

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Կ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ն Կ Ի Ա

Գ. Զ. Գրիգորյան, Ս. Զ. Իճճիկյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Լ. Ա. Հա-
կոբյան, Զ. Ա. Մառնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մացոյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Ա. Բ. Նալբանդյան (*գլխ.
խմբագրի*), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Զ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Գանիբեյան (*պատ. քարտուղար*)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Լ. Ա. Առոյան, Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Ա. Վարդանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան,
Մ. Գ. Ինձիկյան (зам. глав. редактора), Յ. Ա. Մարգարյան, Գ. Թ. Մար-
տիրոսյան, Ա. Ա. Մառնիշյան, Ս. Գ. Մացոյան (зам. глав. редактора),
Ա. Բ. Նալբանդյան (глав. редактор),
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (ответ. секретарь)

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+547.362

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА РАДИКАЛЬНУЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Р. В. ЕГОЯН, В. В. ГРИГОРЯН, В. А. СОГОМОНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 X 1983

Изучена радикальная сополимеризация диметиламиноэтилметакрилата с винилацетатом в метанольных и водно-метанольных растворах. Показано, что при переходе от первой среды ко второй состав сополимера обогащается звеньями диметиламиноэтилметакрилата. Показано также, что подавление электростатических эффектов в водно-метанольной среде хлористым калием приводят к тенденции чередования обоих мономерных звеньев в составе сополимера. Наблюдалось также увеличение молекулярных масс сополимера под воздействием воды. Для выяснения возможного вклада конформационных факторов в наблюдаемые эффекты изучено гидродинамическое поведение сополимеров в метанольных и водно-метанольных растворах.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Ранее нами было установлено увеличение скорости гомогенной полимеризации винилацетата (ВА) и молекулярной массы полученного полимера ПВА при добавлении воды в метанольную среду [1]. Наблюдаемые эффекты объяснялись изменением конформации растущих макрорадикалов, их свертыванием под влиянием воды-осадителя для ПВА еще до достижения порога осаждения полимера и, вследствие этого, уменьшением константы скорости обрыва цепей.

Ускоряющее действие воды наблюдалось также при полимеризации диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) в водно-метанольной среде [2]. Особый интерес с теоретической и практической точек зрения представляет также сополимеризация в смешанных растворителях, особенно в водно-органических с участием ионогенного сомономера. В таких системах вследствие гидрофильно-гидрофобных, конформационных, электростатических и других эффектов можно варьировать как составом и композиционной полидисперсностью сополимеров, так и скоростью их синтеза.

В настоящей работе изучалась совместная полимеризация ионогенного мономера ДМАЭМА с ионогенным ВА в метаноле и водно-метанольной смеси, а также при различных значениях ионной силы водно-метанольной среды, созданной добавлением KCl. Бинарная диаграмма сополимеризации в различных средах и при разных значениях ионной силы раствора приведена на рис. 1, а соответствующие константы сополимеризации—в таблице. Там же приведены значения разного типа чередования звеньев α_{11} , α_{12} , α_{22} , α_{21} , а также вероятности образования блоков из мономерных звеньев M_1 (ДМАЭМА) $W_{n(11)}$ или M_2 (ВА) $W_{n(22)}$ при эквимольном соотношении мономеров.

Из таблицы видно, что при переходе от метанольной среды к водно-метанольной и при увеличении объемной доли воды r_1 увеличивается, а r_2 уменьшается. При подавлении диссоциации r_1 и r_2 уменьшаются по сравнению со значениями в чистом метаноле и с увеличением ионной силы раствора. Кроме этого, при увеличении содержания воды в среде относительное содержание блоков с большим числом мономерных звеньев ДМАЭМА увеличивается за счет уменьшения доли единичных и динатных блоков, а доля больших блоков звеньев ВА, наоборот, уменьшается за счет увеличения единичных. При подавлении ионизации как по значениям r_1 и r_2 , так и $W_{n(1)}$ и $W_{n(2)}$, наблюдается определенная тенденция к чередованию мономерных звеньев ДМАЭМА и ВА.

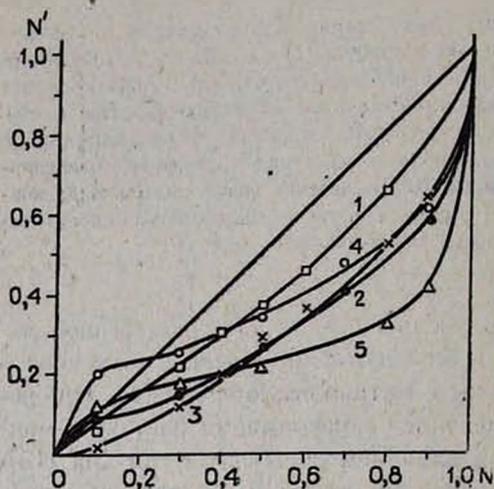


Рис. 1. Диаграмма сополимеризации ВА и ДМАЭМ (N' — мольная доля ВА в исходной смеси мономеров; N' — та же величина в сополимере) при проведении процесса в: 1 — метаноле, 2 — смеси метанол—вода (1,5:1), 3 — метанол—вода (1:1), 4 — метанол — 0,27 м/л водный раствор КСl (1:1); 5 — метанол — 0,4 м/л водный раствор КСl (1:1).

Таким образом, добавление воды в реакционную среду приводит к обогащению сополимера звеньями ДМАЭМА, что, по-видимому, связано с увеличением реакционной способности концевых радикалов звеньев ДМАЭМА по отношению к собственному мономеру (с увеличением K_{11} , а также, возможно, с уменьшением K_{12} и увеличением K_{21}).

В работе [3] показано, что увеличение скорости гомополимеризации диэтиламиноэтилметакрилата и его солей при переходе от органической (диоксан) к водно-органической среде связано с изменением реакционной способности мономера и его радикала в результате изменения степени сопряжения связей $C=O$ и $C=C$ из-за образования водородной связи между водой и карбонильной группой мономера. В указанной работе предполагается также существенный вклад в изменение скорости полимеризации при переходе от органического растворителя к его смеси с водой или к воде, вследствие различной конформации растущих макрорадикалов, обусловленной изменением степени ионизации в указанных средах. В другой работе [4] тех же авторов показано, что заряженные частицы растущих макрорадикалов способствуют выпрямлению цепей, что, вероятно, должно облегчать реакцию их роста. Подобное влияние через водородную связь и конформационные эффекты может оказывать вода, по-видимому, и в нашем случае. При по-

давлении ионизации введением KCl в водно-метанольную среду величина r_1 уменьшается, становясь даже ниже значения в чистом метаноле, при неизменной величине r_2 в смеси метанол : вода, 1 : 1. Так как метанол, в отличие от других органических растворителей, обладает довольно высокой ионизирующей способностью [5], наблюдаемый факт можно объяснить подавлением электростатических эффектов с помощью KCl до уровня ниже обнаруженных в чистом метаноле. Уменьшение значения r_2 в водно-метанольной среде можно объяснить только

Таблица

Константы сополимеризации ДМАЭМА (M_1) и ВА (M_2) в разных средах при 60°;
 $[DAK] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Параметры сополимеризации	Среда сополимеризации					
	CH ₃ OH	CH ₃ OH + H ₂ O (1,5:1)	CH ₃ OH + H ₂ O (1:1)	CH ₃ OH + H ₂ O (1:1) [KCl]=0,27	CH ₃ OH + H ₂ O 1:1 [KCl]=0,4	
r_1	1,1	1,8	2,6	0,79	0,655	
r_2	0,33	0,16	0,1	0,11	0,09	
$\alpha_{11} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_1} \frac{[M_2]}{[M_1]}}$	0,53	0,64	0,72	0,44	0,39	
$\alpha_{12} = 1 - \alpha_{11}$	0,47	0,36	0,28	0,56	0,61	
$\alpha_{22} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_2} \frac{[M_1]}{[M_2]}}$	0,25	0,13	0,09	0,1	0,082	
$\alpha_{21} = 1 - \alpha_{22}$	0,75	0,87	0,91	0,9	0,918	
$W_{n(11)} = \alpha_{11}^{n-1} \cdot \alpha_{12}$	$n=1$	0,47	0,36	0,28	0,56	0,61
	$n=2$	0,25	0,23	0,20	0,246	0,238
	$n=3$	0,13	0,15	0,145	0,11	0,093
	$n=6$	0,019	0,038	0,054		
	$n=10$	0,0015	0,0065	0,0145		
$W_{n(22)} = \alpha_{22}^{n-1} \cdot \alpha_{21}$	$n=1$	0,75	0,87	0,91	0,9	0,92
	$n=2$	0,14	0,11	0,08	0,09	0,075
	$n=3$	0,05	0,015	0,007	0,007	0,006

конформационными изменениями винилацетатных звеньев и макрорадикалов и уменьшением K_{22} [1]. Для изучения вклада конформационного состояния макромолекул и макрорадикалов в процесс сополимеризации было изучено гидродинамическое поведение сополимера среднего состава ($[M_1] : [M_2] = 1$) в тех же средах, в которых проводился процесс сополимеризации (рис. 2). Исследование вязкости в координатах $\eta_{уд}/c$ — C показало, что эта зависимость прямолинейна в метаноле (кр. 1). Переход к водно-метанольной среде с изоническим разбавлением приводит к ее искривлению (кр. 2) вследствие диссоциации звеньев ДМАЭМА.

Электролитное подавление ионизации КСl приводит к выпрямлению кривой (кр. 3), однако в этом случае характеристическая вязкость сополимера меньше, что свидетельствует о сворачивании сополимерных макромолекул в относительно более компактные формы, благодаря внутриклубковому осаждению звеньев ПВА и частично ДМАЭМА.

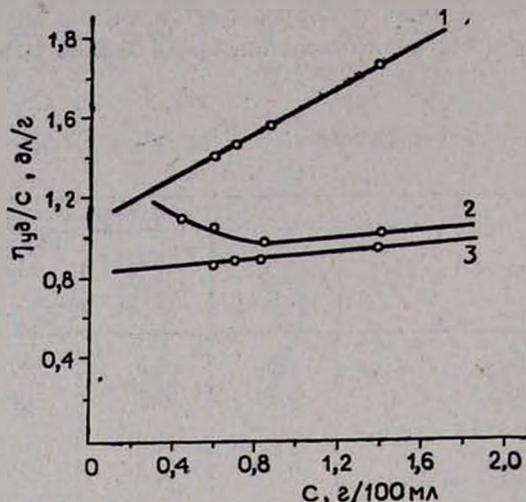


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости сополимеров ВА и ДМАЭМ при $N=0,5$ от концентрации: 1 — в метаноле, 2 — в смеси метанол—вода (1 : 1), 3 — в смеси метанол — 0,27 м/л КСl (1 : 1).

Экспериментальная часть

Сополимеризация, инициированная динитрилом азоизомаляной кислоты (ДАК), проводилась в предварительно обезгаженных, закрытых ампулах, до 10% превращения, при 60° . Содержание воды в водно-метанольной смеси при 8,5 моль/л обеспечивало гомогенность среды, а при $[H_2O] = 12,7$ моль/л в системах, где мольная доля ВА была выше 0,5, наблюдалась гетерогенность. Из растворов сополимеры отделяли 2-кратным осаждением из горячей воды ($T = 60^\circ$). Составы сополимеров определяли по аддитивности их инкрементов показателя преломления в отношении к этому параметру для гомополимеров в ацетоновых растворах. Константы сополимеризации r_1 и r_2 определялись методом пересечения прямых и Фрейман-Росса.

ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԻԼՄԵՏԱՐԿԻԼԱՏԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՀԱՄԱՊՈՒՄԵՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Ռ. Վ. ԵՂՈՏԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Ա. ՍՈՂՈՄՈՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլամինաէթիլմետակրիլատի (ԴՄԱԷՄ) և վինիլացետատի ռադիկալային համապոլիմերացումը մեթանոլային և ջուր-մեթանոլային լուծույթներում: Ցույց է տրված, որ առաջին միջավայրից երկրորդին անցնելիս համապոլիմերը հարստանում է ԴՄԱԷՄ օղակներով: Ջրի ազդեցութան տակ մեծանում են համապոլիմերի մոլեկուլային մասսաները:

Ուսումնասիրված է նաև համապոլիմերների հիդրոդինամիկական վարքը մեթանոլ և ջուր-մեթանոլային լուծույթներում:

THE INFLUENCE OF THE MEDIUM ON THE RADICAL COPOLYMERIZATION OF DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE WITH VINYLACETATE

R. V. EGOYAN, V. V. GRIGORIAN, V. A. SOGOMONIAN
and N. M. BEYLERIAN

The radical copolymerization of dimethylaminoethylmethacrylate with vinylacetate has been studied in methanol and aqueous methanol solutions. It has been shown that the composition of the copolymer is enriched in DMAEMA links while passing from the first medium to the second one. The molecular weights of the copolymer are increased by the influence of water. The hydrodynamic behaviour of the copolymers in aqueous methanolic solutions has been studied as well.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. В. Егоян, Н. М. Бейлерян, П. В. Арамян, С. Н. Фарадян, В. А. Даниелян, Арм. хим. ж., 28, 88 (1975).
2. Р. В. Егоян, В. В. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 93 (1979).
3. Е. В. Бунз, А. П. Шейнкер, А. Л. Изюмников, Е. Д. Рогожкина, А. Д. Абкин, ВМС, А25, 93 (1983).
4. Е. В. Бунз, А. П. Шейнкер, Н. В. Козлова, А. Д. Абкин, ВМС, А23, 1841 (1981).
5. А. С. Днепровский, Т. И. Темникова, Теоретические основы органической химии, Изд. «Химия», Л., 1979 г, стр. 953.

Армянский химический журнал, т. 37, № 9, стр. 547—552 (1984 г.)

УДК 541.127+678.744.422

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ, ИНИЦИИРОВАННАЯ ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА

Б. М. СОГОМОНЯН и Г. С. СИМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 VII 1983

Получено уравнение скорости полимеризации акрилонитрила (АН), инициированной пероксидом бензоила (ПБ):

$$W_{\text{пм}} = K_{\text{эф}} [\text{ПБ}]^{1/2} [\text{АН}]^n \quad n=1,0-1,5$$

Порядок по мономеру изменяется с изменением концентрации мономера и инициатора.

Изучена кинетика процесса в области различных концентраций пероксида и мономера. Рассчитаны кинетические характеристики.

Рис. 2, табл. 5, библиографические ссылки 4.

Задавшись целью разработать условия низкотемпературного режима полимеризации акрилонитрила—полимера, широко синтезируемого в промышленности и имеющего практическое применение, мы использовали в качестве инициатора окислительно-восстановительную систему ПБ—ТЭА [1]. Вторым компонентом выбран именно триэтаноламин, т. к. он проявил себя своеобразным и интересным в сочетании с ПБ при полимеризации винилацетата [2—4].

Однако кинетическая картина оказалась принципиально отличной от результата, полученного в [3], и нелегко интерпретируемой. Выявлено, что порядок по мономеру изменяется в зависимости от соотношения концентраций компонентов сложного инициатора. Кроме того, получен аномальный порядок по инициатору:

$$W_{\text{пм}} = K_{\text{эф}} [\text{ПБ}]^{0,66} [\text{ТЭА}]^{0,70} [\text{АН}]^n \quad n = 0,5 - 2,0$$

Нам не удалось в рамках вышецитированной работы выявить причину отклонений от «идеальной» кинетики.

С целью выяснения причин отклонения и понимания механизма процесса мы пошли по пути упрощения системы.

Известно, что ТЭА самостоятельно полимеризацию не инициирует. Следовательно, единственно возможным способом выявления его роли в сложном цепном процессе оставалось изучение кинетики полимеризации АН, инициированной пероксидом бензоила.

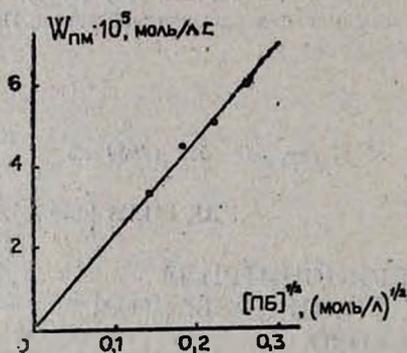


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от корня квадратного концентрации инициатора. $[\text{АН}] = 1,5$ моль/л, $t = 55^\circ$.

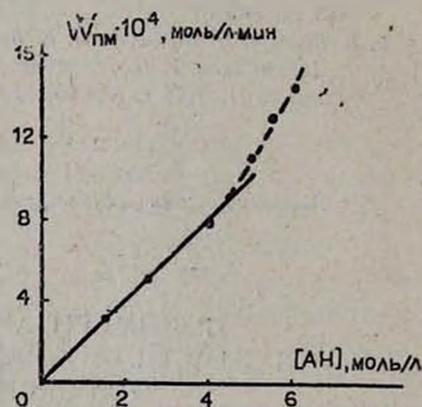


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера. $[\text{ПБ}] = 0,065$ моль/л, $t = 30^\circ$.

Мы начали изучение с вариации концентрации пероксида при $t = 55^\circ$ и $[\text{АН}] = 1,5$ моль/л. Из рис. 1 следует, что порядок полимеризации по пероксиду равен 0,5. Получено $K_{\text{эф}} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ (л/моль)^{1/2}·с⁻¹.

Порядок по мономеру оказался переменным (рис. 2). Кроме того, он зависит от исходной концентрации инициатора. В табл. 1 приведены результаты, полученные при различных условиях опыта.

Таким образом, при наименьшей концентрации пероксида (серия «а») порядок по мономеру равен единице во всем интервале concentra-

ций АН, вплоть до 5,0 моль/л. С увеличением исходной концентрации ПБ (серии «б—д») после $[АН] = 3,5-4,0$ моль/л идет отклонение от «нормы», порядок по АН повышается до 1,5.

Далее определен порядок по АН в акте иницирования при разных исходных концентрациях инициатора. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 1

Порядок по АН в различных концентрационных интервалах мономера и инициатора

№ серии	[ПБ], моль/л	t , °С	[АН], моль/л	$n_{АН}$	$K_{эф.} (л/моль)^{1/n} \cdot c^{-1}$ [л/моль·с]
а	0,02	55	<5,0	1,0	$1,7 \cdot 10^{-4}$
б	0,034	55	<3,5	1,0	$1,6 \cdot 10^{-4}$
			>3,5	1,5	$[9,1 \cdot 10^{-5}]$
в	0,058	45	<4,5	1,0	$6,4 \cdot 10^{-5}$
г	0,065	45	<4,5	1,0	$6,8 \cdot 10^{-5}$
д	0,065	30	<4,0	1,0	$1,3 \cdot 10^{-5}$
			>4,0	1,5	$[6,7 \cdot 10^{-6}]$

Таблица 2

Скорость иницирования при различных концентрациях мономера и инициатора, $t=55^\circ$

[ПБ], моль/л	[АН], моль/л	1,5	2,3	3,5	5,0	5,5	$K_{ин} \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$
0,034	$W_{ин} \cdot 10^3 \text{ моль/л} \cdot \text{мин}$	1,82	1,88	1,88	1,88	1,90	9,0
0,02	АН моль/л	1,5	2,5	4,0	5,0	—	8,0
	$W_{ин} \cdot 10^3 \text{ моль/л} \cdot \text{мин}$	0,96	0,90	0,96	0,93	—	

Очевидно, что скорость иницирования не зависит от концентрации мономера.

Поскольку с изменением исходной концентрации инициатора наблюдалось изменение порядка по мономеру, возникла необходимость проверки, не изменяется ли порядок по инициатору в зависимости от исходной концентрации АН. В связи с этим порядок по ПБ определен при разных температурах и исходных концентрациях мономера.

Из табл. 3 следует, что порядок полимеризации по ПБ остается неизменным во всем интервале концентрации мономера, а эффективные константы скорости удовлетворительным образом совпадают с соответствующими константами в сериях «а, б, в, г» из табл. 1.

В табл. 3 приведены также результаты по исследованию акта иницирования методом ингибирования [ингибитор—2, 2, 6, 6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил]. Скорость иницирования определялась в различных концентрационных по АН и температурных условиях. Порядок по ПБ в иницировании первый, а константы скорости иницирования табл. 3 и 2 совпадают.

Таблица 3

Порядок по пероксиду в полимеризации и иницировании и соответствующие константы скорости при различных исходных концентрациях мономера

[АН], моль/л	t, °C	$n_{\text{пм}}^{\text{ПБ}}$	$n_{\text{ин}}^{\text{ПБ}}$	$K_{\text{эф}}$, (л/моль) ^{1/2} ·с ⁻¹ [л/моль·с]	$K_{\text{ин}} \cdot 10^4$ с ⁻¹
1,5	55	1,0	0,5	$1,6 \cdot 10^{-4}$	9,3
4,5	45	1,0	0,5	$6,6 \cdot 10^{-5}$	2,5
5,5	55	1,0	0,5	$[8,4 \cdot 10^{-5}]$	8,8

Итак, скорость иницирования и полимеризации АН в растворе диметилформамида описывается уравнениями:

$$W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [\text{ПБ}]$$

$$W_{\text{пм}} = K_{\text{эф}} [\text{ПБ}]^{1/2} [\text{АН}]^n$$

$n = 1,0-1,5$ в зависимости от исходной концентрации инициатора и мономера.

