kazarian S. M., Ordian M. B.</i> — Cuproammoniacal (Aminated) Salts of Cyanuric and Diallylisocyanuric Acids as Combustion Inhibitor Ingredients	290
<i>Mirzoyan F. V., Tarayan V. M., Mishegian L. G., Karapetian Z. A., Sarkisian L. G.</i> — The Chemistry of the Interaction Between Molybdophosphoric Heteropolyacid and Triphenylmethane Dyes	295

Organic Chemistry

<i>Yengoyan A. P., Kuroyan R. A., Loussarian K. S., Odabashtan B. A., Svergun V. I., Smirnov M. B.</i> — The Spatial Structure of the 4-Bromo- and 4-Aminoderivatives of 2-Alkyl-4-formyltetrahydropyrans	303
<i>Vartanian S. A., Akopian T. R., Paronikyan Ye. G., Darbinian G. A.</i> — Crown-Ether Chemistry. IX. Synthesis of Macrocycles Containing Double Bonds and Investigation of Their Biological Properties	308
<i>Dovlatian V. V., Khachatryan L. A., Ambartsumian E. N.</i> — Synthesis of Pesticides Alkyl (Alkenyl, Alkynyl)Cyanamino- <i>s</i> -triazines	311
<i>Guevorkian A. A., Kazarian P. I., Avakian S. V.</i> — Alkylation of Active Methylene Compounds under the Influence of Alkalies in 4-Methylene-tetrahydropyran and 4-Methyldihydro-2H-pyran Solvents	316
<i>Grigorian R. T., Tatevosian K. A., Avetisyan S. A., Azarian L. V., Mnjoyan O. L.</i> — Mass Spectrometric Investigation of N-Methyl, α -Methyl, and N-Methyl- α -methyl- α -p-Alkoxyphenylsuccinimides	320
<i>Durgarian A. A., Badoyan E. A., Arakelian R. A.</i> — Copolymerization of Malononitrile with Epichlorohydrin and Tetrahydrofuran	324

Short Communications

<i>Parsian G. V., Vardanian R. L., Sargsian A. Ts.</i> — The Influence of the Magnetic Field on the Oxidation Process of Cholesterol Liquid Crystals	329
<i>Akopian A. S., Rayevskaya M. V., Sokolova I. G., Sokolovskaya E. M.</i> — A Physico-Chemical Study of Alloys of Ruthenium-Iron-Cobalt System in Solid State	332
<i>Malkhassian A. Ts., Janjulyan Zh. L., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> — Chemical Transformations of Aromatic Hydrocarbons in the Presence of Basic Agents in a Two-Phase Catalytic System	335
<i>Gyulbudagyan L. V., Aleksanian U. L.</i> — N-Substituted Carbostryls	338