Так как уравнение скорости реакции изменяется в зависимости от условий опыта, влияние температуры изучалось также для различных исходных концентраций как инициатора, так и мономера. Данные представлены в табл. 4.

Таблица 4

Энергия активации суммарного процесса и акта иницирования при различных исходных концентрациях инициатора и мономера

[ПБ], моль/л	[АН], моль/л	$E_{\text{ин}}$, ккал/моль	$E_{\text{пм}}$, ккал/моль	$E_p - \frac{1}{2} E_{\text{об}}$
0,02	1,5	$30,0 \pm 2,0$	$19,8 \pm 1,0$	$4,6 \pm 0,1$
0,065	5,5	$29,3 \pm 1,1$	$19,3 \pm 0,4$	
0,034	5,5	$29,6 \pm 2,0$	$19,1 \pm 1,4$	

На основании полученных эффективных констант скорости суммарного процесса и констант скорости иницирования рассчитаны величины $K_p/\sqrt{K_{\text{об}}}$ в различных интервалах концентрации АН и приведены в табл. 5.

Следует обратить внимание на то, что изменение порядка по мономеру, являющееся результатом изменения механизма реакции, не отражается на суммарной энергии активации процесса.

Итак, сравнивая полученные результаты с результатами полимеризации, инициированной окислительно-восстановительной системой ПБ—ТЭА, приходим к выводу, что аномалии, выявленные при использовании комбинированного инициатора ПБ—ТЭА, обусловлены наличием в системе амина и какими-то дополнительными взаимодействиями его или продуктов его окисления с остальными компонентами реакционной системы. Именно эти взаимодействия и должны стать предметом наших дальнейших исследований.

14.

Таблица 5

Кинетические параметры в различных температурных и концентрационных условиях

t, °C	$n_{\text{АН}}=1,0$	$n_{\text{АН}}=1,5$	$K_{\text{ин}},$ с^{-1}	$K_p/\sqrt{K_{\text{об}}}$		$E_p - \frac{1}{2}E_{\text{об}}, \text{ ккал/моль}$	
	$K_{\text{эф}},$ $(\text{л/моль})^{1/2} \cdot \text{с}^{-1}$	$K_{\text{эф}},$ $\text{л/моль} \cdot \text{с}$		$(\text{л/моль} \cdot \text{с})^{1/2}$	$\text{л/моль} \cdot \text{с}^{-1/2}$	$n_{\text{АН}}=1,0$	$n_{\text{АН}}=1,5$
30	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$		
45	$6,70 \cdot 10^{-5}$	—	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	—		
55	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,3$
	$1,66 \cdot 10^{-4}$	—	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$.		
	—	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	—	$2,8 \cdot 10^{-2}$		

ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ
ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴԻ ՄԻՋԱՎԱՑՐՈՒՄ

Բ. Մ. ՍՈԴՈՄՈՆՅԱՆ և Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Դուրս է բերված ափրիլոնիտրիլի բենզոլի պերօքսիդով հարուցված պոլիմերացման արագության հավասարումը՝

$$W_{\text{պ}} = K_{\text{էք}} [ԲՊ]^{1/2} [ԱՆ]^n \quad n = 1,0-1,5$$

Պարզված է, որ կարգն ըստ մոնոմերի փոփոխական է: Այն փոփոխվում է հարուցիչի և մոնոմերի կոնցենտրացիաներից կախված: Ստացված են պոլիմերացման կինետիկական պարամետրերը հարուցիչի և մոնոմերի տարբեր կոնցենտրացիոն տիրույթներում:

POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE IN DIMETHYLFORMAMIDE
SOLUTIONS INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE

B. M. SOGHOMONIAN and G. S. SIMONIAN

The equation of the polymerization rate of acrylonitrile (I) initiated by benzoyl peroxide (II) has been derived which is expressed as follows:

$$W = K [II]^{1/2} \cdot [I]^n, \quad \text{where } n = 1.0-1.5$$

and changes depending upon the concentrations of the initiator and the monomer.

The kinetic parameters have been obtained in various concentration intervals of the initiator and the monomer.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Г. С. Симонян, Химия и хим. технология, Межвуз. сб. науч. тр., 2, 50 (1983).
2. С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 21, 375 (1968).
3. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
4. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).

Армянский химический журнал, т. 37, № 9, стр. 552—557 (1984 г.)

УДК. 691.32 : 537.533.5

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ФОРМИРОВАНИЕ
СТРУКТУРЫ ПЕРЛИТОБЕТОНА

А. Г. ЗАКАРЯН, В. Р. ИСРАЕЛЯН и Р. Р. ГРИГОРЯН

Армянский научно-исследовательский институт строительства и архитектуры, Ереван

Поступило 12 IV 1983

Проведено электронно-микроскопическое исследование влияния комплексной добавки смеси унифицированной карбамидной смолы и смолы нейтрализованной воздухововлекающей на формирование структуры цементного камня и перлитобетона.

Показано, что введение добавок приводит к увеличению дисперсности кристаллов новообразований, гомогенизирует структуру и в конечном счете улучшает физико-технические показатели перлитобетонов.

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

Одним из путей совершенствования и развития технологии бетона является введение в состав бетонных смесей малых количеств химических добавок.

В АрмНИИСА разработана новая комплексная добавка [1], способная значительно улучшить физико-технические свойства теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных перлитобетонов.

Перлитобетон состоит из вспученного перлитового песка, портландцемента М-400 и комплексной химической добавки, представляющей собой смесь унифицированной карбамидной смолы (УКС) и смолы нейтральной воздухововлекающей (СНВ).

Оптимальное содержание компонентов комплексной добавки в зависимости от назначения бетона составляет: УКС—1% (от массы цемента), СНВ—от 0,08 до 0,25%.

Таблица 1

Физико-технические свойства перлитобетонов

Объемная масса, кг/м ³		Пределы прочности, МПа		Коэффициент проводности, Вт/м, °С	Коэффициент конструкт. качества
свежеизготовленный	в сухом состоянии	на сжатие	на растяжение		
Перлитобетон без добавки					
800	360	0,6	0,1	0,09	167
925	512	1,4	0,2	0,11	273
1020	630	2,1	0,4	0,12	340
Перлитобетон с комплексной добавкой					
740	350	1,0	0,2	0,08	286
940	600	4,5	0,6	0,11	750
1085	750	7,0	1,0	0,16	933

Как видно из табл. 1, введение комплексной добавки позволяет до двух раз повысить прочностные показатели перлитобетонов.

Для выявления механизма действия комплексной добавки на цементный камень и мелкозернистый перлитобетон наряду с другими методами физико-химического анализа были проведены также электронно-микроскопические исследования, позволяющие полнее выявить процесс формирования микроструктуры цементного камня как в нормальных условиях, так и в гидротермальном режиме твердения.

Изучение микроструктуры методом электронной микроскопии осуществлено на сканирующем и трансмиссионном электронных микроскопах (СЭМ и ТЭМ). В случае сканирующей микроскопии образцы для

исследования напылялись проводящим слоем (Р/С), а при просвечивающей микроскопии изучение осуществлено методом двух- и одноступенчатых самооттесненных реплик с поверхностей естественных сколов. Сканирующая электронная микроскопия проведена на приборе «Стереоскан-4—10»*, а трансмиссионная—на «Тесла БС-540».

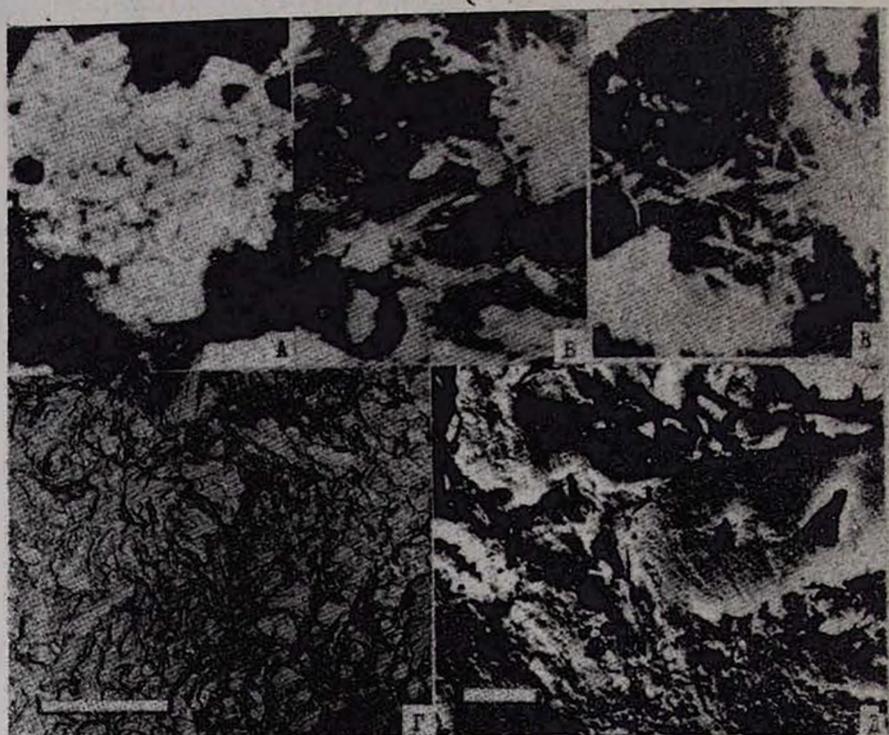


Рис. 1. Микрофотографии твердеющего цементного камня в нормальных условиях в 7-суточном возрасте: а. Без добавки — поверхность полированного шлифа в отраженном свете, б. С комплексной добавкой — СЭМ ув. 5500, в. Без добавки — СЭМ ув. 5500; г. Без добавки — ТЭМ, д. С комплексной добавкой — ТЭМ.

Изучение цементного камня осуществлено двумя способами электронной микроскопии, а перлитобетона—только с помощью СЭМ.

Влияние комплексной добавки на процессы гидратации цементного камня проявляется наиболее сильно в начальные сроки твердения (рис. 1 а, б, в, г, д) и выражается в замедлении процесса гидратации.

Замедление процессов гидратации в начальные сроки твердения определяется отношением количества выделяемого при гидратации гидроксида кальция к количеству образовавшихся низкоосновных гидросиликатов кальция (определяемых также дериватографически), изменению геометрии порового пространства (выявляемого с помощью пет-

* Сканирующе-электронно-микроскопические исследования проведены в лаборатории физико-химических исследований ВНИИСтройполимер (зав. д. т. н., проф. В. С. Горшков).

рографического анализа [2]). Результаты этих исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние комплексной добавки на количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$, пористость и размеры пор цементного камня

Вид и количество добавки	Количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Пористость, %	Размеры пор, мкм
Без добавки	9,85	4	70—240
УКС — 1% + СНВ — 0,08%	9,00	14	35—697

Замедление связано с адсорбцией добавок на поверхности клинкерных минералов, а затем и на гидратных новообразованиях и центрах кристаллизации, повышающей диффузионное сопротивление. Новообразования, а также места их контакта друг с другом частично или полностью экранированы адсорбционными пленками. Однако по истечении определенного промежутка времени устанавливаются (к 12-месячному сроку) структура и количество новообразований, при этом у образцов с добавками наблюдается более гомогенная и дисперсная структура (рис. 2а, б).

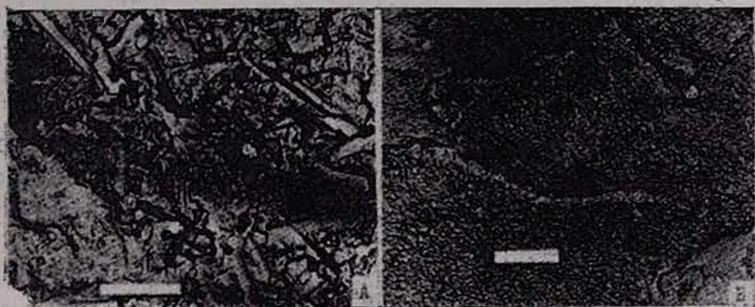


Рис. 2. Микрофотографии цементного камня в 12-месячном возрасте (ТЭМ):
а. Без добавки б. С комплексной добавкой.

Перлитобетоны по своим свойствам резко отличаются от цементного камня из-за их развитой пористой структуры, суммарный объем которой составляет 75—90% от общего объема материала. Причем важное значение имеют не только общий объем пор, но и размеры, морфология, однородность распределения пор в объеме материала, количество условно-замкнутых пор, содержание капилляров и другие показатели.

Электронно-микроскопические исследования перлитобетонов показали, что добавки сильно действуют на геометрию порового пространства и на межпоровые перегородки перлитобетонов. В случае образцов без добавки наблюдается произвольное распределение пор различных размеров. Образуются микротрещины как в цементирующей массе, так и в адгезионном слое цементно-перлитовых растворов. Оболочка пор разрыхленная, ячейки неопределенной формы. Размеры ячеек колеблются в больших пределах (от 0,005 до 0,460 мкм) (рис. 3а).

В образцах перлитобетона с комплексной добавкой (рис. 36) четко прослеживается равномерный и однородный характер расположения пор, разделенных тонкими и плотными, одинаковыми по сечению межпоровыми перегородками. В этих бетонах система сообщающихся капилляров прерывается воздушными порами и пустотами, что на 10—12% уменьшает количество открытых пор. Преимущественные размеры ячеек определяются порами диаметром 0,100—0,300 мк. Поверхность пор более гладкая, глянцевая, форма их близка к шаровидной. Подобные поры под воздействием внешней нагрузки уменьшают концентрацию напряжений в материале.

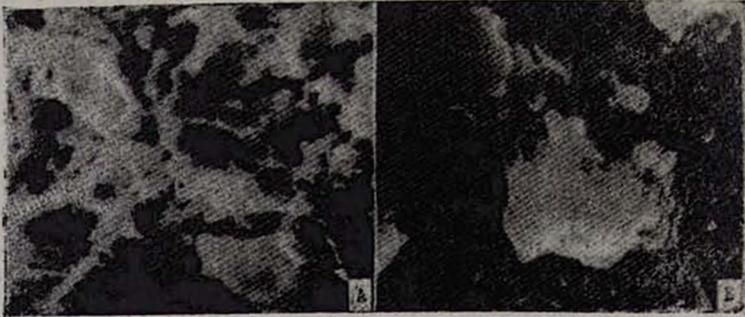


Рис. 3. Микрофотографии перлитобетона (СЭМ) ув. 5500:
а. Без добавки, б. С комплексной добавкой.

Таким образом, введение комплексной добавки в бетонную смесь способствует увеличению дисперсности кристаллов новообразований, ограничивая рост отдельных кристаллов по своим развитым кристаллографическим направлениям, гомогенизируют структуру, приводя к одинаковым размерам зерен гидратных новообразований и равномерно распределению пор по всему объему материала. В итоге, введение комплексной добавки способствует резкому улучшению физико-технических характеристик перлитобетонов.

**ՊԵՌԻԼԻՏԱԲԵՏՈՆԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԶԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ՎՐԱ ՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՀԱՎԵԼԱՆՑՈՒԹՅՐԻ ԱԶԴԻՑՈՒԹՅԱՆ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՄԱՆՆՐԱԴԻՏԱԿԱՅԻՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ա. Գ. ԶԱՔԱՐՅԱՆ, Վ. Ռ. ԻՍՐԱՅԵԼՅԱՆ Լ Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Կոմպլեքս հավելույթի օգտագործմամբ պեռլիտաբետոնի և ցեմենտաքարի կառուցվածքների ուսումնասիրությունը սկանային և թափանցող տիպի էլեկտրոնային մանրադիտակների օգնությամբ ցույց տվեցին, որ կոմպլեքս հավելույթը որոշակի ազդեցություն է գործում նրանց միկրոկառուցվածքների վրա: Կոմպլեքս հավելույթի դրական ներգործությունն արտահայտվում է հատկապես պեռլիտաբետոնի ծակոտիների և մազանոթների չափերի ու մորֆոլոգիայի, ինչպես նաև միջծակոտկենային տարածքում եղած միջնորմների վրա: Կոմպլեքս հավելանյութի ազդեցության շնորհիվ պեռլիտաբետոնի կառուցվածքի բարելա-

վումը հնարավորություն է ընձեռում ընդարձակել նրա կիրառության ոլորտները կոնստրուկցիոն-շերմամեկուսիչ և ձայնամեկուսիչ նյութեր և իրեր պատրաստելիս:

ELECTRONO-MICROSCOPIC INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF CHEMICAL ADDITIVES ON THE STRUCTURE FORMATION OF PERLITE CONCRETE

A. G. ZAKARIAN, V. R. ISRAELIAN and R. R. GRIGORIAN

Investigations of the structure of perlite concrete and cement conducted by the help of electron microscopes using complex admixtures have shown that the latter impart a definite influence on their microstructure. The positive action of the complex admixtures was expressed particularly by the dimensions and morphology of perlite concrete pores and capillaries, as well as by the inter pore space between inner walls.

Due to the influence of complex admixtures the improvement in the perlite concrete structure renders possible to extend the range of its application in producing heatproof and soundproof building objects and materials.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Р. Саркисян, А. Г. Закарян, Бетонная смесь, Авт. свид. СССР № 626069 (1978), Бюлл. изобр. № 36 (1978).
2. К. Н. Киракосян, А. Г. Закарян Р. Р. Григорян, К вопросу улучшения микроструктуры перлитобетона, Материалы VII респ. сов. по неорганической химии, Ереван, Изд. ЕГУ, 1979, стр. 174.

Армянский химический журнал, т. 37, № 9, стр. 557—562 (1984 г.)

УДК 543.544.42 : 547.466.1

РАЗДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г. М. ЗЕЙТАГЯН, Т. Б. ГАВРИЛОВА и Г. Г. БАБАЯН

Специализированное конструкторско-технологическое бюро по использованию местного сырья Научно-производственного объединения Министерства местной промышленности Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1984

Изучено влияние растворителей и функциональных групп на хроматографическое разделение аминокислот. На этой основе разработана методика разделения аминокислот методом ТСХ на тонком слое обработанного диатомита.

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

Необходимость развития методов анализа аминокислот обусловлена постоянно растущим интересом к химии белка и белковому обмену. Клинический аминокислотный анализ может быть эффективным средством ранней диагностики многих заболеваний. Совершенствование мето-

дов анализа необходимо физиологам, биохимикам, геохимикам, медикам [2].

Для анализа и разделения аминокислот используются различные методы: бумажная, ионообменная, газовая, жидкостная хроматографии, хроматомасспектрометрия, а также тонкослойная хроматография.

Целью настоящей работы являлась разработка методики разделения аминокислот методом хроматографии на тонком слое сорбента.

Преимущество этого метода состоит в том, что анализ аминокислот возможно проводить непосредственно без перевода их в летучие соединения, и в простоте аппаратурного оформления, [3].

Экспериментальная часть

В качестве сырья для приготовления пластин использовался диатомит Джрадорского месторождения. Диатомиты—пористые органические породы, состоящие из слабосцементированных панцирей диатомей. Форма панцирей различна: сфероидальная, нитеобразная, цепочковидная и т. д. В зависимости от месторождения диатомиты имеют различную структуру и разное количество примесей. Поэтому выбор сырья имеет очень большое значение [4].

Диатомиты Джрадорского месторождения выгодно отличаются от диатомитов других месторождений, они имеют небольшое количество примесей ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 2\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 6\%$), однородную структуру (общий объем пор $2,4 \text{ см}^3/\text{г}$ и эффективный диаметр $\sim 2 \text{ мк}$). Однако примеси алюминия и железа отрицательно влияют на хроматографическое разделение. Для удаления примесей окислов железа и алюминия природный диатомит подвергался кислотной обработке, затем его прокаливали с добавками соды [4, 5]. Полученный сорбент измельчали и получали фракцию с размером частиц $< 50 \text{ мк}$.

Хроматографические пластины размерами $10 \times 20 \text{ см}$ с толщиной сорбционного слоя $0,2 \text{ мм}$ были приготовлены на полупромышленной установке (на опытном заводе «Диатомит») с использованием в качестве связующего крахмала (3% от общего веса сорбента).

Хроматографическое разделение проводилось в насыщенных камерах восходящим методом [3, 5]. Растворы аминокислот готовили в соотношении 1 мг аминокислоты на 1 мл $0,1 \text{ N HCl}$. Детектирование проводилось нингидрином в кислой среде.

Разделение аминокислот на тонком слое диатомита, приготовленного вышеуказанным способом, проводилось в водно-спиртовых растворах с использованием насыщенных спиртов C_1 — C_4 при изменении состава элюента от 10 до 100% чистого спирта.

На рис. 1 представлена зависимость R_f аминокислот от изменения состава растворителя пропанол-вода. При 100% содержании пропанола в элюенте большинство аминокислот остаются на старте, гидрофобные аминокислоты образуют хвосты. С уменьшением содержания спирта пятна становятся компактнее, разделяющая способность системы увеличивается. Наилучшее разделение аминокислот наблюдается при соотношении компонентов пропанол-вода 70 : 30. С большим уве-

личением содержания воды наблюдается расплыв пятен по всей площади подъема растворителя. Аналогичная картина наблюдается при использовании этилового спирта.

Было исследовано также влияние на разделение аминокислот различных спиртов при постоянном соотношении спирт-вода 70 : 30. В растворителе метанол-вода значения R_f свободных аминокислот близки и разделения не наблюдается. При разделении аминокислот в элюенте бутанол-вода наблюдается размытие пятен в двух направлениях.

Далее нами исследовалось влияние химической природы радикалов аминокислот на величину R_f (табл.).

Из приведенных данных видно, что для нейтральных аминокислот—глицин, аланин, валин, лейцин, фенилаланин—значение R_f увеличивается с увеличением молекулярного веса. Та же закономерность повторяется для аминокислот с радикалами, содержащими гидроксильные группы (серин, треонин, тирозин).

У основных аминокислот значение R_f увеличивается в порядке лизин—аргинин—гистидин. На примере разделения аминокислот аланин—серин, фенилаланин—тирозин видно, что замена водорода на гидроксильную группу приводит к уменьшению подвижности.

Увеличение удерживания наблюдается также при замещении водорода группами— NH_2 ,— HS ,— COOH (аланин—цистеин—аспарагиновая кислота), при этом наименьший вклад в удерживание вносит группа— NH_2 , наибольший— COOH .

Плохое разделение наблюдается у кислых аминокислот (аспарагиновая—глутаминовая кислоты), по-видимому, наличие группы— COOH оказывает намного более сильное влияние на удерживание аминокислот, чем введение в молекулу метиленовой группы.

Таким образом, при разделении аминокислот на тонком слое обработанного диатомита большую роль играют функциональные группы в их молекулах.

Далее нами проведено сравнительное разделение аминокислот на пластинах со слоем обработанного диатомита «Диафол» и на пластинах «Silufol» производства ЧССР. Из хроматограмм (рис. 2) видно, что разделение аминокислот на пластинах «Диафол» по селективности превосходит разделение на пластинах «Silufol».

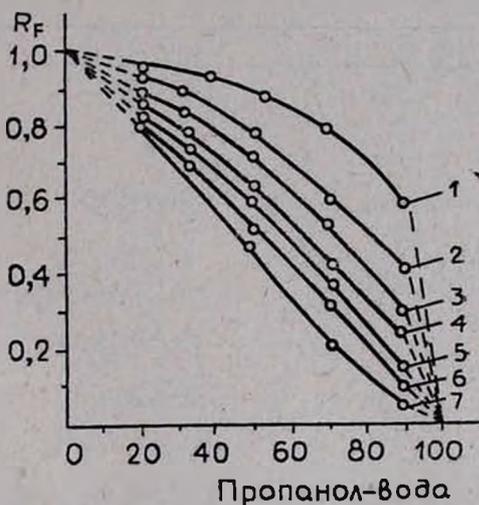


Рис. 1. Зависимость величин R_f аминокислот от изменения состава компонентов системы пропанол—вода: 1 — лейцин, 2 — валин, 3 — тирозин, 4 — пролин, 5 — аланин, 6 — серин, 7 — глутаминовая кислота.

Величины R_f аминокислот на пластинках со слоем обработанного диатомита

	Аминокислоты	R_f	
		пропанол : вода, 70 : 30	этанол : вода, 70 : 30
	1	2	3
Глицин	$\begin{array}{c} \text{HCHCOO}^- \\ \\ \text{NH}_2 \\ + \end{array}$	0,26	0,60
Аланин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOO}^- \\ \\ \text{NH}_2 \\ + \end{array}$	0,40	0,74
Валин	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCHCOO}^- \\ \\ \text{NH}_2 \\ + \end{array}$	0,67	0,85
Лейцин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCOO}^- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\ + \end{array}$	0,86	0,90
Фенилаланин	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHCOO}^- \\ \\ \text{NH}_2 \\ + \end{array}$	0,90	0,96
Серин	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CHCOO}^- \\ \\ \text{NH}_2 \\ + \end{array}$	0,28	0,64
Треонин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCOO}^- \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \\ + \end{array}$	0,38	0,76
Тирозин	$\begin{array}{c} \text{p-C}_6\text{H}_4\text{OHCH}_2\text{CHCOO}^- \\ \\ \text{NH}_2 \\ + \end{array}$	0,57	0,84
Цистеин	$\begin{array}{c} \text{HSCH}_2\text{CHCOO}^- \\ \\ \text{NH}_2 \\ + \end{array}$	0,15	0,28
Лизин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CHCOO}^- \\ \\ \text{NH}_2 \\ + \end{array}$	0,2	0,25
Аргинин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCN}(\text{CH}_2)_3\text{CHCOO}^- \\ \quad \\ \text{NH} \quad \text{NH}_2 \\ + \end{array}$	0,3	0,44
Гистидин	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CCH}_2\text{CHCOO}^- \\ \quad \quad \\ \text{HN} \quad \text{N} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	0,4	0,56
Аспарагин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCC}(\text{H})\text{CH}_2\text{CHCOO}^- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ + \end{array}$	0,2	0,32

	1	2	3
Глутамин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CHCOO}^- \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$	0,22	0,35
Аспарагиновая кислота	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array} \text{CCH}_2\text{CHCOO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+$	0,1	0,25
Глутаминовая кислота	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array} \text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CHCOO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+$	0,12	0,27

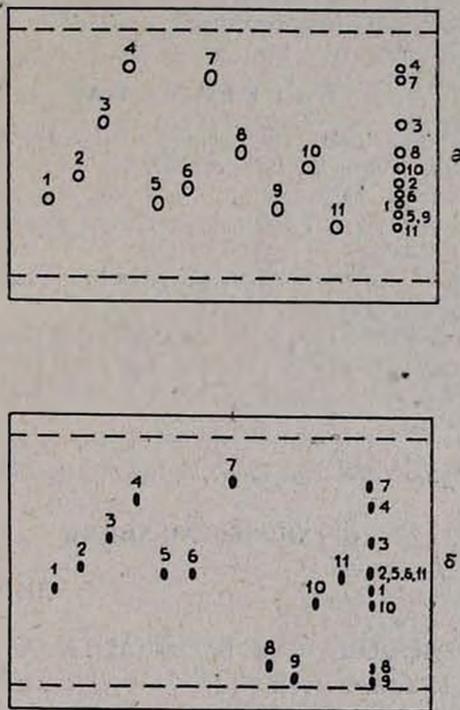
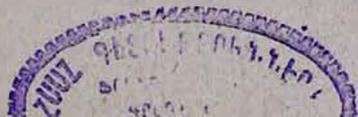


Рис. 2 Одномерная хроматограмма аминокислот на пластинках: а — „Диафол“, б — „Силуфол“. Растворитель—пропанол—вода, 70 : 30. Аминокислоты: 1—глицин, 2 — аланин, 3 — валян, 4 — лейцин, 5 — серин, 6 — треонин, 7 — триптофан, 8 — гистидин, 9 — лизин, 10 — пролин, 11 — цистеин.

Таким образом, в работе показано, что полученные пластины с тонким слоем обработанного диатомита могут быть использованы для прямого анализа аминокислот и по своим свойствам не уступают зарубежным образцам.



ԱՄԻՆՈԹՐՈՒՆԵՐԻ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ ՆՐԲԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻ ԱՅԻ
ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Գ. Մ. ԶԵՅԹԱՂՅԱՆ, Տ. Բ. ԳԱՎՐԻՈՎԱ, Լ. Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված են սիստեմի և ֆունկցիոնալ խմբերի ազդեցությունն ամինոթրոնների քրոմատոգրաֆիական բաժանման վրա:

Առաջարկված է ամինոթրոնների բաժանումը նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիական եղանակով մշակված դիատոմիտի վրա:

SEPARATION OF AMINO ACIDS BY THIN—LAYER
CHROMATOGRAPHY

G. M. ZEYTAGIAN, T. B. GAVRILOVA and G. G. BABAYAN

The influence of the system and functional groups on the chromatographical partition of amino acids has been studied.

A method for the partition of amino acids by thin-layer chromatography on diatomite has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ленинджер, Биохимия. «Молекулярные основы структуры и функций клетки», пер. с англ., Изд. «Мир», М., 1974, стр. 77.
2. Хроматография в тонких слоях, под ред. Э. Шталя, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 398.
3. А. А. Ахрем, А. И. Кузнецова, Тонкослойная хроматография, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 91.
4. В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, К. И. Сакодынский, Твердые носители в газовой хроматографии, Изд. «Химия», М., 1975.
5. Г. М. Зейтагян, Г. Г. Багдасарян, Е. В. Власенко, Т. Б. Гаврилова, Хроматографическое разделение аминокислот, Тезисы докладов III Закавказской конференции по адсорбции и хроматографии, Ереван, 1978, стр. 36.

Армянский химический журнал, т. 37, № 9, стр. 562—566 (1984 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+547.333 5+547.49

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СLXXVIII. ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ 1-ЦИАН-3-АЛКЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

С. Т. ҚОЧАРЯН, В. В. ГРИГОРЯН, В. С. ВОСКАНЯН,
Г. А. ПАНОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 VII 1983

Показано, что аммониевые соли, содержащие β,γ -непределенную и способную к β -отщеплению 1-циан-3-алкенильную группу, под действием эфирной суспензии порошка едкого кали в основном подвергаются стивенсовской перегруппировке с образованием непределенных α -дигалкиламинитрилов с разветвленной структурой.

Табл. 2, библи. ссылок 4.

ԱՄԻՆՈԹՐՈՒՆԵՐԻ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ ՆՐԲԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻ ԱՅԻ
ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Գ. Մ. ԶԵՅԹԱՂՅԱՆ, Տ. Բ. ԳԱՎՐԻՈՎԱ, Լ. Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված են սիստեմի և ֆունկցիոնալ խմբերի ազդեցությունն
ամինոթրոնների քրոմատոգրաֆիական բաժանման վրա:

Առաջարկված է ամինոթրոնների բաժանումը նրբաշերտ քրոմատոգրա-
ֆիական եղանակով մշակված դիատոմիտի վրա:

SEPARATION OF AMINO ACIDS BY THIN—LAYER
CHROMATOGRAPHY

G. M. ZEYTAGIAN, T. B. GAVRILOVA and G. G. BABAYAN

The influence of the system and functional groups on the chroma-
tographical partition of amino acids has been studied.

A method for the partition of amino acids by thin-layer chromato-
graphy on diatomite has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ленинджер, Биохимия. «Молекулярные основы структуры и функций клетки», пер. с англ., Изд. «Мир», М., 1974, стр. 77.
2. Хроматография в тонких слоях, под ред. Э. Шталя, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 398.
3. А. А. Ахрем, А. И. Кузнецова, Тонкослойная хроматография, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 91.
4. В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, К. И. Сакодынский, Твердые носители в газовой хроматографии, Изд. «Химия», М., 1975.
5. Г. М. Зейтагян, Г. Г. Багдасарян, Е. В. Власенко, Т. Б. Гаврилова, Хроматографическое разделение аминокислот, Тезисы докладов III Закавказской конференции по адсорбции и хроматографии, Ереван, 1978, стр. 36.

Армянский химический журнал, т. 37, № 9, стр. 562—566 (1984 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+547.333 5+547.49

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СLXXVIII. ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ 1-ЦИАН-3-АЛКЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

С. Т. ҚОЧАРЯН, В. В. ГРИГОРЯН, В. С. ВОСКАНЯН,
Г. А. ПАНОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 VII 1983

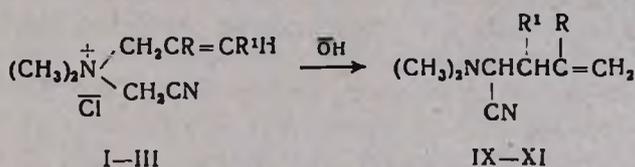
Показано, что аммониевые соли, содержащие β,γ -непредельную и способную к β -отщеплению 1-циан-3-алкенильную группу, под действием эфирной суспензии порошка едкого кали в основном подвергаются стивенсовской перегруппировке с образованием непредельных α -дialкиламинитрилов с разветвленной структурой.

Табл. 2, библиограф. ссылки 4.

Аммониевые соли, содержащие наряду с цианметильной бензильную группу, в зависимости от условий реакции и природы алкильных групп у азота образуют либо чистый продукт перегруппировки Стивенса (1,2-перегруппировка), либо Соммеле (3,2-перегруппировка) или же их смесь. [1, 2]. Соли аналогичного строения, содержащие в качестве мигрирующей фурфурильную или β,γ-непредельную группу, образуют исключительно продукты 3,2-перегруппировки [2].

Показано также, что аммониевые соли, содержащие способную к β-отщеплению 1-карбметокси-3-алкенильную или 1-ацил-3-алкенильную группу, под действием эфирной суспензии алкоголята натрия или порошка едкого кали в основном образуют продукты перегруппировки Стивенса [3, 4].

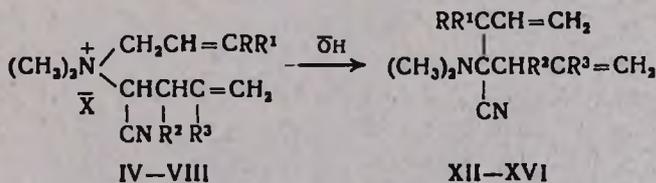
Настоящее сообщение посвящено изучению перегруппировки Стивенса аммониевых солей I—VIII под действием эфирной суспензии порошка едкого кали. Исходными веществами для синтеза аммониевых солей IV—VIII служили продукты перегруппировки солей I и II и ранее полученный нитрил 2-диметиламино-4-пентеновой кислоты [2]. Как и следовало ожидать [1, 2], перегруппировка солей I—III в вышеуказанных условиях происходит легко, и с хорошими выходами образуются соответствующие нитрилы ненасыщенных α-диалкиламинокарбоновых кислот (IX—XI) (табл. 1).



I. R=CH₃, R¹=H; II. R=H, R¹=CH₃; III. R¹=H, R²=C₆H₅

Кроме продуктов перегруппировки в результате реакции получают также и продукты расщепления—соответствующие диметил-2-алкениламинамины с 7—12% выходами.

Как показали исследования, соли IV—VIII ведут себя аналогично своим карбалококсийным [3] и ацетонильным аналогам [4]; в аналогичных условиях из возможных конкурирующих реакций—стивенсовской перегруппировки и β-отщепления, в основном подвергаются перегруппировке.



IV. R=R¹=R²=R³=H; V. R=R¹=R²=H, R³=C₆H₅; VI. R=R¹=CH₃, R²=R³=H;

VII. R=R¹=R²=H, R³=CH₃; VIII. R=R¹=R²=H, R³=CH₃;

IV, V, VII, VIII. X=Br; VI. X=Cl

Продукты расщепления—диметил-2-алкениламинамины образуются всего лишь с 7—10% выходами (по ГЖХ). Неаминные продукты реакции на-

ми не выделены, по всей вероятности, в условиях реакции они подвергаются осмолению.

Продукты перегруппировки XIII и XVI идентифицированы в перегнанном виде, т. к. при перегонке они подвергаются разложению и осмолению.

Строение продуктов перегруппировки IX—XVI установлено данными ИК и ПМР спектров (табл. 2). На примере солей II, III, V, VI, содержащих заместители в положении 3 мигрирующей группы, установлено, что перегруппировка сопровождается аллильной изомеризацией мигрирующей группы (3,2-перегруппировка). В ИК спектре вместе с другими характерными полосами поглощения (табл. 2) найдены поглощения только концевой винильной группы и отсутствуют полосы поглощения, характерные для замещенной двойной связи.

В ПМР спектре соединений X, XI, XIII и XVI из-за наличия двух асимметричных атомов углерода протоны некоторых групп проявляются в виде двух наборов сигналов (табл. 2). Соотношение диастереомерных аминонитрилов составляет 1:2 для X, XI, XVI и ~1:1 для XIII.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-20, спектры ПМР—в растворе CCl_4 на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применялся ТМС. ГЖХ анализ проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка 2 м×4 мм, силиконовый эластомер Е-301, 5% на носителе «Chromaton N-AW» (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 80—200°, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Таблица 1
Результаты перегруппировки солей I—VIII под действием эфирной суспензии порошка едкого кали

Исходная соль*	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	N	С	Н	N
I	IX	65	69—70/7	1,4560	69,71	10,19	20,23	69,56	10,14	20,29
II	X	58	62—64/6	1,4445	70,05	10,43	20,41	69,56	10,14	20,29
III	XI	85	80—82**	—	77,73	8,13	14,14	78,00	8,00	14,00
IV	XII	85	70—72;2	1,4700	73,05	10,00	17,31	73,17	9,75	17,07
V	XIII	60	—***	1,5462	80,49	8,43	11,24	80,00	8,33	11,66
VI	XIV	78	104/5	1,4810	75,29	10,29	14,80	75,00	10,42	14,58
VII	XV	87	99—101/7	1,4800	74,00	10,23	15,45	74,16	10,11	15,73
VIII	XVI	63	—***	1,4860	74,42	10,07	15,63	74,15	10,11	15,73

* Все соли гигроскопичны.

** Температура плавления.

*** Вещества не перегонялись.

ИК и ПМР спектры соединений IX—XVI

Соединение	ИК спектры, см^{-1}	Спектр ПМР, м. д. (J , Гц)
IX	990, 1655, 2235, 3090, 3020	1,78 т (3H, =CCH ₃ , ~1,5), 2,28 с (6H, NCH ₃), 2,40 д (2H, CH ₂ CH, 8,0), 3,62 т (1H, CHCH ₃), 4,90 м (2H, =CH ₂ , ~1,5)
X*	925, 990, 1640, 2230, 3087, 3020	1,08 д и 1,19 д (3H, CHCH ₃ , 6,7), 2,26 с и 2,28 с (6H, NCH ₃), 2,15—2,65 м (1H, CHCH ₃), 3,10 д и 3,17 д (1H, NCH, 10,5), 4,95—5,45 м (2H, =CH ₂), 5,80 м (1H, =CH, 16,0, 8,6, 7,3)
XI*	920, 990, 1580, 720, 1595, 1640, 2235, 3035, 3065, 305	2,22 и 2,33 с (6H, NCH ₃), 3,60 с (1H, NCH), 3,61 д (1H, CHPh, 6,5), 4,9—5,35 м (2H, =CH ₂), 5,8—6,3 м (1H, =CH), 7,30 м (5H, C ₆ H ₅)
XII	925, 990, 1640, 2230, 3090	2,33 с (6H, NCH ₃), 2,50 д (4H, CH ₂ CH=, 7,0), 5,0—5,35 м (4H, =CH ₂), 5,77 м (2H, =CHCH ₃ , 18,0, 8,2, 7,0)
XIII*	925, 990, 1580, 1595, 1640, 2235, 3030, 3065, 3090, 720	2,30 и 2,42 с (6H, NCH ₃), 2,50 д (2H, CH ₂ CH=, ~7), 3,71 и 3,76 д (1H, CHPh, 8,0), 4,8—5,3 м (4H, =CH ₂), 5,4—6,5 м (2H, =CH), 7,30 м (5H, C ₆ H ₅)
XIV	925, 990, 1640, 2240, 3085	1,20 с (6H, CCH ₃), 2,55 с (6H, NCH ₃), ~2,6 м (2H, CCH ₃), 4,9—5,35 м (4H, =CH ₂), 5,88 м (1H, CH ₂ CH=, 17,3, 9,5, 6,7), 6,00 м (1H, =CH, 17,3, 10,0)
XV	895, 925, 990, 1640, 1655, 2235, 3090	1,87 т (3H, =CCH ₃ , ~1,5), 2,32 с (6H, NCH ₃), 2,4—2,7 м (4H, CH ₂), 4,97 м (2H, =CH ₂ , ~1,5), 4,9—5,3 м (2H, CH=CH ₂), 5,80 м (1H, =CH, 18,0, 8,7, 6,2)
XVI*	925, 980, 1640, 2230, 3085	1,08 д и 1,20 д (3H, CHCH ₃ , 7,0), 2,25 с и 2,35 с (6H, NCH ₃), 2,4—3,0 м (3H, CH ₃ и CHCH ₃), 4,9—5,35 м (4H, =CH ₂), 5,5—6,3 м (2H, =CH)

* Двойной набор данных ПМР спектров для некоторых сигналов обусловлен двумя диастереоизомерными формами.

Общее описание перегруппировки солей I—VIII. К 0,03—0,04 моля испытуемой соли в 30—40 мл абс. эфира добавляли 0,06—0,08 моля порошка КОН. При необходимости для начала реакции добавляли несколько капель ДМСО или метанола. Реакционную смесь время от времени встряхивали и охлаждали водой, а после окончания экзотермической реакции нагревали 10—15 мин при 30—35°, затем добавляли воду. Эфирный слой отделяли, водный еще раз экстрагировали эфиром.

Эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. Перегонкой выделяли продукты реакции. В случае солей V, VI и VIII, полученное вещество после отгонки эфира 30 мин выдерживали в вакууме (2 мм) при 70—80°, затем снимали спектры ИК и ПМР. Результаты приведены в табл. 1 и 2.

Продукты расщепления—диметил-2-алкениламины идентифицировали по данным ГЖХ сравнением с известными образцами. Выход 7—12%. Согласно данным спектров ПМР, соединение XIII содержит 4—5% диметил(3-фенилаллил)амина, а соединение XVI—небольшое количество неидентифицированного соединения.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXVIII. 1-ՑԻԱՆ-3-ԱԼԿԵՆԻԼ ԽՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԳԵՐԻ
ՍՏԻՎԵՆՍԱՆ ՎԵՐԱԽՐԱՎՈՐՈՒՄԸ

Ս. Տ. ԲՈՉԱՐՅԱՆ, Վ. Վ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ո. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ β, γ -չհագեցած խմբի հետ մեկտեղ β -սպոկման ընդունակ 1-ցիան-3-ալկենիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը փոշի կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությամբ եթերային միջավայրում հիմնականում ենթարկվում են ստիվենսյան վերախմբավորման՝ առաջացնելով ճյուղավորված կառուցվածքով չհագեցած α -դիալկիլամինոնիտրիլներ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXVIII. THE STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS
CONTAINING 1-CYANO-3-ALKENYL GROUPS CAPABLE OF β -ELIMINATION

S. T. KOCHARIAN, V. V. GRIGORIAN, V. S. VOSKANIAN,
H. A. PANOSSIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that ammonium salts containing β, γ -unsaturated groups together with 1-cyano-3-alkenyl ones capable of β -elimination undergo mainly a Stevens rearrangement under the action of ethereal sodium alcoholate or powder potassium hydroxide with the formation of branched α -dialkylamino nitriles.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабаян, Авт. свид. № 732249, Бюлл. изобр. № 17 (1980).
2. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, Т. Л. Разина, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 18, 1862 (1982).
3. С. Т. Кочарян, В. В. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 31, 833 (1978).
4. В. В. Григорян, С. Т. Кочарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 451 (1979).

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ α -МЕТИЛ- β -[2,2-ДИМЕТИЛ-4-ОКСОТЕТРАГИДРОПИРАНИЛ(ТИОПИРАНИЛ)-5]-ПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

Э. А. АБГАРЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна

АН Армянской ССР, Ереван

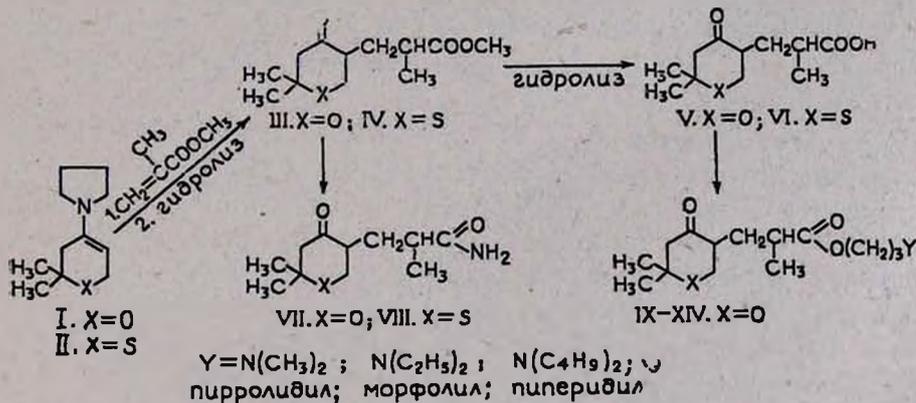
Поступило 16 VIII 1983

Синтезированы α -метил- β -[2,2-диметил-4-оксотетрагидропиранил(тиопиранил)-5]-пропионовые кислоты, а также их некоторые эфиры и амиды.

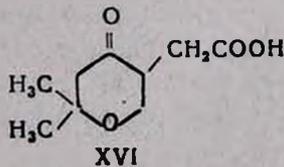
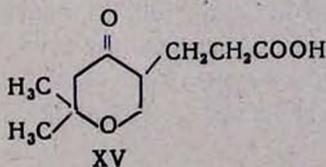
Табл. 1, библиографические ссылки 5.

С целью синтеза новых биологически активных соединений из ряда замещенных тетрагидропиран- и тетрагидротиопиран-4-онов С-алкилированием пирролидиновых енаминов 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (I) и 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-она (II) [1] метилметакрилатом синтезированы метиловые эфиры α -метил- β -(2,2-диметил-4-оксотетрагидропиранил-5)пропионовой (III) и α -метил- β -(2,2-диметил-4-оксотетрагидротиопиранил-5)пропионовой (IV), гидролизованные в соответствующие кислоты V, VI. Получены также некоторые γ -диалкиламинопропиловые эфиры (IX—XIV) и амиды этих кислот (VII, VIII).

Алкилирование енамина I метилметакрилатом происходит по 5-ому атому гетероцикла, что доказывается сравнением ПМР спектра соединения V со спектрами β -(2,2-диметил-4-оксотетрагидропиранил-5)пропионовой (XV) и 2,2-диметил-4-оксотетрагидропиранил-4-уксусной

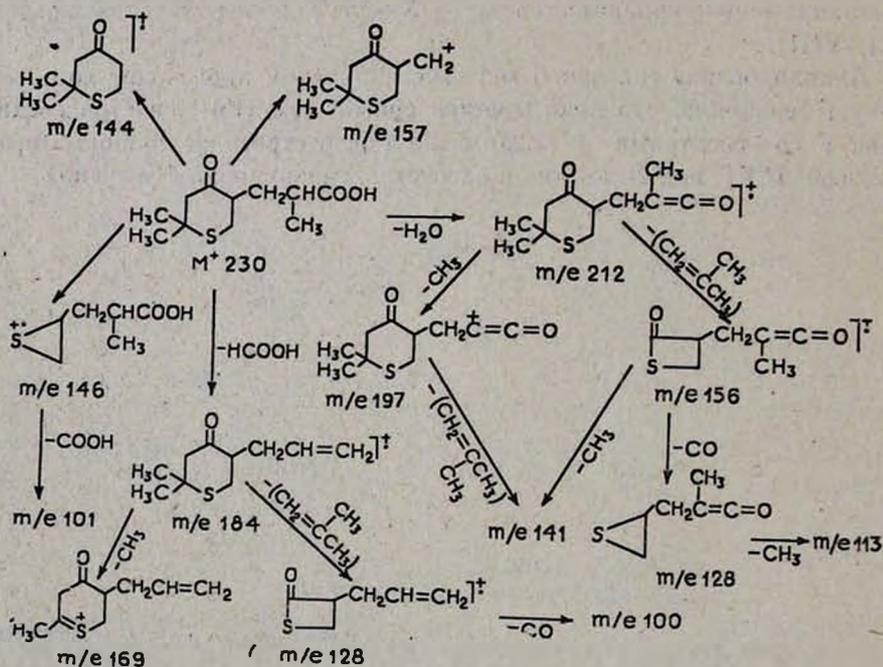


(XVI) кислот, полученных ранее С-алкилированием енамина I эфирами акриловой и бромуксусной кислот [1, 2].



В ПМР спектре соединения XV экваториальный протон при С-6 гетероцикла проявляется в виде мультиплета при 4,1 м. д. (д. д. $J_{\text{геи}} = 11,5 \text{ Гц}$ и $J_{\text{бв5а}} = 7 \text{ Гц}$), а аксиальный протон при С-6 — в виде триплета при 3,57 м. д. ($J_{\text{геи}} = J_{\text{бв5а}} = 11,5 \text{ Гц}$). Эти данные показывают, что карбоксиэтильная группа находится в положении 5 гетероцикла, что уже было доказано ранее встречным синтезом [3]. Сигналы протонов у С-3 и С-5 и метиленовой группы боковой цепи проявляются в виде сложного мультиплета в области 1,4—2,8 м. д., а синглетные сигналы метильных групп — в области 1 и 1,33 м. д. Сигнал гидроксильного водорода карбоксильной группы проявляется при 10,13 м. д. В ПМР спектрах соединений XVI и V хим. сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия экваториального и аксиального протона при С-6 гетероцикла очень близки к параметрам соответствующих протонов соединения XV.

Положения заместителя в соединении VI на основании данных ПМР спектра четко установить не удалось из-за наложения сигналов протонов С-6 на сигналы остальных протонов гетероцикла, что объясняется меньшей электроотрицательностью атома серы в сравнении с кислородом в гетероциклах. Для выяснения структуры VI мы воспользовались данными масс-спектрометрии. В масс-спектре присутствуют интенсивный пик молекулярного иона и ряд осколочных ионов, позволяющие однозначно подтвердить строение соединения VI.



Как видно из схемы 2, ионы с массами 146, 128, 100, 83 и 56 m/e могут образоваться только в случае, если метильные группы гетероцикла находятся в положении 2, а соседний углеродный атом С-3 незамещенный. Образование ионов с массами 156, 141, а также 128 m/e говорит в

пользу того, что заместитель находится в положении 5. Эти осколочные ионы могут образоваться из соответствующих осколочных ионов 212, 197 и 184 m/e отщеплением иона с массой 56 [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$], который в спектре имеет довольно высокую интенсивность. Наличие иона с массой 146, образованного отщеплением от молекулярного иона осколка с массой 84 m/e [$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}^+$], дополнительно подтверждает структуру соединения VI.

При изучении влияния на коронарное кровообращение по методу Моравитца и Цана [4] в модификации Кавериной [5] оказалось, что оксалаты аминоэфиров IX и XIV оказывают слабое сосудосуживающее действие на коронарные сосуды сердца, повышая кровяное давление.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Varian T-60» 60 МГц в CDCl_3 в присутствии ТМС. Масс-спектры сняты на масс-спектрометре МХ-1303. Чистота и индивидуальность проверены методом ТСХ (на силуфоле, подвижная фаза хлороформ-метанол-гептан, 5 : 5 : 4, проявитель—пары йода).

Метиловый эфир α -метил- β -(2,2-диметил-4-оксотетрагидропиранил-5)пропионовой кислоты (III). В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 73,5 г (0,4 моля) пирролидинового енамина 2,2-диметилтетрагидропиранил-4-она [1], 115 мл абс. метанола и в течение 10 мин добавляют 45 г (0,45 моля) свежеперегнанного метилметакрилата. Нагревают смесь при кипении 5 ч, добавляют 50 мл воды и продолжают перемешивать при кипении еще 2 ч. Удаляют растворитель при пониженном давлении, добавляют 25 мл воды, охлаждают до комнатной температуры, подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают водой, сушат сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 66,2 г (71,5%) соединения III с т. кип. 125—127°/4 мм, n_D^{20} 1,4600, d_4^{20} 1,0715. Найдено %: С 63,48; Н 9,06. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Вычислено %: С 63,13; Н 8,83. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1725 (C=O сл. эфирн.) 1710 (C=O). R_f 0,85.

Метиловый эфир α -метил- β -(2,2-диметил-4-оксотетрагидропиранил-5)пропионовой кислоты (IV). Аналогично вышеописанному из 30,5 г (0,155 моля) пирролидинового енамина 2,2-диметилтетрагидропиранил-4-она [1] в 70 мл абс. метанола и 18,6 г (0,186 моля) метилметакрилата получают 27,2 г (74%) соединения IV с т. кип. 122—126°/2,5 мм и т. пл. 87—89°. Найдено %: С 59,12; Н 8,33; S 13,27. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$. Вычислено %: С 58,29; Н 8,25; S 13,12. R_f 0,68. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1730 (СО сл. эфирн.), 1710 (C=O).

α -Метил- β -(2,2-диметил-4-оксотетрагидропиранил-5)пропионовая кислота (V). К раствору 12,3 г (0,22 моля) гидроокиси калия в 75 мл 85% метанола добавляют 38,6 г (0,17 моля) соединения III, нагревают 1 ч при 60—65° и оставляют на ночь при комнатной температуре. После удаления метанола при пониженном давлении добавляют 15 мл воды, экстрагируют эфиром. Водную часть подкисляют 20% соляной кисло-

Таблица

γ-Диалкиламинопропиловые эфиры IX—XIV

Соедине- ние	Y	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. оксалата, °С	Выход, %
					С	Н	N	С	Н	N		
IX	N(CH ₃) ₂	159,3	1,4660	1,0232	64,69	10,08	5,07	64,21	9,7	4,68	85—86	70
X	N(C ₂ H ₅) ₂	162—163/3	1,4685	0,9973	66,35	10,48	4,51	66,02	10,1	4,28	—*	71
XI	N(C ₄ H ₉) ₂	205—206/3	1,4630	0,9680	69,34	11,04	3,93	68,90	10,77	3,66	76—77	64
XII		171—172/3	1,4790	1,0445	66,61	9,24	4,64	66,46	9,54	4,31	80—82	63
XIII		198,3	1,4736	1,0775	63,10	8,69	4,55	63,32	9,1	4,11	83—84	54
XIV		171/2,5	1,4808	1,0280	66,99	9,61	4,09	67,23	9,80	4,13	114—116	76

* Очень гигроскопично.

той, отделяют выделившееся вязкое вещество, которое при стоянии и растирании палочкой кристаллизуется. Получают 30,6 г (84%) соединения V с т. пл. 64—65° (из гептана). Найдено %: С 61,37; Н 8,80. $C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 61,66; Н 8,46. R_f 0,78. ИК спектр, ν , cm^{-1} :

1710 (C=O), 1735 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right)$, 3380—2450 (ОН хелат.). ПМР спектр,

δ , м. δ : 1,15 и 1,35 с (по 3Н, 2-CH₃), 1,25 д (3Н, CH₃CH), 1,3—2,9 (6Н, 3-CH₂, 5-CH, β -CH₂, α -CH), 3,5 т (1Н, 6-Н_a, $J_{gem} = J_{6a5a} = 11$ Гц), 4,05 м (1Н, 6Н_c, $J_{gem} = 11,5$ Гц и $J_{6c5a} = 8$ Гц), 10,3 с (1Н, COOH), M^+ 214.

α -Метил- β -(2,2-диметил-4-оксотетрагидропиранил-5)пропионовая кислота (VI). Аналогично вышеописанному из 6,7 г (0,12 моля) гидроокиси калия в 60 мл 85% метанола и 21 г (0,086 моля) соединения IV получают 17,3 г (87%) кислоты VI с т. пл. 104—105° (из гептана). Найдено %: С 57,41; Н 7,61; S 13,47. $C_{11}H_{18}O_5S$. Вычислено %: С 57,38; Н 7,88; S 13,9. R_f 0,62. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1710 (C=O),

1730 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right)$, 3320—2400 (ОН хелат.). M^+ 230.

Амид α -метил- β -(2,2-диметил-4-оксотетрагидропиранил-5)пропионовой кислоты (VII). Раствор 2,2 г (0,01 моля) III в 20 мл метанола при охлаждении льдом насыщают аммиаком (до привеса 2 г), закрывают колбу и оставляют при комнатной температуре в течение 3 дней. Удаляют в вакууме избыток аммиака и метанол. К вязкому остатку добавляют горячий раствор (50—55°) 0,5 мл конц. соляной кислоты в 20 мл воды. При растирании стеклянной палочкой масса закристаллизовывается. Охлаждают, отделяют кристаллы, промывают холодной водой (2×5 мл) и сушат сначала на фильтре в вакууме, затем в сушильном шкафу при 70—80°. Получают 1,5 г (71%) VII с т. пл. 144—145°. Найдено %: С 62,16; Н 9,02; N 6,44. $C_{11}H_{18}NO_3$. Вычислено %: С 61,95; Н 8,98; N 6,57. R_f 0,7. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670

(C=O), 1712 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right)$, 3230 и 3125 (NH амидн.).

Амид α -метил- β -(2,2-диметил-4-оксотетрагидропиранил-5)пропионовой кислоты (VIII). Аналогично вышеописанному из 4,4 г (0,018 моля) IV, 25 мл метанола и 3 г аммиака получают 4 г (97%) VIII с т. пл. 159—160°. Найдено %: С 58,07; Н 8,55; N 5,88; S 13,46. $C_{11}H_{18}NO_3S$. Вычислено %: С 57,62; Н 8,35; N 6,11; S 13,96. R_f 0,72. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670_a (C=O амидн.), 1710 (C=O), 3230 и 3120 (NH амидн.).

γ -Диалкиламинопропиловые эфиры α -метил- β -(2,2-диметил-4-оксотетрагидропиранил-5)пропионовой кислоты (IX—XIV). Смесь 8,5 г (0,04 моля) V, 100 мл сухого ацетона, 15 г прокаленного порошкообразного поташа и 0,055 моля соответствующего γ -диалкиламинопропилхлорида кипятят 30 ч. Охлаждают, фильтруют, осадок на фильтре промывают сухим ацетоном (2×15 мл). После удаления ацетона из объединенных фильтратов остаток перегоняют в вакууме. Выходы, данные элементного анализа и физико-химические константы соединений IX—XIV приведены в таблице.

α -Մեթիլ- β -[2,2-դիմեթիլ-4-օքսոտետրապիրանիլ(թիոպիրանիլ)-5]
գիրոպիրոնաթթվների սինթեզը եվ ՈՐՈՇ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Ա. ԱԲԳԱՐՅԱՆ Ե Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Նկարագրված են α -մեթիլ- β -[2,2-դիմեթիլ-4-օքսոտետրապիրանիլ(թիոպիրանիլ)-5] պրոպիոնաթթուների մեթիլ էսթերների ստացումը, նրանց հիդրոլիզից ստացված են համապատասխան թթուները: Ստացված են նաև այդ թթուների ամիդներն ու մի քանի γ -դիալկիլամինապրոպիլային էսթերները:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF
 α -METHYL- β -/2,2-DIMETHYL-4-OXOTETRAHYDROPIRANYL-
(THIOPYRANYL)-5/PROPIONIC ACIDS

E. A. ABGARIAN and S. A. VARTANIAN

The synthesis of the methyl esters of α -methyl- β -/2,2-dimethyl-4-oxotetrahydropyranyl(thiopyranyl)-5/propionic acids has been described, the hydrolysis of which has produced the corresponding acids. The amides and several γ -dialkylaminopropyl esters of the obtained acids have also been prepared.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Э. А. Абгарян, Арм. хим. ж., 25, 609 (1972).
2. С. А. Вартамян, Э. А. Абгарян, Э. В. Оганесян, Арм. хим. ж., 32, 962 (1979).
3. М. Р. Бархударян, Э. А. Абгарян, Р. А. Акопян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 33, 650 (1980).
4. P. Maravoltz, A. Zahn, Dt. Arch. Klin. Med., 1914, 116.
5. Н. В. Каверина, Фармакол. и токсикол., 21, 39 (1958).

Армянский химический журнал, т. 37, № 9, стр. 572—578 (1984 г.)

УДК 547.732+547.484.288

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И
ПРЕВРАЩЕНИЙ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

XX. АЦИЛИРОВАНИЕ 3,4,5-ТРИХЛОРТИОФЕНА ЦИКЛИЧЕСКИМИ
АНГИДРИДАМИ КИСЛОТ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ТРИХЛОРТИЕНОИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С. Г. КОНЬКОВА, А. А. САФАРЯН и А. Н. АКОПЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 XI 1984

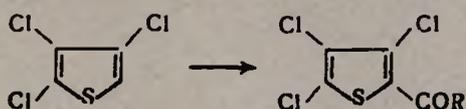
Ацилированием 3,4,5-трихлортиофена ангидридами маленовой, янтарной и фталевой кислот получены соответствующие трихлортенил-2-кетокислоты I—III. Реакцией II и III с гидразингидратом и фенилгидразином получены пиридазины и фталазоны, соответственно. Кислота I с фенилгидразином образует пиразолинкарбоновую кислоту VIII, легко декарбоксилирующуюся в пиразолин IX.

Табл. 1, библиограф. ссылки 11.

3,4,5-Трихлортиофен отличается нематоцидным свойством [1], а производные хлортиофенов являются стимуляторами роста растений, дефолиантами и гербицидами [2]. Известно также, что производные кетонов, содержащие хлор в тиофеновом кольце, обладают биологической активностью [3, 4].

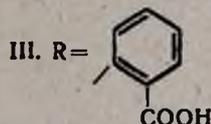
Ранее [5, 6] нами были разработаны условия ацилирования 3,4,5-трихлортиофена хлорангидридами одноосновных кислот и дихлорангидридами двухосновных кислот, и был получен ряд моно- и дикетонов.

С целью синтеза потенциально биологически активных веществ в настоящей работе изучено ацилирование трихлортиофена ангидридами малеиновой, янтарной и фталевой кислот в различных условиях: с использованием в качестве катализаторов SnCl_4 , AlCl_3 и ряда растворителей (нитробензол, петролейный эфир, дихлор- и тетрахлорэтан и т. д.). Наилучшие результаты получены в присутствии безводного хлористого алюминия в дихлор- или тетрахлорэтано.



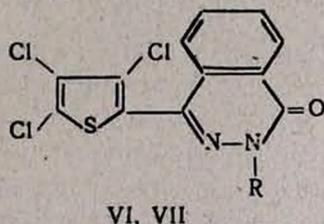
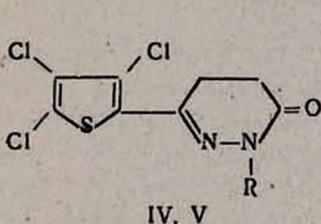
I. $\text{R} = \text{CH} = \text{CHCOOH}$;

II. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$;



Строение кетокислот подтверждено как данными элементного анализа, определением кислотного эквивалента, образованием 2,4-динитрофенилгидразонов, данными ИК спектроскопии, так и некоторыми характерными реакциями.

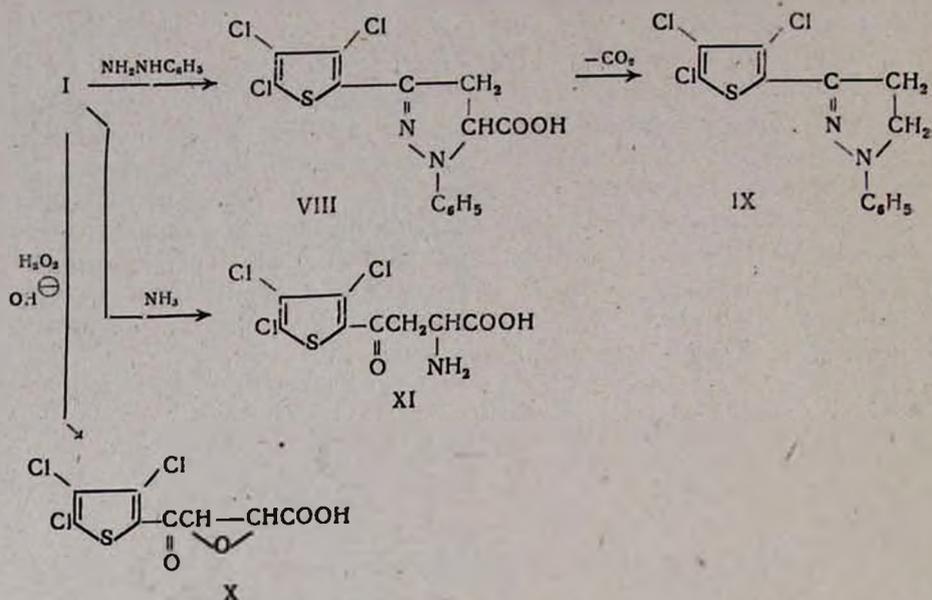
Полученные β -трихлортиеноилпропионовая (II) и *o*-трихлортиеноилбензойная (III) кислоты по аналогии с ароилпропионовыми [7] с гидразингидратом и фенилгидразином дают соответствующие пиридазины IV—VII.



IV и VI. $\text{R} = \text{H}$; V и VII. $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

Взаимодействием β -трихлортиеноилакриловой кислоты (I) с фенилгидразином получена соответствующая пиразолинкарбоновая кислота. В отличие от β -ароилакриловых кислот, у которых в зависимости от растворителя реакцию удается остановить на стадии гидразона, выделить фенилгидразон нам не удалось—уже в процессе перекристаллизации он полностью превращается в пиразолинкарбоновую кислоту. Последняя в свою очередь при перекристаллизации из уксусной кисло-

ты декарбоксилируется, переходя в соответствующий пиразолин, идентичный полученному при реакции гидрохлорида β-диметиламиноэтил-2-(3,4,5-трихлортиенил)кетона с фенолгидразином [8].



Исходя из данных о биологической активности β-ароилакриловых кислот и их производных, были изучены и некоторые превращения кислоты I. β-Трихлортиеноилакриловая кислота I, подобно описанным ранее халконовым аналогам [9], была эпоксицирована в кислоту X. Присоединением аммиака к I был получен d,l-2-(α-3,4,5-трихлортиеноил)аланин, для сравнения его биологических свойств с сарколизинном [10] и β-(5-замещенными-2-тиенил)аланинами, применяемыми при химиотерапии рака [11].

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле.

Общая методика ацилирования 3,4,5-трихлортиофена. В трехтубусную колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, конец которого присоединен к склянке Тищенко с водой для поглощения выделяющегося HCl, помещают 0,05 моля ангидрида в 50 мл ди- или тетрачлорэтана и добавляют небольшими порциями 0,1 моля безводного AlCl₃. Через час добавляют по каплям 0,05 моля 3,4,5-трихлортиофена, после чего смесь нагревают при 40—45° 2—3 ч, пока не прекратится выделение HCl. Реакционную смесь выливают на колотый лед, отделяют органический слой, отгоняют с водяным паром растворитель, остаток экстрагируют ацетоном, полученную сырую кетокислоту перекристаллизовывают из дихлорэтана. Выходы и физико-химические константы трихлортиенилкетокислот даны в таблице. 2,4-Динитрофенилгидразоны их получены по обычной методике.

Выходы и физико-химические константы трихлортриенилкетокислот

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %				Вычислено, %				Э		ИК спектры, ν , см^{-1}	Т. пл. 2,4-ДНФГ, °С
			С	Н	Cl	S	С	Н	Cl	S	найдено	вычислено		
I	64	155–157	32,87	1,15	36,60	11,30	33,62	1,05	37,30	11,20	291	285,5	1510, 1620, 1650, 1700	202–204
II	74	147–148	33,94	1,86	36,84	11,29	33,39	1,73	37,04	11,13	277	287,5	1510, 1650, 1700	240–243
III	78	182–184	42,63	1,14	31,72	9,40	42,92	1,49	31,74	9,54	333,5	335,5	1510, 1580, 1600, 1660, 1680,	318–320

6-(3,4,5-Трихлортиенил)-2,3,4,5-тетрагидропиридазин-3-он (IV). 0,005 моля кетокислоты II в 20 мл CH_3OH нагревают до полного растворения, добавляют 0,25 мл гидразингидрата и нагревают 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и получают 1,4 г (71%) кристаллов IV с т. пл. 218—220° (из укс. кислоты). Найдено %: С 33,60; Н 2,04; Cl 36,84; N 9,37; S 10,90. $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено %: С 33,86; Н 1,77; Cl 37,56; N 9,87; S 11,28. ИК спектр, см^{-1} : 1680 (C=O), 1510, 1590 (тиоф. кольцо).

2-Фенил-6-(3,4,5-трихлортиенил)-2,3,4,5-тетрагидропиридазин-3-он (V). Раствор 0,005 моля кетокислоты II в 10 мл бутилового спирта нагревают до кипения и по каплям добавляют 1 мл фенилгидразина, нагревание продолжают в течение 2 ч, по охлаждению добавляют 5 мл гексана и выпавшие кристаллы отфильтровывают. Получают 1,6 г (46%) V с т. пл. 155—156° (из ацетона). Найдено %: С 46,15; Н 2,31; Cl 30,40; N 7,57; S 8,80. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено %: С 46,73; Н 2,50; Cl 29,62; N 7,78; S 8,90. ИК спектр, см^{-1} : 1685 (C=O), 1510, 1535, 1590 (тиоф. и бенз. кольцо).

3-(3,4,5-Трихлортиенил)фталазон-6 (VI). К 1,6 г кетокислоты III в 25 мл CH_3OH при нагревании добавляют 0,25 мл гидразингидрата, нагревание продолжают в течение 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, получают 1 г (63%) VI с т. пл. 273—275° (из укс. кислоты). Найдено %: С 43,50; Н 1,55; Cl 31,83; N 7,70; S 9,17. $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено %: С 43,43; Н 1,50; Cl 32,12; N 8,44; S 9,65. ИК спектр, см^{-1} : 1660 (C=O), 1605, 1580 (бенз. и тиоф. кольцо), 3150 (NH).

2-Фенил-3-(3,4,5-трихлортиенил)фталазон-6 (VII). 0,005 моля кетокислоты III нагревают в 5 мл бутилового спирта до кипения и добавляют 0,5 мл фенилгидразина, нагревание продолжают в течение 2 ч, по охлаждению добавляют 3 мл гексана. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, получают 1,6 г (82%) VII с т. пл. 176—178° (изопропил. спирт). Найдено %: С 53,58; Н 2,25; Cl 25,69; N 6,90; S 7,60. $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено %: С 53,00; Н 2,20; Cl 26,13; N 6,87; S 7,85. ИК спектр, см^{-1} : 1660 (C=O), 1530, 1570, 1580 (аром. C=C).

1-Фенил-3-(3,4,5-трихлортиенил)пиразолин-5-карбоновая кислота (VIII). К раствору 0,005 моля кетокислоты I в 50 мл ледяной уксусной кислоты добавляют 1 мл фенилгидразина. На следующий день выпавшие кристаллы отфильтровывают, получают 0,9 г (50%) VIII с т. пл. 185—187° (из этил. сп.). Найдено %: С 44,77; Н 2,72; Cl 28,40; N 8,00; S 8,82. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено %: С 44,74; Н 2,38; Cl 28,36; N 7,45; S 8,52. Эвк. 373,6, выч. 375,5. ИК спектр, см^{-1} : 1720 (C=O), 3000—3200 (ОН), 1600, 1560, 1610, 700, 750 (тиоф. кольцо, аром., общее сопряж.).

При перекристаллизации кислоты VIII из уксусной кислоты образуется 1-фенил-3-(α -3,4,5-трихлортиенил)пиразолин (IX) с т. пл. 165—168° [8]. Проба смешения их с заведомым образцом не дает депрессии температуры плавления. Найдено %: С 47,44; Н 2,84; S 9,07. $\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{S}$. Вычислено %: С 47,07; Н 2,71; S 9,65.

1-Карбокси-3-(3,4,5-трихлортиенил)-1,2-эпоксипропан-3-он (X). К 1 г кетокислоты I в 15 мл абс. CH_3OH добавляют при 30° 5 мл 28%

H_2O_2 и 1 мл 2N раствора NaOH, нагревают 30 мин. Добавляют 10 мл воды, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством метилового спирта. Получают 0,5 г (50%) мелких блестящих кристаллов с т. разл. 205°. Найдено %: С 31,70; Н 0,80; Cl 35,83; S 10,81. $C_8H_3Cl_3O_4S$. Вычислено %: С 31,81; Н 0,99; Cl 35,32; S 10,61. ИК спектр, cm^{-1} : 1730 и 1650 (C=O), 1590, 1520 (тиоф. кольцо), 1190 (эпокси группа).

d,l-2-(3,4,5-Трихлортиенил)аланин (XI). К 0,005 моля кетокислоты I добавляют 15 мл 15% водного раствора аммиака. На следующий день выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и горячим спиртом. Получают 1,2 г (80%) белого порошка с т. разл. 210°. Найдено %: С 32,20; Н 2,05; N 5,08; S 10,18. $C_8H_6Cl_3NO_3S$. Вычислено %: С 32,05; Н 2,00; N 4,67; S 10,06. ИК спектр, cm^{-1} : 1660 (C=O сопряж.), 1620 (NH_3^+ асим. вал. колеб.), 1580 (COO^-), 1520 (тиоф. ядро и NH_3^+ + сим. вал. колеб.).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ՈՒ ՔԼՈՐԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XX. 3,4,5-ՏՐԻՔԼՈՐԹԻՈՅԵՆԻ ԱՑԻԼԱՑՈՒՄԸ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՑԻԿԼԻԿ ԱՆՀԻԴՐՈՒՆԵՐՈՎ ՈՒ ՏՐԻՔԼՈՐԹԻՆԵՆԻԿԱՐՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Ա. Ա. ՍԱՖԱՐՅԱՆ և Ա. Մ. ՀԱԿՈՑՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 3,4,5-տրիքլորթիոֆենի վրա մալեինա-, սաթա-, ու ֆթալաթթուների ներգործությունը համապատասխան տրիքլորթիենոլկարբոնաթթուների գոյացման ուսկցիաները: Ցույց է տրված, որ գոյացող β-տրիքլորթիենոլկարբոնաթթուները և α-տրիքլորթիենոլբենզոյական թթուները հիդրազինի հիդրատի և ֆենիլհիդրազինի հետ առաջացնում են պիրիդազոններ, իսկ β-տրիքլորթիենոլակրիլաթթուն ֆենիլհիդրազինի հետ՝ 1-ֆենիլ-3 (α-3,4,5-տրիքլորթիենոլ)պիրազոլին:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF CHLORINATION OF ORGANIC COMPOUNDS AND TRANSFORMATIONS OF THE CHLORODERIVATIVES

XX. THE ACYLATION OF 3,4,5-TRICHLOROTHIOPHENE WITH CYCLIC ACID ANHYDRIDES AND CERTAIN TRANSFORMATIONS OF TRICHLOROTHIOENYL CARBOXYLIC ACIDS

S. G. KONKOVA, A. A. SAFARIAN and A. N. AKOPIAN

The reaction of the corresponding trichlorothiénylcarboxylic acid formation by the action of maleic succinic and phthalic acids upon 3,4,5-trichlorothiophene has been studied. It has been shown that the β-trichlorothiénylcarboxylic and trichlorothiénylbenzoic acids thus formed yield the corresponding pyridazones with hydrazine and phenylhydrazine hydrates, while β-trichlorothiénylacrylic acid forms 1-phenyl-3-(α-3,4,5-trichlorothiényl)-pyrazoline with phenylhydrazine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США 2690413 (1954); С. А., 49, 560 d (1955);
2. Яп. пат. 45—14559, 45—14560 (1970).
3. *E. Campaigne, P. A. Monroe, B. Arnwine, W. L. Archer*, J. Am. Chem. Soc., 75, 988 (1953).
4. *E. Proft, G. Solf*, J. Prakt. Chem., 24, 38 (1964).
5. *С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, А. Н. Акопян*, ЖОрХ, 13, 2428 (1977).
6. *С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, А. Н. Акопян*, ЖОрХ, 14, 2162 (1978).
7. *А. А. Nada*, Египт. J. Chem., 19, 621, 1976 (1978); РЖХ, 1Ж175 (1981).
8. *А. М. Саакян, А. А. Сафарян, А. Н. Акопян*, Арм. хим. ж., 37, 261 (1984).
9. *А. Н. Акопян, С. Г. Конькова, А. А. Сафарян*, ЖОрХ, 15, 1054 (1979).
10. *М. В. Рубцов, А. Г. Байчиков*, Синтетические химико-фармацевтические препараты, Изд. «Медицина», М., 1971, стр. 65.
11. *Юань Чан-е, Яо Дзе-синь, Су Гуй-ин, Ян Фу-цю, Яосюэ сюэбао*, Acta pharmas. sin. nika 7, 245 (1959). РЖХим., 92528 (1960).

Армянский химический журнал, т. 37, № 9, стр. 578—585 (1984 г.)

УДК 678.13+547.538.141+547.724

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-НИТРОФУРФУРОЛА СО СТИРОЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН и Р. М. БЕГИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 VI 1983

Исследована сополимеризация 5-нитрофурфурола со стиролом при -25 , 0 и 25° в хлорбензоле под действием эфирата трехфтористого бора. Установлено, что 5-нитрофурфурол реагирует за счет альдегидной группы, и что, кроме обычных реакций роста цепи, имеет место реакция замещения концевых 5-нитрофурфуроловых единиц растущей цепи.

Определены константы сополимеризации: при -25° $r_1=0,87$, $C_{22}=0,46$; при 0° $r_1=2,3$, $C_{22}=0,26$; при 25° $r_1=3,15$, $C_{22}=0,44$.

Найдено, что при сополимеризации с α -метилстиролом реакция замещения не протекает.

Табл. 6, библиограф. ссылок 11.

Катионная сополимеризация фурфурола со стиролом при 20 — 70° протекает сложно с участием как альдегидной группы, так и фуранового кольца с образованием черного и, в основном, нерастворимого полимера [1]. Найдено, что фурфурол при -78° в присутствии эфирата трехфтористого бора в дихлорметане не сополимеризуется со стиролом, α -метилстиролом, но сополимеризуется с виниловыми эфирами. С *n*-толилвиниловым эфиром, 2,3-дигидропираном и дивиниловым эфиром фурфурол полимеризуется только за счет альдегидной группы [2].

Можно было ожидать, что замещение водорода фуранового кольца электроноакцепторными группами увеличит стабильность фуранового кольца относительно электрофильной атаки. В качестве такого соединения исследован 5-нитрофурфурол (5-НФ). Это соединение интересно и тем, что его можно рассматривать как аналог *m*-нитробензальдегида, при изучении сополимеризации которого со стиролом и α -метил-

стиролом были выявлены интересные закономерности, в частности, наблюдалось участие нитрогруппы при замещении концевых *m*-нитробензальдегидных единиц активного центра [3].

Сополимеризация 5-НФ и стирола проведена при +25, 0 и -25° в хлорбензоле под действием эфирата трехфтористого бора (ЭФБ). Получены желтые растворимые полимеры.

ИК спектроскопические данные показывают, что в реакции участвует только альдегидная группа 5-НФ. В ИК спектре наблюдаются поглощения СН-группы фуранового кольца при 3142, 1260, 1020, 840, фуранового кольца при 1582, 1480, 1380, 975, нитрогруппы при 1360 и 1530 $см^{-1}$, сильное поглощение вновь образованной —С—О—С— связи при 1080 $см^{-1}$, отсутствует поглощение альдегидной группы при 1680—1720 $см^{-1}$. Имеются также поглощения стирольных единиц при 3030, 3060, 3085, 1603, 1495, 760, 700 $см^{-1}$.

ПМР спектр сополимера имеет неразрешенные сдвиги протонов фуранового кольца при δ 6,4—6,8 *м. д.* и протона —О—С—Н— группы при 5—6 *м. д.*

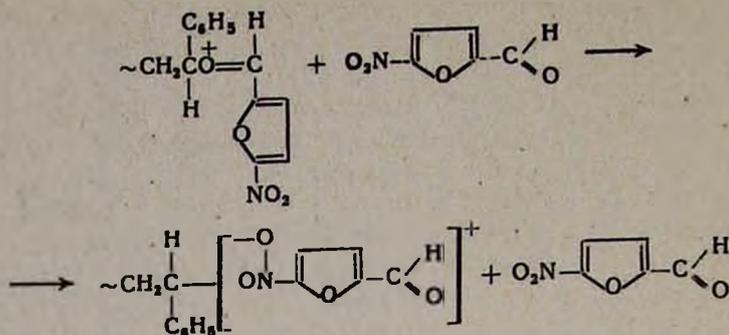
Среднечисловые молекулярные массы сополимеров, полученных при 25° и содержащих 8 и 56 мол. % 5-НФ, определенные эбулиоскопическим методом, соответственно равны $7,2 \cdot 10^3$ и $2,3 \cdot 10^3$. Характеристические вязкости изменяются в пределах 0,041—0,084 *дл/г* (табл. 1—3).

Исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси в хлорбензоле при -25, 0 и 25°, а также от концентрации мономеров в реакционной смеси (табл. 1—3). Из полученных данных следует, что с повышением температуры количество альдегида в сополимере сильно уменьшается, и что при изменении молярной доли 5-НФ в исходной смеси от 0,15 до 0,95 в сополимере она остается ниже 0,5. На основании сказанного можно принять, что 5-НФ не присоединяется к собственному иону ($\gamma_2=0$). Эта закономерность аналогична закономерности сополимеризации ароматических альдегидов со стиролом [3, 4]. Зависимости состава сополимера от количества растворителя (концентрации мономеров) не наблюдается, из чего следует, что, как и в случае других альдегидов, уменьшение количества альдегида в сополимере с повышением температуры не является следствием обратимости реакции роста цепи. [5].

Полученные данные, как и при сополимеризации ароматических альдегидов со стиролом, можно объяснить протеканием реакции замещения в стадии роста цепи [3, 4].

Исследование сополимеризации ароматических альдегидов со стиролом в массе и в растворе показало, что возможно замещение концевых альдегидных единиц растущей цепи молекулами сомономера (стирола) [5], растворителя [6] и замещенной арильной группой ароматического альдегида [3, 4].

Последняя реакция в случае сополимеризации 5-НФ со стиролом заключается в замещении концевого 5-НФ звена активного центра нитрофурановым кольцом 5-НФ. Если принять, что в реакции замещения участвует нитрогруппа 5-НФ (как и в случае *m*-нитробензальдегида), то реакцию замещения можно выразить уравнением (см. реакцию 5):



Однако новая концевая группа активного центра 5-НФ не входит в цепь сополимера, а замещается молекулами стирола или 5-НФ по реакции:

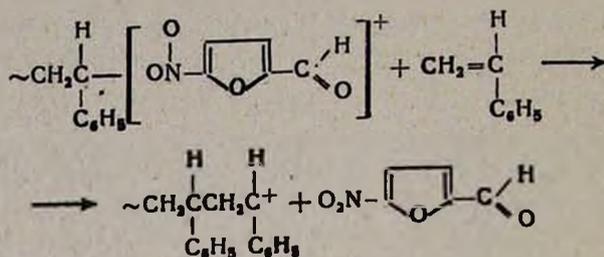


Таблица 1

Сополимеризация 5-НФ со стиролом в хлорбензоле под действием 0,5 мол. % ЭФБ при -25°C

Кол-во молей 5-НФ в исходной смеси $\cdot 10^2$	Мол. доля 5-НФ в исходной смеси (M_1)	Кол-во хлорбензола, мл	Выход сополимера, %	% N в сополимере	Мол. доля 5-НФ в сополимере (m_1)	Средняя мол. доля 5-НФ в исходной смеси (M_2)	$[\eta]$ в бензоле при 25° , дл/г
0,26	0,17	1,00	37	1,93 2,26	0,17	0,17	—
0,32	0,24	1,00	40	2,54 2,52	0,20	0,26	0,046
0,50	0,40	1,00	47	3,46 3,51	0,29	0,44	—
0,60	0,50	1,22	20	3,66	0,30	0,52	—
0,60	0,50	2,44	10	3,87 3,50	0,30	0,50	—
0,60	0,50	3,66	31	3,77	0,30	0,54	—
0,60	0,50	2,44	50	4,07	0,33	0,57	—
0,86	0,68	1,50	32	4,37	0,37	0,75	—
0,95	0,81	2,00	15	4,85 5,10	0,42	0,85	—

Известно, что нуклеофильное замещение по S_N2 механизму (реакция 1) у третичного углеводородного атома маловероятно, что подтверждается и в случае сополимеризации 5-НФ с α -метилстиролом (табл. 5).

Таблица 2

Сополимеризация 5-НФ со стиролом в хлорбензоле под действием
0,5 мол. % ЭФБ при 0°С

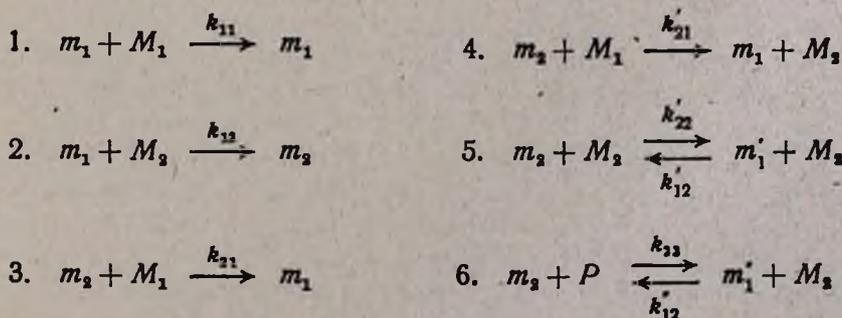
Кол-во молей 5-НФ в исходной смеси · 10 ³	Мол. доля 5-НФ в исходной смеси (M ₂)	Кол-во хлорбензола, мл	Выход сополимера, %	% N в сополимере	Мол. доля 5-НФ в сополимере (m ₁)	Средняя мол. доля 5-НФ в исходной смеси (M ₁)	[η] в бензоле при 25°, дЛ/г
0,354	0,16	1	53	1	0,08	0,18	—
0,354	0,25	1	47	1,42	0,12	0,30	0,067
0,60	0,50	2,44	13	2,54	0,21	0,52	0,042
0,60	0,50	3,66	13	2,30	0,19	0,53	—
0,85	0,65	1,5	37	3,84	0,32	0,74	0,055
1,06	0,80	2,0	7	4,30	0,35	0,80	—

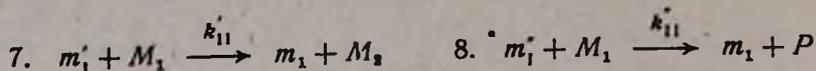
Таблица 3

Сополимеризация 5-НФ со стиролом в хлорбензоле под действием
0,5 мол. % ЭФБ при 25°С

Кол-во молей 5-НФ в исходной смеси · 10 ³	Мол. доля 5-НФ в исходной смеси (M ₂)	Кол-во хлорбензола, мл	Выход сополимера, %	% N в сополимере	Мол. доля 5-НФ в сополимере по % N (по % C) (m ₂)	Средняя мол. доля 5-НФ в исходной смеси (M ₂)	[η] в бензоле при 25°, дЛ/г
0,39	0,30	0,80	42	1,25	0,10	0,36	0,084
0,39	0,30	1,60	36	1,22	0,10	0,35	0,068
				1,42			
0,60	0,50	1,22	22	1,93	0,16	0,56	—
				(81,4)	(0,16)		
0,60	0,50	2,44	3	2,03	0,16	0,50	—
0,60	0,50	3,66	10	2,16	0,17	0,50	—
0,80	0,70	1,62	15	(78,2)	(0,22)	0,72	—
0,80	0,70	3,24	13	2,64	0,2	0,71	0,041
				2,36			
0,94	0,85	2,0	7	3,30	0,27	0,85	—

Рассмотрена следующая схема реакции роста цепи:





где m_1 , m_1' и m_1'' — активные центры, содержащие в качестве концевых единиц стирол, нитрофурановое кольцо и растворитель, соответственно; m_2 — альдегидные активные центры; M_1 — стирол; M_2 — альдегид; P — растворитель.

На основании этой схемы и принимая $k_{11}/k_{12} = k_{11}'/k_{12}' = k_{11}''/k_{12}'' = r_1$ [6], получено следующее уравнение состава сополимера [3]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + C_{21} + r_1 C_{22} + r_1(1 + C_{21})S + r_1 C_{23} S_1 \quad (1)$$

где :

$$r_1 = k_{11}/k_{12}, \quad C_{21} = k_{21}'/k_{21}, \quad C_{22} = k_{22}'/k_{21},$$

$$C_{23} = k_{23}/k_{21}, \quad S = [M_1]/[M_2], \quad S_1 = [P_1]/[M_2]$$

Из данных табл. 1—3 следует, что составы сополимеров не зависят от количества хлорбензола, следовательно, во всех случаях $C_{23} \approx 0$. Имея в виду, что стирол, как замещающий агент, мало отличается от хлорбензола и что при сополимеризации *m*-нитробензальдегида со стиролом в интервале от -30 до 50° $C_{21} = 0$ [3, 4], можно принять, что скорость замещения концевой альдегидной единицы активного центра стиролом практически равна нулю $C_{21} = 0$. Таким образом, в случае сополимеризации 5-НФ со стиролом в исследованных условиях можно использовать следующее уравнение состава сополимера:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 C_{22} + r_1 S$$

С использованием этого уравнения и данных табл. 1—3 графически определены константы сополимеризации r_1 и C_{22} . Эти данные совместно с данными, известными в литературе, приведены в табл. 4, из которой следует, что, как и в случае *m*-нитробензальдегида, с повышением температуры значение r_1 увеличивается. Согласно полученным данным, энергия активации реакции 1 на $15,5$ кДж/моль больше энергии активации реакции 2, т. е. $E_{11} - E_{12} = 15,5$ кДж/моль (по данным табл. 4, в случае *m*-нитробензальдегида $E_{11} - E_{12} = 17,7$ кДж/моль). Отношение предэкспонентов в случае 5-НФ $A_{11}/A_{12} = 3,8 \cdot 10^3$, т. е. и энергия активации, и предэкспонент в случае реакции 1 больше, чем в случае реакции 2.

Относительная активность 5-НФ по сравнению с другими альдегидами низка, но сравнима с активностью стирола при низких температурах.

Сравнение значений константы C_{22} (табл. 4) показывает, что, в отличие от других исследованных альдегидов, в случае 5-НФ она практически не зависит от температуры. В случае других альдегидов значение константы C_{22} около 0° и ниже всегда приблизительно равно нулю, а выше 0° сильно изменяется с температурой, и энергия активации реак-

ции замещения (реакция 5) больше энергии активации реакции присоединения (реакция 3). Это различие, вероятно, можно объяснить большей нуклеофильностью нитрофуранового кольца по сравнению с замещенными бензольными кольцами.

Таблица 4

Константы сополимеризации стирола с ароматическими альдегидами

Альдегид	Катализатор	Растворитель	Температура, °С	r_1	C_{21}	iC_{21}	Литература
5-Нитрофурфурол	ЭФБ	хлорбензол	-25	0,87	0	0,46	
"	"	"	0	2,30	0	0,26	
"	"	"	25	3,15	0	0,44	
Бензальдегид (БА)	"	толуол	0	0,27	0	0	
"	"	—	50	0,27 ^а	0,5 ^а	0 ^а	[7]
"	"	"	"	0,40 ^б	0,04 ^б	1,15 ^б	[3]
<i>m</i> -Нитробензальдегид	"	толуол	-30	0,40	0	0	[4]
"	"	бензол	2	0,43	0	0	[4]
"	"	толуол	0	1,52	0	0	[8]
"	"	—	50	1,30	0	1,54	[3]
"	SbCl ₃	—	50	1,0 ^в	0	1,70 ^в	[3]
"	"	—	22±2	0,90 ^в	0	1,60 ^в	[3]
<i>o</i> -Нитробензальдегид	ЭФБ	толуол	0	0,43	0	0	[4]
"	"	толуол	0	0,80	0	0	[8]
"	"	—	50	0,66	0	3,2	[4]
<i>m</i> -Хлорбензальдегид	ЭФБ	—	50	0,35	0,14	0,46	[3]
<i>m</i> -Метоксибензальдегид	"	—	50	0,60	1,0 ^в	1,67 ^в	[3]

а. рассчитаны с учетом того, что бензольное кольцо БА не замещает концевую бензальдегидную единицу активного центра.

б. рассчитаны при условии, что бензольное кольцо БА замещает концевую БА единицу активного центра, и константа реакции замещения равна константе реакции замещения бензола.

в. константы рассчитаны, принимая, что $C_{21} = 0$.

Как и в случае *m*-нитробензальдегида, при сополимеризации 5-НФ с α -метилстиролом не наблюдается зависимости состава сополимера от температуры (табл. 5), что является подтверждением протекания реакции замещения (обмена) в стадии роста цепи при сополимеризации со стиролом, которая в случае α -метилстирола маловероятна [9].

Интересны данные, полученные Кунитакэ [2] при сополимеризации 2,3-дигидропирана и дивинилового эфира с фурфуролом при -78°. Ими доказано, что количество фурфуrolа в сополимере (при варьировании состава исходной смеси в больших пределах), как и в нашем случае, остается ниже 50 мол. %. Эти данные можно количественно объяснить, принимая протекание реакции замещения концевых фурфурольных единиц активного центра молекулами сомономера или фурановым кольцом

фурфурола или обеих реакций одновременно. На основании уравнения 1 с $C_{23}=0$ графическим способом определены

$$1 + C_{21} + r_1 C_{22} = 1,43 \quad \text{и} \quad r_1 (1 + C_{21}) = 0,03.$$

В табл. 6 сопоставлены рассчитанные и полученные в [2] экспериментальные значения составов сополимеров. Совпадение удовлетворительное.

Таблица 5
Сополимеризация 5-НФ с α -метилстиролом
в хлорбензоле (1 мл) под действием
ЭФБ (1 мол. %)

Мол. доля 5-НФ в исходной смеси (M_1)	% N в сопо- лимере	Мол. доля 5-НФ в сопо- лимере (m_1)	Темпе- ратура сополи- мериза- ции (°C)
0,138	1,11 1,12	0,10	0
0,63	4,78 4,88	0,44	0
0,14	0,95 0,87	0,08	-25
0,63	4,48 4,16	0,40	-25

Таблица 6
Сопоставление расчетных данных
с экспериментальными при сополи-
меризации фурфурола
с 2,3-дигидропираном [2]

Мол. доля фурфурола в исходной смеси	Мол. доля фурфурола в сополимере	
	определенная	рассчи- танная
0,770	0,39 (0,38)	0,41
0,625	0,42 (0,41)	0,41
0,525	0,41 (0,37)	0,41
0,360	0,42	0,40
0,218	0,44	0,40
0,100	0,37	0,37

Экспериментальная часть

5-НФ получен по [10] и очищен 2-кратной перегонкой под вакуумом в атмосфере азота (т. кип. 127—128°/5—6 мм). Очистка стирола [5], хлорбензола [3] и ЭФБ [5] проведена известными методами.

Сополимеризация 5-НФ со стиролом. Сополимеризация проведена в ампулах в атмосфере азота. При температуре сополимеризации к исходной смеси добавлен хлорбензольный раствор ЭФБ (0,5 мол. % на сумму количеств молей мономеров). Сополимеризация остановлена добавлением этанольного раствора аммиака (5 молей аммиака на 1 моль ЭФБ). Сополимеры переосаждены дважды. При исходных смесях, богатых стиролом, растворитель—бензол, осадитель—этиловый спирт, при исходных смесях, богатых 5-НФ, растворитель—ацетон, осадитель—66,7 об. % водный этанол. Сополимеры высушены при 50°/5 мм в вакуум-сушильном шкафу.

Составы сополимеров рассчитаны по содержанию азота, определенного по методу Дюма.

Характеристические вязкости сополимеров определены вискозиметром Убеллоде [11], среднечисловые молекулярные массы сополимеров—методом эбулиоскопии (растворитель—ацетон).

ПМР спектр снят на приборе «Hitachi Perkin Elmer» 60 МГц в смеси ацетона с четыреххлористым углеродом.

Ուսումնասիրված է 5-նիտրոֆուրֆուրոլի համապոլիմերացումը ստիրոլի հետ-25, 0 և 25°-ում քլորբենզոլում բորի ֆտորիդի եթերատի ազդեցությամբ:

Գտնված է, որ 5-նիտրոֆուրֆուրոլը համապոլիմերանում է ալդեհիդային խմբի հաշվին և շղթայի աճի սովորական ուսկցիաներից բացի ընթանում է աճող շղթայի ծայրային 5-նիտրոֆուրֆուրոլային միավորների տեղակալում: Սրոշված են համապոլիմերացման հաստատունները:

COPOLYMERIZATION OF 5-NITROFURFUROL WITH STYRENE

A. H. DURGARIAN and R. M. BEGINIAN

The copolymerization of 5-nitrofurfurol with styrene by the action of $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ has been studied in chlorobenzene solutions at $-25, 0$ and 25°C . It has been found that 5-nitrofurfurol reacts on account of its aldehyde groups and substitution of 5-nitrofurfurol terminal units in the growing chain takes place along with usual reactions of chain growth. The copolymerization constants have been determined and literature data concerning the copolymerization of 2,3-dihydropyran with furfurol have been explained by the evidence of substitution reactions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, З. А. Киракосян, Г. С. Саркисян, ВМС, А10, 303 (1968).
2. Т. Kunitake, У. Yamaguchi, Ch. Aso, Makromol. Chem., В172, 85 (1973).
3. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Ж. Н. Терлемезян, Арм. хим. ж., 31, 381 (1978).
4. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Арм. хим. ж., 33, 765 (1980).
5. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, З. А. Киракосян, Г. С. Саркисян, Арм. хим. ж., 23, 219 (1970).
6. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян, ВМС, А13, 1755 (1971).
7. Т. Асо, С. Тагами, Т. Кунитакэ, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 23, 63 (1966); РЖХ, 19С, 154 (1966).
8. С. Тагами, Т. Асо, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 27, 922 (1970).
9. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, А. С. Григорян, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Тезисы кратк. сообщ., Ташкент, 2, 178 (1978).
10. О. Ф. Гинсбург, А. А. Петров, Лабораторные работы по органической химии, 3-е изд., Изд. «Высшая школа», М., 1974, стр. 94.
11. С. Р. Рафикос, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебов, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 303.

ДУБЛИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ С АНТИБИОТИКАМИ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Ф. А. САРКИСЯН, С. А. КАРАПЕТЯН, К. М. КОЧАРЯН,
А. Х. МАШИНЯН, Г. А. ГЕВОРКЯН, Э. С. ГАБРИЕЛЯН

Ереванский медицинский институт

Поступило 15 III 1984

Приготовлены дублированные самоклеющиеся биосовместимые полимерные пленки, содержащие антибиотики в гидрофильном слое. В состав пленок, кроме антибиотиков, входит ряд вспомогательных веществ, которые позволяют сохранить активность антибиотика в пленке свыше 1 года и пролонгируют действие препарата.

Библ. ссылки 13.

Ранее нами был описан способ получения двухслойных самоклеющихся биосовместимых полимерных пленок [1, 2]. Дублирование слоев—гидрофильного и гидрофобного, в пленке, с одной стороны, обеспечивает хорошее склеивание с влажной поверхностью биологического объекта за счет гидрофильного слоя, с другой—защищает гидрофобным слоем от повреждений (попадания механических примесей, микроорганизмов) внутренний слой, а также регулирует избирательную газопроницаемость в защищаемую раневую поверхность. В последующей работе нами было показано, что дублированным пленкам можно придавать направленное терапевтическое действие, а именно, была разработана технология внесения в гидрофильный слой маслорастворимых препаратов и витаминов [3].

В настоящей работе предпринята попытка ввести в состав пленки антибиотики и тем самым придать пленкам выраженные антибактериальные, противовоспалительные свойства. Одновременно была поставлена цель при помощи ряда веществ продлить и усилить действие антибиотиков при их местном применении.

Разработка метода получения антибактериальных пленок сводилась к следующему: получить стабильные водные растворы антибиотиков, отрегулировать кислотность среды для проявления максимальной активности антибиотиков, придать препаратам пролонгированное действие, проверить, сохраняется ли активность застabilизированных таким путем антибиотиков в готовой пленке, выявить оптимальные условия стерилизации пленок и т. д.

В качестве стабилизаторов для водных растворов антибиотиков был испытан ряд стабилизаторов-восстановителей, таких как натриевые, кальциевые, магниевые соли, формальдегидсульфокислоты (ронгалиты Na, Ca, Mg), сульфат-, тиосульфат-Na, натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na-ЭДТА) и др. Выбор стабилизатора для каждого антибиотика производился в два этапа: сначала проверялась способность данного стабилизатора сохранять активность антибиотиков в водном растворе, а затем—активность антибиотика в готовой пленке.

Стабильность антибиотиков в водных растворах, содержащих различные стабилизаторы, определялась спектрофотометрическим методом. Измерялся коэффициент светопоглощения при данной длине волны для препаратов сразу после растворения в воде и через 10 суток хранения. По изменению коэффициента светопоглощения судили о степени сохранности, т. е. о пригодности данного стабилизатора. Если через 10 суток изменения не происходило, состав применялся для отливки пленок. В дальнейшем мы от этого метода отказались, поскольку введение в раствор различных вспомогательных веществ, полимеров и т. д. не позволяло спектрофотометрически четко оценить степень сохранности антибиотика в растворе. Вместо этого проводилась микробиологическая оценка активности антибиотиков как в водном растворе до отливки пленок, так и после—в готовой пленке. Микробиологический метод обладает высокой чувствительностью и позволяет пользоваться большими разведениями [4].

В готовой пленке активность антибиотика определяли следующим образом: пленка определенного размера встряхивалась в воде до полного перехода гидрофильного слоя в воду и затем определялась активность в водном элюате.

Исследования показали, что свойства пленки позволяют количественно перевести антибиотик из гидрофильного слоя (точнее, вместе с гидрофильным слоем) в водный раствор. Интересно отметить, что из пленок с антибиотиком (сульфатом неомидина), приготовленных на основе этилцеллюлозы и касторового масла, экстракцией водой удается извлечь антибиотик всего на 40% [5]. Этот показатель является важной характеристикой пленки, поскольку позволяет судить о полной высвобожденности и проникновении антибиотика и пленки в раневой участок.

Результаты микробиологических исследований водных экстрактов показали, что минимальная ингибирующая концентрация антибиотиков—мономицина и линкомицина в пленке, при которой отсутствуют признаки роста штамма на поверхности агара, со всеми стабилизаторами равна 8 мг/мл во все сроки исследования (2 нед., 1, 3, 6, 9 месяцев, 1 год). С цепоорином минимальная ингибирующая концентрация также равна 8 мг/мл в присутствии ронгалита во все сроки определения, а в присутствии остальных стабилизаторов на поверхности агара наблюдается рост во всех разведениях.

Одной из наиболее актуальных проблем современной фармакотерапии является обеспечение пролонгированного действия лекарства. Полимеры, входящие в состав пленки (солвар, сополимеры ВП с ВА), сами являются хорошими пролонгаторами. Кроме того, известно, что поливинилпирролидон (ПВП) является хорошим пролонгатором [6, 7], в связи с чем он также был введен в состав гидрофильного слоя пленки.

Для проявления максимальной активности антибиотика и его пролонгирования необходимо обеспечить определенную кислотность среды. Для исследуемых нами антибиотиков наибольший эффект наблюдается при значениях рН в области 6—9. Регулирование кислотности производилось моноэтаноламином.

Таким образом, стабильные водные растворы антибиотиков после доведения рН среды до требуемого значения вместе с клеящим и пролонгирующим полимером отливались на готовый гидрофильный слой. Технология приготовления гидрофобного слоя такая же, как для базовой двухслойной пленки [1].

Введение антибиотиков несколько ослабило адгезионные свойства пленки. Для увеличения клеящей способности в состав гидрофильного слоя пленки вместо солвара был введен сополимер ВП с ВА с разным соотношением исходных мономеров (70 : 30, 80 : 20, 90 : 10), обладающий хорошей адгезией. Исследования показали, что лучшей клеящей способностью обладают пленки, содержащие сополимер с соотношением исходных компонентов 90 : 10. Распределение антибиотика в данном случае равномерно, как и в случае солвара.

Экспериментальная часть

1. Исходные материалы и препараты

Антибиотики. Использовались: стрептомицин, линкомицин, мономицин, тетрациклин, цепорин, рондомицин и гентамицин.

Полиэтиленгликоли. Использовались отечественные промышленные образцы, а также импортные.

Полиоксизтилированные производные сорбитана (твинны). Использовались отечественные препараты, а также препараты фирмы «Fegak-Berlin».

Поли-2-оксиэтилметакрилат получался по [8]. Сополимер 2-оксиэтилметакрилата с N-винилпирролидоном и этиленгликольдиметакрилатом получался по [9], а сополимер с *n*-дивинилбензолом — по [10]. Поливинилбутираль применялся после 2-кратного осаждения водой из спиртового раствора.

Частично омыленный поливинилацетат. Применялся промышленный образец марки «Солвар» после 2-кратного осаждения спиртом.

Сополимеры винилпирролидона с винилацетатом с соотношением исходных мономеров 70 : 30, 80 : 20, 90 : 10 получались по [11].

Натриевая соль формальдегидсульфокислоты (ронгалит). Использовались отечественные и импортные образцы.

2. Методика приготовления пленок с антибиотиками

Гидрофобный слой двухслойной полимерной пленки отливался из спиртового раствора поли-2-оксиэтилметакрилата или его сополимеров [1], а также из поливинилбутираля [2].

Для приготовления гидрофильного слоя пленки определенное количество антибиотика растворялось в дистиллированной воде, добавлялся пролонгирующий полимер (ПВП), смесь перемешивалась до полного растворения компонентов, рН доводился моноэтаноламином до требуемого значения, добавлялись стабилизаторы, раствор солвара или сополимера винилпирролидон-винилацетат. Все перемешивалось до получения гомогенного раствора. Полученный раствор отливался на готовую гидрофобную подложку.

В растворе для отливки гидрофильного слоя содержание антибиотика составляет 1—5%. Такое количество является оптимальным для проявления терапевтического эффекта [12, 13].

Раствор солвара. 9 г солвара и 1 г ПЭГ-1500 растворялось в 60 мл дистиллированной воды.

Раствор сополимера винилпирролидон-винилацетат [90 : 10]. 18 г сополимера и 1 г ПЭГ-1500 растворялось в 60 мл дистиллированной воды.

Пленки отливались на предварительно силиконизированные стеклянные пластинки площадью 400 см². Расходуется по 6 мл обоих растворов для отливки. Предлагается состав гидрофильного слоя для получения антибактериальных пленок: 1 г мономицина, 1 г ПВП растворяют в 6 мл дистиллированной воды, доводят рН до 9, добавляют 0,04 г ронгалита (или тиосульфата Na, Na-ЭДТА, сульфата Na). Смешивают с 14 мл раствора сополимера или солвара и отливают на гидрофильный слой. В готовой пленке содержится 0,75 мг/см² мономицина.

Аналогичным образом получены пленки с содержанием 0,6; 0,12; 0,6; 0,4; 0,1 и 0,4 мг/см² линкомицина, рондомицина, цефоприна, гентамицина, тетрациклина и стрептомицина, соответственно.

3. Упаковка и стерилизация пленок

Полученные прозрачные пленки разрезались на части размерами от 1×1 см до 50×50 см, упаковывались в целлофановые мешочки по 2 штуки с прослойками из пергаментной бумаги, герметично сваривались и стерилизовались облучением из источника Co⁶⁰ на воздухе дозами в 2,5 Мрад или УФ лампами БУВ-30 и ОБП-450 при 30-минутной выдержке на расстоянии 10—15 см от ламп. Эти условия достаточны для надежной стерилизации пленок с полным сохранением их физико-химических свойств и биологической активности.

4. Исследование антибактериальной активности пленок

Для исследования активности антибиотиков в качестве тест-культуры использовали бульонную культуру в ранней стационарной фазе роста из расчета 10 млн. микробных тел на 1 мл, а питательной средой служил агар с 110—130 мг процентов аминного азота, рН 7,2÷7,4. Для получения основного раствора необходимо было количественно перевести антибиотик из гидрофильного слоя пленки в дистиллированную воду.

Пленку размерами 8×8 см, содержащую 50 мг антибиотика, вносили в 5 мл дистиллированной воды и встряхивали 5—10 мин. Гидрофильный слой пленки с антибиотиком растворялся в воде, в результате чего получался основной раствор антибиотика. Основной раствор антибиотика содержал в 1 мл 10 мг антибиотика, т. е. 10 тыс. ед. Из основного раствора для каждого антибиотика готовилась серия из 10 разведений с понижающейся концентрацией антибиотика: 1024; 512, 256, 128, 32, 16, 8, 4, 2 мг/мл. Параллельно готовились контрольные водные растворы соответствующих антибиотиков. Чашки с разведениями ан-

тибиотиков и с нанесенной культурой инкубировались при 37° 16—20 ч. Метод разведений дает возможность определить минимальную ингибирующую концентрацию антибиотика для данного штамма.

ԱՆՏԻԲԻՈՏԻԿՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԿՐԿՆԱԿՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐ

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Յ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ս. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Կ. Մ. ԲՈՉԱՐՅԱՆ,
Զ. Խ. ՄԱՇԻՆՅԱՆ, Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Է. Ս. ԴԱԲՐԻԵԼՅԱՆ

Մշակված է երկշերտ, ինքնատանձվող, կենսահամատեղելի թաղանթների պատրաստման տեխնոլոգիա: Թաղանթների կազմի մեջ բացի անտիբիոտիկներից մտնում են մի շարք օժանդակ նյութեր, որոնք թույլ են տալիս պահպանել անտիբիոտիկների ակտիվությունը թաղանթներում մեկ տարուց ավել և երկարաձգում են պրեպարատի ազդեցությունը:

DOUBLED POLYMER FILMS CONTAINING ANTIBIOTICS

G. A. CHOUKHAJIAN, F. A. SARKISSIAN, S. A. KARAPETIAN,
K. M. KOCHARIAN, N. Ch. MASHINIAN, G. A. GUEVORKIAN
and E. S. GABRIELIAN

The technology of preparing double-layer self-sticking biologically related membranes has been developed. Besides the antibiotics several auxiliary products are included in the composition of the membrane which permit to maintain the antibiotic activity in the membranes more than one year and prolong the effect of the preparation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Ա. Կուխաճյան, Ի. Խ. Գեվորկյան, Ս. Ա. Կարապետյան, Յ. Ս. Գաբրիելյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 36, 255 (1983).
2. Ի. Խ. Գեվորկյան, Գ. Ա. Կուխաճյան, *Ավտ. սվիդ. СССР*, № 722214 (1978), *Բյուլլ. իզոբր.* (1979).
3. Գ. Ա. Կուխաճյան, Փ. Ա. Տարկիսյան, Ս. Ա. Կարապետյան, Յ. Ս. Գաբրիելյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 37, 512 (1984).
4. Լ. Ս. Վաշուկո, Ա. Լ. Ադարչենկո, *Методические рекомендации*, Минск, 1974.
5. Մ. Գ. Ագեևա, Ն. Ա. Վակուլենկո, Ե. Վ. Կոչետկովա, Ս. Ի. Էյդельштейн, *Антибиотики*, 17, 70 (1972).
6. Rhan Karrar Ahmad, Hill Stuart Anthony, *Англ. пат.* № 33472175; *РЖХим.* 50270П (1980).
7. Sekikawa Hitoshi, Nakano Masahtro, Arita Takahichi, *Chem. and Pharm. Bull.*, 27, № 5, 1223 (1979), *РЖХ*, 240309 (1979).
8. *Пат. США* № 3963685, *РЖХ*, 4С 423П (1977).
9. Գ. Կուորи, *Франц. пат.* № 7526347 *РЖХ*, 7Т485П (1978).
10. Կ. Կեյտի, Կ. Կոճիարу, Մ. Կակեսу, *Яп. пат.* № 49—26514, *РЖХ*, 6С444П (1975).
11. M. Sellgher, A. Ауталл, *J. Macromol. Chem.*, 176, 609 (1975).
12. Ю. Ф. Майчук, *Антибиотики в офтальмологии*, Изд. «Медицина», М., 1973.
13. Утиляма Хироси, Мацукума Акира, Катада Тэцуо, *Яп. пат.* № 56—95055, *РЖХ*, 50224П (1984).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.138.2.547

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ
БЕНЗОИЛАЦЕТОНА

Н. М. АРАКЕЛЯН и А. Б. ЕРЕМЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

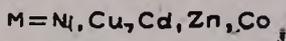
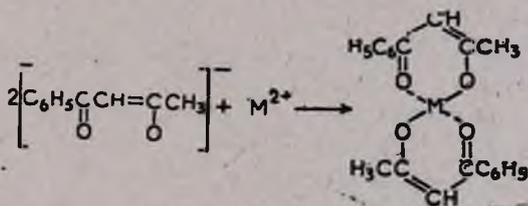
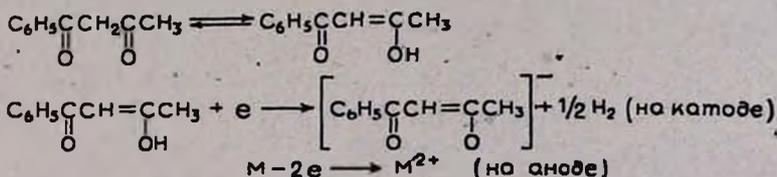
Поступило 3 VI 1983

Известно, что электрохимическим методом можно синтезировать ацетилацетонаты различных двухвалентных металлов с образованием М-О связи [1, 2].

В настоящем сообщении приводятся данные электрохимического синтеза бензоилацетонатов никеля, кобальта, меди, кадмия и цинка.

В процессе электролиза на катоде выделяется водород и образуются анионы лиганда. Одновременно происходит растворение анода с образованием катионов металлов, которые взаимодействуют с анионами в катодной камере электролизера с диафрагмой.

Экспериментально показано, что продукт реакции осаждается у диафрагмы в катодном отсеке, как описано в работе [3].



Экспериментальная часть

В электролитическую ячейку емкостью 50 мл помещался раствор метанола, содержащий $6 \cdot 10^{-3}$ моля бензоилацетона и $1 \cdot 10^{-4}$ моля NaCl (электролит), затем в электролизер опускались электродные пакеты, изготовленные из никеля, меди, кадмия, кобальта и цинка.

Включался постоянный электрический ток. Процесс комплексообразования осуществлялся при комнатной температуре при плотности анодного тока $1,0 \text{ A}/\text{дм}^2$, количество электричества $0,16 \text{ A} \cdot \text{ч}$.

После окончания процесса продукт промывался растворителем и высушивался.

Таблица

Металлокомплексы бензоилацетонов

Вещество	Цвет комплекса	С, %		Н, %		М, %		Выход по веществу, %
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
$C_{20}H_{18}O_4Ni$	светло-зеленый	63,1	63,0	4,8	4,76	15,4	15,4	60,0
$C_{20}H_{18}O_4Cu$	темно-зеленый	62,3	62,2	4,7	4,7	16,6	16,4	58,4
$C_{20}H_{18}O_4Cd$	белый	55,3	55,2	4,2	4,17	25,7	25,8	58,5
$C_{20}H_{18}O_4Zn$	белый	62,0	61,9	4,6	4,6	16,8	16,8	41,8
$C_{20}H_{18}O_4Co$	розовый	63,0	62,99	4,7	4,75	15,3	15,4	85,4

ИК спектры снимались на спектрометре UR-20, исследуемые образцы готовились в виде таблеток с КВг.

В ИК спектрах исходного бензоилацетона имеются области поглощения 1710, 1720 ($C=O$), 3100—3300 (ОН) и 1600, 3015 cm^{-1} (бенз. кольцо). В ИК спектрах конечных продуктов обнаружены поглощения в области 1540, 1565 cm^{-1} ($C=C$) и ($C=O$). Смещены также области поглощения простых связей $C-C$, $C-CH_3$ (1100—1300 cm^{-1}) [4]. Области поглощения 400—500 cm^{-1} относятся к связи $M-O$. Аналогичные результаты получаются при применении этанольного раствора, но выходы низкие.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Австр. пат. № 324352 (1975).
2. Н. М. Аракелян, А. Б. Еремян, С. Е. Исабекян, С. А. Палян, Э. Г. Дарбинян, Арм. хим. ж., 38, 617 (1983).
3. Н. М. Аракелян, С. А. Палян, С. Е. Исабекян, Э. Г. Дарбинян, Электрохимия, 19, 950 (1983).
4. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, Изд. «Мир», М., 1966.

ГЕНЕРИРОВАНИЕ ДОЛГОЖИВУЩИХ ТРИХЛОРМЕТИЛ-КАРБАНИОНОВ И ИХ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПО НЕКОТОРЫМ ПОЛЯРИЗОВАННЫМ КРАТНЫМ СВЯЗЯМ

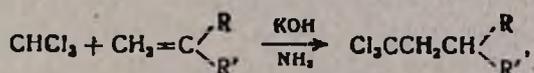
Г. С. МАТОСЯН, М. А. ДЖРАГАЦПАНЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VII 1983

Известно, что хлороформ в присутствии основных агентов реагирует с соединениями, содержащими поляризованные кратные связи ($C=C$, $C=O$ и т. д.) с образованием либо аддуктов [1], либо трехчленных циклов [2]. Успехи, достигнутые в области межфазного катализа [3], позволили радикально решить все затруднения, возникающие на пути синтеза трехчленных циклов на основе хлороформа. Проблема же присоединения хлороформа по поляризованным кратным связям все еще остается: пока редко удается получить аддукты с удовлетворительными выходами, особенно в случае соединений с $C=C$ -поляризованными связями. Причиной тому, по-видимому, является то, что трихлорметильный карбанион, получающийся из хлороформа, под влиянием оснований очень легко превращается в дихлоркарбен [3]. Поэтому решение проблемы мы искали на пути подбора условий, при которых генерировались бы долгоживущие трихлорметильные карбанионы.

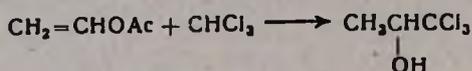
Аналитический разбор данных по присоединению хлороформа по карбонильной группе альдегидов и кетонов [4] показывает, что наиболее подходящими являются условия генерирования трихлорметильного карбаниона в жидком аммиаке, когда выходы трихлорметилкарбинолов достигают теоретических значений. Поэтому мы предположили, что возможно именно в этих условиях удастся получить желаемые долгоживущие трихлорметильные карбанионы. С целью проверки этого предположения нами в этих условиях введены в реакцию акриловые мономеры, образующие в обычных условиях генерирования карбанионов аддукты с хлороформом с выходами 25—50% [5]. Выяснилось, что акрилонитрил и эфиры акриловых кислот в жидком аммиаке реагируют с хлороформом в присутствии щелочного катализатора с образованием аддуктов с гораздо более высокими выходами, причем основание, как и в случае реакции хлороформа с карбонильными соединениями [6], играет роль катализатора: 0,25—0,5 молярное его количество обеспечивает выходы аддукта до 80%. Лучшим катализатором является едкое кали, под влиянием которого выходы аддуктов достигают 75—80%.



где $R=H, CH_3$; $R'=CN, CO_2CH_3$

Как и следовало ожидать, наличие даже каталитических количеств воды в реакционной среде приводит к значительному ухудшению выходов целевых продуктов.

С участием трихлорметильного карбаниона идет также взаимодействие хлороформа с винилацетатом. Образуется трихлоризопропанол с выходом 80%, считая на взятое едкое кали:

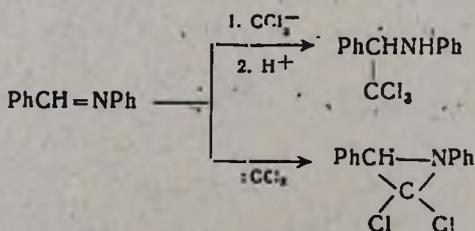


Интересно отметить, что в межфазных условиях эта реакция идет через тот же трихлоризопропанол, далее ацилирующийся в соответствующий ацетат [7]. В жидком аммиаке же не только трихлоризопропанол не ацилируется, но и, как показано специальным экспериментом, ацетат трихлоризопропанола легко распадается на трихлоризопропанол.

Представлялось интересным выяснить поведение генерированного в этих условиях трихлорметильного карбаниона, в частности, его склонность к фрагментации в дихлоркарбен. С этой целью нами введены в реакцию стирол и бутилвиниловый эфир, легко образующие с дихлоркарбеном дихлорциклопропаны [8]. Однако после 2-часового выдерживания (в случае акрилонитрила реакция присоединения хлороформа завершается через 30 мин) реагенты возвратились без изменения. Кроме того, показано, что прибавление ацетона к выдержанной в течение 2 ч смеси хлороформа, едкого кали и стирола приводит к хлорэтону с выходом 83%. Как и следовало ожидать, трихлорметильный карбанион, генерированный в жидком аммиаке, с бромистым аллилом образует лишь 4,4,4-трихлор-1-бутен.

Полученные данные говорят о том, что хлороформ в жидком аммиаке образует долгоживущие карбанионы, способные присоединяться по поляризованным кратным связям и не способные к фрагментации в дихлоркарбен.

Это обстоятельство, как нам кажется, позволяет решить некоторые вопросы взаимодействия хлороформа с рядом других соединений с кратными связями. Так, известно, что реакция анила бензальдегида с хлороформом, приводящая к 1,3-дифенил-2,2-дихлорэтиленмину [9], представляется двумя возможными схемами, включающими непосредственную атаку дихлоркарбена по двойной связи или промежуточное образование трихлорметильного производного (присоединение трихлорметильного карбаниона к анилу), претерпевающего последующее дегидрохлорирование в конечный продукт. Однако имеющиеся экспериментальные данные не позволяли отдать предпочтение одной из предлагаемых схем:



Выбор между ними удалось сделать на основании данных реакции в жидком аммиаке: оказалось, что анил с генерированным в этих условиях трихлорметильным карбанионом не вступает в реакцию (табл.) и полностью возвращается без изменения. Это с очевидностью доказывает, что производное этиленimina, вероятнее всего, получается через стадию предварительного генерирования дихлоркарбена.

Таблица

Реакция хлороформа с соединениями, содержащими поляризованные кратные связи

Исходное соединение	Продукт реакции	Соотношение исх. : CHCl_3 : KOH	Время, мин	Выход, %
$\text{CH}_2 = \text{CHCN}$	4,4,4-трихлорбутиронитрил	1 : 1 : 0,5	30	75—81
$\text{CH}_2 = \text{CHOCOSCH}_3$	1,1,1-трихлорпропанол-2	1 : 1 : 0,5	30	35—40
$\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_3$	метилвый эфир γ , γ -трихлормасляной кислоты	1 : 1,5 : 0,8	60	42
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Br}$	4,4,4-трихлор-1-бутен	1 : 1,5 : 0,5	60	15—22
$\text{PhCH} = \text{CH}_2$		1 : 1,5 : 1	120	—
$\text{PhCH} = \text{NPh}$		1 : 1,5 : 1	120	—
$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_4\text{H}_9$		1 : 1,5 : 1	120	—

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin Elmer R-12 (60 Мгц) в CCl_4 (внутренний стандарт ТМС). ГЖХ анализы проведены на хроматографе ЛХМ-8Д с детектором по теплопроводности. В качестве стационарных фаз использовали 15% апиэзон L, 20% ПЭГС. Газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин. Колонки стальные, 1000÷2000×3,5 мм. Температура хроматографирования 150—170°.

4,4,4-Трихлорбутиронитрил. В колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой, охлаждаемую смесью CO_2 -ацетон, поместили 5,6 г (0,1 моля) порошкообразного едкого кали и 50 мл жидкого аммиака, затем при интенсивном перемешивании прибавили по каплям 24 г (0,2 моля) хлороформа и 10,6 г (0,2 моля) акрилонитрила. После перемешивания в течение 30 мин упарили аммиак, реакционную смесь нейтрализовали 30% серной кислотой, экстрагировали эфиром и перегнали в вакууме. Получили 28 г (81%) 4,4,4-трихлорбутиронитрила с. т. пл. 40—41° [10].

1,1,1-Трихлорпропанол. В описанных выше условиях к 50 мл жидкого аммиака и 5,6 г едкого кали прибавили по каплям 30 г (0,25 моля) хлороформа и 17,2 г (0,2 моля) винилацетата. Из реакционной смеси выделили 9,3 г (40%) 1,1,1-трихлор-1-пропанола с т. пл. 46—47° [11].

4,4,4-Трихлор-1-бутен. В аналогичных условиях к смеси 11,2 г (0,2 моля) едкого кали и 50 мл жидкого аммиака прибавили 30 г (0,25 моля) хлороформа и 30,2 г (0,25 моля) бромистого аллила. Через 2 ч из смеси выделили 7 г (22%) 4,4,4-трихлор-1-бутена с т. кип. 128—135°/35 мм и n_D^{20} 1,4523 [12].

Метиловый эфир γ,γ,γ -трихлормасляной кислоты. В аналогичных условиях к смеси 6,2 г едкого кали и 50 мл жидкого аммиака прибавили 30 г (0,25 моля) хлороформа и 17,2 г (0,25 моля) метакрилата. Через 1 ч выделили 16,4 г (40%) метилового эфира γ,γ,γ -трихлормасляной кислоты с т. кип. 135—138°/38 мм и n_D^{20} 1,4648 [10].

2-Метил-3,3,3-трихлор-2-пропанол. Смесь из 60 мл жидкого аммиака, 5,6 г (0,1 моля) едкого кали, 30 г (0,25 моля) хлороформа и 26 г (0,25 моля) стирола выдержали при—45° 2 ч, затем добавили 15 г (0,25 моля) ацетона и получили 37 г (83%) 2-метил-3,3,3-трихлор-2-пропанола с т. пл. 88—89° [1].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. V. H. Günter, V. Paul, Chem. Ber., 96, 420 (1963).
2. M. Makosza, M. Fedorinski, Roczn. Chem., 46, 533 (1972).
3. В. Вебер, Г. Гокель, Межфазный катализ в органической химии, Изд. «Мир», М., 1980.
4. Г. С. Матосян, Канд. дисс., Ереван, 1983.
5. H. G. Vlehe, E. Franchimont, P. Valage, Chem. Ber., 96, 426 (1963).
6. Г. С. Матосян, М. А. Джрагацпаян, А. А. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 36, 327 (1983).
7. M. Makosza, A. Kacprowicz, M. Fedorinski, Tetrah. Lett., 25, 2119 (1975).
8. A. G. Cook, E. K. Fields, J. Org. Chem., 72, 3986 (1962).
9. E. K. Fields, J. M. Sandri, Chem. Ind., 75, 1216 (1956).
10. H. A. Bruson, W. Niederhauser, J. Am. Chem. Soc., 67, 604 (1943).
11. O. R. Price, E. E. Frisch, D. D. Smith, J. Org. Chem., 725, 472 (1960).
12. J. Takai, M. Jasio, R. Kozo, J. Synt. Org. Chem. Jap., 43, 240 (1976); РЖХимия, 1977, 5Ж154.

Армянский химический журнал, т. 37, № 9, стр. 596—599 (1984 г.)

УДК 547.333+547.572+547.435

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СLXXXI. СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ β -(N,N-ДИАЛКИЛАМИНО) СПИРТОВ С РАЗВЕТВЛЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

В. С. ВОСКАНЯН, С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

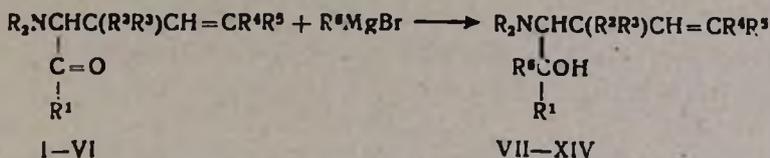
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VII 1983

Как известно, один из методов синтеза, особенно стереоселективного, β -(N,N-диалкиламино)спиртов основан на реакции реактива Гриньяра с хиральными α -диалкиламинокарбонильными соединениями [1]. Как сами β -(N,N-диалкиламино)спирты, так и соединения, полученные на их основе, находят большое применение в фармакологии [1—3].

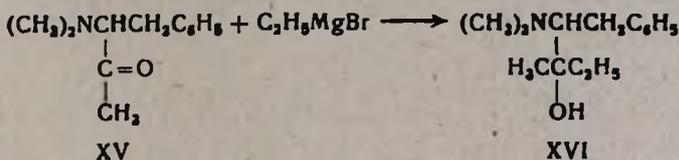
Настоящее сообщение посвящено синтезу непредельных β -(N,N-диалкиламино)спиртов взаимодействием реактивов Гриньяра с ранее полученными нами непредельными α -диалкиламинокетонами I—VII

[4, 5]. В качестве реагентов Гриньяра использованы этил-, нонил- и фенилмагниибромиды. Выходы 60—80%.



I, VII. $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$, $\text{R}^6 = \text{C}_2\text{H}_5$; VIII. $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$, $\text{R}^6 = \text{C}_6\text{H}_5$; II, IX. $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$, $\text{R}^6 = \text{C}_2\text{H}_5$; III, X. $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$, $\text{R}^6 = \text{C}_2\text{H}_5$; IV, XI. $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^6 = \text{C}_2\text{H}_5$; XII. $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$, $\text{R}^6 = \text{C}_6\text{H}_5$; V, XIII. $\text{R}^1 = \text{R}^6 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$; VI, XIV. $\text{R}^1 = \text{R}^6 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$.
I—III, V—X, XII—XIV. $\text{R}_3 = \text{CH}_3$; IV, XI. $\text{R}_3 = (\text{CH}_2)_5$.

В аналогичных условиях из аминокетона XV и этилмагниибромидом получен аминспирт XVI с выходом 65%.



Следует отметить, что во всех случаях независимо от продолжительности нагревания небольшое количество аминокетона возвращается обратно (7—12%) (ГЖХ).

Строение продуктов реакции доказано данными ИК и ПМР спектров, а индивидуальность—ГЖХ анализом.

В ИК спектрах полученных соединений имеются полосы поглощения двойной связи и спиртовой гидроксильной группы и отсутствуют полосы поглощения карбонильной группы, характерные для исходных аминокетонов (табл.).

В ПМР спектрах аминспиртов из-за наличия двух асимметрических атомов углерода протоны некоторых групп проявляются в виде двух наборов сигналов.

Таким образом, взаимодействие аминокетонов I—VI и XV с реактивами Гриньяра можно предложить в качестве удобного метода для синтеза ненасыщенных β -(N,N-диалкиламино)спиртов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20, спектры ПМР — на приборе "Perkin—Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применялся ТМС. ГЖХ анализ проводили на приборе ЛХМ—8МД, колонка—силиконовый эластомер Е—301 5% на хроматоне N-AW-HMDS (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 180—230°, l 2,0 м, d 3 мм.

Общая методика синтеза. К 0,1 моля этил-, нонил- или фенилмагниибромидом в 50 мл абс. эфира прикапывали 0,05 моля аминокетона.

После окончания экзотермической реакции реакцию смесь нагревали 4—5 ч в случае этил- и нонилмагнийбромидов и 9—10 ч — в случае фенилмагнийбромидов, затем подкисляли 4N раствором соляной кислоты, экстрагировали эфиром и солянокислый слой подщелачивали. Отделяли эфирный слой, высушивали сульфатом магния и перегоняли. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Результаты взаимодействия аминокетонов I—VI и XV с этил- (а), нонил- (б), фенилмагнийбромидом (в)

Исходные соединения	Продукт реакции	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹
					С	Н	N	С	Н	N	
I+a	VII	65	90/15	1,4550	71,00	11,28	7,98	70,18	12,28	8,19	915, 960, 1640, 3085, 3260—3450
I+b	VIII	70	160/3	1,4540	76,08	12,88	4,94	75,84	13,01	5,20	915, 940, 1640, 3080, 3250—3500
II+a	IX	60	90—91,6	1,4590	71,72	12,18	7,28	71,35	12,43	7,57	920, 945, 1640, 3090, 3250—3500
III+a	X	80	101—102,7	1,4740	72,81	12,76	6,79	72,35	12,56	7,04	915, 960, 1630, 3240—3490, 3090
IV+a	XI	74	142—143,5	1,4810	75,90	12,54	5,48	75,31	12,13	5,86	1680, 3250—3460
III+b	XII	65	138—140/3	1,5310	77,83	10,12	5,82	77,73	10,12	5,67	910, 950, 1600, 1640, 3085, 3250—3500
V+b	XV	65	168—170,1	—*	81,48	8,34	5,18	81,14	8,18	4,98	920, 945, 1590, 1630, 3090, 3250—3500
VI+b	XIV	70	185—186,2	—*	81,00	8,56	4,41	81,36	8,47	4,75	920, 960, 1590, 1640, 3085, 3235—3490
XV+a	XVI	65	152—153,6	1,5040	75,84	10,62	6,49	76,02	10,41	6,33	720, 920, 940, 1600, 3250—3500

* Вещества вязкие.

Ниже приводятся ПМР спектры соединений VII, XI, XIII и XIV (δ , м. д.): VII, 0,7—1,0 м (6H, CH₂C), 1,1—1,7 м (2H, CH₂CH₂), 2,2—2,6 м (2H, CH₂), 2,42 с (6H, NCH₃), 3,75 с (1H, OH), 5,12 м (2H, CH₂=), 5,6—6,3 м (1H, CH=).

XI, 0,7—1,0 м (6H, CH₃C), 1,1—1,8 м [14H, (CH₂)₂, CH₂CH₂, CH₂C=], 1,9—3,1 м (7H, NCH₂, CH₂CH, NCH), 3,95 ш (1H, OH), 5,17 м (1H, CH=).

XIII. 2,26 с (6H, NCH₃), 2,1—2,4 м (2H, CH₂), 3,42 д. д (1H, NCH, J₁=5,0, J₂=8,5 Гц), 4,89 ш (1H, OH), 4,8—5,2 м (2H, CH₂=), 5,4—6,1 м (1H, CH=), 7,1—7,6 м (10H, аром. протоны).

XIV. 0,87 д и 1,03 д (3H, CHCH₃), 2,25 с и 2,29 с (6H, NCH₃), 2,75 к (1H, CHCH₃, J=6,7 Гц), 3,32 д и 3,44 д (1H, NCH, J₁=7,3, J₂=6,0 Гц), 4,35 ш (1H, OH), 4,5—5,3 м (2H, CH₂=), 5,6—6,4 м (1H, CH=), 7,0—7,8 м (10H, аромат. протоны),

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Tramontini, *Synthesis*, 8, 605 (1982).
2. J. Caroufalla, G. B. Foscolos, G. Tsatsas, *Ann. pharm.* 39, 519 (1971).
3. А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, М. Г. Григорян, *ДАН Арм. ССР*, 18, 75 (1954).
4. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, *ДАН Арм. ССР*, 52, 4 (1976).
5. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, С. М. Оганджян, *Арм. хим. ж.*, 30, 233 (1977).

Армянский химический журнал, т. 37, № 9, стр. 599—600 (1984 г.)

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 678.029.5.675

МОДИФИКАЦИЯ ЖЕЛАТИНА ПУТЕМ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Р. Г. ГРИГОРЯН

Специальное проектно-конструкторское бюро Министерства легкой промышленности Армянской ССР, Ереван

Учитывая сложное спиралеобразное строение структуры коллагена, можно предположить, что в условиях экстракции неполностью удастся удалить гомополимер от привитого сополимера коллагена, поэтому нами проведена модификация путем привитой полимеризации коллагена и желатина со стиролом в одинаковых условиях, т. к. оба имеют одинаковые активные группы, которые могут участвовать в реакции привитой полимеризации.

Для доказательства образования химической связи (прививки) полистирола с желатином и коллагеном полученные привитые сополимеры желатина и коллагена с полистиролом и механические смеси этих полимеров экстрагировали дихлорэтаном в течение 8 ч. Из механической смеси отделялся весь полистирол, а при прививке—только 2—3%.

После экстракции выделенную нерастворимую часть промывали водой до нейтральности, сушили и снимали ИК спектры. В спектре об-

наружены полосы, характерные для монозамещенного бензольного кольца (1605 см^{-1} , и область обертонов $1800\text{—}2000\text{ см}^{-1}$). Обнаружение широких и перекрывающихся поглощений в области $1650\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии карбоксильных и амидных групп.

Следовательно, имеется привитый сополимер, содержащий характерные группы как природного полимера, так и полистирола.

Рис. 1. библ. ссылок 2.

Поступило 9 IV 1984

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 4922—84 Деп.

от 10 июля 1984 г.

Ըճգեանուր և Ֆիզիկական Բիւժիտ

Սղոյան Ռ. Վ., Գրիգորյան Վ. Վ., Սողոմոնյան Վ. Ա., Բնյիւրյան Ն. Մ. -- Միջ-
 վայրի ազդեցութիւնը դիմեթիլամին-էթիլմետակրիլատի և Վինիլացե-
 տառի ազդեցության համապոլիմերացման վրա 543

Սողոմոնյան Բ. Մ., Սիմոնյան Գ. Ս. — Ալիբիւնիտրիլի բենզոիլի պերօքսիդի հա-
 բուցման պոլիմերացումը դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում 547

Ջաքարյան Ա. Գ., Խորանյան Վ. Ռ., Գրիգորյան Ռ. Ռ. — Պեպտաբետոնի կա-
 առացմանը նկատման վրա քիմիական հաջելանյութերի ազդեցության
 էլեկտրոնամանրագրության ուսումնասիրութիւնը 552

Ջեյրաբլյան Գ. Մ., Գավրիլովա Տ. Բ., Բաբայան Հ. Գ. — Ամինոթթուլների բաժա-
 նումը ներառելու քրոմատոգրաֆիայի եզանակով 557

Օրգանական Բիւժիտ

Գոչարյան Ա. Տ., Գրիգորյան Վ. Վ., Ոսկանյան Ո. Ս., Փանոսյան Հ. Ա., Բաբայան
 Ա. Ք. — Հետազոտութիւններ ամինների և ամոնիումային միացութիւն-
 ների բնագավառում: CLXXVIII. 1-Ցիան-3-ալիլնիլ խումբ պարունակող
 ամոնիումային ազիլի ստիվենայան վերաբերման վերաբերումը 562

Աբգարյան Է. Ա., Վարդանյան Ս. Հ. — α-Մեթիլ-β-[2,2-դիմեթիլ-4-օքսօպետրա-
 հիդրօպիրանիլ(թիոպիրանիլ)-5]պրոպիոնաթթուների սինթէզը և սրոջ փո-
 խարկումները 567

Կոնկովա Ս. Գ., Սաֆարյան Ա. Ա., Հակոբյան Ա. Մ. — Հետազոտութիւններ օր-
 ցանական միացութիւնների ջլորացման և ջլորածանցյալների փոխար-
 կումների բնագավառում: XX. 3,4,5-Տրիքլորթիոֆենիլ ացիլացումը թթու-
 ների սինթէզ անհիդրօպիրանիլ և արեքլորթիոֆենիլպրոպիոնաթթուների սրոջ
 փոխարկումները 572

Դուրգարյան Ա. Հ., Բեգիւնյան Ռ. Մ. — 5-Նիտրօֆուրֆուրոլի համապոլիմերացումը
 սախարոզի հետ 578

Զուխաշյան Գ. Ա., Սարգսյան Յ. Ա., Կալապետյան Ս. Ա., Գոչարյան Կ. Մ., Մա-
 շինյան Հ. Խ. Գևորգյան Գ. Ա., Գաբրիլյան Է. Ս. — Անաթրոսիլներ պա-
 բուլիտի կրկնակի պոլիմերային թաղանթներ 586

Կարճ հազարգումներ

Առաքելյան Ն. Մ., Երեմյան Ա. Բ. — Բենզոպիլացետոնի մետազիմապլեքսների
 էլեկտրաքիմիական սինթէզը 591

Մարտոյան Գ. Ս., Ջրաղացպանյան Մ. Ա., Գևորգյան Ա. Ա. — Երկարակայաց արի-
 քլորմեթիլպրոպիոնների գեներացումը և նրանց միացումը սրոջ բենտաց-
 ված կրկնակի կապերին 593

Ոսկանյան Ռ. Ս.մ Գոչարյան Ս. Տ., Բաբայան Ա. Ք. — Հետազոտութիւններ ամին-
 ների և ամոնիումային միացութիւնների բնագավառում: CLXXI. Ճյու-
 դավորման կառուցվածքով β-(N,N-գիալիլամին)պրոպիոնների սինթէզը 596

ԳՕՑԻՀԽ-ում գեղանցած հազվածների և նիտրատների

Գրիգորյան Ռ. Հ. — Ժելատինի մոլեկուլային պատկանման պոլիմերացման
 հանապարհով 599

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

- Егоян Р. В., Григорян В. В., Согомомян В. А., Бейлерян Н. М.* — Влияние среды на радикальную сополимеризацию диметиламиноэтилметакрилата с винилацетатом 543
- Согомомян Б. М., Симомян Г. С.* — Полимеризация акрилонитрила в диметилформамиде, нитрированной пероксидом бензонла 547
- Закарян А. Г., Израелян В. Р., Григорян Р. Р.* — Электронно-микроскопические исследования влияния химических добавок на формирование структуры перлитобетона 552
- Зейтагян Г. М., Гаврилова Т. Б., Бабаян Г. Г.* — Разделение аминокислот методом тонкослойной хроматографии 557

Органическая химия

- Кочарян С. Т., Григорян В. В., Восканян В. С., Паносян Г. А., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CLXXVIII. Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих 1-циан-3-алкенильную группу 562
- Абгарян Э. А., Вартамян С. А.* — Синтез и некоторые превращения α -метил- β -[2,2-диметил-4-оксотетрагидропиранил (тиопиранил)-5] пропионовых кислот 567
- Жонькова С. Г., Сафарян А. А., Ахоян А. Н.* — Исследования в области хлорирования органических соединений и превращений хлорпроизводных. XX. Ацилирование 3,4,5-трихлортиофена циклическими ангидридами кислот и некоторые превращения трихлортиенилкарбоновых кислот 572
- Дургарян А. А., Бегинян Р. М.* — Соплимеризация 5-нитрофурфурола со стиролом 578
- Чухаджян Г. А., Саркисян Ф. А., Каралетян С. А., Кочарян К. М., Машинян А. Х., Геворкян Г. А., Габриелян Э. С.* — Дублированные полимерные пленки с антибиотиками 586

Краткие сообщения

- Аракелян Н. М.**, *Еремян А. Б.* — Электрохимический синтез металлокомплексов бензоилацетона 591
- Матосян Г. С., Джрагацпнян М. А., Геворкян А. А.* — Генерирование долгоживущих трихлорметилкарбанионов и их присоединение по некоторым поляризованным кратным связям 593
- Восканян В. С., Кочарян С. Т., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений, CLXXXI. Синтез непредельных β -(N,N-диалкиламино)спиртов с разветвленной структурой 596

Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

- Григорян Р. Г.* — Модификация желатина путем привитой полимеризации 593

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Egoyan R. V., Grigorian V. V., Sogomontian V. A., Beylerian N. M.* — The Influence of the Medium on the Radical Copolymerization of Dimethylaminoethylmethacrylate with Vinylacetate 543
- Sogomontian B. M., Simentan G. S.* — Polymerization of Acrylonitrile in Dimethylformamide Solutions Initiated by Benzoyl Peroxide 547
- Zakarian A. G., Israellian V. R., Grigorian R. R.* — Electrono-Microscopic Investigation of the Influence of Chemical Additives on the Structure Formation of Perlite Concrete 552
- Zeytagian G. M., Gavrilova T. B., Babayan G. G.* — Separation of Amino Acids by Thin-Layer Chromatography 557

Organic Chemistry

- Kocharian S. T., Grigorian V. V., Voskantan V. S., Panossian G. A., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLXXVIII. The Stevens Rearrangement of Ammonium Salts Containing 1-Cyano-3-alkenyl Groups Capable of β -Elimination 562
- Abgarian E. A., Vartanian S. A.* — Synthesis and Transformations of α -Methyl- β -[2,2-Dimethyl-4-Oxotetrahydropyranyl (Thiopyranyl)-5]proprionic Acids 567
- Konkova S. G., Safarian A. A., Akopian A. N.* — Investigations in the Field of Chlorination of Organic Compounds and Transformation of the Chloroderivatives. XX. The Acylation of 3,4,5-Trichlorothophene with Cyclic Acid Anhydrides and Certain Transformations of Trichloro-*thienoyl*carboxylic Acids 572
- Durgarian A. A., Beginian R. M.* — Copolymerization of 5-Nitrofurfural with Styrene 578
- Choukhajian G. A., Sarkissian F. A., Karapettian S. A., Kocharian K. M., Mashintan A. Kh., Guevorkian G. A., Gabriellian E. S.* — Doubled Polymer Films Containing Antibiotics 586

Short Communications

- Arakellian N. M.**, *Yeremian A. B.* — Electrochemical Synthesis of Benzoylacetone metal Complexes 591
- Matosian G. S., Jragatspanian M. A., Guevorkian A. A.* — Generation of Long-Living Trichloromethylcarbanions and Their Addition to Certain Polarized Double Bonds 593
- Voskantan V. S., Kocharian S. T., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLXXXI. Synthesis of Branched β -(N,N-Dialkylamino)Alcohols 596

Annotations of Papers Deposited at the AUISTI (All-Union Institute of Scientific and Technical Information)

- Grigorian R. G.* — Modification of Gelatin in Crosslinked Polymerization 599